

KAPITEL III

Thermodynamische Potentiale

III.1	Fundamentalgleichungen der Thermodynamik	33
III.1.1	Gibbs-Fundamentalgleichungen in Energiedarstellung	34
III.1.2	Gibbs–Duhem-Gleichung	35
III.1.3	Entropiedarstellung	35

III.1 Fundamentalgleichungen der Thermodynamik

Wie im Kap. II betrachten wir in diesem Abschnitt einfache einkomponentige thermodynamische Systeme, die sich vollständig durch nur drei unabhängige Zustandsvariablen charakterisieren lassen: z.B. Volumen, Temperatur und Teilchenzahl, wobei die Temperatur zuerst äquivalent durch die Entropie (§ III.1.1 und III.1.2) oder die innere Energie (§ III.1.3) ersetzt werden kann. Die Verallgemeinerung auf Systemen mit mehr notwendigen Zustandsvariablen wird im Abschn. III.2 dargelegt.

III.1.1 Gibbs-Fundamentalgleichungen in Energiedarstellung

Setzt man die reversiblen Ausdrücke $\delta W_{\text{mech}} = -P d\mathcal{V}$ und $\delta Q = T dS$ von mechanischer Arbeit und Wärme in den ersten Hauptsatz ein, in dem wir jetzt auch die chemische Arbeit (I.8) für ein einkomponentiges System berücksichtigen, so ergibt sich

$$dU = T dS - P d\mathcal{V} + \mu dN. \quad (\text{III.1})$$

Diese Beziehung wird *Gibbs⁽¹⁾-Fundamentalgleichung* (in Energiedarstellung) genannt.

Dabei wird das Differential der inneren Energie U des Systems durch die Differentiale der Entropie S , des Volumens \mathcal{V} und der Teilchenzahl N ausgedrückt. Bei schwach gekoppelten Systemen sind alle diese Zustandsgrößen extensiv, was uns hiernach erlauben wird, diese Fundamentalgleichung zu integrieren.

Trotz der Ähnlichkeit zwischen der differentiellen Form (II.1a) des ersten Hauptsatzes und der Fundamentalgleichung (III.1) unterscheiden sie sich wesentlich. Die Erstere ist eine Bilanzgleichung für die innere Energie bei einer infinitesimalen Zustandsänderung, und bezieht sich auf Prozessgrößen. Dagegen handelt es sich bei der Letzteren um den Ausdruck des totalen Differentials einer Zustandsgröße, ausgedrückt durch einen vollständigen Satz von Zustandsvariablen (S, \mathcal{V}, N) . Die Koeffizienten der Differentiale der Letzteren sind dann die partiellen Ableitungen der Funktion $U(S, \mathcal{V}, N)$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\mathcal{V}, N}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, \mathcal{V}}. \quad (\text{III.2})$$

Bemerkungen:

* In einer alternativen Formulierung der klassischen Thermodynamik, die die extensiven Zustandsgrößen (bei schwach gekoppelten Systemen) zuerst einführt, dienen die Relationen (III.2) als definierende Gleichungen für die Größen T , P und μ .

* Die Paaren von Zustandsgrößen (S, T) , $(\mathcal{V}, -P)$, (N, μ) werden *konjugierte Variablen* (in der Energiedarstellung) genannt. Dabei ist die eine extensiv, die andere intensiv (s. auch unten).

Die Differentialform (III.1) stellt das totale Differential von $U(S, \mathcal{V}, N)$ dar. Da alle auftretenden Zustandsgrößen — die Funktion und ihre Variablen — extensiv sind, hängen sie alle linear von der Teilchenzahl N ab. Dies bedeutet, dass für jede positive Zahl λ

$$U(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = \lambda U(S, \mathcal{V}, N). \quad (\text{III.3})$$

Mathematisch gesehen ist daher U eine *homogene Funktion ersten Grades* ihrer Variablen.⁽¹⁾ Wiederum sind ihre partiellen Ableitungen (III.2) homogene Funktion vom Grad 0, d.h. sie ändern sich nicht, wenn alle extensiven Zustandsgrößen durch den gleichen Faktor multipliziert werden, z.B.

