

### 3 Thermodynamische Anwendungen

#### 3.1 Thermodynamische Funktionen

Der Zustand eines Systems wird durch Zustandsgrößen charakterisiert. Wie bereits im ersten Kapitel diskutiert, genügt in der Regel die Kenntnis einiger Zustandsgrößen, um das Gesamtsystem zu charakterisieren, weil weitere Zustandsgrößen z.B. durch die Zustandsgleichung berechnet werden können. Es ist also zweckmäßig, jeweils einen vollständigen Satz von Zustandsgrößen so zu wählen, dass die Beschreibung des Systems möglichst einfach wird (aus Theorie-Sicht) oder den experimentell am leichtesten zugänglichen Größen entspricht ("Experimental-" Sicht). Im Folgenden wollen wir den damit verbundenen Variablen-Wechsel und die entsprechenden thermodynamischen Funktionen kennenlernen.

Falls wir z.B. von der mikroskopischen Betrachtung, wie im letzten Kapitel, starten, ist es natürlich, ein Volumen  $V$  und eine innere Energie  $U$  vorzugeben. Daraus lässt sich die Zahl der Zustände  $\Omega$  bestimmen, woraus schließlich

die Entropie als Funktion von  $V$  und  $U$  folgt:

$$S = f(U, V) \quad (3.1a)$$

Unter Verwendung der Zustandsgleichung (und des Gleichverteilungssatzes) wäre es nun möglich  $S$  auch z.B. als

Funktion von  $U$  und  $p$  (Druck) auszudrücken,

$$S = \tilde{f}(U, p) \quad (3.1b)$$

Es ist offensichtlich, dass  $f$  und  $\tilde{f}$  verschiedene Funktionen ihrer Argumente sind, d.h. verschieden von ihren Argumenten abhängig sind. Für ein gegebenes physikalisches System bezeichnen sie dennoch dieselbe Zustandsgröße (hier  $S$ , die Entropie) - für eine konkrete Realisierung sogar den selben Zahlenwert.

Traditionell wird in der Thermodynamik die mathematische rigorose Notation als (3.1a & b) aufgegeben. Stattdessen verwendet man die zunächst mathematisch mehrdeutige Notation

$$S = S(U, V) \quad \text{oder} \quad S = S(U, p), \quad \text{um zu}$$

verdeutlichen, dass es sich um eine Entropie handelt,

auch wenn  $S(U, V)$  und  $S(U, p)$  mathematisch verschiedene Funktionen ihrer Argumente sind.

Um dieses Mehrdeutigkeitsproblem zu vermeiden, wird bei partiellen Ableitungen sorgfältig unterschieden, welche Größen konstant gehalten werden. Z.B.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_p \quad (3.2)$$

sind i.d.R. nicht gleich (weder als Funktion, noch numerisch).

Betrachten wir nun als erstes (fast triviales) Beispiel den Übergang zur freien Energie  $U$ . Dabei wollen wir die bisherige Idealisierung des idealen Gases, bei dem  $U = U(T)$  gilt, aufgeben und allgemeinere Systeme zulassen. Aus dem ersten Hauptsatz folgt

$$\delta Q = T ds = dU + \delta W = dU + p dV$$

$$\Rightarrow dU = T ds - p dV \quad (3.3)$$

Dies legt nahe,  $U$  als Funktion von  $S$  und  $V$  aufzufassen mit dem vollständigen Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (3.4)$$

Aus dem ersten Hauptsatz folgt

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \quad , \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p \quad (3.5)$$

Eine interessante Beziehung erhalten wir aus der Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen (für  $u \in C^2$ ),

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} = \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (3.6)$$

Dies ist das erste Beispiel einer Maxwell-Relation.

Experimentell ist es nun u.U. leichter, den Druck zu kontrollieren (z.B. bei offenen Behältern wie in diesem Raum),

In (3.5) sehen wir, dass sich der Druck als Ableitung nach dem Volumen ergibt. Dies führt uns auf die

allgemeine Klasse von Transformationen bei der wir die Information einer Funktion  $f(x)$  mit Hilfe einer neuen Variable  $u$  mit

$$u = \frac{df(x)}{dx} \quad (3.7)$$

und einer geeigneten Funktion  $g(u)$  beschreiben wollen. Dies führt uns auf die Legendre-Transformation

Das vollständige Differential von  $f(x)$  ist  $df = u dx$ .

