

5 Thermodynamische Potentiale

5.1 Zweiter Hauptsatz

Der Zweite Hauptsatz für abgeschlossene Systeme

In einem abgeschlossenen System, in dem spontane Prozesse ablaufen, wächst die Entropie.

Charakteristik eines abgeschlossenen Systems:

Ein abgeschlossenes System hat weder Energie- noch Materieaustausch mit der Umgebung

$$U = const \quad ; \quad n = const \quad ; \quad V = const \quad (1)$$

Formulierung des 2.HS für abgeschlossene Systeme

$$(dS)_{U,V,n} > 0 \quad (2)$$

dS ergibt sich aus der reversiblen Wärmebilanz ablaufender Prozesse:

$$dS = \left(\frac{DQ_{rev}}{T} \right) \quad (3)$$

Für Prozesse mit V=const:

$$dS_V = \frac{dU_V}{T} = \frac{C_V dT}{T} \quad (4)$$

Für Prozesse mit p=const

$$dS_p = \frac{dH_p}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad (5)$$

Der Zweite Hauptsatz für offene Systeme

Start: Formulierung des 2.HS für abgeschlossene Systeme

$$(dS)_{abg.System} > 0 \quad (6)$$

Ansatz:

$$dS_{abg.Syst.} = dS_{off.Syst.} + dS_{Umgeb.} > 0 \quad (7)$$

$$dS_{Umgeb.} = \left(\frac{DQ_{rev}}{T} \right) \quad (8)$$

Sei die Umgebung ein Thermostat (T=const) d.h. sehr groß, so daß alle Prozesse im System keine Temperaturänderung der Umgebung bewirken:

$$dS_{Umgeb.} = \left(\frac{DQ_{rev}}{T} \right) = \left(\frac{dU_V}{T} \right)_{Umgeb.} ; \quad V = const \quad (9)$$

$$dS_{Umgeb.} = \left(\frac{DQ_{rev}}{T} \right) = \left(\frac{dH_p}{T} \right)_{Umgeb.} ; \quad p = const \quad (10)$$

Nach dem Ersten Hauptsatz gilt

$$dU_{Umgeb.} = -dU_{Syst.} \quad ; \quad dH_{Umgeb.} = -dH_{Syst.} \quad (11)$$

Daraus folgt für die Entropie

$$dS_{Umgeb.} = \left(\frac{DQ_{rev}}{T} \right) = - \left(\frac{dU_V}{T} \right)_{Syst.}; \quad V = const \quad (12)$$

$$dS_{Umgeb.} = \left(\frac{DQ_{rev}}{T} \right) = - \left(\frac{dH_p}{T} \right)_{Syst.}; \quad p = const \quad (13)$$

und hieraus mit

$$dS_{abg.Syst.} = dS_{off.Syst.} + dS_{Umgeb.} > 0 \quad (14)$$

für ein offenes System:

$$\left(dS_V - \frac{dU_V}{T} \right)_{off.Syst.} > 0; \quad V = const \quad (15)$$

$$\left(dS_p - \frac{dH_p}{T} \right)_{off.Syst.} > 0; \quad p = const \quad (16)$$

Das entspricht folgenden Bedingungen für spontan verlaufende Prozesse:

Bei V,T -const:

$$(dU - TdS)_{V,T} < 0 \quad (17)$$

Bei p,T -const:

$$(dH - TdS)_{p,T} < 0 \quad (18)$$

im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$(dU - TdS)_{V,T} = (dH - TdS)_{p,T} = 0 \quad (19)$$

5.2 Thermodynamische Potentialfunktionen

Aus der Fundamentalgleichung (integrale Form) gewinnt man die thermodynamischen Potentiale

Innere Energie U

$$U = -pV + TS + \sum_i \mu_i n_i \quad (20)$$

Enthalpie H

$$H = U + pV = TS + \sum_i \mu_i n_i \quad (21)$$

Helmholtz'sche Energie F

$$F = U - TS = -pV + \sum_i \mu_i n_i \quad (22)$$

Gibbs'sche Energie G

$$G = U + pV - TS = H - TS = \sum_i \mu_i n_i \quad (23)$$

Exakte Differentiale von F und G:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad ; \quad dF_{V,T} = (dU - TdS)_{V,T} \quad (24)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad ; \quad dG_{p,T} = (dH - TdS)_{p,T} \quad (25)$$

