

3.2 Thermodynamisches Gleichgewicht und thermodynamische Potentiale

Inhalt von Abschnitt 3.2

3.2.1 Motivation der Aufgabenstellung

3.2.2 Definition des Chemischen Potentials für reine Stoffe und für Gemische

3.2.3 Temperatur- und Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials

3.2.4 Abhängigkeit des Chemischen Potentials von der Gemischzusammensetzung

3.2.5 Ausgleichsprozesse in abgeschlossenen und nichtabgeschlossenen Systemen

3.2.5.1 Thermodynamisches Gleichgewicht als Maximum der Entropie

3.2.5.2 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Energie

3.2.5.3 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Enthalpie

3.2.1 Motivation der Aufgabenstellung

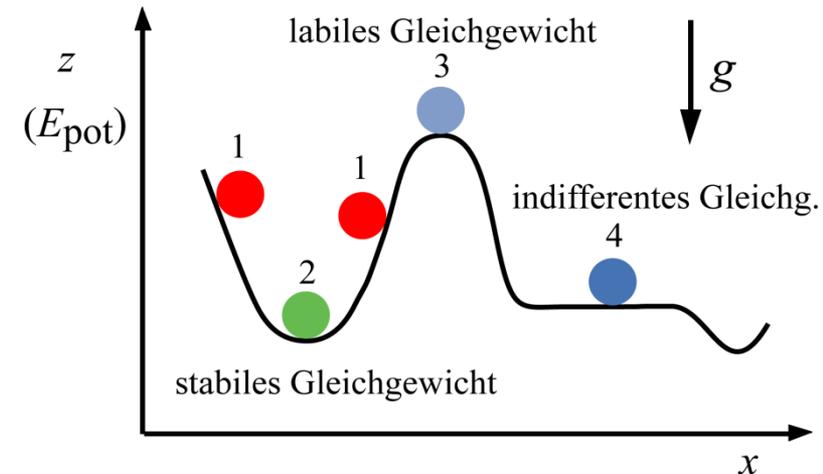
Rückschau: Mechanisches Gleichgewicht und Stabilität

Ein Körper ist im **Gleichgewicht**, wenn sich sein Bewegungszustand nicht ändert.

Erfahrung:

Die Kugel kann in den Positionen 1 nicht verharren:

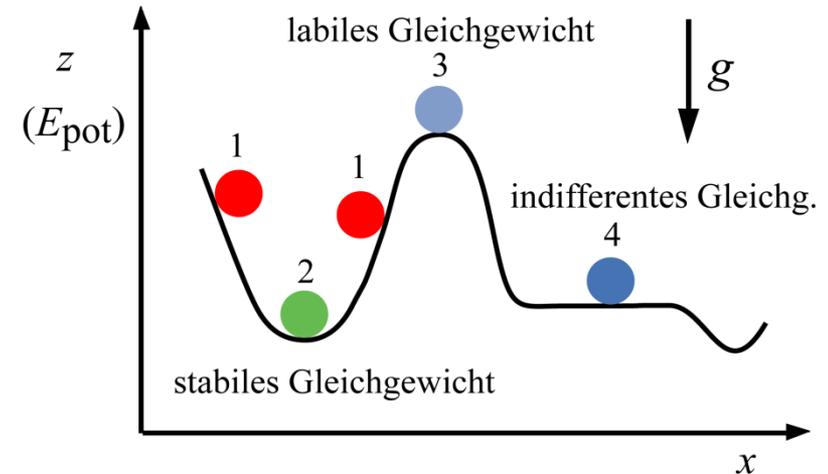
1 → **kein Gleichgewichtszustand**



Gleichgewicht in den Positionen 2, 3 und 4

Für jedes Gleichgewicht gilt:

$$\frac{dE_{\text{pot}}}{dx} = 0$$



Die Qualität der Gleichgewichte ist jedoch verschieden:

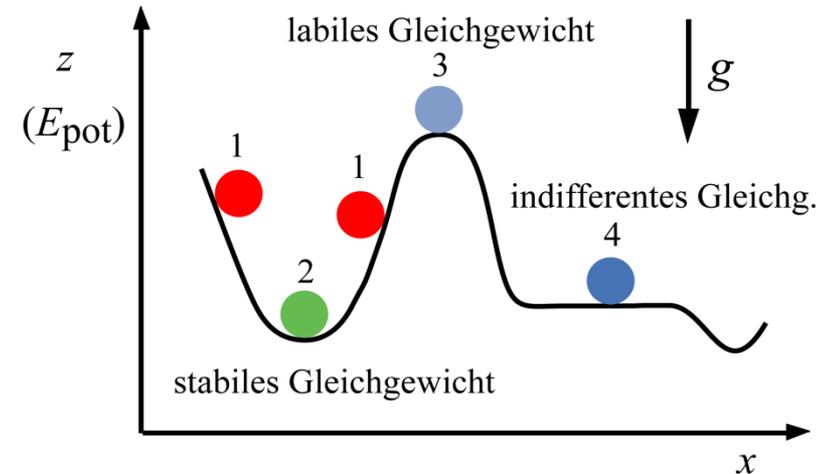
- | | | | |
|---|---|--------------------------------------|-------------------------------|
| 2 | → | stabiler Gleichgewichtszustand: | E_{pot} -Minimum |
| 3 | → | labiler Gleichgewichtszustand: | E_{pot} -Maximum |
| 4 | → | indifferenter Gleichgewichtszustand: | E_{pot} -Sattelpunkt |

Eine wichtige Aufgabe der Thermodynamik:

- Gleichgewichte und Stabilitätsaussagen (vergleichbar mit $dE_{\text{pot}}/dx = 0$) abzuleiten.
- Nicht nur für mechanische Energieformen und einfache Körper, sondern für alle Energieformen und ganze Systeme.

Dies führt auf **thermodynamische Potentiale**,
deren Werte im Gleichgewicht **Extremwerte** annehmen.

Korrespondenzen:



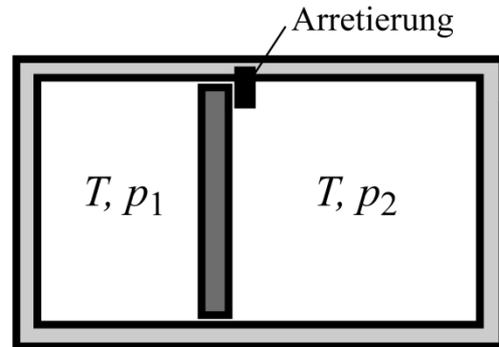
stabiles Gleichgewicht

\Leftrightarrow Endzustand irreversibler Prozesse, die sich selbst überlassen sind (abgeschlossene Systeme)

indifferentes Gleichgewicht

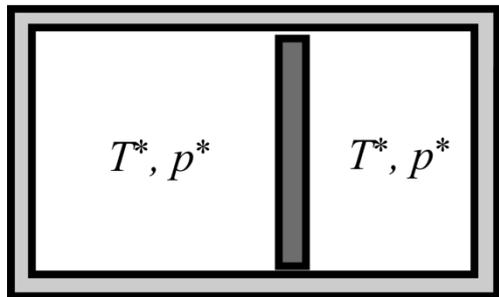
\Leftrightarrow reversibler Prozess
(Folge von Gleichgewichtszuständen)