Wir wählen nun  $g(u)$  so, dass das vollständige Differential durch

$$dg(u) = \frac{dg(u)}{du} du = \pm x du \quad (3.8)$$

gegeben ist. Das Vorzeichen kann beliebig gewählt und somit geeignet an die physikalische Situation angepasst werden. Es gilt

$$dg = \pm x du = \pm [(x du + u dx) - u dx] = \pm [d(xu) - df] \quad (3.9)$$

Gl. (3.9) ist also erfüllt durch die Wahl

$$g(u) = \pm (xu - f) = \pm [u x(u) - f(x(u))] \quad (3.10)$$

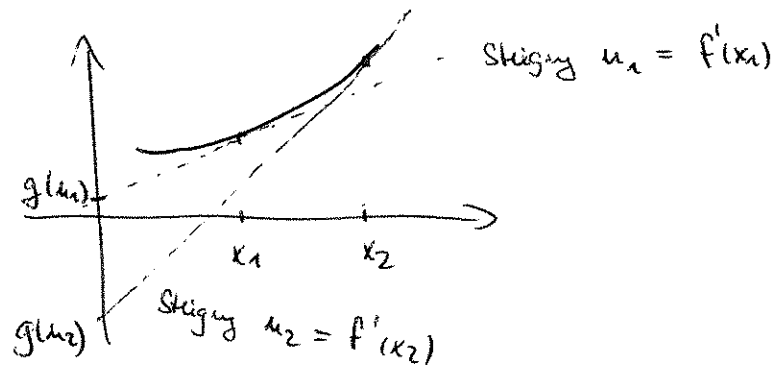
$g(u)$  aus (3.10) heißt Legendre-Transformierte von  $f(x)$ . Aus der Konstruktion wird ersichtlich, dass

$u(x) \Leftrightarrow x(u)$  invertierbar, also  $u(x)$  streng monoton bzw.  $f(x)$  streng konvex oder konkav sein muss.

Wählt man in (3.10) z.B. das "-" Zeichen, gilt

$$\text{mit } g(u) + u x = f(x)$$

für jeden Wert  $u$ , dass  $g(u)$  genau den Achsenabschnitt der Tangente an  $f(x)$  angibt



Wir wenden nun diese Transformation auf die innere Energie  $U(S, V)$  als Funktion des Volumens an. Mit (3.5),  $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ ,

erhalten wir als Legendre-Transformierte

$$\underline{H(S, p)} = U(S, V) + pV. \quad (3.11)$$

$H(S, p)$  heißt Enthalpie. Das Vorzeichen der Legendre-Transformierte wurde so gewählt, dass  $H > 0$ .

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) = Vdp + p dV + T dS - p dV \\ &= T dS + V dp \end{aligned} \quad (3.12)$$

erhalten wir aus dem vollständigen Differenzial von  $H(S, p)$ ,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V. \quad (3.13)$$

Das Volumen ergibt sich also aus der Ableitung nach dem Druck.

Betrachten wir die Gleichheit der partiellen Ableitungen, erhalten wir eine weitere Maxwell-Relation

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \Rightarrow \underline{\underline{\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S}} \quad (3.14)$$

(NB: Die Enthalpie ist eine für die Technik wichtige Zustandsgröße, weil sie mit  $dH = \delta Q - \delta W_{\text{tech}}$  und  $\delta W_{\text{tech}} = -V dp$ , mit der "technischen" Arbeit zusammenhängt, die die am Kolben einer Wärmekraftmaschine nutzbare Arbeit beschreibt. Sie unterscheidet sich von der Arbeit  $\delta W$  um die Arbeitsbeträge, die verrichtet werden müssen, um die Maschine in definierte Ausgangs- und Endzustände zu versetzen.)

