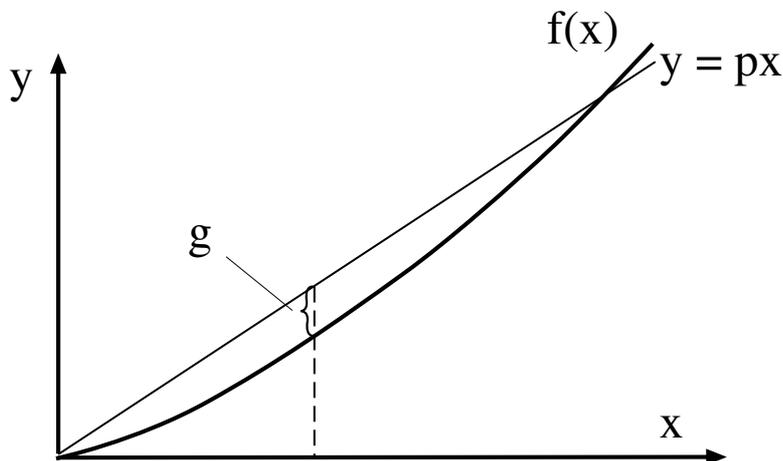


§9 Die thermodynamischen Funktionen  $G$  und  $H$

Ehe das Schema des vorherigen Abschnittes zur Konstruktion weiterer thermodynamischer Potentiale zu Ende gebracht wird, kurz einige Erläuterungen zur Legendretransformation. Die Funktion  $y = f(x)$  soll weiter keinen Einschränkungen unterliegen, außer daß sie eine konvexe Funktion  $f''(x) > 0$  ist. Die Legendretransformierte  $g(p)$  ist durch folgende geometrische Konstruktion gegeben:



Skizze zur Veranschaulichung der Legendretransformation

Man gibt sich eine Steigung  $p$  vor, die eine Gerade  $y = px$  festlegt. Dann sucht man das Maximum des Abstandes zwischen Gerade und Kurve

$$\frac{d}{dx} (px - f(x)) = p - f'(x) = 0 ,$$

das dann die Legendretransformierte definiert

$$g(p) = f'(x) x - f(x) \quad \text{mit} \quad p = f'(x) .$$

Wegen der Konvexität ist die Konstruktion eindeutig.

Für die thermodynamischen Potentiale ist die Voraussetzung für die Legendretransformation erfüllt. Geht man z.B. von der inneren Energie  $U(S)$  zur freien Energie  $F = U(S) - TS$  mit  $T = dU/dS$  über, dann ist die Konvexität der 'Kurve'  $U(S)$  garantiert, weil  $d^2U/dS^2 = dT/dS = T/C > 0$  ist, denn die Wärmekapazität  $C$  ist immer positiv.

Man kann die Legendretransformation noch einmal ausführen, aber man kommt nur zum Ausgangspunkt zurück, dh. das Quadrat der Abbildung ist die Identität

$$g(p) = px - f(x) \quad , \quad \frac{dg}{dp} = x + \left( p - \frac{df}{dx} \right) \frac{dx}{dp} = x \quad \rightarrow \quad g_2 = \frac{dg}{dp} p - g(p) = f .$$

Soviel zur geometrischen Veranschaulichung der Legendretransformation!

Betrachtet man das Differential der freien Energie, deren Namensgebung übrigens sofort aus diesem Differential ersichtlich ist

$$dF = -S dT - p dV ,$$

denn bei konstanter Temperatur  $T$  ergibt die Änderung der freien Energie die nach außen abgegebene Arbeit, also die vom thermodynamischen System freigegebene Energie. Von der freien Energie gelangt man zum Gibbsschen Potential  $G(T, p)$

$$dG = dF + d(pV) = -S dT - p dV + p dV + V dp \quad \rightarrow \quad dG = -S dT + V dp .$$

Damit sind die natürlichen Variablen von  $G$  die Temperatur  $T$  und der Druck  $p$ , beides Größen, die nicht von der Ausdehnung und Größe des thermodynamischen Systems abhängen, wie z.B. das Volumen  $V$  und die Entropie  $S$ .

