

Thermodynamische Potentiale

Wir betrachten homogene Systeme, deren Gleichgewichtslage durch 2 Zustandsvariablen eindeutig festgelegt ist. Es ergeben sich folgende Variablenpaare für die Größen S, T, p, V , wobei Kombinationen zwischen S, T und p, V wegen Abhängigkeit voneinander ausgeschlossen ist.

$$U(S, V), F(T, V), H(S, p), G(T, p) \quad (1)$$

Die Zustandsgrößen U, F, H, G sind Thermodynamische Potentiale. Man nennt Zustandsvariablen, als Funktionen deren eine Größe zum thermodynamischen Potential wird ihre **natürliche Variable** genannt. Im Falle von U sind S und V ihre natürlichen Variablen.

Die Thermodynamischen Potentiale haben folgende Eigenschaften

- 1 Sie sind Zustandsgrößen von der Dimension einer Energie
- 2 Ihre partiellen Ableitungen nach den natürlichen Variablen liefern wieder einfache Zustandsgrößen
- 3 Sie liefern vollständige thermodynamische Informationen über das betrachtete System

Vergleiche die schon aus der Mechanik oder Elektronik bekannten Potentiale wie die Kraft $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$ bzw $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}$ oder $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$.

Betrachten wir die Zustandsfunktion $U = U(S, V)$ und bilden das Vollständige Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (2)$$

Vergleiche mit dem vollständigen Differential der inneren Energie aus dem 1.Hauptsatz

$$dU = TdS - pdV \quad (3)$$

so ergibt sich

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (4)$$

Damit erfüllt die Innere Energie den zweiten Punkt von den verlangten Eigenschaften für thermodynamische Potentiale. Wobei die anderen Kriterien auch erfüllt sind. D.h. die Innere Energie ist ein thermodynamisches Potential

$$U = U(S, V) \quad (5)$$

Mit Hilfe der Legendre-Transformation der Zustandsvariablen kann man vom Potential $U(S, V)$ zu einem anderen Potential $F(T, V)$ kommen.

$$F(T, V) = U - TS \quad (6)$$

Das thermodynamische Potential in der Gleichung (6) nennt man die helmholtsche freie Energie. Wir bilden das totale Differential

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV - TdS - SdT \\ &= -pdV - SdT \end{aligned} \quad (7)$$

Bildet man das vollständige Differential einer Funktion $F(T, V)$ so erhält man

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (8)$$

Durch Vergleich der Koeffizienten sieht man

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_S \quad (9)$$

Also ist die freie Energie ebenfalls ein thermodynamisches Potential.

Analog erhält man noch zwei weitere wichtige thermodynamische Potentiale die **Enthalpie** $H(S, p)$

$$H(S, p) = U + pV \quad (10)$$

Aus der sich folgende Zustandsvariablen ableiten lassen

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad V = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (11)$$

und die **freie Enthalpie** bzw das **Gibbs-Potential** $G(T, p)$

$$G(T, p) = U - TS + pV \quad (12)$$

Aus der sich folgende Zustandsvariablen ableiten lassen

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (13)$$

Alle vier Potentiale aus Gleichung (1) zusammengefasst:

Name	Funktion	differentielle Form
innere Energie	$U(S, V) = U$	$dU = TdS - pdV$
freie Energie	$F(T, V) = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$
Entalpie	$H(S, p) = U + PV$	$dH = TdS + VdP$
freie Entalpie	$G(T, p) = U - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp$

Die thermodynamischen Potentiale lassen sich auf den Fall von mehreren äußeren Parametern $x = (x_1, \dots, x_n)$ verallgemeinern.

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (14)$$

Dies zum Beispiel ist die Verallgemeinerung von der differentiellen Form der inneren Energie (2), denn neben den Volumen V können zum Beispiel Teilchenzahl N und ein Magnetfeld B als äußerer Parameter auftreten. In diesem Fall wäre die differentielle Darstellung der inneren Energie

$$dU = TdS - PdV - MdB + \mu dN \quad (15)$$

Durch Legendre-Transformation lassen sich neue thermodynamische Potentiale herleiten. Aus diesem Grund existieren so viele Potentiale wie Kombinationsmöglichkeiten der Zustandsvariablen n von Systemen.

Maxwellrelationen

Da man die partiellen Ableitungen bei stetig differentierbaren Funktionen vertauschen kann d.h. $\frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y}$, kann man die so genannten Maxwellrelationen herleiten. Mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)}_T = \frac{\partial}{\partial S} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)}_{-p} \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (18)$$

Analog lassen sich weitere Maxwellrelationen aus den uns bekannten Potentialen herleiten. Hier die Zusammenstellung aller möglichen Maxwellrelationen aus den hier vier besprochenen Potentialen

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{aus } dU \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{aus } dF \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad \text{aus } dH \quad (21)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{aus } dG \quad (22)$$

Referenzen

- Fließbach
- <http://141.20.44.172/ede/06theophys2/060630.pdf>