Da wir in der Regel keinen "Knopt" haben, an dem wir die Entropie eines Systems direkt einstellen können, allerdings oft einen Temperaturregler, wollen wir nun die Transformation  $(S, V) \rightarrow (T, V)$  durchführen. Mit  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$  ergibt sich als Legendre-Transformierte

$$\underline{\underline{F(T, V) = U(S, V) - TS}} \quad (3.15)$$

die Helmholtz(sche) Freie Energie. (NB: "frei" weil sie

sich bei vorgegebener Temperatur entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen selbst einstellt.)



Wir betrachten das vollständige Differenzial,

$$\begin{aligned} dF(T, V) &= dU - d(TS) = T ds - p dV - S dT - T ds \\ &= -p dV - S dT \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (3.17)$$

Die entsprechende Maxwell-Relation aus  $\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$

lautet

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (3.18)$$

Schließlich bleibt uns noch die Legendre-Transformierte auf die Variablen  $(T, p)$  für die Situation, wenn Temperatur und Druck kontrolliert werden können. Starten wir mit der Freien Energie  $F(T, V)$  und (3.17),  $p = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ , so erhalten wir als Legendre-Transformierte die (Gibbs'sche) freie Enthalpie

$$\underline{\underline{G(T, p) = F(T, V) + pV}} \quad (3.19)$$

Diese ist entsprechend die "doppelte" Legendre-Transformierte der inneren Energie:

$$G(T, p) = U(S, V) - TS + pV \quad (3.20)$$

Für das vollständige Differenzial gilt

$$\begin{aligned} dG &= dU + d(pV) = -pdV - SdT + Vdp + pdV \\ &= Vdp - SdT \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (3.22)$$

Es folgt die Maxwell-Relation

$$\underline{\underline{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}} \quad (3.23)$$

Zusammenfassend haben wir ausgehend von  $U(S, V)$  (bzw. mikroskopisch  $S(U, V)$ ) vier thermodynamische Funktionen bzw. thermodynamische Potentiale, die alle die Dimension einer Energie haben, gefunden, die die gleiche physikalische Information enthalten, aber angepasst an die Situation bzw. das System

gewählt werden können. Die von  $T$  abhängigen Funktionen heißen "frei", die von  $p$  abhängigen heißen Enthalpie (statt Energie).

Differenziale

innere Energie  $U(S, V)$

$$dU = TdS - pdV$$

freie Energie  $F(T, V)$

$$dF = -SdT - pdV$$

Enthalpie  $H(S, p)$

$$dH = TdS + Vdp$$

freie Enthalpie  $G(T, p)$

$$dG = -SdT + Vdp$$

(3.24)

Zudem gelten die Maxwell-Relationen

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (3.25)$$

Unter welchen Voraussetzungen können die thermodynamischen Funktionen durch Messung bestimmt werden?

Wir nehmen zunächst an, dass wir neben der

thermischen Zustandsgleichung  $p = p(T, V)$  (3.26a)

(z.B.:  $p = k_B \frac{N T}{V}$ )

auch die Kelvinische Zustandsgleichung  $U = U(T, V)$  (3.26b)

kennen (z.B. ideales Gas  $U = U(T) = \frac{3}{2} k_B N T$ ).

Die natürliche thermodynamische Funktion zu den Variablen  $T$  und  $V$  ist die freie Energie

$$F(T, V) = U(T, V) - T S(T, V). \quad (3.27)$$

Wir benötigen also  $S$  als Funktion von  $T$  und  $V$ .

Nach 1. HS gilt

$$T ds = du + p dv$$

$$\Rightarrow T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV$$

(3.28)

Da  $dT$  und  $dV$  unabhängig folgt

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

(3.29)

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p$$

$\Rightarrow$  Sind also  $U$  und  $p$  als Funktion von  $T$  und  $V$  bekannt, kann die Entropie (bis auf eine unerhebliche Konstante)

aus (3.29) bestimmt werden und damit auch die freie Energie nach (3.27).

