

10.11.2005

Enthalpie

$$H(S, p, N_l) = U + pV \quad (6.11)$$

(Vor.:  $p(S, V, N_l)$  nach  $V(S, p, N_l)$  auflösbar)  
mit

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \stackrel{(3.4)}{=} (TdS - pdV + \sum_l \mu_l dN_l) + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \sum_l \mu_l dN_l \stackrel{!}{=} \frac{\partial H}{\partial S} dS + \frac{\partial H}{\partial p} dp + \frac{\partial H}{\partial N_l} dN_l \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T(S, p, N_l) &= \frac{\partial H}{\partial S} \\ V(S, p, N_l) &= \frac{\partial H}{\partial p} \\ \mu_l(S, p, N_l) &= \frac{\partial H}{\partial N_l} \end{aligned} \quad (6.12)$$

$$\text{Eulersche Darstellung: } H(S, p, N_l) = U + pV \stackrel{(3.13)}{=} TS + \sum_l \mu_l N_l \quad (6.13)$$

Gibbsche freie Enthalpie:

$$G(T, p, N_l) = U - TS + pV \quad (6.14)$$

(Vor.:  $T(S, V, N_l)$ ,  $p(S, V, N_l)$  nach  $S(T, p, N_l)$ ,  $V(T, p, N_l)$  auflösbar)  
mit [AKTIVATOR]

$$\begin{aligned} S(T, p, N_l) &= -\frac{\partial G}{\partial T} \\ V(T, p, N_l) &= \frac{\partial G}{\partial p} \\ \mu_l(T, p, N_l) &= \frac{\partial G}{\partial N_l} \end{aligned} \quad (6.15)$$

$$\text{Eulersche Darstellung: } G(S, p, N_l) = \sum_l \mu_l N_l \quad (6.16)$$

Für einkomponentige Systeme:

Da  $\mu_l$  homogen vom Grad 0 in  $N$ :  $\mu(T, p, \lambda N) = \mu(T, p, N)$

$$\Rightarrow \mu = \mu(T, p) \quad (6.17)$$

$$\Rightarrow \mu = G/N = g$$

$\mu$  ist also die molare freie Enthalpie.

große TD Potential: (hier  $L = 1$ )

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N \quad (6.18)$$

(Vor.: analog oben)  
mit [AKTIVATOR]

$$\begin{aligned} S(T, V, \mu) &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \\ p(T, V, \mu) &= -\frac{\partial \Omega}{\partial V} \\ N(T, V, \mu) &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\text{Eulersche Darstellung: } \Omega(T, V, \mu_l) = -pV \quad (6.20)$$

Da für  $L = 1$  (analog  $H$ )  $p(T, V, \mu) = p(T, \mu)$   
 $\Rightarrow \Omega(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V$

Also: Druck = "spezifisches großes Potential"

Potential  $\Xi$ :

$$\Xi(T, p, \mu_l) = U - TS + pV - \sum_l \mu_l N_l \quad (6.21)$$

$$\text{Eulersche Darstellung: } \Xi(T, p, \mu_l) = 0 \quad (6.22)$$

(Folgt auch aus Homogenität:  $\Xi(T, p, \mu_l) = \lambda \Xi(T, p, \mu_l) \forall \lambda \Rightarrow \Xi = 0$ )  
Dieses Potential ist nicht nützlich!

Auch möglich: LT ausgehen von Entropiedarstellung  $S(U, V, N_l)$

→ Massieu-Planck Funktionen

wichtig für TD irreversibler Prozesse, nicht aber für Gleichgewichts TD

Beispiel: ideales Gas:

Ausgangspunkt: (3.17)

$$\frac{S}{N}(U, V, N) = s_0 + R \ln \left( \frac{V/N}{v_0} \right) + c_V \ln \left( \frac{U/N}{u_0} \right)$$

Auflösen nach  $U$ :

$$U(S, V, N) = Nu_0 \exp \left[ \frac{1}{c_V} \left( S/N - s_0 - R \ln \left( \frac{V/N}{v_0} \right) \right) \right] \quad (6.23)$$

Temperatur:

$$\begin{aligned} T &= \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{Nu_0}{c_V N} \exp \left[ \frac{1}{c_V} \left( S/N - s_0 - R \ln \left( \frac{V/N}{v_0} \right) \right) \right] \\ \Rightarrow \frac{S}{N}(T, V, N) &= s_0 + c_V \ln \left( \frac{c_V T}{u_0} \right) + R \ln \left( \frac{V/N}{v_0} \right) \end{aligned} \quad (6.24)$$