Mechanisches und thermisches Gleichgewicht in thermodynamischen Systemen



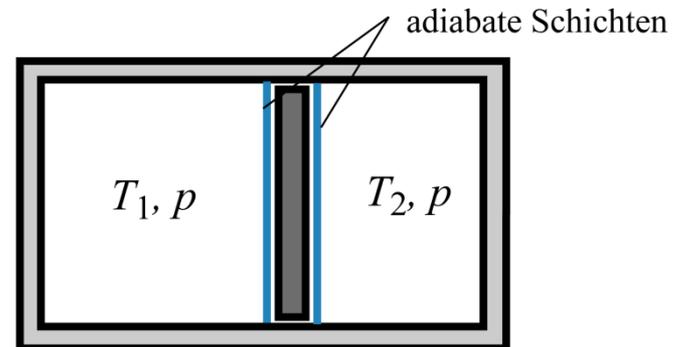
$$p_1 > p_2$$

Entfernen der Arretierung



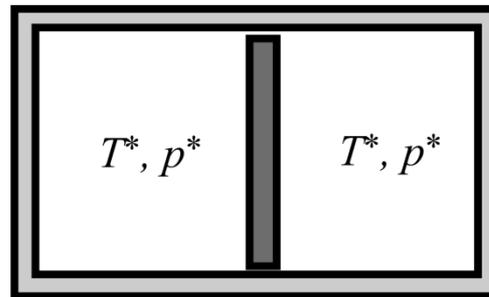
$$p_1^* = p_2^* = p^*$$

$$T_1^* = T_2^* = T^*$$



$$T_1 > T_2$$

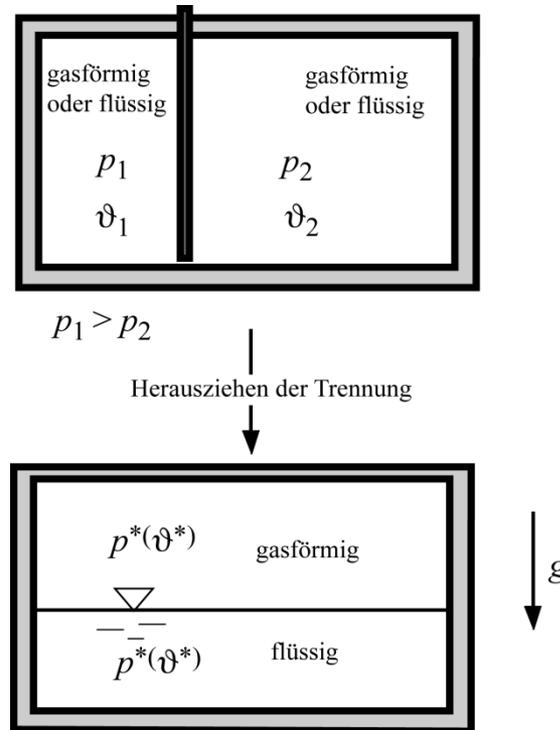
Entfernen der adiabaten Schichten



$$T_1^* = T_2^* = T^*$$

$$p_1^* = p_2^* = p^*$$

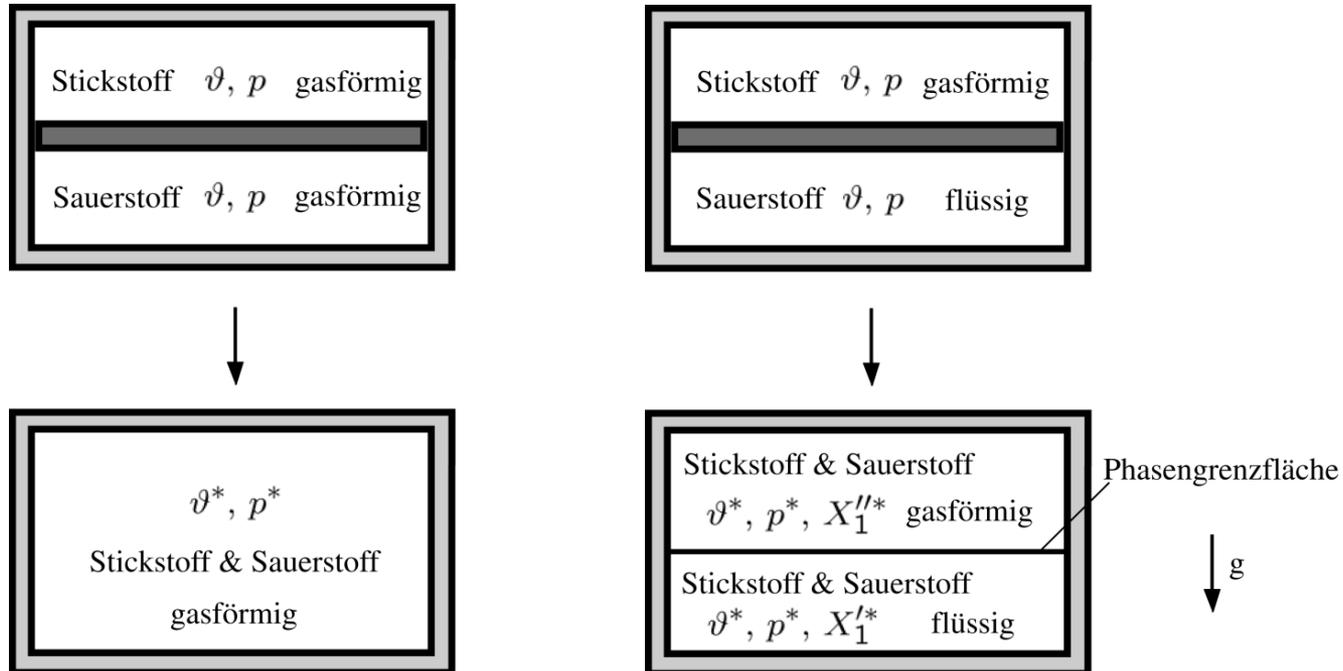
Zweiphasengleichgewicht reiner Substanzen



Phasenübergänge und Zweiphasengleichgewichte sind möglich.

Zur Beschreibung ist das **Chemische Potential** zentral.

Mischung verschiedener Substanzen am Beispiel Stickstoff & Sauerstoff ohne und mit Zweiphasengleichgewicht:



Zur Beschreibung ist das **Chemische Potential** zentral.

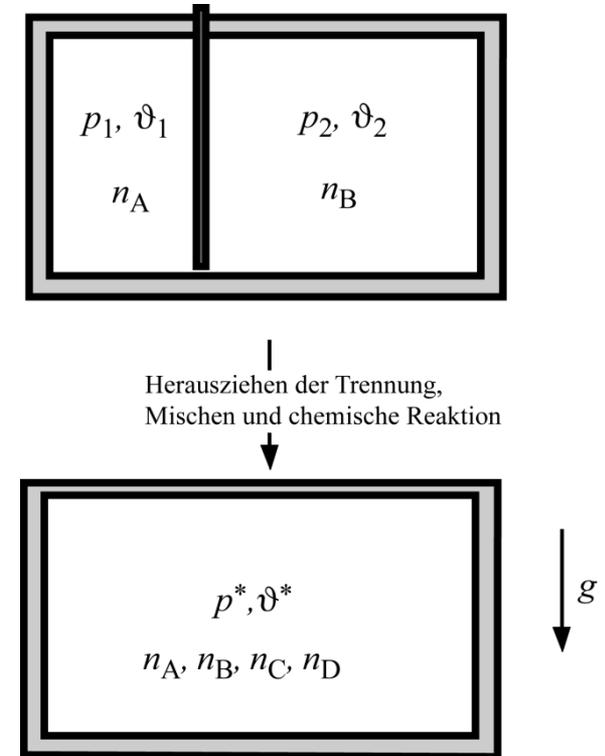
Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen durch Mischen reaktiver Stoffe bewirken, dass im Gleichgewicht die Ausgangsstoffe (Edukte) und neue Komponenten (Produkte) auftreten.

Beispiel: Bruttoreaktion $A+B \rightleftharpoons C+D$

Phasenübergänge und Zweiphasengleichgewichte sind gleichzeitig möglich.

Zur Beschreibung ist das **Chemische Potential** zentral ← **Massenwirkungsgesetz**.



3.2 Thermodynamisches Gleichgewicht und thermodynamische Potentiale

Inhalt von Abschnitt 3.2

3.2.1 Motivation der Aufgabenstellung

3.2.2 Definition des Chemischen Potentials für reine Stoffe und für Gemische

3.2.3 Temperatur- und Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials

3.2.4 Abhängigkeit des Chemischen Potentials von der
Gemischzusammensetzung

3.2.5 Ausgleichsprozesse in abgeschlossenen und nichtabgeschlossenen
Systemen

3.2.5.1 Thermodynamisches Gleichgewicht als Maximum der Entropie

3.2.5.2 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Energie

3.2.5.3 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Enthalpie

3.2.2 Das Chemische Potential

Zunächst: Chemisches Potential eines reinen Stoff

Ausgangspunkt: Freie Enthalpie oder Gibbssche Enthalpie G des Systems

Definition der Freien Enthalpie:

$$G = H - TS$$

Fundamentalgleichung der molaren Freien Enthalpie eines reinen Stoffes:

$$dg_m = v_m dp - s_m dT$$

Die Fundamentalgleichung der molaren Gibbsschen Enthalpie

$$dg_m = v_m dp - s_m dT$$

legt es nahe, die intensiven Zustandsgrößen Temperatur T und Druck p als natürliche Variablen der molaren Gibbsschen Enthalpie anzusehen:

$$g_m = g_m(T, p)$$

Die Beschreibung mit molaren oder spezifischen Größen sind für Reinstoffe sinnvoll.

