

## 5. Die Thermodynamischen Potentiale

### 5.1. Einführung der Potentiale

Gibbs'sche Fundamentalgleichung.

$$TdS = dU + pdV \quad , \quad dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\delta Q}{T}$$

Ist die Entropie als Funktion von  $U$  und  $V$  bekannt,  $S = S(U, V)$

dann lassen sich durch Differentiation die Zustandsgleichungen ableiten,

$$dS = \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} dU + \frac{\partial S(U, V)}{\partial V} dV$$

und es gilt nach Vergleich mit obiger Gleichung

$$\frac{\partial S(U, V)}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \frac{\partial S(U, V)}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

$$\boxed{T = T(U, V)}$$

kalorische ZG

$$p = p(T, U, V)$$

$$\boxed{p = p(T, V)}$$

thermische ZG

Die Entropie  $S$  ist ein thermodynamisches Potential in den Variablen  $U$  und  $V$ ; Unter Verwendung der Gibbs-Gleichung lassen sich bei Kenntnis der Funktion  $S = S(U, V)$  die Zustandsgrößen des thermodynamischen Systems berechnen.

Analogie zur Mechanik

Potential:  $V = V(x, y, z)$

$$\vec{K} = -\text{grad } V \Rightarrow \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \partial V / \partial x \\ \partial V / \partial y \\ \partial V / \partial z \end{pmatrix} \quad , \quad m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = m \begin{pmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{y} \\ \ddot{z} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \partial V / \partial x \\ \partial V / \partial y \\ \partial V / \partial z \end{pmatrix}$$

Durch Differentiation des **mechanischen Potentials** erhält man die Bewegungsgleichungen.

## Thermodynamik:

Durch Differentiation des thermodynamischen Potentials erhält man die Zustandsgleichungen.

Außer der Entropie  $S$  lassen sich noch andere Potentiale angeben, die sich je nach den thermodynamischen Bedingungen für unterschiedliche Situationen besonders gut eignen.

### a) Innere Energie als Potential

(Auflösen der Gibbs-Fundgl. nach  $dU$ )  $dU = TdS - pdV$

$U$  als Funktion von  $S$  und  $V$ :  $U = U(S, V)$

$U$  als Zustandsgröße:  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

Vergleich liefert die Zustandsgleichungen:  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$  ;  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$

### b) Enthalpie als Potential

$$H = U + pV \quad ; \quad dH = dU + Vdp + pdV$$

$$dH = TdS - pdV + Vdp + pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$H = H(S, p) \quad ; \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

Zustandsgleichungen:  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$  ;  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

### c) Freie Energie als Potential

Definition:  $F = U - TS$  ;  $dF = dU - S \cdot dT - T \cdot dS$

$$dF = TdS - pdV - S \cdot dT - T \cdot dS$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$F = F(T, V)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p}$$

#### d) Die freie Enthalpie als Potential

$$G = U - TS + pV = H - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dH - S \cdot dT - T \cdot dS \\ &= TdS + Vdp - S \cdot dT - T \cdot dS \end{aligned}$$

$$dG = -S \cdot dT + Vdp \quad ; \quad G = G(p, T)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S}$$

Die freie Enthalpie  $G(T, p)$  (auch genannt Freie Gibbs-Energie) ist für praktische Anwendungen, z. B. in der Chemie, besonders gut geeignet, weil Prozesse häufig bei konstantem Druck und Temperatur ablaufen.

Besonders wichtig: **Sonderrolle von  $G$ :**

**$G$  hängt nur von den intensiven Variablen  $p$  und  $T$  ab. In einem zusammengesetzten System stimmen  $p$  und  $T$  im Gleichgewicht in allen Komponenten überein.**

Alle anderen thermodynamischen Potentiale hängen auch (oder ausschließlich) von extensiven Größen ab.

Das Potential  $F(T, V)$  wurde von Helmholtz eingeführt. Der Name Freie Energie beruht auf der Tatsache, daß bei isothermen Prozessen ein thermodynamisches System Arbeit nicht auf

Kosten seiner inneren Energie leistet, sondern auf Kosten der Freien Energie, da wegen  $dF = -SdT - pdV$  für  $dT = 0$  gilt:  $dF = -pdV$ .

Die einzelnen Potentiale lassen sich umkehrbar eindeutig ineinander umrechnen. Sie enthalten deshalb genau wie die Entropie  $S(U,V)$  alle Informationen über das thermodynamische System.

## Zusammenfassung

Thermodyn. Potential	Vollständiges Differential	Partielle Ableitung	Maxwell-Beziehung (weil 2. gemischte Abl. gleich)
$U = U(S, V)$	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$H = H(S, p)$ $H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$F = F(T, V)$ $F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$G(T, p)$ $G = U - TS + pV$	$dG = -SdT - Vdp$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

## 5.2. Die thermodynamischen Potentiale des idealen Gases

**Ziel:** Berechnung der thermodynamischen Potentiale  $U, H, F, G$  für ein ideales Gas

Ausgangspunkte:  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \text{const.}$  und thermische Zgl.  $pV = nRT$

Innere Energie:  $dU = C_V dT$ ,      Integration:  $\int C_V dT = \int dU$

$$\boxed{U = C_V(T - T_0) + U_0} \quad : \text{ kalorische Zustandgleichung } U = U(T, V) \quad (1)$$

mit Gibbs'scher Fundamentalgleichung:  $TdS = dU + pdV$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

$$\boxed{S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}} \quad (2)$$

Ableitung der Potentiale in den Abhängigkeiten:

$$U = U(S, V), \quad H = H(S, p), \quad F = F(T, V), \quad G = G(p, T)$$

### **Innere Energie:**

Auflösen von (2) nach  $T$  liefert:

$$T = T_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-\kappa} e^{\frac{S-S_0}{C_V}}, \quad \text{mit } \kappa = \frac{C_p}{C_V} \text{ und } C_p - C_V = nR$$

Einsetzen von  $T$  in kalorischen Zgl. (1) liefert das thermodynamische Potential  $U(S, V)$

$$\boxed{U = C_V T_0 \left\{ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-\kappa} e^{\frac{S-S_0}{C_V}} - 1 \right\} + U_0} \quad (3)$$

(hier kann man sehen, dass  $(\partial U / \partial S)_V$  wirklich  $T$  und zwar in obiger Form ergibt)

### **Freie Energie:**

Einsetzen von  $U$  aus (1) und  $S$  aus (2) in  $F = U - TS$  :

$$F = C_V(T - T_0) - T \left\{ C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \right\} + U_0 \quad (4)$$

**Enthalpie** (entsprechende Herleitung):

$$H(S, p) = C_p T_0 \left\{ \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} e^{\frac{S-S_0}{C_p}} - 1 \right\} + H_0 \quad (5)$$

**Freie Enthalpie:**

$$G(T, p) = C_p(T - T_0) - T \left\{ C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} + S_0 \right\} + H_0$$

Hier wurden der Nullpunkt für Entropie und innere Energie willkürlich gewählt.