Das entspricht folgenden Bedingungen für spontan verlaufende Prozesse:

$$(dF)_{V,T} < 0 \quad ; \quad (dG)_{p,T} < 0 \quad (26)$$

und im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$(dF)_{V,T} = (dG)_{p,T} = 0 \quad (27)$$

5.3 Arbeitsfähige Energie eines Systems

Die Thermodynamischen Potentiale F und G

Aus

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \quad (28)$$

und

$$dU = DW_{rev} + DQ_{rev} = DW_{rev} + TdS \quad (29)$$

folgt

$$dF = DW_{rev} - SdT \quad (30)$$

also für isotherme Prozesse ($T=\text{const}$):

$$dF_T = DW_{rev} \quad (31)$$

Mit

$$DW_{rev} = -pdV + DW'_{rev} \quad (32)$$

ist die Helmholtz'sche Energie

$$dF_{T,V} = DW'_{rev} \quad (33)$$

die differentielle reversible Nutzarbeit des Systems unter isotherm-isochoren Bedingungen. Analog stellt mit

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (34)$$

$$dG = dU + Vdp + pdV - TdS - SdT \quad (35)$$

$$dG = DW'_{rev} + Vdp - SdT \quad (36)$$

die Gibbs'sche Energie bei isotherm-isobaren Bedingungen die reversible Nutzarbeit des Systems dar, und es ist

$$dG_{p,T} = DW'_{rev} \quad (37)$$

5.4 Legendretransformationen - Erzeugung von Energiefunktionen

Die Fundamentalgleichung stellt die Innere Energie als homogene Funktion vom Grade eins ihrer Zustandsvariablen dar: $U = U(S, V, N_1, \dots, N_k)$

Die Anwendung des Eulerschen Satzes auf U liefert

$$U = -pV + TS + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (38)$$

Transformationen:

- Enthalpie

$$H = U + pV = TS + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (39)$$

- Helmholtz'sche Energie

$$F = U - TS = -pV + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (40)$$

- Gibbs'sche Energie

$$G = U + pV - TS = \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (41)$$

Transformation der Fundamentalgleichung

- Innere Energie

$$U = -pV + TS + \sum_i \mu_i n_i \quad (42)$$

$$dU = -pdV - Vdp + TdS + SdT + \sum_i d\mu_i n_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (43)$$

$$0 = -Vdp + SdT + \sum_i d\mu_i n_i \quad (44)$$

$$dU(V, S, n_i) = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (45)$$

- Enthalpie

$$H = U + pV = TS + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (46)$$

$$dH = TdS + SdT + \sum_i d\mu_i n_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (47)$$

$$0 = -Vdp + SdT + \sum_i d\mu_i n_i \quad (48)$$

$$dH(p, S, n_i) = -Vdp + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (49)$$

- Helmholtz'sche Energie

$$F = U - TS = -pV + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (50)$$

$$dF = -pdV - Vdp + \sum_i d\mu_i n_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (51)$$

$$0 = -Vdp + SdT + \sum_i d\mu_i n_i \quad (52)$$

$$dF(V, T, n_i) = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (53)$$

- Gibbs'sche Energie

$$G = U + pV - TS = \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (54)$$

$$dG = \sum_i d\mu_i n_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (55)$$

$$0 = -Vdp + SdT + \sum_i d\mu_i n_i \quad (56)$$

$$dG(p, T, n_i) = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (57)$$

5.5 Helmholtz'sche Energie und Fundamentalgleichung

Fundamentalgleichung - differentielle Form:

$$dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (58)$$

und

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \quad (59)$$

liefern

$$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (60)$$

Damit sind V, T, n_i die natürlichen Variablen von F und für das totale Differential folgt

$$dF(V, T, n_i) = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (61)$$

Durch Koeffizientenvergleich gewinnt man:

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} ; \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} \quad (62)$$

Aus dem Vergleich der gemischten Ableitungen

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right)_T \quad (63)$$

folgen Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (64)$$

usw.

5.6 Gibbs'sche Energie und Fundamentalgleichung

Fundamentalgleichung - differentielle Form:

$$dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (65)$$

und

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (66)$$

liefern

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (67)$$

Damit sind p, T, n_i die natürlichen Variablen von G und für das totale Differential folgt

$$dG(p, T, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (68)$$

Durch Koeffizientenvergleich gewinnt man:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} ; \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (69)$$

Aus dem Vergleich der gemischten Ableitungen

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right)_T \quad (70)$$

folgen Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, n_i} \quad (71)$$

usw.

