

6.2 Legendre-Transformation

$$y(x) \text{ mit } p(x) = \frac{dy}{dx}$$

$$\rightarrow \mathcal{H}(p) = y(p) - px(p) \quad (6.18)$$

$$\text{mit } d\mathcal{H} = -x dp, \quad x = -\frac{d\mathcal{H}}{dp} \quad (6.19)$$

6.3 Thermodynamische Potentiale

• Legendre-Transf. der FB $U = U(S, V, N)$

• Anwendung: später

a) (Helmholtz'sche) Freie Energie: $F = U[T]$

$$\cdot S \rightarrow T: \quad \boxed{F = U - TS} \quad (6.26)$$

$$\cdot \text{Rückgewinnung:} \quad \boxed{S = -\frac{\partial F}{\partial T}} \quad (6.27)$$

$$\cdot \text{Differential:} \quad \boxed{dF = -S dT - PdV + \mu dN} \quad (6.28)$$

b) Enthalpie: $H = U[P]$

$$\cdot V \rightarrow P = -\frac{\partial U}{\partial V}: \quad \boxed{H = H(S, P, N) = U + PV} \quad (6.29)$$

$$\boxed{V = \frac{\partial H}{\partial P}} \quad (6.30)$$

$$\boxed{dH = T dS + V dP + \mu dN} \quad (6.31)$$

c) Freie Enthalpie (Gibbs Potential): $G = U[T, P]$

$S \rightarrow T, V \rightarrow P \hat{=} \text{Exp. unter Atmosphärendruck \& -temperatur}$

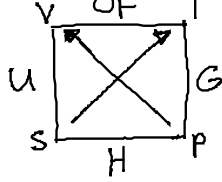
$$G = G(T, P, N) \quad \text{Euler: } U = TS - PV + \mu N$$

$$\boxed{G = U - TS + PV = \mu N} \quad (6.32)$$

$$\boxed{S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P}} \quad (6.33) \quad \text{clon. Recht.}$$

$$\boxed{dG = -S dT + V dP + \mu dN} \quad (6.34)$$

• Merkdiagramm:



d) Großes Potential: $\Omega = U[T, \mu]$

$S \rightarrow T, N \rightarrow \mu = \frac{\partial U}{\partial N}$ Eintritt

$\Omega = U - TS - \mu N = -P(T, \mu) V$ (6.35)

$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ (6.36)

→ Stat. Mech.:
Schwarze Strahlen
Austausch von Teilchen

$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$ (6.37)

e) Vollkommen Transformativ: $U[T, P, \mu]$

$U[T, P, \mu] = U - TS + PV - \mu N \stackrel{!}{=} 0$

≙ Gl. f. Verknüpfung von T, P, μ Eintritt [vgl. Gibbs-Duhem-Beziehung (2.50)]

→ kein voller Info erhält durch $U[T, P, \mu]$ möglich!

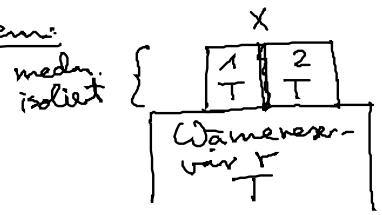
7. Externer Prinzipien und Bedeutung der thermodynamische Potentiale

7.1 Freie Energie

• T... Kontrollvariable, $F = U - TS$

a) Das Prinzip der minimalen freien Energie

• System:

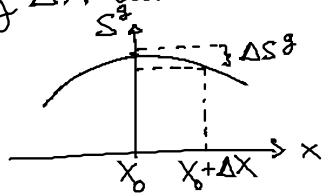


abgeschl.
 $U \& T = \text{konst.}$

(1) $T^{(1)} = T^{(2)} = T$ bei therm. Kontakt

(2) Hemmung X (Bsp: $V^{(1)}$) \rightarrow GG-Wert bei X_0

• Auslenkung ΔX aus GG:



also: (i) $\Delta S^g = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} + \Delta S^r$
 $= \Delta S + \Delta S^r < 0$ (7.1)

(ii) $\Delta U^g = \Delta U + \Delta U^r = \Delta U + \Delta Q^r = 0$
 $\rightarrow \Delta S^r = -\frac{\Delta U}{T}$ (7.2)

(7.2) in (7.1): $\Delta S - \frac{\Delta U}{T} < 0 \rightarrow \Delta U - T\Delta S > 0$ (7.3)
 für Teilsysteme (1&2)

• freie Energie:

$$dF = dU - TdS - SdT \Big|_{T=0}$$

endl. Ändg: $\Delta F = F(T, X_0 + \Delta X) - F(T, X_0) = \int_{X_0}^{X_0 + \Delta X} dF$

(7.3) $\boxed{\Delta F = \Delta U - T\Delta S > 0}$ (7.4)