Einsetzen von  $S(T, V, N)$  ergibt tatsächlich  $U(T, V, N) = Nc_V T$

freie Energie:

$$\begin{aligned} F(T, V, N) = U - TS &= Nc_V T - TN \left[ s_0 + c_V \ln \left( \frac{c_V T}{u_0} \right) + R \ln \left( \frac{V/N}{v_0} \right) \right] \\ &= N(c_V - s_0)T - Nc_V T \ln \left( \frac{c_V T}{u_0} \right) - NRT \ln \left( \frac{V/N}{v_0} \right) \end{aligned} \quad (6.25)$$

freie Enthalpie: verwende (6.16)  $G(T, p, N) = N\mu(T, p)$ :

$$\begin{aligned}\mu(T, V, N) &= \frac{\partial F}{\partial N} = (c_V - s_0)T - c_V T \ln\left(\frac{c_V T}{u_0}\right) - RT \ln\left(\frac{V/N}{v_0}\right) - N c_V T \left(-\frac{1}{N}\right) \\ &= (c_V - s_0 + R)T - c_V T \ln\left(\frac{c_V T}{u_0}\right) - RT \ln\left(\frac{V/N}{v_0}\right)\end{aligned}$$

Mit  $pV = NRT \Leftrightarrow V/N = RT/p$ :

$$G(T, p, N) = N \left[ (c_V - s_0 + R)T - c_V T \ln\left(\frac{c_V T}{u_0}\right) - RT \ln\left(\frac{p}{RT v_0}\right) \right] \quad (6.26)$$

[AKTIVATOR]

Berechnen Sie  $H(S, p, N)$  indem Sie  $H = U + pV$ , die Zustandsgleichungen  $U = N c_V T$ ,  $pV = NRT$  und dann (6.24) mit nochmal  $pV = NRT$  verwenden.

### Bedeutung der TD Potentiale

Betrachte quasistatische Prozesse ( $\delta Q = TdS$ ) für einfache Systeme

- innere Energie  $U(S, N, N_l)$  (Wiederholung):  
Wg.  $dU = Tds - pdV + \sum_l \mu_l N_l$  sowie 1.HS ( $dU = \delta A + \delta Q$ )  
Falls  $dS = 0 \Rightarrow dU = \delta A$ , also: bei isentroper ( $\Rightarrow$ adiabatischer) Prozessführung gilt  $dU = \delta A$
- freie Energie  $F(T, V, N_l)$ :  
 $dT = 0 \Rightarrow$ wg. (6.9)  $dF = \delta A$   
bei isothermen Prozessen ist  $dF = \delta A$
- Enthalpie:  $H(S, p, N_l)$   
 $dp = dN_l = 0$  (isobar-abgeschlossen)  $\Rightarrow dH = \delta Q$
- freie Enthalpie  $G(T, p, N_l)$ :  
 $dT = dp = 0$  (isotherm-isobar)  $\Rightarrow dG = \delta A_c$
- großes Potential:  $\Omega(T, V, \mu_l)$   
 $dT = d\mu = 0 \Rightarrow d\Omega = \delta A_m$  (mechanische Arbeit)
- Also:  
Die TD haben *meistens* dann eine einfache Bedeutung, wenn die Intensitätsgrößen, von denen sie abhängen, konstant gehalten werden.  
Lässt sich durch Kopplung an ein Bad der entsprechenden extensiven Variablen erreichen.

TD Potentiale  $\phi(p_1, \dots, p_m, X_{m+1}, \dots, X_m)$  sind für zusammengesetzten System additiv

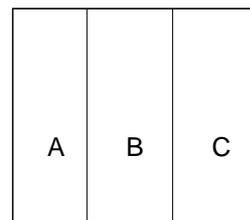
Bsp. freie Energie auf  $\Sigma = A \cup B$ ,  $L = 1$ :

Ausgangspunkt: innere Energie

$$\begin{aligned}U_{A \cup B} &= U_{A \cup B}(S_A, S_B, V_A, V_B, N_A, N_B) \\ &\stackrel{\text{additiv}}{=} U_A(S_A, V_A, N_A) + U_B(S_B, V_B, N_B)\end{aligned}$$

Variablenabhängigkeit:

$$F_{A \cup B} = F\left(\frac{\partial U_{A \cup B}}{\partial S_A}, \frac{\partial U_{A \cup B}}{\partial S_B}, V_A, V_B, N_A, N_B\right) = F(T_A, T_B, V_A, V_B, N_A, N_B)$$



$$\begin{aligned}
 F_{A \cup B} &\stackrel{\text{Def.}}{=} U_{A \cup B} - \frac{\partial U_{A \cup B}}{\partial S_A} S_A - \frac{\partial U_{A \cup B}}{\partial S_B} S_B \\
 &\stackrel{(3.1), U, S \text{ additiv}}{=} U_A + U_B - T_A S_A - T_B S_B \\
 &\stackrel{\text{Def.}}{=} F_A(T_A, V_A, N_A) + F_B(T_B, V_B, N_B)
 \end{aligned}$$

Falls  $T_A = T_B = T$  gilt

$$F_{A \cup B} = U_A + U_B - T S_A - T S_B = U_{A \cup B} - T S_{A \cup B}$$