

# Chemische Thermodynamik

## Kapitel 8: Thermodynamische Potentiale

8. November 2019

## Gliederung

- 1 Natürliche Variable, Maximumsprinzip und Potenziale
  - Natürliche Variable
  - Maximums- und Minimumsprinzip
  - Die freie Energie und freie Enthalpie
- 2 Thermodynamische Potenziale und Maxwell-Relationen
  - Die innere Energie
  - Die Enthalpie
  - Die Freie Energie
  - Freie Enthalpie
- 3 Materialkonstanten, Zustandsgleichungen und Stabilität
  - Zustandsgleichungen für U

Marcus Elstner  
Institut für Physikalische Chemie  
Karlsruher Institut für Technologie  
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Mit dem 1. Hauptsatz

$$dU = \delta Q + \delta W$$

und dem Entropieausdruck

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

erhalten wir die vollständigen Differentiale für  $S$  und  $U$ ,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV, \quad dU = TdS - pdV, \quad (1)$$

wenn wir nur die Volumenarbeit  $\delta W = -pdV$  betrachten.

Die Änderung von  $S$ ,  $dS$ , ist durch die Änderung  $dU$  und  $dV$  gegeben, und Änderung von  $U$ ,  $dU$ , ist durch die Änderung  $dS$  und  $dV$  gegeben.  $S$  ist damit eine Funktion von  $U$  und  $V$ , während  $U$  eine Funktion von  $S$  und  $V$  ist,

$$S = S(U, V), \quad U = U(S, V). \quad (2)$$

## Die vollständigen Differentiale

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \\dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV\end{aligned}\quad (3)$$

zeigen durch Vergleich mit Gl. 1, dass die partiellen Ableitungen durch

$$\begin{aligned}T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, & -p &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\ \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V, & \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U\end{aligned}\quad (4)$$

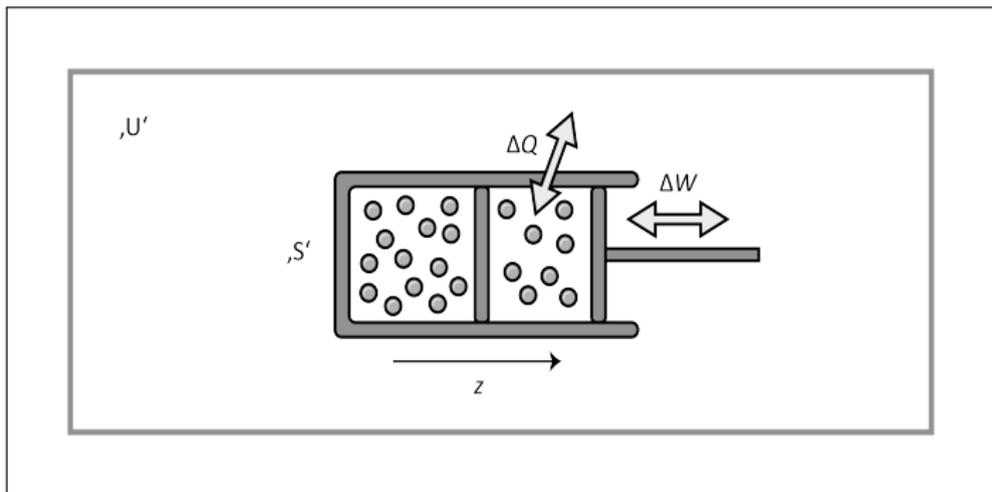
gegeben sind.

Diese Identifikation legt auch die Analyse der Ausgleichsprozesse nahe. Im Gleichgewicht sind  $T$  und  $p$  gleich. Die partiellen Ableitungen sind **Zustandsgrößen**. Die Variablen einer thermodynamischen Funktion, für die das der Fall ist, werden **natürliche Variablen** genannt.

