

III.2.6 Zusammenfassung

III.2.6 a Definitionen

In der folgenden Tabelle werden die oben eingeführten thermodynamischen Potentiale mit ihren Definitionen und jeweiligen natürlichen Variablen aufgelistet.

Thermodynamisches Potential	Definition	Variablen
Entropie	S	$U, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
innere Energie	U	$S, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
freie Energie	$F = U - TS$	$T, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
Enthalpie	$H = U + \mathcal{P}\mathcal{V}$	$S, \mathcal{P}, N, \{\xi_a\}$
freie Enthalpie	$G = U - TS + \mathcal{P}\mathcal{V}$	$T, \mathcal{P}, N, \{\xi_a\}$
großkanonisches Potential	$\Omega = U - TS - \mu N$	$T, \mathcal{V}, \mu, \{\xi_a\}$

Tabelle III.1 – Üblichste thermodynamische Potentiale mit den zugehörigen natürlichen Zustandsvariablen.

III.2.6 b Eigenschaften der thermodynamischen Potentiale

Alle thermodynamischen Potentiale der Tabelle III.1 sind extensive Größen, weil es sich um Summen von Produkten von intensiven und extensiven Zustandsgrößen handelt.

Außer der Entropie, die das Verhältnis aus einer Energie und einer Temperatur ist, haben alle anderen (U, F, G, H, Ω) die physikalische Dimension einer Energie — was eigentlich aus ihrer Konstruktion als Legendre-Transformierten der inneren Energie folgt.

Da die Entropie S konkav und differenzierbar in U, \mathcal{V}, N ist (§ III.1.3 c), so ist die innere Energie U konvex und differenzierbar in S, \mathcal{V}, N .

Daraus folgen dank den Eigenschaften der Legendre-Transformation ähnliche Konvexitätseigenschaften für die thermodynamischen Potentiale. Allgemein sind somit F, G, H und Ω konvex und differenzierbar in ihren jeweiligen extensiven Variablen, sowie konkav aber nicht unbedingt überall differenzierbar in den intensiven Variablen.

Beispielsweise ist die freie Enthalpie $G(T, \mathcal{P}, N)$ konvex und differenzierbar in N — obwohl die Konvexität hier ziemlich bedeutungslos ist, s. Gl. (III.21) und (III.22) — und konkav in T und \mathcal{P} .

Bemerkung: Die Stellen, an denen ein thermodynamisches Potential nicht differenzierbar ist, entsprechen oft Phasenübergängen.

III.2.6 c Massieu- und Planck-Funktionen

Statt die innere Energie als Anfangspunkt zu nehmen, kann man in ähnlicher Weise von der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung $S = S(U, \mathcal{V}, N, \xi_a)$ ausgehen und zugehörige Legendre-transformierte Zustandsgrößen definieren. Dadurch lassen sich neue Darstellungen gewinnen, die seltener benutzt werden als die thermodynamischen Potentiale der Tabelle III.1.⁽⁴⁾

Die üblichsten dieser Funktionen sind die Legendre-Transformierten von S entweder bezüglich der inneren Energie U alleine, oder bezüglich U und des Volumens \mathcal{V} , und werden in der Tabelle III.2 angegeben.

Zustandsfunktion	Definition	Variablen
Massieu-Funktion ^(q)	$J = S - \frac{1}{T}U$	$\frac{1}{T}, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
Planck ^(r) -Funktion	$Y = S - \frac{1}{T} - \frac{\mathcal{P}}{T}\mathcal{V}$	$\frac{1}{T}, \frac{\mathcal{P}}{T}, N, \{\xi_a\}$

Tabelle III.2 – Massieu- und Planck-Funktionen.

Bemerkung: Man prüft einfach die Identitäten

$$J = -\frac{F}{T} \quad \text{und} \quad Y = -\frac{G}{T}.$$

Die natürlichen Variablen von J und F bzw. Y und G sind aber unterschiedlich.

III.3 Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentiale

In diesem Abschnitt wird der Kürze halber nur der Fall eines einfachen Systems bestehend aus einem einzigen Typ von Teilchen betrachtet, das durch die Angabe von nur drei extensiven Variablen S oder U , \mathcal{V} und N beschrieben werden kann.