Aus der Energie  $U(S, V)$  kann man die Enthalpie, die mit  $H(S, p)$  abgekürzt wird, gewinnen. Der Buchstabe  $H$  steht auch für "Heat function", weil beim Durchlaufen eines heißen Gases durch eine Wärmekraftmaschine der entscheidende Parameter der Druck  $p$  ist, wobei die Entropie wegen der geringen Wärmeleitung als konstant angesehen werden kann.  $H$  gibt also die zur Arbeitsleistung verfügbare Energie an.

Das Differential  $dH$  gewinnt man wie vorher durch Legendretransformation

$$dH = dU + d(pV) = T dS - p dV + p dV + V dp \rightarrow dH = T dS + V dp,$$

so daß in der Tat die Entropie  $S$  und der Druck  $p$  die Variablen der Enthalpie sind. In der folgenden Tabelle sind alle Potentiale zusammengestellt.

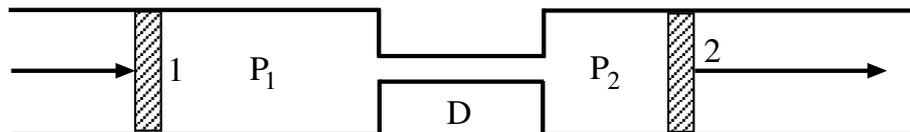
Thermodynamische Potentiale		
Name	Formel	Differential
Entropie	$S(U, V)$	$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$
innere Energie	$U(S, V)$	$dU = T dS - p dV$
freie Energie	$F(T, V) = U - T S$	$dF = -S dT - p dV$
Gibbssches Potential	$G(T, p) = F + pV$	$dG = -S dT + V dp$
Enthalpie	$H(S, p) = U + pV$	$dH = T dS + V dp$

Die zugehörigen Maxwellrelationen kann man unmittelbar an der Tabelle ablesen. Benutzt man z.B. die Enthalpie  $H(S, p)$  oder das Gibbssche Potential  $G(T, p)$ , dann erhält man

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

als Relationen. Soweit die rein formellen Überlegungen!

Als Anwendung soll kurz der *Joule-Thomson*-Effekt studiert werden, wie man der Figur entnehmen kann, sind für die Entspannung eines "realen" Gases die Drucke  $p_1$  und  $p_2$  einstellbar. Wärmeleitvorgänge sollen keine Rolle spielen, so daß die Entropie  $S$  konstant ist. Es geht darum, unter welchen Bedingungen man eine Temperaturerniedrigung erwarten kann,



Gedrosselte Entspannung eines Gases, in der Drossel D muß ein poröses Material sein.

denn dieser Abkühlungseffekt wurde und wird benutzt, um tiefe Temperaturen zu erreichen. Die Enthalpie  $H = U + pV$  ist das richtige Potential für die Analyse, weil sie von  $S$  und  $p$  abhängt. Benutzt man als Modell für ein reales Gas die *van der Waals*sche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad ,$$

dann muß man zuerst die innere Energie  $U$  bestimmen.

Es geht zunächst um die Volumenabhängigkeit der inneren Energie, beim idealen Gas war bekanntlich die innere Energie volumenunabhängig. Für das van der Waals-Gas ist eine Zerlegung von  $U(T, V)$  in einen nur temperaturabhängigen Anteil und einen nur volumenabhängigen Anteil

$$U = U_1(T) + U_2(V) \quad \rightarrow \quad U_1(T) = C_v T \quad , \quad U_2(V) = ?$$

möglich. Benutzt man die thermodynamische Relation, die aus  $d(S - U/T) = (U/T^2) dT + (p/T) dV$  folgt, dann kann man  $U_2$  finden

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right)_V \quad .$$

Um sie zu benutzen, stellt man die van der Waalsgleichung um

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V - b} - \frac{a}{V^2 T}$$

und erhält für  $U_2$  durch Integration

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad \rightarrow \quad U_2(V) = -\frac{a}{V}$$

und damit für die Enthalpie

$$H = C_v T - \frac{a}{V} + pV = C_v T - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V - b} = C_p T - \frac{2a}{V} + \frac{RTb}{V - b} \quad ,$$

wobei  $C_p = C_v + R$  ist. Aus der Konstanz von  $H$  kann man nun die Temperaturänderung bestimmen

$$\Delta H = 0 \quad \rightarrow \quad 0 = C_p \Delta T + \frac{2a - RTb}{V^2} \Delta V \quad .$$

