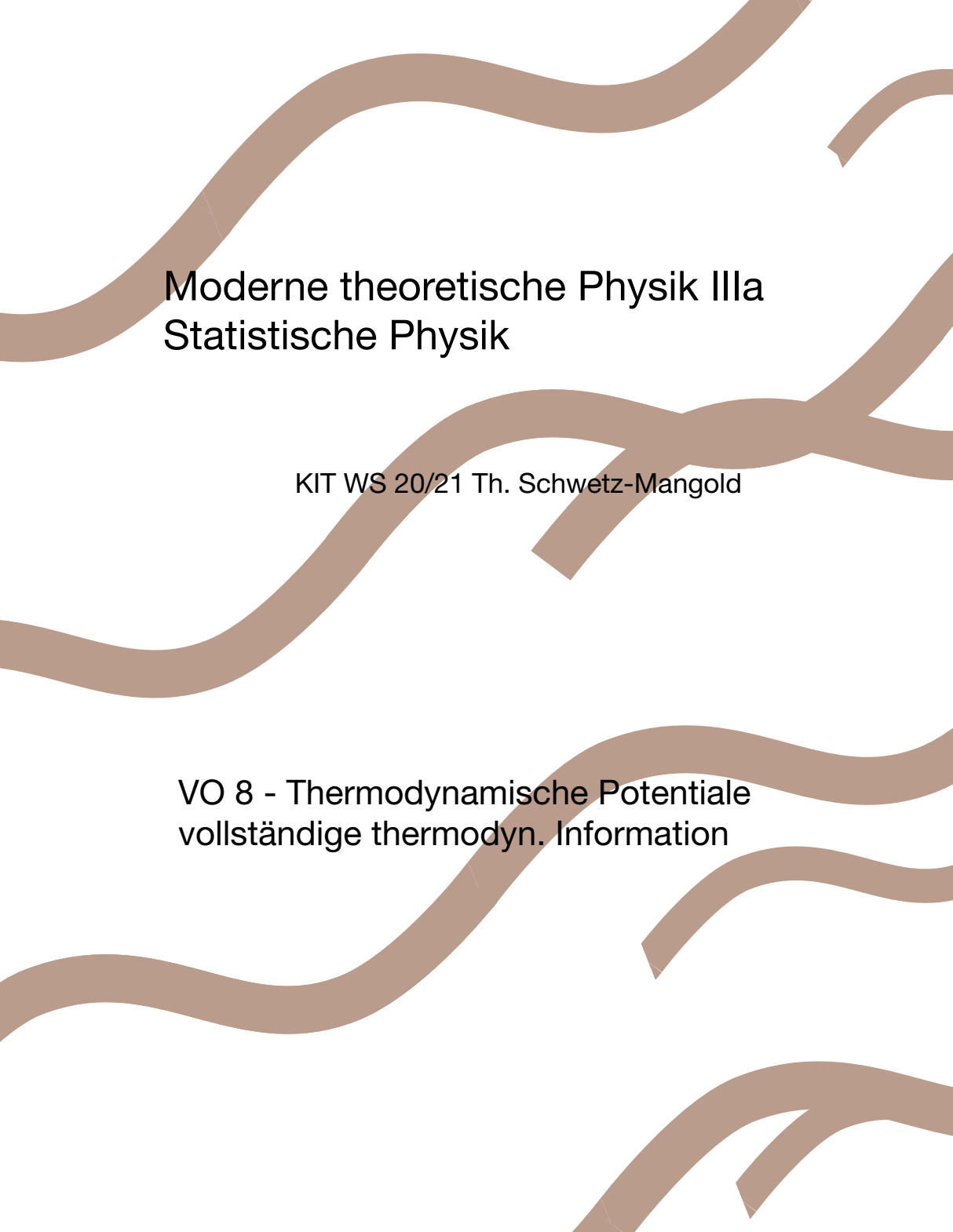




Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 8 - Thermodynamische Potentiale
vollständige thermodyn. Information

Thermodynamische Potentiale

betrachte homogene Systeme im Gleichgewicht mit (vorerst) zwei Zustandsvariablen:

(S oder T) und (P oder V)

vorerst sei $N = \text{const.}$

1. + 2. HS :
$$dE = \underbrace{T dS}_{\delta Q_{qs}} - \underbrace{P dV}_{\delta W_{qs}}$$

Ableiten

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

E ist ein „thermodynam. Potential“
mit den „natürlichen Variablen“
S und V : $E(S, V)$

kann T und P als „thermodyn. Kräfte“ interpretieren:

$T \rightarrow$ Entropieaustausch (Wärme)

$P \rightarrow$ Volumenaustausch

Analogie: „Kraft“ $\hat{=}$ Ableitung d. Potentials

Wahl der geeigneten Variablen abh. v. physikal. Situation $\rightarrow$ Variablentransf.

Legendre-Transformation

$f(x)$ zweimal stetig differenzierbar

$$y \equiv f'(x) \quad \text{oder} \quad df = y(x) dx$$

Def.: $g \equiv f - y \cdot x$

$$dg = df - y dx - x dy = -x dy$$

$$\Rightarrow g(y) = f(x(y)) - y \cdot x(y)$$

$$\text{mit } x = -g'(y)$$

Umkehrfunktion existiert

Verallgemeinerung auf 2 Variablen
anwenden auf $E(S, V)$

Def. Thermodynam. Potentiale

Energie: E $dE = TdS - PdV$

freie Energie: $F = E - TS$ $dF = -SdT - PdV$

Enthalpie: $H = E + PV$ $dH = TdS + VdP$

freie Enthalpie: $G = E - TS + PV$ $dG = -SdT + VdP$

ablesen d. natürlichen Variabl.: $\downarrow$

$$E(S, V), F(T, V), H(S, P), G(T, P)$$

Bem.: $\rightarrow$ G ... auch „Gibbs - Energie“

$\rightarrow$ alle Potent. haben Dimension [Energie]

Bsp.: Wärmekapazität: $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

thermodyn. Kräfte

Maxwell - Relat.

$$E(S, V): \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$F(T, V): \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$H(S, P): \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$G(T, P): \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ablesen von
Differentialen ↗

↗
durch Vertauschen der
gemischten 2. Ableitungen

Vollständige thermodyn. Informationen

Kenntnis eines thermodyn. Potentials als
Funktion seiner natürlichen Variablen
beinhaltet vollst. therm. Inform. $\Rightarrow$

kann daraus alle anderen Potentiale +
thermische + kalorische Zustandsgr. berechnen

Bsp.: sei $E(S, V)$ gegeben:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T(S, V) \xrightarrow{\text{auflösen}} S(T, V)$$

$\Rightarrow$ kalorische Zustandsgleichung:

$$E(T, V) = E(S(T, V), V)$$

$\Rightarrow$ thermische Zustandsgl.:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = P(S, V) = P(S(T, V), V) = \underline{P(T, V)}$$

$$\Rightarrow F = E - TS = F(T, V) \quad \text{aus } \begin{matrix} E(T, V) \\ S(T, V) \end{matrix}$$

... analog H, G

Bem.: mikroskopisch: $\Omega(E, V) \rightarrow \Omega(E, V)$

$$\text{bzw. } S = k \ln \Omega = S(E, V) \rightarrow E(S, V)$$

$\Rightarrow \Omega$ bzw. S beinhalten ebenso
die vollst. thermodyn. Information

experimentell sind Zustandsgl. oder
Wärmekapazitäten leichter zugänglich

für homog. Syst. mit äußeren Param. V :

thermische Zustandsgl.: $P(T, V)$

+

Wärmekapaz. für
geg. Volumen V_0

: $C_V(T, V_0)$

(*)

beinhalten vollst. thermodyn. Inform.

zeige: Herleitung d. thermodyn. Potentiale
aus (*)

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \dots \text{ableiten nach } \left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_T$$

+ Maxwell-Relat. dF

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \Rightarrow$$

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V dV' \frac{\partial^2 P(T, V')}{\partial T^2}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$\downarrow$ Maxw. R. dF $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ $\nwarrow$ $\nearrow$ bekannt (*)

$$dE = T dS - P dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

$\Rightarrow dE, dS$ bekannt $\Rightarrow E(T, V), S(T, V)$

$\Rightarrow E(S, V)$ auflösen $S(T, V) \rightarrow T(S, V)$

Bsp.: Ideales Gas (eiatomig)