III.3.1 Ableitungen erster Ordnung

Definitionsgemäß sind die Ableitungen erster Ordnung eines thermodynamischen Potentials nach seinen natürlichen Variablen die zugehörigen „konjugierten“ Zustandsvariablen. Wie wir in den Abschn. III.1 und III.2 gesehen haben, bestehen Paare von konjugierten Variablen aus einer extensiven und einer intensiven Variable, weil thermodynamische Potentiale selber extensiv sind.

Im besonderen Fall der Energiedarstellung — und gewissermaßen der Entropiedarstellung — sind die intensiven partiellen Ableitungen erster Ordnung genau die Zustandsgrößen, die sich beim Kontakt zwischen zwei Systemen im Gleichgewicht ausgleichen: Temperatur T (entsprechend dem nullten Hauptsatz), Druck \mathcal{P} und chemisches Potential μ .

Bemerkung: Diese Eigenschaft gilt nicht mehr im Fall weiterer charakteristischer extensiver Zustandsgrößen ξ_a , wie in der Bemerkung im § I.3.5 schon gesagt wurde.

Aus den angegebenen Ausdrücken der partiellen Ableitungen erster Ordnung der verschiedenen thermodynamischen Potentiale ergeben sich viele Identitäten wie z.B.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}, N} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}, N} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}, \mu}. \quad (\text{III.26})$$

[vgl. Gl. (III.14c), (III.18c) und (III.23c)]. Diese können benutzt werden, um Beziehungen zwischen thermodynamischen Koeffizienten zu finden.

⁽⁴⁾Diese Zustandsfunktionen können aber in der Statistischen Physik einfach gefunden werden.

^(q)F. MASSIEU, 1832–1896 ^(r)M. PLANCK, 1858–1947

III.3.2 Ableitungen zweiter Ordnung

Durch die zweifache Ableitung der thermodynamischen Potentialen nach ihren jeweiligen natürlichen Variablen ergeben sich Größen, die sog. *thermodynamischen Koeffizienten*, die die Antwort eines Systems auf Veränderungen seiner charakteristischen Zustandsgrößen beschreiben.⁽⁵⁾

Einige dieser Koeffizienten besitzen besondere Namen und werden in diesem Paragraphen eingeführt. In allen Fällen wird hiernach angenommen, dass die Teilchenzahl des Systems konstant bleibt, d.h. dass das System geschlossen ist.

III.3.2a Definitionen

Zum einen gibt es thermodynamische Koeffizienten zur Beschreibung der Antwort des Systems auf Temperatur- oder Druckveränderungen. Die üblichsten sind

- *Ausdehnungskoeffizient*: $\alpha \equiv \frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}, N}$ (III.27a)

- *Spannungskoeffizient*: $\beta \equiv \frac{1}{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N}$ (III.27b)

- *isotherme Kompressibilität*: $\kappa_T \equiv -\frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T, N}$ (III.27c)

- *adiabatische Kompressibilität*: $\kappa_S \equiv -\frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_{S, N}$. (III.27d)

Außerdem kommen die thermodynamischen Koeffizienten zur Charakterisierung der Antwort des Systems auf einen Wärmezufuhr, d.h. die uns schon in § II.1.3 begegneten Wärmekapazitäten:

- *isochore Wärmekapazität*: $C_{\mathcal{V}} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N}$ (III.27e)

- *isobare Wärmekapazität*: $C_{\mathcal{P}} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}, N}$. (III.27f)

Diese Koeffizienten lassen sich mithilfe der thermodynamischen Potentiale umschreiben. Somit findet man beispielsweise

$$\alpha = \frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \mathcal{P}} \right)_N \quad (III.28a)$$

$$\beta = -\frac{1}{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \mathcal{V}} \right)_N \quad (III.28b)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{T, N} \quad (III.28c)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{S, N} \quad (III.28d)$$

$$C_{\mathcal{V}} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{V}, N} \quad (III.28e)$$

$$C_{\mathcal{P}} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{P}, N} \quad (III.28f)$$

Dank der Konkavität der thermodynamischen Potentiale bezüglich der intensiven Zustandsvariablen \mathcal{P} und T sind die zwei Kompressibilitäten und die zwei Wärmekapazitäten positiv.