Dabei ist eine Näherung gemacht worden  $V - b \approx V$ , die eigentlich nur für verdünnte Gase gerechtfertigt ist. Benutzt man diese Näherung durch die ideale Gasgleichung nocheinmal, um die Volumenänderung  $\Delta V$  durch die Druckänderung  $\Delta p$  zu ersetzen, dh.  $\Delta p = -\Delta V RT/V^2$ , dann läßt sich die Temperaturänderung in eine übersichtliche Form bringen

$$\Delta T = \left(\frac{2a}{RT} - b\right) \frac{\Delta p}{C_p} \quad .$$

Für tiefe Temperaturen dominiert der Term mit  $a$ , so daß sich das Gas abkühlt, falls der Druck abnimmt. Das ist plausibel, denn  $a$  ist der Term, der die anziehende Wechselwirkung der Partikel untereinander beschreibt. Entspannt man das Gas, so muß man Arbeit gegen diese Anziehung leisten, so daß die Temperatur abnimmt. Oberhalb der sogenannten *Inversionstemperatur*, kehrt sich der Effekt um. Das Gas erwärmt sich bei der Entspannung. Das kann man auch anschaulich interpretieren. Der Koeffizient  $b$  gibt das Eigenvolumen der Partikel an, beschreibt also die Abstoßung zwischen ihnen, so daß ihre Bewegungsenergie wächst, wenn sie mehr Platz haben. Bei Zimmertemperatur kühlt sich Luft ab, Wasserstoff hingegen erwärmt sich, denn der Siedepunkt, der ein Maß für  $a$  ist, ist für  $H_2$  erheblich niedriger als für Luft.

## §10 Das chemische Potential $\mu$

Die thermodynamischen Potentiale  $S$ ,  $U$ ,  $F$ ,  $G$  und  $H$  von thermodynamischen Systemen, die aus gleichartigen Teilchen bestehen, sind für große Systeme additiv, dh. wenn man zwei Systeme zusammenfügt, die im Gleichgewicht stehen ist z.B.  $S_1 + S_2 = S$ , also die Gesamtentropie Summe der Teilentropien. Führt man die Entropie pro Teilchen,  $N$  ist deren Anzahl,  $s = S/N$  und das Volumen pro Teilchen  $v = V/N$  ein, dann läßt sich die innere Energie  $U(S, V)$  als

$$U(S, V) = N u \left( \frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) = N u(s, v)$$

schreiben, wobei  $u = U/N$  die innere Energie pro Teilchen ist. Ebenso kann man mit den anderen Potentialen verfahren. Für das Gibbssche Potential hat man eine Besonderheit, denn

$$G(T, p) = N \mu(T, p)$$

ist direkt der Teilchenzahl proportional, da die Temperatur  $T$  und der Druck  $p$  nicht von der Teilchenzahl abhängen können.  $\mu$  nennt man das *chemische Potential* aus Gründen, die später klarer werden. Bei chemischen Umsetzungen ändern sich z.B. bei Temperaturänderungen die Konzentrationen oder die Teilchenzahlen der Reaktionpartner. Das thermodynamische Potential, das diese Teilchenzahl kontrolliert, nennt man deshalb das chemische Potential.

Bleibt festzuhalten, daß es zwei Sorten von thermodynamischen Größen gibt, solche die proportional zur Teilchenzahl sind, man nennt sie *extensive*, und solche die unabhängig davon sind. Letztere heißen *intensive* Größen, Druck und Temperatur sind "intensive" Größen.