Da wir weiter unten jedoch Mehrkomponentensysteme und Stoffmengenänderungen betrachten wollen, werden wir oft auch extensive Zustandsgrößen betrachten und die Abhängigkeit der Zustandsgrößen von der Stoffmenge mit notieren:

$$G = G(T, p, n)$$

Mit

$$g_m = g_m(T, p) = \frac{G}{n}, \quad G = G(T, p, n)$$

lauten die vollständigen Differentiale:

$$dg_m = \left(\frac{\partial g_m}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_m}{\partial T} \right)_p dT, \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

Vergleich der vollständigen Differentiale:

$$dg_m = \left(\frac{\partial g_m}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_m}{\partial T} \right)_p dT, \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

mit den Fundamentalgleichungen

$$dg_m = v_m dp - s_m dT, \quad dG = V dp - S dT + g_m dn$$

liefert

$$v_m = \left(\frac{\partial g_m}{\partial p} \right)_T, \quad s_m = - \left(\frac{\partial g_m}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n}, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n}$$

und

$$g_m = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

Definition des Chemischen Potentials eines reinen Stoffes

Die molare Freie Enthalpie $g_{m,i}$ eines reinen Stoffes i wird als dessen

Chemisches Potential μ_i

bezeichnet.

Für die bessere Unterscheidung des Chemischen Potentials eines reinen Stoffes i vom Chemischen Potential μ_i desselben Stoffes in einem Mehrkomponentensystem soll im Folgenden das Chemische Potential des reinen Stoffes mit einem Index $*$ gekennzeichnet werden:

$$\mu_i^* = g_{m,i}(p, T)$$

oder mit der **partiellen molaren Freien Enthalpie**: $\mu_i^* = g_{i,m}^*(p, T)$

Mehrkomponentengemisch und Chemisches Potential einer Komponente

Bei einem Mehrkomponentengemisch hängt die Freie Enthalpie von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Bei k Stoffkomponenten gilt:

$$G = G(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$$

Es gilt weiterhin die Definition:

$$G = H - TS$$

Schreibt man wieder das vollständige Differential auf

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} dn_i$$

so folgt die [Fundamentalgleichung der Freien Enthalpie für ein Stoffgemisch](#):

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, n_j \neq n_i} dn_i$$

$g_{i,m}$ heißt **partielle molare Freie Enthalpie** der Komponente i im Gemisch.

Wie alle partiellen molaren Größen ist $g_{i,m}$ bei festgehaltener Temperatur T und festgehaltenem Druck p definiert:

$$g_{i,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} = \mu_i$$

Die partielle molare Freie Enthalpie wird als

Chemisches Potential μ_i

der Komponente i im Gemisch bezeichnet.

Wegen der Definition

$$G = H - TS$$

gilt auch die Verknüpfung mit der partiellen molaren Enthalpie und der partiellen molaren Entropie:

$$g_{i,m} = h_{i,m} - T s_{i,m}$$

Die Fundamentalgleichung lässt sich schreiben:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Definition des Chemischen Potentials durch andere thermodynamischen Potentiale

Beispiel: Innere Energie.

Wegen der Definitionen $G = H - TS$ und $H = U + pV$ ist

$$dG = d(U + pV - TS) = dU + d(pV - TS)$$

und wegen

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

folgt:

$$dU = -S dT + V dp - d(pV - TS) + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Die Fundamentalgleichung der Inneren Energie eines Gemisches lautet also:

$$dU = -p dV + T dS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Aus dieser Darstellung des Differential der Inneren Energie kann abgeleitet werden, dass die natürlichen Zustandsvariablen der Inneren Energie neben den Stoffmengen n_i , Volumen V und Entropie S sind.

Innere Energie eines Stoffgemisches in natürlichen Variablen:

$$U = U(V, S, n_1, \dots, n_k)$$

Für

$$U = U(V, S, n_1, \dots, n_k)$$

lautet das totale Differential:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i$$

und Fundamentalgleichung liefert

$$dU = -p dV + T dS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Für das Chemische Potential gelten also die alternativen Darstellungen:

$$\mu_i(S, V, n_i) = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j \neq n_i} \quad \text{statt} \quad \mu_i(T, p, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq n_i}$$

Ferner gilt:

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

Übung:

Zeigen Sie, dass das Chemische Potential alternativ durch die Ausdrücke

$$\mu_i(S, p, n_i) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j \neq n_i} \quad \text{oder} \quad \mu_i(T, V, n_i) = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i}$$

dargestellt werden kann, wobei H die Enthalpie und A die Freie Innere Energie sein sollen.

3.2 Thermodynamisches Gleichgewicht und thermodynamische Potentiale

Inhalt von Abschnitt 3.2

3.2.1 Motivation der Aufgabenstellung

3.2.2 Definition des Chemischen Potentials für reine Stoffe und für Gemische

3.2.3 Temperatur- und Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials

**3.2.4 Abhängigkeit des Chemischen Potentials von der
Gemischzusammensetzung**

**3.2.5 Ausgleichsprozesse in abgeschlossenen und nichtabgeschlossenen
Systemen**

3.2.5.1 Thermodynamisches Gleichgewicht als Maximum der Entropie

3.2.5.2 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Energie

3.2.5.3 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Enthalpie

3.2.3 Temperatur- und Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials

Wir nutzen die Definition

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i}$$

Für einen reinen Stoff sind die Temperatur- und Druckabhängigkeiten identisch mit den Abhängigkeiten der molaren Freien Enthalpie von Temperatur und Druck

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial g_m}{\partial T} \right)_p = -s_m, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial g_m}{\partial p} \right)_T = v_m$$

Diese Abhängigkeiten sind uns aus der Definition der Freien Enthalpie aus früheren Kapiteln vertraut.

Für ein Stoffgemisch gelten entsprechende Beziehungen, wenn wir alle molaren Größen konsequent durch die partiellen molaren Größen ersetzen.

Es gilt zum Beispiel wegen der Vertauschbarkeit der Reihenfolge der Ableitungen und wegen $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j,j \neq i}}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j,j \neq i}} = -s_{i,m}$$

Eine analoge Betrachtung liefert mit $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V$ für die Druckabhängigkeit:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j,j \neq i}}}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j,j \neq i}} = v_{i,m}$$

Reiner Stoff	Stoffgemisch
$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s_m$	$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -s_{i,m}$
$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v_m$	$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = v_{i,m}$

Integrale solcher Gleichungen liefern zum Beispiel:

$$\mu_i(T, p^\circ, n_1, \dots, n_k) = \mu_i(T^\circ, p^\circ, n_1, \dots, n_k) - \int_{T^\circ}^T s_{i,m}(T', p^\circ, n_1, \dots, n_k) dT'$$

Das Chemische Potential einer Komponente bei konstantem Druck lässt sich also berechnen, wenn uns das Chemische Potential bei Standardbedingungen, Index[◦], bekannt und die Funktion $s_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k)$ gegeben ist.

Beispiel:

Bestimmen Sie die Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials für ein reales Gas mit der Zustandsgleichung $pv_m = \mathcal{R}T + Bp$ und den Fugazitätsfaktor φ ! B ist darin ein temperaturabhängiger Virialkoeffizient.

Lösung:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v_m, \quad T \int_{\mu_{p^\circ}}^{\mu_p} d\mu = T \int_{p^\circ}^p v_m dp$$

Das Integral lässt sich mit der angegebenen Zustandsgleichung auswerten:

$$\mu(T, p) = \mu(T, p^\circ) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) + B(p - p^\circ)$$

Diese Formel beinhaltet für $B = 0$ den Druckabhängigkeit des Chemischen Potential beim idealen Gas

$$\mu^{\text{ig}}(T, p) = \mu^{\text{ig}}(T, p^\circ) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

Fugazität und Fugazitätsfaktor

Der Unterschied zwischen dem realen Gas und dem idealen Gas

$$\mu(T, p) = \mu(T, p^\circ) + \mathcal{R}T \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) + B (p - p^\circ) \quad \mu^{\text{ig}}(T, p) = \mu^{\text{ig}}(T, p^\circ) + \mathcal{R}T \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

kann durch Einführung eines korrigierten Druckes, der Fugazität f ,

$$f = \varphi p$$

auf eine formal mit dem idealen Gas übereinstimmende Formel gebracht werden:

$$\mu(T, p) = \mu(T, p^\circ) + \mathcal{R}T \ln \left(\frac{f}{p^\circ} \right)$$