⁽⁵⁾Genauer handelt es sich um die *Responsefunktionen* für die *lineare Antwort* des Systems, d.h. es wird angenommen, dass die Antwort proportional zur Ursache ist.

Diese automatisch erfüllten Bedingungen sind Beispiele der Forderungen, die aus dem *Prinzip von Le Chatelier*^(s) (oder *Prinzip von Le Chatelier–Braun*^(t), *Prinzip vom kleinsten Zwang*), die die Stabilität des Systems ausdrückt:

Wenn sich ein System in einem stabilen thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, dann führen alle spontanen Änderungen seiner Zustandsgrößen zu Prozessen, die das System zu einem Gleichgewicht zurücktreiben. (III.29)

Somit beschreibt $\kappa_T, \kappa_S \geq 0$ die *mechanische Stabilität* des Systems: Dann erhöht sich der Druck bei einer Verringerung des Volumens: übt man äußere Druckkräfte auf ein System, so dass sich dessen Volumen verringert, dann wächst der Druck des Systems, um die äußeren Kräfte auszugleichen.

Zum anderen drücken $C_V, C_P \geq 0$ die *thermische Stabilität* des Systems aus: Wenn sich durch irgendeine Fluktuation die Temperatur des Systems erhöht, so dass es wärmer wird als seine Umgebung, gibt es dem Außen Wärme ab. Demzufolge nimmt laut dem ersten Hauptsatz seine innere Energie ab, was mit einer positiven Wärmekapazität zur Verminderung der Temperatur führt.

III.3.2 b Beziehungen zwischen den zweiten Ableitungen

Sei \mathcal{G} ein beliebiges thermodynamisches Potential, dessen natürliche Variablen mit $\{X_j\}$ für $1 \leq j \leq r+2$ bezeichnet werden. Die partiellen Ableitungen zweiter Ordnung von \mathcal{G} sind nicht unabhängig voneinander.

Da die Funktion von $r+2$ Variablen abhängt, gibt es $(r+2)^2$ zweiten Ableitungen. $r+2$ davon sind des Typs $\partial^2 \mathcal{G} / \partial X_j^2$ und $(r+1)(r+2)$ sind gemischte Ableitungen, die gemäß dem Satz von Schwartz $(r+1)(r+2)/2$ sog. *Maxwell*^(u)-*Relationen*

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_j \partial X_k} \right)_{\{X_l\}_{l \neq j,k}} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_k \partial X_j} \right)_{\{X_l\}_{l \neq j,k}} \quad \text{für } j \neq k \quad (\text{III.30})$$

genügen.

Außerdem sind die $r+2$ partiellen Ableitungen erster Ordnung $\partial \mathcal{G} / \partial X_j$ homogene Funktion vom Grad 0, so dass ihre Ableitungen durch den Satz von Euler (C.2) verknüpft sind:

$$\sum_k X_k \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_k \partial X_j} = 0, \quad (\text{III.31})$$

entsprechend $r+2$ zusätzlichen Beziehungen.

Insgesamt gibt es somit nur $(r+1)(r+2)/2$ unabhängige Ableitungen zweiter Ordnung. Dementsprechend existieren oft Relationen zwischen thermodynamischen Koeffizienten. Es gibt auch Beziehungen zwischen Koeffizienten, die Ableitungen unterschiedlicher thermodynamischer Potentiale sind.