$$T(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = T(S, \mathcal{V}, N). \quad (\text{III.4})$$

Genauer kann man sich schnell überzeugen, dass die Temperatur, aufgefasst durch die extensiven Variablen S, \mathcal{V}, N , keine beliebige Funktion der drei Variablen sein kann, sondern nur von den zwei „intensiven“ Verhältnissen S/N und \mathcal{V}/N abhängt:

$$T(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = T\left(\frac{S}{N}, \frac{\mathcal{V}}{N}\right). \quad (\text{III.5})$$

Das gleiche gilt natürlich auch für den Druck P und das chemische Potential μ , die ebenfalls partielle Ableitungen der inneren Energie $U(S, \mathcal{V}, N)$ sind.

⁽¹⁾Die Definition und einige Eigenschaften von homogenen Funktionen sind in Anhang C zu finden.

⁽¹⁾J. W. GIBBS, 1839–1903

Da $U(S, \mathcal{V}, N)$ homogen ist, kann man den Satz von Euler^(m) für homogene Funktionen (C.2) anwenden, um U durch ihre partiellen Ableitungen und Variablen auszudrücken:

$$U(S, \mathcal{V}, N) = TS - \mathcal{P}\mathcal{V} + \mu N. \quad (\text{III.6})$$

Diese Gleichung ist die *integrale Formulierung der Fundamentalgleichung in Energiedarstellung*, oder manchmal *Euler-Gleichung für die innere Energie*.

Bemerkung: Dass sich die Differentialform (III.1) so einfach integrieren lässt, ist nicht trivial, weil die Koeffizienten T, \mathcal{P}, μ der Differentiale $dS, d\mathcal{V}, dN$ selber Funktionen von (S, \mathcal{V}, N) sind, wie an den Gl. (III.2) erkennbar ist. Das wichtige Argument hier ist die Homogenität (III.3) der Funktion $U(S, \mathcal{V}, N)$, die auf der Extensivität der Zustandsgrößen basiert, d.h. letztendlich wird das Argument durch die Physik geprägt.

III.1.2 Gibbs–Duhem-Gleichung

Lässt man alle Zustandsgrößen — die extensiven und die intensiven — in der Fundamentalgleichung (III.6) infinitesimal variieren, so kommt mithilfe der Produktregel

$$dU = T dS + S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} - \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + N d\mu.$$

Nach Abziehen der differentiellen Fundamentalgleichung (III.1) ergibt sich dann

$$S dT - \mathcal{V} d\mathcal{P} + N d\mu = 0. \quad (\text{III.7})$$

Diese *Gibbs–Duhem⁽ⁿ⁾-Gleichung* genannte Beziehung zeigt, dass die intensiven Zustandsgrößen T, \mathcal{P}, μ nicht voneinander unabhängig sein können.

^(m)L. EULER, 1707–1783 ⁽ⁿ⁾P. DUHEM, 1861–1916

ANHANG C

Homogene Funktionen

Definition: Eine reelle oder komplexe Funktion f von n reellen Variablen wird als (positiv) *homogen vom Grad k* bezeichnet, wenn für alle $x_1, \dots, x_n \in \mathbb{R}$ und alle positiven reellen Zahlen $\lambda > 0$ gilt

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n). \quad (\text{C.1})$$

k wird auch *Homogenitätsgrad* genannt.

Aus der Definition der (partiellen) Ableitung folgt sofort, dass wenn eine homogene Funktion f vom Grad k differenzierbar ist, dann ist jede partielle Ableitung $\partial f / \partial x_j$ homogen vom Grad $k - 1$.

Theorem (Satz von Euler): Eine stetig differenzierbare Funktion f ist homogen vom Grad k genau dann, wenn sie der Identität

$$x_1 \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1} + \dots + x_n \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_n} = k f(\mathbf{x}) \quad (\text{C.2})$$

für alle x_1, \dots, x_n genügt, wobei die kürzere Notation $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_n)$ benutzt wurde.