Kombination von Kap. 6 und Kap. 7: ‚S + U‘ adiabatisch isoliert

$$S_{S+U} = S_U + S_S, \quad dS_{S+U} = dS_U + dS_S \geq 0,$$

$$U_{S+U} = U_U + U_S, \quad dU_{S+U} = dU_U + dU_S = 0,$$



## 2 Prozesstypen, Austausch und Relaxation

- 1 Änderung von  $S$  durch Austausch von  $\delta Q$  und  $\delta W$ .

$$dS_S + dS_U \geq 0$$

- 2 Relaxation in  $S$ , durch Koordinate  $z$ .

$$dS_S \geq 0$$

## Austausch: reversibel oder irreversibel

Da  $S$  eine Zustandsfunktion ist, gilt mit  $TdS = dU - \delta W$  in beiden Fällen

$$dS_S = \frac{1}{T}dU_S - \frac{1}{T}\delta W.$$

Der Unterschied liegt in der Umgebung:

- **reversibel**

$$dS_{S+U} = 0, \quad dS_U = -dS_S$$

- **irreversibel:**

$$dS_{S+U} \geq 0, \quad dS_U + dS_S \geq 0$$

# Relaxation

Es gilt:

$$dS_S \geq \frac{1}{T}dU_S - \frac{1}{T}\delta W, \quad dS_{S+U} \geq 0,$$

- **Relaxation von 'z':**  $dS_S \geq 0$  für den Fall, dass  $\delta Q = \delta W = 0$
- **ohne Relaxation von 'z':**  $dS_S = \frac{1}{T}dU_S - \frac{1}{T}\delta W$   
Entropieänderung nur durch Änderung von U und W.

## Maximumsprinzip für $S$

Betrachten wir nun nur das System, so gilt:

$$dS_S \geq \frac{1}{T}dU_S - \frac{1}{T}\delta W, \quad (5)$$

- Und für  $dU_S = \delta W = 0$  gilt:  $dS_S \geq 0$
- D.h., wenn  $U$  und  $V$  konstant sind, wird  $S_S$  durch die Relaxation maximal.
- **Bedeutung:** wir wollen das GG finden, durch Maximierung von  $S$ , wie in Kap. 7. Aber für eine chemischen Reaktion müßten wir dazu  $U_S$  konstant halten, das ist schwierig!

## Minimumsprinzip für $U$

Wir lösen Gl. 5 nach  $U_S$  auf und erhalten

$$dU_S \geq TdS_S + \delta W. \quad (6)$$

d. h., für  $dS_S = \delta W = 0$  gilt ein **Minimumsprinzip**

$$dU \leq 0. \quad (7)$$

Damit  $U_S$  minimal wird, muss man die Entropie des Systems konstant halten.

- Dies geht nicht durch adiabatische Isolierung, denn da steigt  $S_S$  ja gerade.
- Damit  $S_S$  gleich bleibt, muss also die Entropievermehrung im System durch die Relaxation von  $z$  gerade kompensiert werden, beispielsweise durch eine Wärmeabgabe  $\delta Q = TdS_S$  an die Umgebung.
- Prinzip der Energieminimierung im thermodynamischen Kontext sehr unpraktisch!
- Nebenbedingungen der konstanten  $U$  und  $V$  oder  $S$  und  $V$  nicht übliche Arbeitsbedingungen.
- Normalerweise halten wir entweder  $V$  und  $T$  oder  $p$  und  $T$  konstant, und das Gleichgewicht wird sich unter diesen Umgebungsbedingungen einstellen.

## Die freie Energie $F$

- Im System finde ein Relaxationsprozess statt.
- **T=konst.** Das System ‚S‘ sei im Gleichgewicht mit der Umgebung ‚U‘ der Temperatur  $T$ .
- **V= Konst.** Wir betrachten einen Relaxationsprozess im System und halten dessen Volumen konstant, d.h.  $dV = 0$ .

$$0 \leq dS_{S+U} = dS_S + dS_U = dS_S - \frac{\delta Q}{T} = dS_S - \frac{dU_S}{T}.$$

- Die bei konstanter Temperatur übertragene Wärme  $\delta Q = TdS_U = dU_S$  führt also zu einer Entropieänderung der Umgebung und einer Erhöhung der inneren Energie des Systems.
- Dieser Wärmeübertrag kann durchaus reversibel sein, eine Entropieerhöhung entsteht auf alle Fälle durch die Relaxation.