Beispielsweise lassen sich Beziehungen zwischen den thermodynamischen Koeffizienten (III.27) herleiten. Dabei erweist sich die Methode der Jacobi^(v)-Determinante (s. Anhang E) besonders günstig, um die partiellen Ableitungen unter verschiedenen Bedingungen auszudrücken.⁽⁶⁾

Die einfachste dieser Relationen ist

$$\alpha = \beta \kappa_T \mathcal{P}. \quad (\text{III.32})$$

$$\text{Dies folgt aus } \alpha = \frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(T, \mathcal{P})} = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(\mathcal{P}, T)} = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(\mathcal{V}, T)} \frac{d(\mathcal{V}, T)}{d(\mathcal{P}, T)}. \quad \square$$

Die isobare und isochore Wärmekapazitäten hängen über die *Mayer-Gleichung* zusammen:

⁽⁶⁾Der Kürze halber wird die feste Teilchenzahl in den folgenden Beweisen nicht geschrieben.

^(s)H. LE CHATELIER, 1850–1936 ^(t)F. BRAUN, 1850–1918 ^(u)J. C. MAXWELL, 1831–1879 ^(v)C. G. JACOBI, 1804–1851

$$C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}} = \frac{\alpha^2 T \mathcal{V}}{\kappa_T}. \quad (\text{III.33})$$

Aus dieser Beziehung und der Positivität der isothermen Kompressibilität und der isochoren Wärmekapazität folgt $C_{\mathcal{P}} > C_{\mathcal{V}} \geq 0$, und daher $\gamma > 1$ für den adiabatischen Index (II.15).

Beweis der Mayer-Gleichung: Mithilfe von Gl. (E.1a) wird Definition (III.27e) zu

$$C_{\mathcal{V}} = T \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{V})} = T \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})} \bigg/ \frac{\partial(T, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})} = -\frac{T}{\mathcal{V} \kappa_T} \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})}.$$

Die Jacobi-Determinante im rechten Glied lautet

$$\frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_T - \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T = -\frac{C_{\mathcal{P}}}{T} \mathcal{V} \kappa_T - \alpha \mathcal{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T,$$

so dass

$$C_{\mathcal{V}} = C_{\mathcal{P}} + \frac{\alpha T}{\kappa_T} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T.$$

Die partielle Ableitung in dieser Gleichung kann noch mithilfe von Gl. (E.1a) umgeschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(\mathcal{P}, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(\mathcal{P}, S)} \frac{\partial(\mathcal{P}, S)}{\partial(\mathcal{P}, T)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}}.$$

Die Ableitung der Entropie im rechten Glied ist gleich $C_{\mathcal{P}}/T$. Für die andere kann man die Maxwell-Relation zwischen den zweiten Ableitungen der Enthalpie $H(S, \mathcal{P}, N)$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial \mathcal{P}} = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_S = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial S} \right)_{\mathcal{P}}$$

benutzen. Mit Jacobi-Determinanten kommt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_S = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial S} \right)_{\mathcal{P}} = \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(T, \mathcal{P})} \bigg/ \frac{\partial(S, \mathcal{P})}{\partial(T, \mathcal{P})} = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}} \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}} = \frac{T \mathcal{V} \alpha}{C_{\mathcal{P}}},$$

woraus Gl. (III.33) schließlich folgt. \square

Ähnlich kann man eine analoge Beziehung für die Differenz der Wärmekapazitäten zeigen:

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{\alpha^2 T \mathcal{V}}{C_{\mathcal{P}}}. \quad (\text{III.34})$$

Dank der Positivität der isobaren Wärmekapazität gilt dann $\kappa_T > \kappa_S \geq 0$.

Gemäß den drei Beziehungen (III.32)–(III.34) sind (maximal) nur drei der sechs thermodynamischen Koeffizienten (III.27) unabhängig voneinander. Üblicherweise wählt man α , κ_T und $C_{\mathcal{P}}$.

Bemerkung: Der Vergleich der Gl. (III.33) und (III.34) liefert die Gleichung

$$\frac{C_{\mathcal{P}}}{C_{\mathcal{V}}} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \quad (\text{III.35})$$

wobei das erste Verhältnis genau die Definition (II.15) des adiabatischen Index γ ist. Diese Relation wird manchmal *Reech*^(w)-Beziehung genannt.

Literatur zum Kapitel III

- Fließbach, *Statistische Physik* [3] Teil III, Kap. 17.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 4.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 3.

^(w)F. REECH, 1805–1884