Der Fugazitätsfaktor φ errechnet sich durch Vergleich der Beziehungen zu:

$$\ln \varphi = \frac{B}{\mathcal{R}T} (p - p_0)$$

3.2 Thermodynamisches Gleichgewicht und thermodynamische Potentiale

Inhalt von Abschnitt 3.2

3.2.1 Motivation der Aufgabenstellung

3.2.2 Definition des Chemischen Potentials für reine Stoffe und für Gemische

3.2.3 Temperatur- und Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials

3.2.4 Abhängigkeit des Chemischen Potentials von der Gemischzusammensetzung

3.2.5 Ausgleichsprozesse in abgeschlossenen und nichtabgeschlossenen Systemen

3.2.5.1 Thermodynamisches Gleichgewicht als Maximum der Entropie

3.2.5.2 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Energie

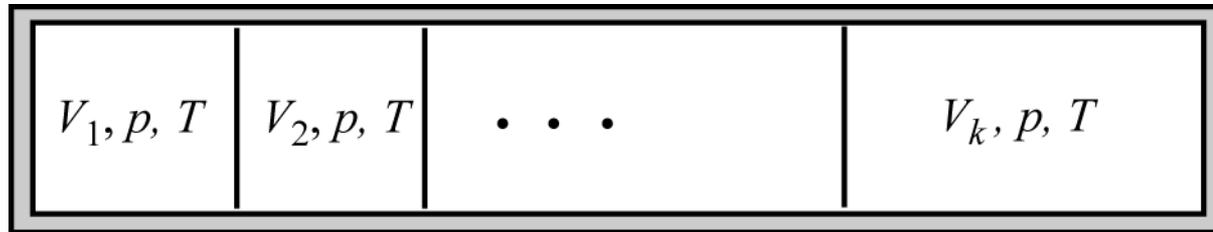
3.2.5.3 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Enthalpie

3.2.4 Die Abhängigkeit des Chemischen Potentials von der Gemischzusammensetzung

Wir betrachten zunächst den einfachen Fall einer Mischung idealer Gase.

Nützliches Gedankenexperiment:

Entsprechend einer Anzahl von k -Komponenten lassen wir das Volumen unseres Systems in k Teilvolumina mit reinen Komponenten zerfallen mit Temperatur und Druck des Gesamtsystems.



Die Teilvolumina verhalten sich bei idealen Gasen zum Gesamtvolumen wie die *Partialdrücke der Mischung* zum Gesamtdruck:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{p_i}{p} (= X_i), \quad i = 1, \dots, k$$

Prozess:

Nach Herausnahme der Trennwände vermischen sich die idealen Gase nach folgenden Voraussetzungen:

- Jede einzelne Komponente verhält sich dabei so, als ob die anderen Komponenten nicht anwesend wären.
- Jede einzelne Komponente nimmt im Gesamtvolumen ihren Partialdruck p_i an.
- Die Summe der Partialdrucke ist gleich dem ursprünglichen Druck p der Teilvolumina.

⇒ Der Mischprozess ist deshalb für ideale Gase isobar.

Bezüglich der Energiebilanz (1. Hauptsatz) gelte Folgendes:

- Die Trennwände zwischen den Volumina seien ohne Arbeitsaufwand herausnehmbar.
- Das Gesamtsystem sei adiabat
 - ⇒ die Innere Energie des Gesamtsystems bleibt konstant.
- Die Innere Energie idealer Gase hängt nicht vom Druck ab, daher wird sich nach dem Herausnehmen der Trennwände die Temperatur nicht ändern.
 - ⇒ Der Mischprozess ist deshalb für ideale Gase auch isotherm.

Erfahrung:

Der Prozess des Vermischens läuft spontan ab und ist deshalb irreversibel.

Entropiebilanz (2. Hauptsatz):

- Wir erwarten einen Anstieg der Entropie im System (← irreversibler Prozess)
- Wir erwarten daher eine Abnahme des Chemischen Potentials jeder Komponente i

$$d\mu_i = dh_{i,m} - T ds_{i,m} < 0$$

da für $T=const$ nur die Entropie der Komponente in der Mischung zunimmt:

$$T = const \quad \Rightarrow \quad dh_{i,m}^{iG} \equiv 0, \quad ds_{i,m} > 0 \quad \Rightarrow \quad d\mu_i^{iG} = -T ds_{i,m}^{iG}$$

Wir können also das Chemische Potential jeder Idealgaskomponente i als Funktion der Mischungszusammensetzung aus der partiellen molaren Entropie $s_{i,m}$ berechnen.

Mit den Definitionen des Chemischen Potentials gilt:

Für die reine Komponente i im Volumen V_i : $\mu_i^*(T, p) = h_{i,m}^*(T) - T s_{i,m}^*(T, p)$

Für die Komponente i in der Mischung: $\mu_i(T, p, X_i) = h_{i,m}(T) - T s_{i,m}(T, p, X_i)$

Änderung: $\mu_i(T, p, X_i) - \mu_i^*(T, p) = -T (s_{i,m}(T, p, X_i) - s_{i,m}^*(T, p))$

Entropieänderung bei isothermer Zustandsänderung für ideale Gase:

$$s_{i,m}(T, p, X_i) - s_{i,m}^*(T, p) = s_{i,m}^*(T, p_i) - s_{i,m}^*(T, p) = -\mathcal{R} \ln \left(\frac{p_i}{p} \right) = -\mathcal{R} \ln X_i$$

Die Verringerung des Chemischen Potentials jeder Gaskomponente ist also durch die Mischungsentropie gegeben.

Vergl. die Berechnung der Mischungsentropie in Abschnitt 3.1.

Für das Chemische Potential μ_i jeder Gaskomponente i in der Mischung idealer Gase erhalten wir:

$$\mu_i(T, p, X_i) = \mu_i^*(T, p) + \mathcal{R}T \ln X_i$$

Das Chemische Potential einer Komponente i in der Mischung ist stets kleiner als ihr Chemisches Potential im Reinzustand:

$$\mu_i(T, p, X_i) < \mu_i^*(T, p)$$

Die letzte Aussage gilt ganz allgemein unabhängig von Stoff und Aggregatzustand.

3.2 Thermodynamisches Gleichgewicht und thermodynamische Potentiale

Inhalt von Abschnitt 3.2

3.2.1 Motivation der Aufgabenstellung

3.2.2 Definition des Chemischen Potentials für reine Stoffe und für Gemische

3.2.3 Temperatur- und Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials

3.2.4 Abhängigkeit des Chemischen Potentials von der Gemischzusammensetzung

3.2.5 Ausgleichsprozesse in abgeschlossenen und nichtabgeschlossenen Systemen

3.2.5.1 Thermodynamisches Gleichgewicht als Maximum der Entropie

3.2.5.2 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Energie

3.2.5.3 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Enthalpie

3.2.5 Ausgleichsprozesse in abgeschlossenen und nichtabgeschlossenen Systemen

Wdhlg.: Mechanisches Gleichgewicht und Stabilität

Ein Körper ist im **Gleichgewicht**, wenn er seinen Bewegungszustand nicht mehr ändert.

Erfahrung:

Die Kugel kann in Position 1 nicht verharren:

1 → **kein Gleichgewichtszustand**

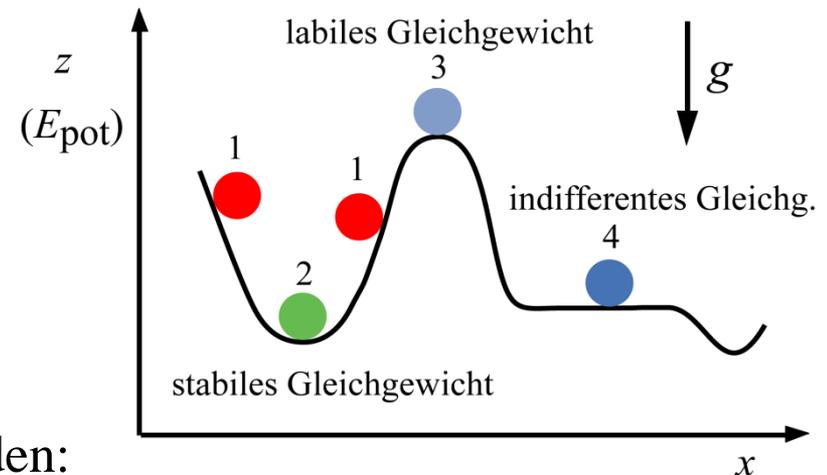
Wohl aber in den Positionen 2, 3 und 4.