5.7 Partielle Ableitungen und Stoffkonstanten

Betrachtet man Systeme mit konstanter Stoffmenge ($n = const$), so sind als experimentelle Größen gegeben: die Variablen T, V, p und die Stoffkonstanten Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p , isobarer Ausdehnungskoeffizient α und isothermer Kompressibilitätskoeffizient β

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p ; \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ; \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (72)$$

Aus der Fundamentalgleichung folgt, wenn keine Änderung der Molzahlen betrachtet wird:

$$dU = -pdV + TdS \quad (73)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (74)$$

Mit der Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (75)$$

ergibt sich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (76)$$

Aus der Eigenschaft von V , Zustandsfunktion zu sein,

$$dV(p, T, n_i) = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT \quad (77)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (78)$$

und damit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} = T \frac{\alpha}{\beta} - p \quad (79)$$

Die Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten wird

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} = TV \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (80)$$

Reduktion partieller Ableitungen

auf Zustandsvariable und Stoffkonstanten

Beispiel: Zeige

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} = T \frac{\alpha}{\beta} - p \quad (81)$$

1. Schritt: Aus der Fundamentalgleichung

$$dU = -pdV + TdS \quad (82)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_i} \quad (83)$$

2. Schritt: Die Ableitung von S nach V wird mit Hilfe einer Maxwell-Relation umgeformt. Dazu sucht man eine Energiegleichung mit den unabhängigen Variablen V und T, also $F=F(V,T)$:

$$dF(V,T) = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT = -pdV - SdT \quad (84)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_i} \quad (85)$$

Hieraus ergibt sich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_i} \quad (86)$$

3. Schritt: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_i}$ läßt sich auf α und β zurückführen. Aus der Eigenschaft von V, Zustandsfunktion zu sein, folgt

$$dV(p,T,n_i) = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT \quad (87)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (88)$$

Beispiel: Die Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} = TV \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (89)$$

1. Schritt: Aus der Definitionsgleichung der Enthalpie

$$H = U + pV \quad (90)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (91)$$

2. Schritt: Aus der kalorischen Zustandsgleichung $U=U(V,T)$

$$dU(V,T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (92)$$

folgt mit

$$dU(V,T) = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (93)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (94)$$

3. Resultat:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (95)$$

4. Rückführung auf Stoffkonstanten:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad ; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad (96)$$

Volumenabhängigkeit der thermodynamischen Potentiale

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{V\alpha} - p \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\beta} - p \quad (97)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{V\alpha} \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\beta} - \frac{1}{\beta} \quad (98)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_p = -p - \frac{S}{V\alpha} \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (99)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_p = -\frac{S}{V\alpha} \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\beta} \quad (100)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{TV\alpha} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta} \quad (101)$$

Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Potentiale

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\beta} \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - Vp\alpha \quad (102)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\beta} + \frac{V\alpha}{\beta} \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (103)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S - Vp\alpha \quad (104)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S + \frac{V\alpha}{\beta} \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (105)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_p}{T} - \frac{V\alpha^2}{\beta} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (106)$$

Druckabhängigkeit der thermodynamischen Potentiale

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{C_p\beta}{\alpha} - TV\alpha \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = pV\beta - VT\alpha \quad (107)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = \frac{C_p\beta}{\alpha} - TV\alpha + V \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - TV\alpha \quad (108)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_V = -\frac{S\beta}{\alpha} \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = pV\beta \quad (109)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_V = V - \frac{S\beta}{\alpha} \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (110)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_p\beta}{T\alpha} - V\alpha \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\alpha \quad (111)$$

Isenthalpe Prozesse

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_H = \frac{C_p\beta + V\alpha - TV\alpha^2}{1 - \alpha T} \quad (112)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H = \frac{V^2\alpha(T\alpha - 1)}{C_p} - V\beta \quad (113)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_p} = \delta \quad (114)$$

(Joule-Thomson-Koeff.)

Isentrope Prozesse

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_p\beta}{T\alpha} + V\alpha \quad (115)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{TV^2\alpha^2}{C_p} - V\beta \quad (116)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{TV\alpha} \quad (117)$$