Die freie Energie und das Gibbssche Potential hängen über die Beziehung  $G = F + pV$  zusammen, so daß sich bei der Differentialbildung aus

$$F = N \mu(T, p) - pV \quad \rightarrow \quad dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

eine zusätzliche Abhängigkeit der freien Energie  $F(T, V, N)$  von der Teilchenzahl  $N$  ergibt. Dabei ist das chemische Potential durch die Ableitung

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

definiert. Um zu sehen was dies bedeutet, schreibt man die explizite  $N$ -Abhängigkeit der freien Energie auf und differenziert nach  $N$ :

$$F(T, V, N) = N f(T, \frac{V}{N}) \quad \rightarrow \quad \mu = f - N \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \frac{V}{N^2} = \left[ F - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T V \right] \frac{1}{N} = \frac{G}{N}.$$

Man erhält also die Definition von  $\mu = G/N$  zurück.

Möglicherweise ist das chemische Potential der "Kontrollparameter" und nicht die Teilchenzahl. Mit anderen Worten, was passiert, wenn man eine Legendretransformation ausführt? Welches Potential erhält man mit

$$F - N \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \Omega = -pV \quad ?$$

Formelmässig ergibt sich aus  $F - G = -pV$  das merkwürdige Ergebnis  $\Omega = -pV$ . Die richtigen Variablen von  $\Omega$  sind dieselben, wie die der freien Energie  $F$ , nur daß die Teilchenzahl  $N$  durch das chemische Potential  $\mu$  zu ersetzen ist, denn es gilt

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu \quad \rightarrow \quad \Omega(T, V, \mu) \quad , \quad N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} .$$

Um eine Vorstellung vom chemischen Potential  $\mu$  und dem  $\Omega$ -Potential zu gewinnen, sollen die Ausdrücke für das ideale Gas konstruiert werden. Ein Ausgangspunkt ist die in den vorherigen Abschnitten hergeleitete Formel für die Entropie des idealen Gases

$$S(U, V) = C_v \log U + R \log V \quad \rightarrow \quad S(U, V, N) = N c_v \log \frac{U}{N} + N k \log \frac{V}{N} \quad ,$$

die bei der Berücksichtigung der Teilchenzahl abgeändert werden muß. Man führt die Gaskonstante  $R$  pro Teilchen ein, dh.  $R = k N$ . Die Konstante  $k$  ist die Boltzmannkonstante. Analog ist  $C_v = c_v N$ . Neben diesen Ersetzungen, muß man die Formel noch korrigieren, um eine korrekte Teilchenzahlabhängigkeit zu bekommen. Da  $U \propto N$  ist, bekäme man für die Entropie  $S \propto N \log N$  heraus. Das ist wegen der Definition der Entropie über die Wärmemenge nicht korrekt, deshalb muß man in den log-Funktionen als Argument  $U/N$  oder  $V/N$  wählen.

Die Entropie  $S(U, V, N)$  hat also folgende Form

$$S(U, V, N) = N s\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right) ,$$

woraus sich das chemische Potential durch Differentiation nach  $N$  ergibt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = \left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}\right) \frac{1}{N} = -\frac{G}{TN} = -\frac{\mu}{T}$$

Für das ideale Gas ergibt sich danach also

$$\mu = -c_v T \log \frac{U}{N} - k T \log \frac{V}{N} + c_p T \quad ,$$

wobei der letzte Term nicht vollständig ist, wie man später sehen wird, denn man braucht die Quantenstatistik für seine Festlegung. Setzt man die richtigen Variablen ein, indem man die für das ideale Gas gültigen Relationen  $U = N c_v T$  und  $V = N k / T / p$  benutzt, dann hat man schließlich

$$\mu(T, p) = -c_v T \log c_v T - k T \log \frac{k T}{p} - c_p T \quad .$$

Um nachzuprüfen, ob sich nicht irgendwelche Fehler eingeschlichen haben, benutzt man

$$d\mu = -s dT + v dp$$

und schaut nach, ob diese Beziehung erfüllt ist:

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{k T}{p} \quad , \quad -s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -c_v \log c_v T - k T \log \frac{k T}{p} \quad ,$$

wobei wie vorher  $c_p = c_v + k$  benutzt worden ist.

Bleibe noch das  $\Omega$ -Potential zu bestimmen. Bei der statistischen Methodik ergibt sich dies eigentlich zwangsläufig, so daß man an dieser Stelle die Konstruktion von  $\Omega$  für das ideale Gas 'einsparen' kann.