\rightarrow Wird ein System durch ein Wärmereservoir auf konstante Temp. T gehalten, so ist der GG-Wert einer ungehemmten internen Variable X durch ein Minimum der freien Energie gegeben.

b) einfache Krueckg:

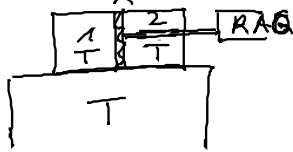
• Kolben: beweglich, aber wärme- und materieundurchlässig:
 $X = V^{(1)}$
 $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$

mit $F = F^{(1)}(T, V^{(1)}, N^{(1)}) + F^{(2)}(T, V^{(2)}, N^{(2)})$ (7.5)

$\rightarrow dF = 0 = \frac{\partial F^{(1)}}{\partial V^{(1)}} dV^{(1)} + \frac{\partial F^{(2)}}{\partial V^{(2)}} dV^{(2)}$
 $= -(p^{(1)} - p^{(2)}) dV^{(1)}$

\rightarrow mechan. GG: $\boxed{p^{(1)} = p^{(2)}} \quad (7.6)$ } \rightarrow Bestimme $V^{(1)}, V^{(2)}$
 $V^{(1)} + V^{(2)} = V = \text{konst}$

c) $F =$ Arbeitspotential



Arbeitsaufnahme der RAG [beim Lösen von X]

(i) reversible Prozess:

$$-\Delta U = \Delta W_{\text{rev}}^{\text{RAG}} + \underbrace{\Delta Q^{\text{r}}}_{T\Delta S^{\text{r}} = -T\Delta S} \quad \text{reversibel}$$

$$\rightarrow \Delta W_{\text{rev}}^{\text{RAG}} = -(\Delta U - T\Delta S) = -\Delta F \quad (7.7)$$

(ii) irreversible Prozesse:

Wir wissen: $\Delta W_{\text{irr}}^{\text{RAG}} < \Delta W_{\text{rev}}^{\text{RAG}} \quad (5.14)$

$$\rightarrow \Delta W^{\text{RAG}} \leq -\Delta F$$

isobare Abnahme von F
 \equiv maximal mögliche therm. Arbeitsleistung
 $\rightarrow F \dots$ Arbeitspot. bei $T = \text{konst.}$

s. Übung: osmotische Maschine!

• vgl. therm. Isolation:

$$\Delta W^{\text{RAG}} = -\Delta U \quad (7.8)$$

7.2 Enthalpie

• $P \dots$ Kontrollvariable, $H = U + PV$

a) Arbeitseigenschaft

• Kopple System an Vol. reservoar ($P = \text{konst.}$) & RAG

$$\Delta W^{\text{RAG}} = -(\Delta U + \underbrace{\Delta U_{\text{r}}}_{-P\Delta V^{\text{r}} = +P\Delta V}) \quad (7.10)$$

$$\rightarrow \Delta W^{\text{RAG}} = -(\Delta U + P\Delta V) = -\Delta H \quad (7.11)$$

• Verallg.:

$$\text{System in Kontakt mit Reservoir der extensive Parameter } X_1, X_2, \dots \rightarrow \Delta W_{\text{res}}^{\text{RAG}} = -\Delta U[P_1, P_2, \dots]$$

b) Wärmeeigenschaft

• Kopple System an Vol. reserv. ($P = \text{konst.}$) & RWQ ($dQ \neq 0$):

$$\text{mit } dH = TdS + \underbrace{VdP}_{=0} + \underbrace{\mu dN}_{=0}$$


$$\rightarrow \boxed{(dH)_{P,N} = TdS - dQ} \quad (7.12)$$

H... „Wärmeinhalt“ des Systems bei $P = \text{konst.}$ [$dX_i = \text{konst.}$]

NB: (1) vgl. (3.12): $c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$!

(2) vgl.: $V, N = \text{konst.}$ $\boxed{dQ = (dU)_{V,N}} \quad (7.13)$

c) Prinzip der minimalen Enthalpie

• System:  $S^{\text{S}} = \text{konst.}$ [$X = V^{(s)}, N^{(s)}, \dots$]

• Auslenkung aus GG: $X_0 \rightarrow X_0 + \Delta X$

Indez von Gesamtziele:

$$\Delta U^{\text{S}} = \Delta U + \Delta U^{\text{r}} = \Delta U - \underbrace{P \Delta V^{\text{r}}}_{-\Delta U} > 0$$

Prinzip der minimalen inneren Energie

$$\rightarrow \boxed{\Delta H = \Delta U + P \Delta V > 0} \quad (7.14)$$

Wird ein System durch ein Vol. reserv. auf $P = \text{konst.}$ gehalten, so ist der GG-Wert einer ungehörtten Variablen X durch ein Minimum der Enthalpie ausgezeichnet.

• Anwedg.: Joule-Thomson-Versuch \rightarrow Luftverflüssigung (Lord-Kelvin)