Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung

Wir betrachten ein beliebiges thermodynamisches System und reversible Prozesse.

1. Hauptsatz:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

2. Hauptsatz:

$$T\,dS = \delta Q$$

$$\left.\begin{array}{l} dU = \delta Q - \delta W \\ T\,dS = \delta Q \end{array}\right\} \quad dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{1}{T}\,\delta W$$

Wir nehmen an, das Arbeitsdifferential sei immer von der Form

$$\delta W = \sum_{i=1}^{n} a_i \, dW_i \; .$$

Beispiele für Arbeitsdifferentiale:

- Kompression / Expansion von Flüssigkeiten oder Gasen, Druck p und Volumen V:
  $$\delta W = p\,dV$$
- Magnetisierung, Magnetisierung M und Magnetfeldstärke H:
  $$\delta W = H\,dM$$
- elektrische Polarisierung, el. Feldstärke E und Polarisation P:
  $$\delta W = E\,dP$$
- Längenänderung eines Drahtes, Zugkraft F und Länge x:
  $$\delta W = F\,dx$$

<u>Bem.:</u> Die Vorzeichen der Differentiale müssen gegebenenfalls angepasst werden.

Damit gilt für das vollständige Differential der Entropie die <u>Gibbs'sche Fundamentalgleichung</u>:

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n} a_i\,dW_i \quad .$$

Da S ein Potential sein soll, muss es eine Funktion der Zustandsvariablen U, W_i sein,

$$S = S(U, W_i).$$

Außerdem:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U}\,dU + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial S}{\partial W_i}\,dW_i \,.$$

$$\Longrightarrow \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad , \quad a_i = T\,\frac{\partial S}{\partial W_i} \qquad (*)$$

Das bedeutet, dass Zustandsgrößen aus der Entropie gewonnen werden können, sofern diese bekannt ist.

Da $S = S(U, W_i)$, bedeutet $(*)$, dass $T = T(U, W_i)$, bzw. $U = U(T, W_i)$ (kalorische Zustandsgleichung), und $a_i = a_i(T, W_k)$ (thermische Zustandsgleichungen).

Beispielaufgabe: Magnetische Arbeit

Das Differential der magnetischen Arbeit ist gegeben als

$$\delta W = H\,dM \quad , \qquad \begin{array}{l} H: \text{ Magnetfeldstärke} \\ M: \text{ Magnetisierung .} \end{array}$$

Der Zustand eines magnetischen Materials sei durch M und die Temperatur T vollständig bestimmt.

Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{1}{T}\,H\,dM$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial M}\,dM + \frac{\partial U}{\partial T}\,dT$$

$$= \underbrace{\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}}_{\frac{\partial S}{\partial T}}\,dT + \underbrace{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial M} + H\right)}_{\frac{\partial S}{\partial M}}\,dM$$

Maxwell-Relation:

$$\frac{\partial}{\partial M}\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\,\frac{\partial^2 U}{\partial M\,\partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial M} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial M} + H\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial M} + \frac{\partial H}{\partial T}\right)$$

$$\Longrightarrow \quad \underline{\frac{\partial U}{\partial M} = T\,\frac{\partial H}{\partial T} - H}$$