(A) „empirisches Verhalten“ (historisch)

-> therm. Zustandsgleichung

$$p = \frac{\nu R T}{V}$$

ν ... Stoffmenge [mol]

R ... Gaskonstante $[R] = \frac{J}{\text{mol K}}$

-) Wärmekapazität

$$C_V(T) = C_V = \text{konst}$$

$$[C_V] = \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

↑
empirisch

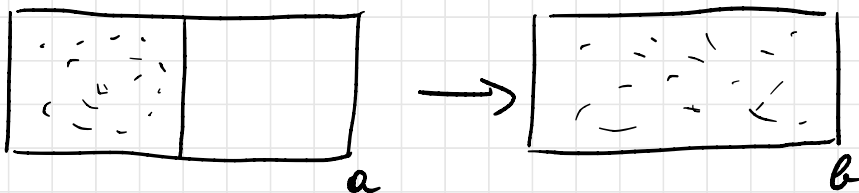
→ 2 empirische Größen R, C_V

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \quad \frac{\partial^2 P(T, V)}{\partial T^2} = 0$$

$$\Rightarrow C_V(V, T) = C_V = \text{konst}$$

$$dE = C_V dT + \underbrace{\left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right]}_0 dV$$

⇒ Energie d. idealen Gases bei $T = \text{const.}$
ist volumenunabhängig



Gesamtenergie aller Teilchen unverändert
 $E(V, T) = E(T) \rightarrow T_a = T_b$

$$\Rightarrow E(T) = C_V T$$

wähle Integrationskonstanten so, dass $E(T=0) = 0$

kalorische Zustandsgl. d. idealen Gases

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\nu R}{T} dV$$

↑
id. Gas

→ integrieren

$$S(T, V) = C_V \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} + S(T_0, V_0)$$

$$= \nu R \left(\frac{C_V}{\nu R} \ln T + \ln V + \mathcal{C} \right)$$

$$= \nu R \left(\frac{C_V}{R} \ln E + \ln V + \mathcal{C}' \right)$$

$$C_V = \frac{C_V}{\nu} \dots \text{spezifische Wärme / mol}$$

$$\text{empirisch: } \frac{C_V}{R} \approx \frac{3}{2}$$

$$\Rightarrow E(S, V) = C_V T(S, V) \rightarrow \text{alle thermodyn. Pot.}$$

(B) „mikroskopische Theorie“

Sackur-Tetrode : konstantes N

$$S = k \ln \Omega = k N \ln \left(\frac{3}{2} \ln E + \ln V + \mathcal{C}' \right)$$

Vgl. mit empirischer Relation:

$$\nu R = k N \quad \text{bzw.} \quad \underline{R = k N_A}$$

$$\text{Vorhersage von } \underline{\frac{C_V}{R} = \frac{3}{2}}$$

E ausdrücken:

$$E(S, V) = \mathcal{C}'' V^{-\frac{2}{3}} e^{\frac{2}{3} \frac{S}{kN}} \quad (*)$$

↓
thermodyn. Potential als Fkt. d. natürlichen Var. !

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \stackrel{(*)}{=} \frac{2}{3 kN} E = T \Rightarrow \text{kalorische Zustandsgleichung}$$

$$E = \frac{3}{2} k N T = E(V, T) \quad (\text{volumenunabh.})$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \stackrel{(*)}{=} -\frac{2}{3} \frac{E}{V} = -P \Rightarrow$$

$$P = N k \frac{T}{V} \Rightarrow \text{therm. Zust. gl.}$$

$\updownarrow$
 $V \quad R$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \stackrel{(*)}{=} \frac{3}{2} kN \Rightarrow \frac{C_V}{R} = \frac{3}{2}$$

$\Rightarrow$ beide Zugänge (A) und (B) erlauben
 vollst. Beschreibung des Systems $\rightarrow$
 beinhalten vollst. thermodyn. Information