Durch Umformen erhält man:

$$dU_S - TdS_S \leq 0. \quad (8)$$

Das ist raffiniert. Wir haben die Entropieänderung im Rest des Universums als Änderung der inneren Energie des Systems umgeschrieben. Damit wissen wir, dass die Änderung von  $dU_S - TdS_S$  während eines Prozesses kleiner gleich null ist. Nun nutzen wir

$$d(TS) = TdS + SdT,$$

und da  $dT = 0$  ( $T = \text{konst.}$ ) definieren wir eine Funktion  $F$  mit

$$dU_S - d(TS_S) = d(U_S - TS_S) =: d(F_S) \leq 0.$$

Im Folgenden merken wir uns, dass diese Zustandsfunktionen sich nur auf das System  $S$  beziehen und erhalten

$$F = U - TS \quad (9)$$

und

$$dF = dU - TdS. \quad (10)$$

Ein Relaxationsprozess bei  $V = \text{konst.}$ ,  $T = \text{konst.}$  wird so ablaufen, dass die **freie Energie**  $F$  minimal wird, da ihre Ableitung nach Gl. 8

$$dF \leq 0$$

negativ ist.

- D. h., wir können wieder nach dem Wert der Hemmungen  $z_i^0$  im Gleichgewicht fragen.
- Dies ist analog zu  $U$ , nur dass sich das Minimum von  $U$  bei konstantem  $S$  und  $V$  und das von  $F$  sich bei konstantem  $T$  und  $V$  einstellt.

## Die freie Energie hat eine besondere Bedeutung:

$\Delta F = F_2 - F_1 = W_{\max}$  ist die maximale Arbeit die ein System bei einem Übergang zwischen den Zuständen 1 und 2 verrichten kann. Nach Gl. 6 erhalten wir

$$dW \geq dU - TdS = dF.$$

Die maximal leistbare Arbeit ist größer oder gleich der freien Energie  $F$ . D. h., die innere Energie  $U$  kann niemals vollständig in Arbeit umgewandelt werden, ein Teil wird immer dissipiert durch die Entropieproduktion  $TdS$ . Bitte beachten Sie an dieser Stelle nochmals die Diskussion in Kap. 6.4.3, wo dies anschaulich an einem einfachen System dargestellt wurde.  $F$  ist also die maximale Arbeit, die vom System durch einen reversiblen Prozess unter isothermen Bedingungen geleistet werden kann.

## Die freie Enthalpie $G$

Den gleichen Trick können wir auch für konstanten Druck  $p$  und konstante Temperatur  $T$  anwenden,  $p = \text{konst.}$ ,  $T = \text{konst.}$ :

$$0 \leq dS_{S+U} = dS_S + dS_U = dS_S - \frac{\delta Q}{T} = dS_S - \frac{dH_S}{T}$$

oder:

$$dH_S - TdS_S \leq 0. \quad (11)$$

Damit wissen wir, dass die Änderung von  $dH - TdS$  während eines Prozesses kleiner gleich null ist, d. h. die sogenannte **freie Enthalpie**

$$G = H - TS \quad (12)$$

wird für  $p = \text{konst.}$ ,  $T = \text{konst.}$  während einer Relaxation minimal. Die  $z_i$  werden sich so einstellen, dass  $G$  ein Minimum erreicht, und das totale Differential ist

$$dG = dH - TdS. \quad (13)$$

## Die freie Enthalpie hat ebenfalls eine besondere Bedeutung:

Die **freie Energie  $F$**  ist die maximale Arbeit, die ein thermodynamisches System leisten kann.  $G$  hat eine analoge Bedeutung: Sie ist die **maximale Nicht-Volumenarbeit**, die ein System leisten kann. Die Volumenarbeit ist über  $-pdV$  definiert, d. h. die Arbeit, die ein System durch Expansion seines Volumens abgeben kann. Nicht-Volumenarbeit ist dann jede andere Form von Arbeit, z. B. elektrische Arbeit, an der wir hier interessiert sind. In Abb. 8 kann sich das Volumen ändern, es wird sich bei einer inneren Relaxation so einstellen, dass der Druck gleich bleibt. Damit kann über diese Arbeitsvariable keine weitere Volumenarbeit geleistet werden.

