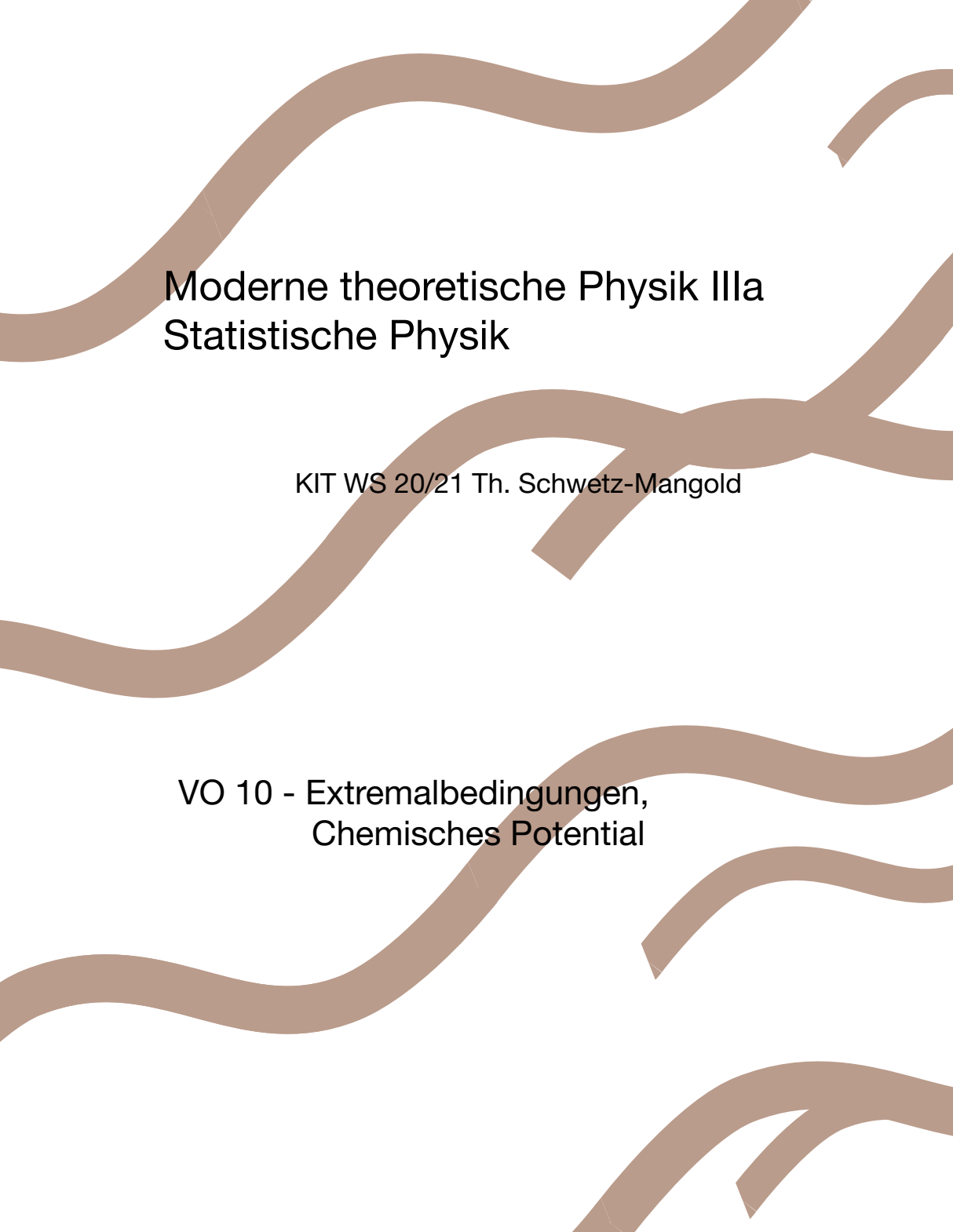




Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 10 - Extremalbedingungen,
Chemisches Potential

Extremalbedingungen (Gleichgew.) Chemisches Potential ($dN \neq 0$)

Wk.: Thermodyn. Potentiale:

Energie: E

freie Energie: $F = E - TS$

Enthalpie: $H = E + PV$

freie Enthalpie: $G = E - TS + PV$

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

Extremalbedingungen im Gleichgewicht

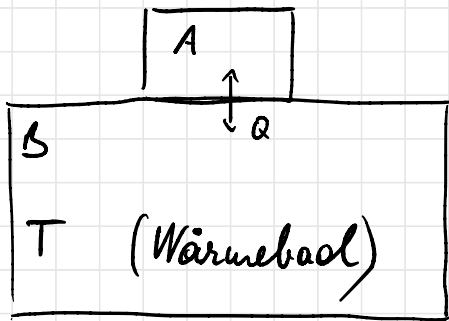
2. HS für abgeschlossenes Syst.: $dS \geq 0$

$\Rightarrow$ im Gleichgew.: $S \rightarrow \text{maximal}$

$\downarrow$
 E, V, N fest

oft aber T, V fest oder T, P fest (und N)

-) T, V, N fest:



$V_A, V_B \dots$ fest.

2. HS auf Gesamt-
System A+B anwenden

$$E = E_A + E_B \dots \text{const}$$

$$S(E_A) = S_A(E_A) + S_B(E - E_A)$$

↪ maximal

es sei $E \gg E_A$ (Syst. $B \gg A$)

→ entwickeln in E_A

$$S(E_A) = S_A(E_A) + \underbrace{S_B(E)}_{\text{const}} - \underbrace{\left(\frac{\partial S_B}{\partial E}\right)_V}_{\frac{1}{T}} E_A =$$

$$= \text{const.} + S_A - E_A/T \rightarrow \text{maximal}$$

$$\Rightarrow \underline{F_A} = E_A - S_A T \rightarrow \underline{\text{minimal}}$$

|| bei vorgegebenen T, V, N wird im
Gleichgew. freie Energie minimal ||

$\Rightarrow \underline{T, P, N \text{ fest}}$

Syst. A, B können Wärme und Volumen austauschen ($E = E_A + E_B$, $V = V_A + V_B$)

$$S = S_A(E_A, V_A) + S_B(E - E_A, V - V_A) \approx$$

$$\approx S_A + S_B(E, V) - \underbrace{\left(\frac{\partial S_B}{\partial E}\right)_V}_{\frac{1}{T}} E_A - \underbrace{\left(\frac{\partial S_B}{\partial V}\right)_E}_{\frac{P}{T}} V_A$$

$$= \text{const} + S_A - \frac{E_A}{T} - \frac{P}{T} V_A \rightarrow \text{maximal}$$

$P = P_B = P_A$ Druck vorgegeben durch Syst. B

$$\Rightarrow \underline{\underline{G_A = E_A - S_A T + V_A P \rightarrow \underline{\underline{\text{minimal}}}}}$$

// bei vorgeg. T, P, N : freie Enthalpie //
minimal

bei nicht-Gleichgewichtszust.:

$$\Delta F \leq 0, \text{ bzw. } \Delta G \leq 0$$

Verallgemeinerung: jetzt auch N variabel
 N ... zusätzliche Zustandsvariable
vorerst nur eine Teilchensorte

Chemische Potential

VO4 bzw. VO6: verallg. Kräfte

$$\delta W_{q.s.} = - \sum_i X_i dY_i$$

↓
↑ äußerer Param.

chem. Potential μ : verallg. Kraft zum
äußeren Parameter N :

$$X_N \equiv -\mu \quad (\text{Vorzeichen: Konvention})$$

$$\Rightarrow \delta W_{q.s.} = -P dV + \mu dN$$

$$\underline{dE = T dS - P dV + \mu dN}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}$$

Verallg. thermodyn. Potentiale

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

-) N zusätzl. natürliche Variable für E, F, H, G
-) für jedes Pot. gibt 3 Maxwellrelationen

$$\text{z.B.: } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \mu$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S,N}, \dots$$

-) neue Potentiale durch Legendre-Def.: $-N\mu$
betrachte nur einen Fall:

$$J = F - N\mu = E - TS - N\mu \quad (*)$$

„großkanonische Potential“

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu \rightarrow J(T, V, \mu)$$