Die Qualität der Gleichgewichte ist verschieden:

2 → **stabiler Gleichgewichtszustand:** E_{pot} -Minimum

3 → **labiler Gleichgewichtszustand:** E_{pot} -Maximum

4 → **indifferenter Gleichgewichtszustand:** E_{pot} -Sattelpunkt



3.2.5.1 Thermodynamisches Gleichgewicht als Maximum der Entropie

Abgeschlossenes System^{*)}: Variablenwahl V und S

Kein Massen-, Wärme- und Arbeitsaustausch mit der Umgebung (vollständig isoliert)

Wegen der Fundamentalgleichung

$$dU = -p dV + T dS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

fassen wir die Innere Energie am zweckmäßigsten als Funktion von Volumen, Entropie und Zusammensetzung auf:

$$U = U(V, S, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Totales Differential:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i$$

^{*)} Beim abgeschlossenen System kontrollieren wir das Volumen, Aussage über die Entropie gewünscht
 \Rightarrow Variablenwahl: V, S als natürliche Variablen und als thermodynamisches Potential $U(V, S, n_i)$.

Zwei Teilsysteme (1) und (2) mit festen Gesamtvolumen ($V = \text{const}$)

Gesamtsystem:

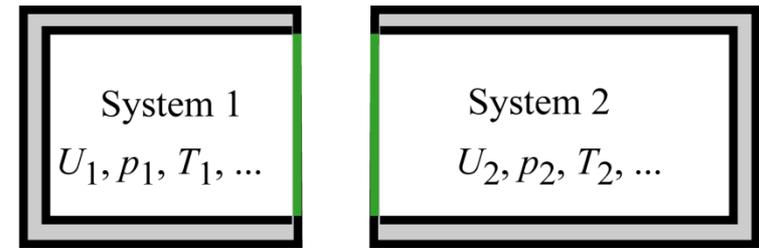
$$U = U^{(1)} + U^{(2)}, \quad V = V^{(1)} + V^{(2)}, \quad (*)$$

$$n_i = n_i^{(1)} + n_i^{(2)}, \quad i = 1, \dots, n \quad (*)^1$$

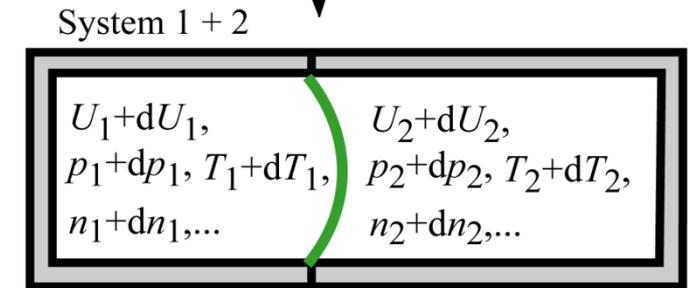
Für beide Teilsysteme gilt:

$$T^{(1)} dS^{(1)} = dU^{(1)} + p^{(1)} dV^{(1)} - \sum_{i=1}^k \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)}$$

$$T^{(2)} dS^{(2)} = dU^{(2)} + p^{(2)} dV^{(2)} - \sum_{i=1}^k \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)}$$



Kontakt und Austausch zwischen beiden Systemen



— Elastische, wärme- und stoffdurchlässige Membran

Wegen (*) gilt für das Gesamtsystem¹⁾ mit $dU = 0$, $dV = 0$, $dn_i = 0$

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)}, \quad dV^{(1)} = -dV^{(2)}, \quad dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)}$$

Das thermodynamische Verhalten und die Austauschprozesse beim Zusammenfügen der Teilsysteme können mit Hilfe des [2. Hauptsatzes](#) beurteilt werden.

Wir erwarten für Ausgleichsprozesse in abgeschlossenen Systemen, da es irreversible Prozesse sind, wegen

$$dS_{\text{irr}} \stackrel{!}{>} 0$$

eine Entropieerhöhung beim Vergleich von Ausgangs- und Endzustand:

Da es sich bei unserem Beispiel um ein abgeschlossenes System handelt, entspricht die Entropieänderung, die sich beim Vergleich von Ausgangszustand und Endzustand einstellt, der irreversiblen Entropieproduktion.

Entropiebilanz:

$$dS = dS_{\text{aust}} + dS_{\text{irr}} = \frac{\delta Q^0}{T} + dS_{\text{irr}} \Rightarrow dS = dS_{\text{irr}}$$

Entropieänderung des Gesamtsystems:

$$dS|_{U, V, n_i} = (dS^{(1)} + dS^{(2)})|_{U, V, n_i} =$$

$$\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} - \sum_{i=1}^k \left[\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dn_i^{(1)}$$

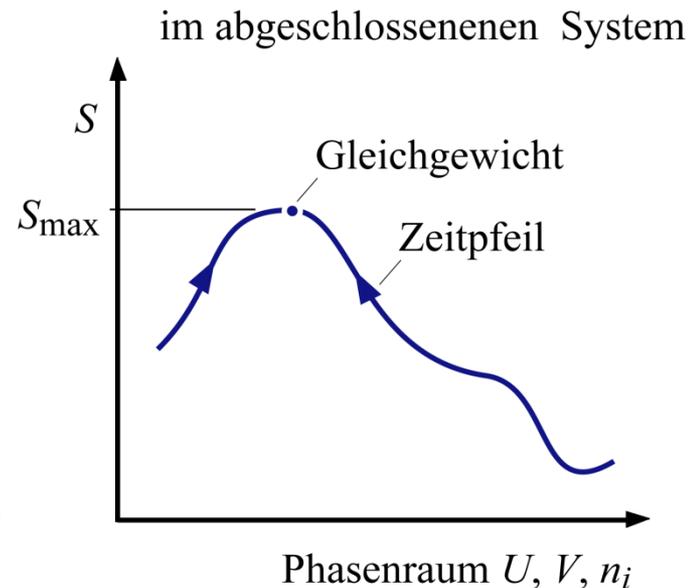
Für den Ausgleichsprozess, einen **irreversiblen Prozess**, gilt nach dem 2. Hauptsatz:

$$dS|_{U, V, n_i} = (dS^{(1)} + dS^{(2)})|_{U, V, n_i} > 0$$

Die Entropie wächst bei irreversiblen Prozessen in abgeschlossenen Systemen in Richtung eines Maximums.

Bei maximaler Entropie ist das Gleichgewicht erreicht:

$$dS = 0$$



$$dS|_{U, V, n_i} = (dS^{(1)} + dS^{(2)})|_{U, V, n_i} =$$

$$\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} - \sum_{i=1}^k \left[\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dn_i^{(1)}$$

$$1. \quad dV^{(1)} = 0 \text{ und } dn_i^{(1)} = 0 \quad \Rightarrow \quad dS|_{U, V, n_i} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)}$$

Nebenbedingung: System 1 erhält Energie vom System 2, $dU^{(1)} > 0$

Damit der Prozess abläuft - die Entropie des Gesamtsystems wächst an ($dS > 0$) - muss das System 1 anfänglich eine niedrigere Temperatur haben als System 2.

Der Energieaustausch erfolgt durch Wärmeübergang von System 2 auf System 1

\Rightarrow Ein Temperaturgefälle ist die treibende Kraft für den Wärmetransport.

Fallunterscheidung und Diskussion

$$dS|_{U, V, n_i} = (dS^{(1)} + dS^{(2)})|_{U, V, n_i} =$$

$$\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} - \sum_{i=1}^k \left[\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dn_i^{(1)}$$

2. $dV^{(1)} > 0$

Vergrößert sich nach dem Temperatúrausgleich das Volumen von System 1 auf Kosten des Volumens von System 2 bei konstantem Gesamtvolumen, dann muss für ein Anwachsen der Entropie $p^{(1)} > p^{(2)}$ sein.

Dann wird ohne äußere Einwirkung Volumenänderungsarbeit von System 1 auf System 2 übertragen.

⇒ **Ein Druckgefälle ist die treibende Kraft für den Austausch von Arbeit.**

Fallunterscheidung und Diskussion

$$dS|_{U, V, n_i} = (dS^{(1)} + dS^{(2)})|_{U, V, n_i} =$$

$$\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} - \sum_{i=1}^k \left[\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dn_i^{(1)}$$

3. $dn_i^{(1)} > 0$, Temperatur und Druck sind ausgeglichen

Wandern spontan Teilchen von nur einer Sorte i vom System 2 in das System 1, dann muss das Chemische Potential der Teilchensorte i im Systems 2 größer sein als im System 1 damit die Entropie anwächst.

Materie fließt vom hohen Chemischen Potential zum niedrigen Chemischen Potential, wenn die Membran permeabel ist

⇒ **Das Chemische Potential ist die treibende Kraft für den Stofftransport.**

Die Gleichgewichte können behindert werden ← **partielle Gleichgewichte**.

- Eine starre festgehaltene Wand zwischen den Systemteilen 1 und 2 verhindert den Druckausgleich.
- Eine adiabate Wand verhindert den Temperatúrausgleich.
- Eine nur teilweise permeable Membran verhindert den Stoffaustausch einzelner Komponenten.