Wir werden diesen Formalismus in Kap.12 auf chemische Reaktionen anwenden. Dabei werden wir die freie Enthalpie  $G$  von Stoffen verwenden, die sich aus den Enthalpien  $H$  und den Entropien  $S$  zusammensetzen. Bei einer chemischen Umwandlung wird die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G$  umgesetzt.

- Bei den meisten Reaktionen wird diese als Wärme frei (exotherm) oder wird aus der Umgebung aufgenommen (endotherm),  $\Delta_r G = \Delta Q$ . Wenn dies quasistatisch passiert, kann der Wärmeaustausch durchaus reversibel sein, die Entropieerhöhung kommt dann nur aus dem Relaxationsprozess. Bei schnellen Reaktionen ist dann aber auch der Wärmeaustausch irreversibel.
- In der Elektrochemie versucht man, den Energiegehalt der Stoffe in elektrische Arbeit umzusetzen, d. h. Strom zu erzeugen. Dies ist ein Beispiel für eine Arbeit  $dW_{\text{rev}}^{\text{nV}}$ , die keine Volumenarbeit ist. Das obige Ergebnis sagt uns also, dass unter reversiblen Bedingungen der Energieinhalt der Stoffe vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden kann, die Grundlage von Batterien und Akkumulatoren.

Wir haben nun vier Energiefunktionen  $U$ ,  $H$ ,  $F$  und  $G$  kennengelernt, die **thermodynamische Potenziale** genannt werden.

- Diese Potenziale können durch **natürliche Variable** dargestellt werden, ihre ersten Ableitungen sind daher thermodynamische Variable.
- Die Potenziale haben unterschiedliche natürliche Variablen und nehmen daher unter unterschiedlichen Bedingungen ihr Minimum an.
- Wenn die experimentellen Bedingungen derart sind, dass die entsprechenden Variablen (z. B.  $T$  und  $p$ ) konstant sind, dann werden sich die innere Freiheitsgrade  $z_i$  so einstellen dass die Potenziale ihr **Minimum finden, wenn das Gleichgewicht erreicht ist**.
- Dies können wir dann nutzen, um aus der Ableitung der Potenziale die Gleichgewichtsbedingungen zu berechnen.

**Achtung:** Denken Sie an die Diskussion zur Entropie der Ausgleichsprozesse! Wir gehen vom Gleichgewicht aus und analysieren, wann dieses stabil ist; nämlich wenn in der Umgebung des Gleichgewichts keine Zustände existieren, die adiabatisch erreichbar sind. Dies gilt auch hier, wir haben das Problem nur auf andere Parameter umgeschrieben, aus dem Maximumsprinzip für  $S$  wird ein Minimumsprinzip für die Potenziale. Dabei betrachten wir immer den quasistatischen Ersatzprozess mit Parameter  $z_i$ .

Die Funktionen  $A = U, H, F$  und  $G$  sind Zustandsfunktionen, d. h., für sie gilt der **Schwartz'sche Satz** bezüglich der gemischten Ableitungen nach den Variablen  $X_i$  ( $= p, V, T, \dots$ )

$$\frac{\partial^2 A}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\partial^2 A}{\partial X_j \partial X_i}. \quad (14)$$

Angewandt auf die Potenziale führt diese Gleichung zu den sogenannten **Maxwell-Relationen**. Diese zweiten Ableitungen führen im allgemeinen Fall dann auf Materialkonstanten, die es erlauben, thermodynamische Zustandsgleichungen darzustellen.