Tatsächlich genügen jedoch bereits weniger starke Voraussetzungen als (3.26a) & (3.26b): Sei zusätzlich zur thermischen Zustandsgleichung (3.26a) die Wärmekapazität  $C_V$  bekannt ( $C_V = m c_v = n c_{v,mol}$ ).

Per definitionem gilt

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \stackrel{v=\text{const}}{=} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.30)$$

Damit ist die erste Gleichung in (3.25) bereits bekannt.

Für die zweite Gleichung genügt tatsächlich mit der Maxwell-Relation

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \quad (3.31)$$

die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung  $p = p(T, V)$ .

$\Rightarrow$  Die Kenntnis von  $C_V$  und der thermischen Zustandsgleichung genügen zur Bestimmung der freien Energie oder anderer thermodynamischer Funktionen.

Wir wollen diese Rechnung etwas konkreter skizzieren und beginnen mit der inneren Energie

$$\begin{aligned}
 U &= U(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T \left( \frac{\partial U}{\partial T'} \right)_V dT' + \int_{V_0}^V \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial V'} \right)_T}_{\stackrel{(3.25)}{=} T \left( \frac{\partial S}{\partial V'} \right)_T - P} dV' \\
 &\stackrel{(3.30)}{=} U(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T C_V dT' + \int_{V_0}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} - P \right] dV' \\
 &\stackrel{(3.31)}{=} \dots
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

Bei Kenntnis von  $C_V$  und  $p(T, V)$  erhalten wir damit  $U(T, V)$ .

Es folgt für die Entropie

$$\begin{aligned}
 S &= S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T \left( \frac{\partial S}{\partial T'} \right)_V dT' + \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial S}{\partial V'} \right)_T dV' \\
 &\stackrel{(3.30)}{=} S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T'} dT' + \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} dV' \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

und damit  $S(T, V)$  und folglich  $F(T, V)$  nach den gleichen Voraussetzungen.

Aus den Maxwell-Relationen ergeben sich auch für  $C_V$  ...  
mit folgender Beobachtung Konsequenzen. Es gilt

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T}} &= \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \\
 &= T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \stackrel{(3.31)}{=} T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad (3.34) \\
 &\quad \underline{\underline{\hspace{10em}}}
 \end{aligned}$$

d.h. die Volumenabhängigkeit von  $C_V$  folgt <sup>ebenfalls</sup> aus der thermischen Zustandsgleichung. Insbesondere gilt, dass jedes System, dessen Druck bei konstantem Volumen nur linear von  $T$  abhängt, ein  $C_V$  hat, das nicht von  $V$  abhängt.

Allgemein ergibt sich für die Volumenabhängigkeit von  $C_V$ :

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V' dV' \quad (3.35)$$

(NB: die in (3.33) benötigte  $T$ -Abhängigkeit von  $C_V$

ergibt sich aber nicht rein aus der Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung.)

Mit den Wärmekapazitäten, bzw. spezifischen Wärmen

$$c_x = \frac{C_x}{m} \quad \text{oder} \quad c_x^{\text{mol}} = \frac{C_x}{n} \quad \text{mit } x = p, V, \dots$$

haben wir bereits Responsefunktionen eines thermodynamischen Systems unter Temperaturänderungen kennengelernt

$$C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad , x = p, V, \dots \quad (3.36)$$

Weitere wichtige Responsefunktionen beschreiben die Antwort des Systems auf Temperatur-, Druck- oder Volumenänderung, z.B.

isobarer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

isochorer Spannungskoeffizient  $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  (nicht zu verwechseln mit  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ )

isotherme Kompressibilität  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  (3.37)

adiabatische Kompressibilität  $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$

↑  
(Verfäktoren: "relative Änderungen")



Mit Hilfe der Maxwell-Relationen erhalten wir Beziehungen zwischen den Responsefunktionen:

$$\alpha = p \beta \kappa_T$$

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{VT\alpha^2}{C_p} \quad (3.38)$$

$$C_p = C_v + \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} = C_v + pVT\alpha\beta$$

(vgl. Übungen)