Beispiel: In der Biologie finden sich auch aktive permeable Membranen die durch Pumpmechanismen in der Lage sind, Stoffkonzentrationen fern vom Gleichgewicht über diese Membranen hinweg aufrecht zu erhalten.

$$dS|_{U, V, n_i} = (dS^{(1)} + dS^{(2)})|_{U, V, n_i} =$$

$$\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} - \sum_{i=1}^k \left[\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dn_i^{(1)}$$

Soll das System nur Gleichgewichtszustände durchlaufen, → **reversibler Prozess**,
mit

$$dU^{(1)}|_{U, V, n_i} \neq 0, \quad dV^{(1)}|_{U, V, n_i} \neq 0, \quad dn_i^{(1)}|_{U, V, n_j \neq n_i} \neq 0$$

muss die Entropieänderung verschwinden:

$$dS = 0$$

Dies ist nur möglich falls in jedem Zeitpunkt das System im Gleichgewicht ist

⇒ **Gleichgewichtsbedingungen**

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad p^{(1)} = p^{(2)}, \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, \quad i = 1, \dots, k$$

Stoffumwandlungen und Gleichgewicht

Die Teilchenzahlen in einem System können sich durch Stoffumwandlungen zum Beispiel verbunden mit chemischen Reaktionen ändern.

Abgeschlossenes System mit festen Wänden ($V = \text{const}$) und chemischen Reaktionen

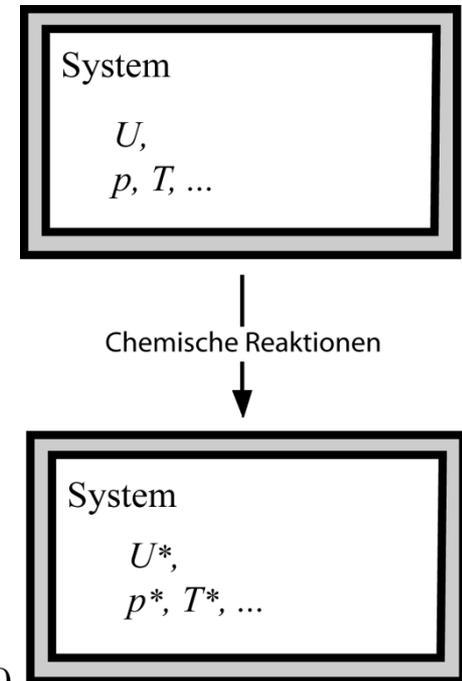
Forderung für Gleichgewicht:

$$dS \stackrel{!}{=} 0, \quad dU \stackrel{!}{=} 0, \quad dV \stackrel{!}{=} 0$$

$$T^* dS \Big|_{U,V} = dU + p dV - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \stackrel{!}{=} 0$$

Für beliebige Bruttoreaktion gilt: $\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_1^{(1)}}{\nu_1}, \quad \nu_i = \nu_i'' - \nu_i'$

$$\Rightarrow 0 = \nu_1 \mu_1 dn_1^{(1)} + \sum_{i=2}^k \nu_i \mu_i dn_1^{(1)}, \quad \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \right) dn_1^{(1)} = 0$$



Da vorausgesetzt ist, dass im Gleichgewicht $dn_1 \neq 0$, folgt notwendig als

Bedingung für **chemisches Gleichgewicht**:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0$$

Dies führt auf das **Massenwirkungsgesetz** (vergl. Kap. 3.5 weiter unten).

In vielen Fällen wird kein abgeschlossenes System vorliegen.

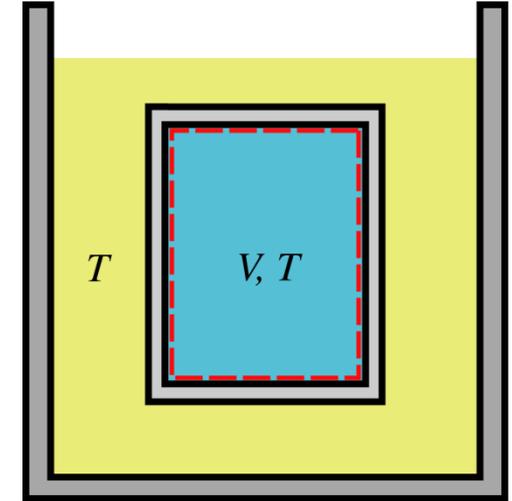
Statt der Entropie können dann zweckmäßig andere thermodynamische Potentiale zur Formulierung von Gleichgewichtsbedingungen herangezogen werden.

3.2.5.2 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Energie

Entropieänderung eines geschlossenen Systems (Wärmeaustausch zugelassen):

$$dS = dS_{\text{aust}} + dS_{\text{irr}} = \frac{\delta Q}{T} + dS_{\text{irr}}, \quad dS_{\text{irr}} \geq 0$$

Geschlossenes System mit $T = \text{const}$ und $V = \text{const}$.



Wärmeaustausch (Bestimmung von δQ):

$$\delta Q = dU + p dV, \quad dV = 0$$

$$TdS = dU + TdS_{\text{irr}} \quad \begin{array}{l} \text{2. HS} \\ \Rightarrow \end{array} \quad TdS \geq dU$$

Freie Energie:

$$A = U - T S \quad \Rightarrow \quad dA = dU - TdS - S dT$$

Im Gleichgewicht ist $dT = 0$:

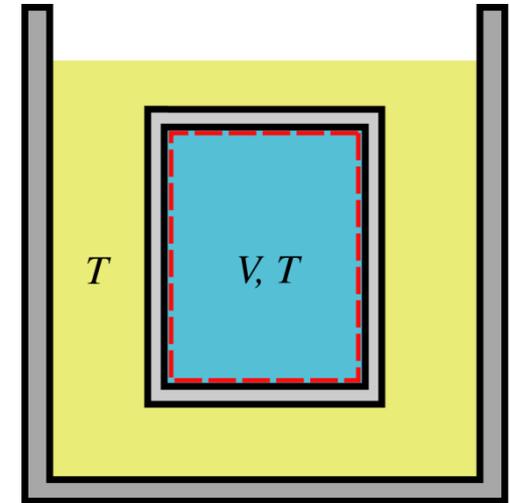
$$dA|_{T,V} = dU - TdS$$

Mit dem 2. Hauptsatz

$$TdS \geq dU$$

ergibt sich für den Ausgleichsprozess:

$$dA|_{T,V} \leq 0$$



Die Freie Energie nimmt für ein geschlossenes System mit konstantem Volumen im Gleichgewicht ein Minimum an.

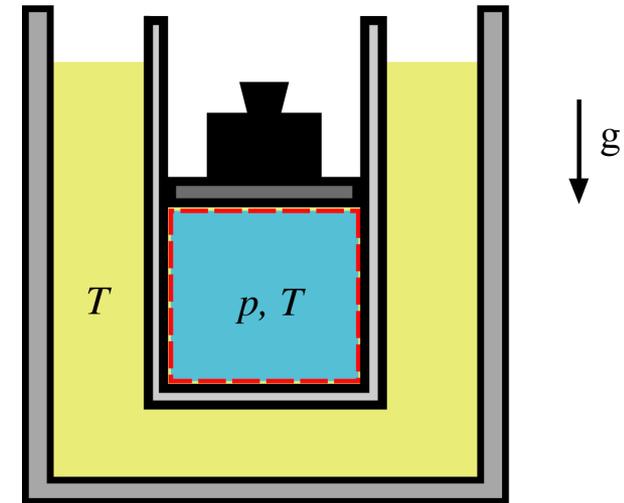
Die Freie Energie ist das Potential für Veränderungen innerhalb eines geschlossenen Systems konstanten Volumens.