•) betrachte freie Enthalpie $G(T, P, N)$

$G \dots$ extensiv, $T, P \dots$ intensiv (u.a. von N)

$$\Rightarrow G(T, P, N) = N g(T, P)$$

$$\Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} = g(T, P) = \frac{G}{N}$$

$$\Rightarrow G(T, P, N) = N \mu(T, P) = E - TS + PV$$

$$(*) \Rightarrow J = -PV$$

$$dJ = -P dV - V dP = -S dT - P dV - N d\mu$$

$$\Rightarrow d\mu = -s dT + v dP$$

$$s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}$$

↑ natürliche Var.
 $\mu(T, P)$

Duhem-Gibbs-Relation

$$E - TS + PV - \mu N = 0$$

-) bei Vorliegen der vollst. thermodyn. Information ist $G(T, P, N)$ und somit $\mu(T, P)$ festgelegt

Bsp.: ideales Gas

verwende •) $PV = NkT$

•) $E(V, N, T) = Ne(T)$

$E \dots$ ^{$\uparrow$} extensive Größe
volumenunabhängig

haben für $N = \text{const.}$:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{Nk/V} dV$$

$$\Rightarrow S(T, V) = \int_T^T dT' \frac{C_V(T')}{T'} + Nk \ln V + \text{const}$$

berücksichtige jetzt N -Abhängigkeit

$S \dots$ extensive, $V \dots$ extensive

$$S(T, V, N) = Ns(T, \frac{V}{N})$$

$\nwarrow$
 N abhängig

$$\Rightarrow S(T, V, N) = N \left[\tilde{S}(T) + k \ln \frac{V}{N} + \text{const} \right]$$

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= E - TS \\ &= N \left[\tilde{f}(T) - kT \ln \frac{V}{N} \right] \end{aligned}$$

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{F}{N} + \underbrace{\frac{PV}{N}}_{kT} = \tilde{f}(T) + kT \left(1 - \ln \frac{V}{N} \right)$$

$$\frac{\mu(P, T)}{kT} = \tilde{\mu}(T) + \ln P \quad (\text{id. Gas})$$

Bem.: mit zusätzl. Ann. (z.B. mikroskop.

Theorie): $\tilde{S}(T)$, $\tilde{f}(T)$, $\tilde{\mu}(T)$ bestimmt

z.B. Sackur-Tetrode $\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{kT} &= -\frac{3}{2} \ln T - \ln \frac{V}{N} + \text{const} \\ &= -\frac{5}{2} \ln T + \ln P + \text{const} \end{aligned}$$

-) haben: $G \rightarrow \text{minimal}$ für festes T, P, N
mit $G = N\mu(T, P) \Rightarrow \underline{\mu(T, P) \rightarrow \text{minimal}}$

Bsp. verschiedene Phasen eines Stoffes: fest, flüssig, gasförmig

$\Rightarrow$ bei festem T, P, N : Stoff geht in die Phase für die μ minimal ist. ||

Gleichgewichtsbedingung bei Wärme-, Volumen-, und Teilchenaustausch

- abgeschl. Syst. aus 2 Teilsyst. A, B
- A und B können Wärme, Vol. und Teilchen austauschen

$$E = E_A + E_B, \quad V = V_A + V_B, \quad N = N_A + N_B$$

im Gleichgew. $S = S_A + S_B \dots$ maximal

$$S(E_A, V_A, N_A) = S_A(E_A, V_A, N_A) + S_B(E - E_A, V - V_A, N - N_A)$$

$S \rightarrow \max$: notwendige bedingung:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E_A} \right)_{V,N} &= 0 : & \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} &= 0 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V_A} \right)_{E,N} &= 0 : & \frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} &= 0 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N_A} \right)_{E,V} &= 0 : & \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \boxed{\begin{aligned} T_A &= T_B \\ P_A &= P_B \\ \mu_A &= \mu_B \end{aligned}}$$

$$\uparrow \\ dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$T_A = T_B = T \Rightarrow$ im Gleichgewicht:

$$P_A = P_B = P$$

$$\underline{\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)}$$

für geg. Zustands gl. (vollst. th.-dyn. suf.)

$\mu(T, P)$ festgelegt $\Rightarrow \mu_A = \mu_B$ definiert
eine Linie in P - T -Diagramm

Bsp.: 2 Phasen eines Stoffs
(z.B.: A gasförmig, B: flüssig)

Phasendiagramm in P - T Ebene:

$P = P_a(T) \dots$ Dampfdruckkurve

$T = T_s(P) \dots$ Siedetemperatur