Für ein homogenes System in Kontakt mit einem Wärmereservoir und reversiblen Arbeitsspeicher haben wir mit Gl. 1 abgeleitet,

$$dU = TdS - pdV. \quad (15)$$

Die Änderung von  $U$ ,  $dU$  hängt von  $dS$  und  $dV$  ab,  $U$  ändert sich also mit  $S$  und  $V$ , ist also eine Funktion dieser beiden Variablen

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

Nun können wir davon das vollständige Differential

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

bilden

und der Vergleich mit Gl. 1 gibt uns sofort die ersten Ableitungen

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

Zweite Ableitungen gehorchen den Maxwell-Relationen, man erhält

$$\left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S.$$

Wenn wir nun innere Freiheitsgrade haben, wird Gleichung 15 zu

$$dU \leq TdS - pdV \quad (16)$$

und man erhält für einen Prozess, bei dem Volumen und Entropie konstant gehalten werden die Ungleichung

$$dU \leq 0, \quad S = \text{konst.}, \quad V = \text{konst.}$$

Die Enthalpie wurde in Kap. 4 eingeführt. Wir starten mit  $H = U + pV$  und  $d(pV) = pdV + Vdp$  und erhalten für das vollständige Differential

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp.$$

$H$  hängt also von den Variablen  $p$  and  $S$  ab,

$$H = H(S, p).$$

Wir können damit das vollständige Differential

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

bilden mit den ersten partiellen Ableitungen

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S.$$

Die zweiten Ableitungen gehorchen den Maxwell-Relationen, man erhält

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

Nun betrachten wir einen inneren Relaxationsprozess. Um die entsprechende Ungleichung zu erhalten, addieren wir zu Gl. 16 auf beiden Seiten den Term  $d(pV)$ ,

$$dU + d(pV) \leq TdS - pdV + d(pV),$$

und wir finden für  $H$  die Ungleichung

$$dH \leq TdS - Vdp.$$

Für einen Prozess, bei dem Druck und Entropie konstant gehalten werden, gilt damit die Ungleichung

$$dH \leq 0, \quad S = \text{konst.}, \quad p = \text{konst.},$$

$H(S, p)$  wird also unter diesen Bedingungen minimal, d. h. die inneren Freiheitsgrade werden derart relaxieren, dass  $H$  minimal wird.

Die freie Energie ist eine Funktion von  $T$  und  $V$ ,

$$F(T, V) = U - TS,$$

mit dem vollständigen Differential

$$dF = d(U - TS) = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT,$$

den ersten Ableitungen

$$\begin{aligned}dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV, \\ -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\end{aligned}$$

und den zweiten Ableitungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (17)$$

Bei Vorhandensein innerer Freiheitsgrade erhalten wird die Ungleichung

$$dF \leq -SdT - pdV,$$

und für  $T$  und  $V$  konstant ergibt sich

$$dF \leq 0, \quad T = \text{konst.}, \quad V = \text{konst.}$$

Unter diesen äußeren Bedingungen relaxieren die inneren Freiheitsgrade also derart, die freie Energie minimal wird.

Die freie Enthalpie ist eine Funktion von  $T$  und  $p$ ,

$$G(p, T) = H - TS,$$

mit dem vollständigen Differential

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT,$$

den ersten Ableitungen

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

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

und zweiten Ableitungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (18)$$

Wenn innere Freiheitsgrade vorhanden sind, gilt

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

und bei konstantem  $T$  und  $p$

$$dG \leq 0, \quad T = \text{konst.}, \quad p = \text{konst.}$$

Am Beispiel von  $G$  bedeutet das<sup>1</sup>: wenn wir unter Umgebungsdruck bei konstanter Temperatur arbeiten, ist im Gleichgewicht ein Minimum der freien Enthalpie erreicht,

$$dG = 0.$$

$G$  ist daher eine zentrale Größe für die Chemie. Die **natürlichen Variablen** von  $G$  sind  $T$  und  $p$ . Ein System, das bei  $p, T = \text{konst.}$  gehalten wird, strebt also nicht in ein Maximum der Entropie, sondern in ein Minimum der freien Enthalpie.