3.2.5.3 Thermodynamisches Gleichgewicht als Minimum der Freien Enthalpie

Entropieänderung eines geschlossenen Systems (Wärmeaustausch zugelassen):

$$dS = dS_{\text{aust}} + dS_{\text{irr}} = \frac{\delta Q}{T} + dS_{\text{irr}}, \quad dS_{\text{irr}} \geq 0$$

Geschlossenes System mit $T = \text{const}$, $p = \text{const}$



Wärmeaustausch (Bestimmung von δQ):

$$\delta Q = dH - V dp, \quad dp = 0$$

$$TdS = dH + TdS_{\text{irr}} \quad \begin{array}{l} 2. \text{ HS} \\ \Rightarrow \end{array} \quad TdS \geq dH$$

Freie Enthalpie:

$$G = H - T S \quad \Rightarrow \quad dG = dH - TdS - S dT$$

Im Gleichgewicht ist $dT = 0$:

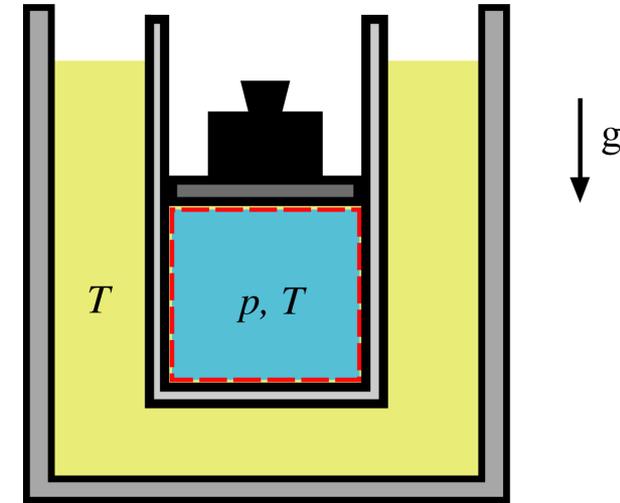
$$dG|_{T,p} = dH - TdS$$

Mit dem 2. Hauptsatz

$$TdS \geq dH$$

ergibt sich für den Ausgleichsprozess:

$$dG|_{T,p} \leq 0$$



Die Freie Enthalpie nimmt für ein geschlossenes System mit konstantem Druck im Gleichgewicht ein Minimum an.

Die Freie Enthalpie ist das Potential für Veränderungen innerhalb eines geschlossenen Systems konstanten Druckes.

Extremalprinzipien für das Gleichgewicht geschlossener Systeme:

- Reine Stoffe: Diese Extremalprinzipien gelten sowohl für homogene als auch für heterogene Systeme. (Heterogene Systeme sind Systeme, in denen im Gleichgewicht mehrere Phasen koexistieren.)
- Stoffgemische: Ohne chemische Reaktionen lassen sich entsprechende Aussagen ableiten, wobei zusätzlich die Stoffmengen der Komponenten konstant sein müssen (geschlossene Systeme!).
- Besonders wichtig sind die Aussagen für Freie Energie und Freie Enthalpie, da die geforderten Bedingungen, Kontrolle von Temperatur und Volumen bzw. Druck, einfach zu verwirklichen sind.

Da Druck und Temperatur die natürlichen Variablen der Freien Enthalpie sind, die in Experimenten leicht kontrolliert werden können, kommt dem Extremalprinzip der Freien Enthalpie eine besondere Bedeutung zu.

Aus dem Alltag sind Beispiele für gut und schlecht mischbare Flüssigkeiten bekannt.

Folgende binäre Mischungen wollen wir an Hand des g_m, X -Diagramms qualitativ diskutieren:

- Gut mischbar: Wasser und Alkohol
- schlecht mischbar: Essig und Öl

Abschließend wollen wir ein System mit Mischungslücke vorstellen.

Beispiel: Zwei mischbare Flüssigkeiten

Ungemischt:

$$g_{m,uM} = \frac{n_{1,M} g_{m,1}^* + n_{2,M} g_{m,2}^*}{n_{1,M} + n_{2,M}}$$

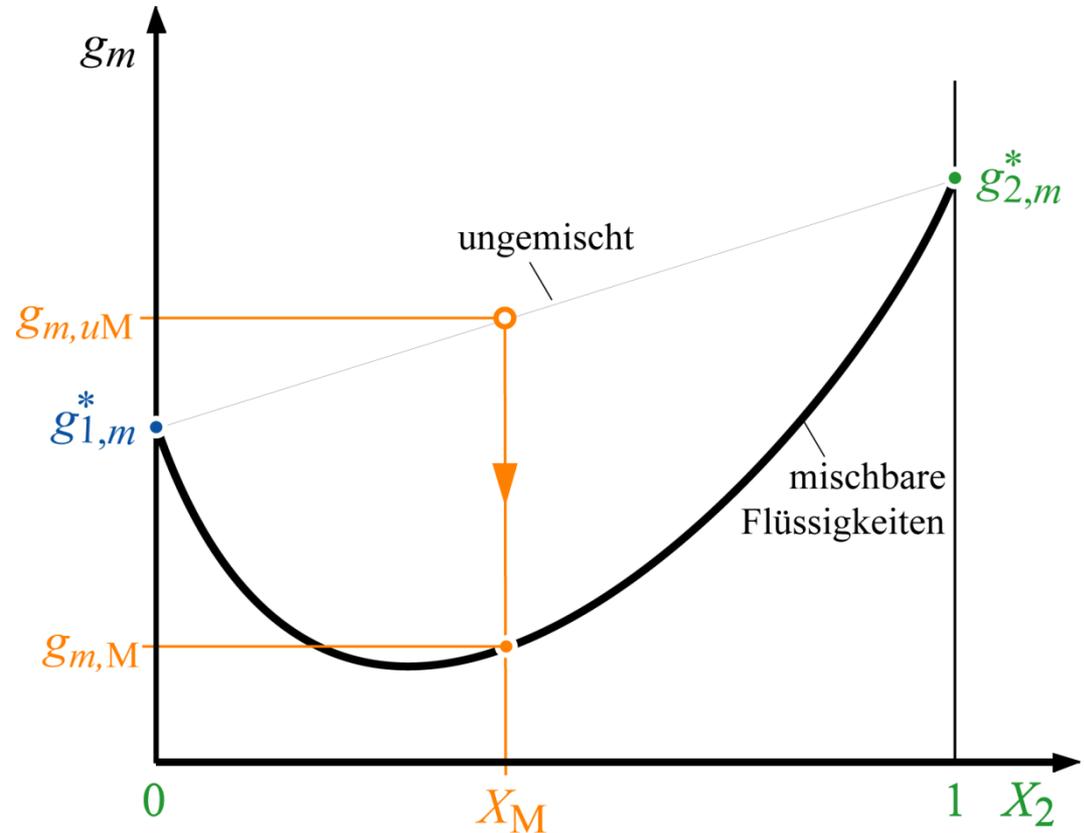
$$= (1 - X_M) g_{m,1}^* + X_M g_{m,2}^*$$

Gemischt, im Gleichgewicht:

$$g_{m,uM} > g_{m,M}$$

$$= \frac{G_M}{n_{1,M} + n_{2,M}}$$

$$= \frac{n_{1,M} g_{1,m}(T, p, n_{1,M}, n_{2,M}) + n_{2,M} g_{2,m}(T, p, n_{1,M}, n_{2,M})}{n_{1,M} + n_{2,M}} = (1 - X_M) g_{1,m} + X_M g_{2,m}$$



Beispiel: Zwei nicht mischbare Flüssigkeiten

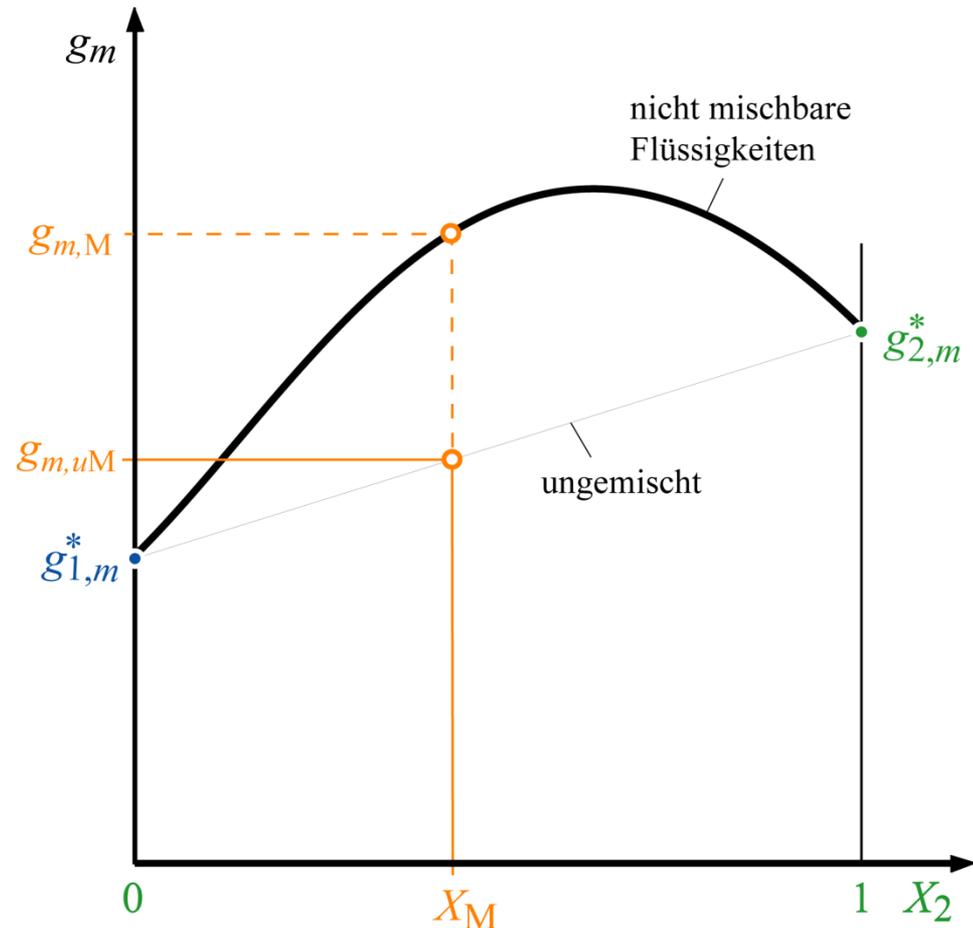
Instabilitätskriterium:

$$\left(\frac{\partial^2 g_m}{\partial X^2}\right)_{T,p} < 0$$

Im Gleichgewicht ungemischt:

$$g_{m,uM} = (1 - X_M) g_{1,m}^* + X_M g_{2,m}^*$$

$$< g_{m,M} = (1 - X_M) g_{1,m}(T, p, n_1, n_2) + X_M g_{2,m}(T, p, n_1, n_2)$$



Eine binäre Mischung der Konzentration X_M mit dem nebenstehenden Kurvenverlauf der freien Enthalpie kann ihre Freie Enthalpie **minimieren**, indem Sie in zwei Mischphasen nämlich aX_M und bX_M verfällt.

Eine erzwungen Mischung X_M ist **thermodynamisch instabil**.

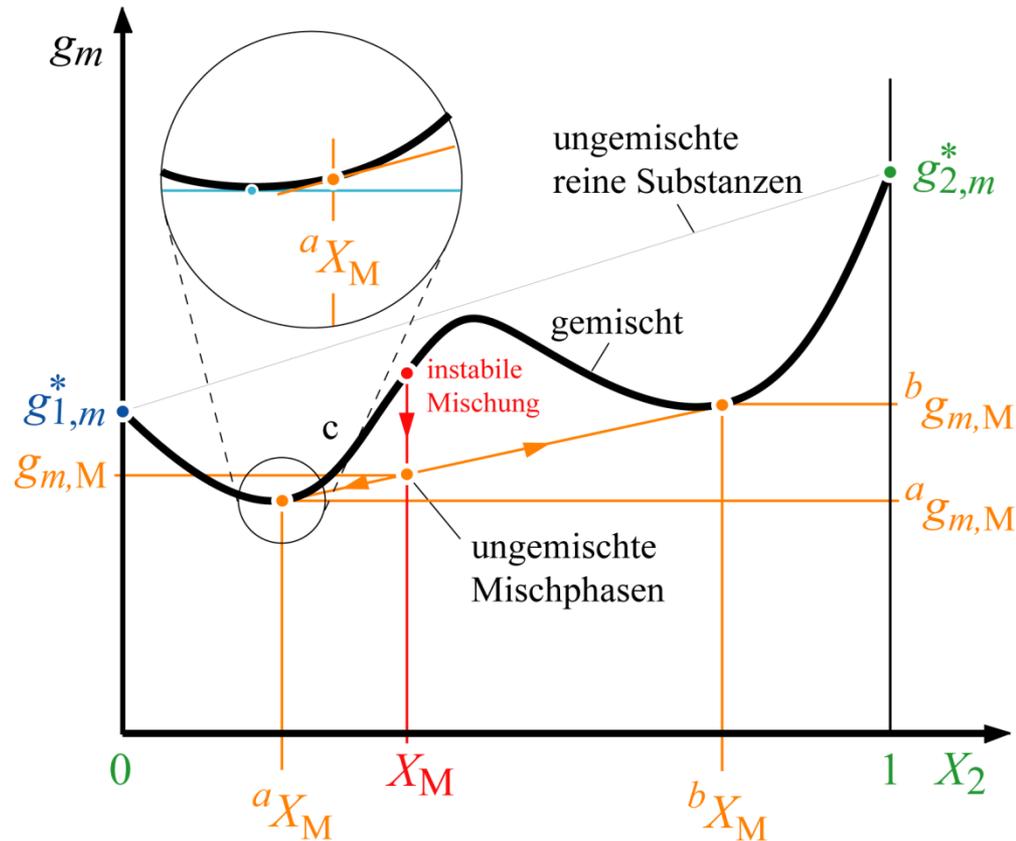
Die Freie Enthalpie der Mischung aus den beiden koexistierenden Mischphasen a und b liefert die **kleinstmögliche** freie Enthalpie des Stoffsystems.

Instabilitätskriterium:

Zwischen den Wendepunkten gilt wieder:

$$\left(\frac{\partial^2 g_m}{\partial X^2}\right)_{T,p} < 0$$

System mit Mischungslücke



Molare freie Enthalpien der Mischphasen a und b :

$${}^a g_m = (1 - {}^a X_M) g_{1,m}(T, p, {}^a n_1, {}^a n_2) + {}^a X_M g_{2,m}(T, p, {}^a n_1, {}^a n_2)$$

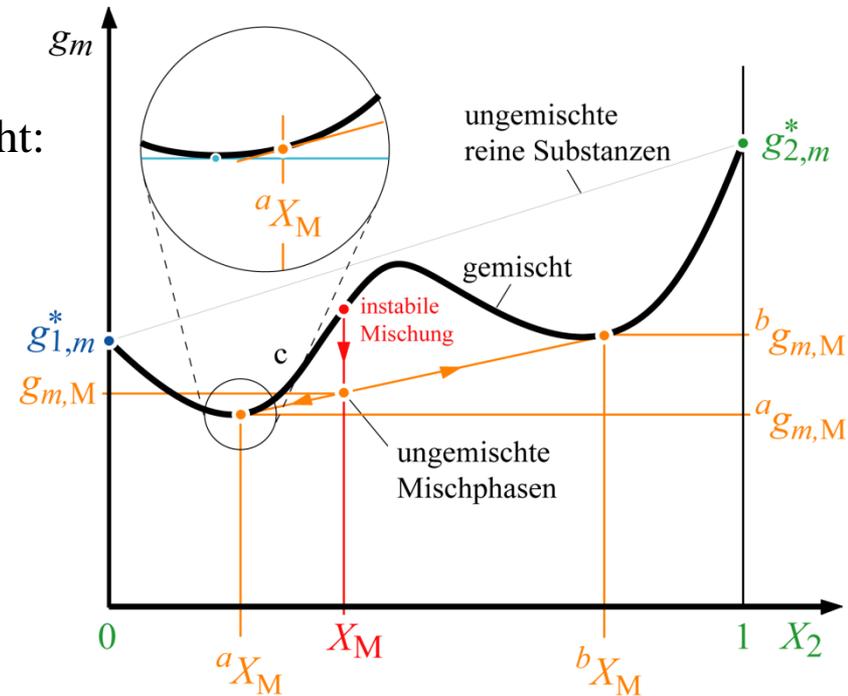
$${}^b g_m = (1 - {}^b X_M) g_{1,m}(T, p, {}^b n_1, {}^b n_2) + {}^b X_M g_{2,m}(T, p, {}^b n_1, {}^b n_2)$$

Molare freie Enthalpie der Mischung im Gleichgewicht:

$$g_{m,M} = \frac{G_M}{{}^a n_1 + {}^a n_2 + {}^b n_1 + {}^b n_2}$$

$$= \frac{({}^a n_1 + {}^a n_2) {}^a g_m + ({}^b n_1 + {}^b n_2) {}^b g_m}{n_{1,M} + n_{2,M}}$$

System mit Mischungslücke



Zusammenfassung

Extremalprinzipien als Gleichgewichtskriterium

Abgeschlossenes System

$$U = \text{const} \text{ und } V = \text{const} \rightarrow \text{maximale Entropie: } S = S_{\max}$$

Geschlossene Systeme:

$$T = \text{const} \text{ und } V = \text{const} \rightarrow \text{minimale Freie Energie: } A = A_{\min}$$

$$T = \text{const} \text{ und } p = \text{const} \rightarrow \text{minimale Freie Enthalpie: } G = G_{\min}$$

$$S = \text{const} \text{ und } V = \text{const} \rightarrow \text{minimale Energie: } U = U_{\min}$$

$$S = \text{const} \text{ und } p = \text{const} \rightarrow \text{minimale Enthalpie: } H = H_{\min}$$