---

<sup>1</sup>Analog für die anderen Potenziale

Dabei wird Wärme mit der Umgebung ausgetauscht, die Reaktionen können exo- oder endotherm sein. Eine endotherme Reaktion  $\Delta_r H < 0$  ist möglich, wenn der Entropieterm  $T\Delta_r S < 0$  überwiegt, sodass  $\Delta_r G > 0$  gilt. Die Reaktion findet statt, wobei Wärme von der Umgebung aufgenommen wird. Zudem wird Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht, das System kann sich gegen den Außendruck ausdehnen oder kontrahieren.

Allerdings wird der Druck konstant gehalten, es wird daher bei exothermen Reaktionen aus der Reaktionsenergie keine Volumenarbeit gewonnen. Die Ableitungen von  $G$  nach  $p$  und  $T$  sind dabei die treibenden Kräfte.

Die Bedingung  $dG = 0$  werden wir bei den chemischen Anwendungen immer wieder verwenden. Dabei geht es dann um die Bestimmung der Molmengen im Gleichgewicht, die durch  $dG = 0$  eindeutig festgelegt sind.

Die ersten Ableitungen der Potentiale sind die Zustandsgrößen  $S$ ,  $T$ ,  $p$  und  $V$ . In den Maxwell-Relationen werden partielle Ableitungen, in denen die Entropie auftritt durch Ableitungen von  $p$ ,  $V$  und  $T$  nach jeweils einer der anderen Größen ausgedrückt. Solche partiellen Ableitungen haben wir in Abschnitt ?? als **Materialkonstanten** kennengelernt. Diese sind materialspezifisch, sind meist leicht messbar und sagen aus, wie sich z. B. das Volumen bei Temperaturerhöhung ändert. U. a. haben wir die Konstanten

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

eingeführt. Diese haben es erlaubt, Zustandsgleichungen für reale Materialien zu formulieren.

Die Potenziale lassen sich ebenfalls durch Materialkonstanten darstellen. Dazu benötigt man zum einen die Ableitungen der Potenziale nach  $T$ ,

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

zum anderen aber nach  $p$  und  $V$ .

In Kap. 3.4 haben wir das vollständige Differential von  $U$ ,

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \pi dV + c_V dT, \quad (19)$$

betrachtet, konnten aber für den allgemeinen Fall nur die partielle Ableitung nach  $T$  auswerten.

Mit Hilfe der Maxwell-Relationen kommen wir nun weiter und können  $\pi$  bestimmen. Wir verwenden

$$dU = TdS - pdV,$$

betrachten eine Isotherme und teilen beide Seiten durch  $dV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p. \quad (20)$$

Dabei haben wir die Quotienten von  $dU$  ( $dS$ ) und  $dV$  in partielle Ableitungen bei konstantem  $T$  umgewandelt. Mit der Maxwell-Relation Gl. 17,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

erhalten wir

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (21)$$

## Ideales Gas

Mit der idealen Gasgleichung erhält man

$$\pi = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{nR}{V} - p = 0.$$

Die innere Energie ist daher durch das vollständige Differential

$$dU = c_v dT$$

darzustellen, Differenzen erhält man durch Integration.

## Reales Gas

Mit der Van-der-Waals-Gleichung für das reale Gas,

$$p = \frac{RT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

ergibt sich

$$\pi = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{R}{V - nb} - \frac{RT}{V - nb} + \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{n^2 a}{V^2}.$$

Das vollständige Differential ist

$$dU = c_v dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV.$$

Die innere Energie erhält man durch Integration, wie in Kap. 3.4 durchgeführt.

## Reale Materialien

Die partielle Ableitung  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p\beta_V$  ist durch eine Materialkonstante gegeben,

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = pT\beta_V - p$$

und man erhält für das vollständige Differential

$$dU = c_v dT + (T\beta_V - 1) p dV.$$