

Ist ein TD Potential als Fkt der natürlichen Variablen bekannt, können alle weiteren Potentiale als Fkt dieser Variablen berechnet werden.

Bsp $G(T, p)$ sei bekannt als Fkt. seiner natürlichen Variablen

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

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$U = H - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$A = U - TS = G - \cancel{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p} - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + \cancel{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}$$

↳ als $f(p, T)$ bestimmt

Bemerkung: Das geht nicht, wenn bsp $G(V, T)$ oder $G(p, V)$ bekannt ist!

Kriterien für chem. Reaktionen

- a) Freie Energie : $A = U - TS$
 b) Freie Enthalpie : $G = H - TS$
- freiwillig wenn* $dA_{T,V} \leq 0$ Helmholtz Energie
 $dG_{T,P} \leq 0$ Gibbs Energie

ΔG ist 'Standard' $\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$ (freie Standard
 Reaktionsenthalpie)

freie Enthalpie : $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = V dP - S dT$ *Fundamentale
 Gleichung*

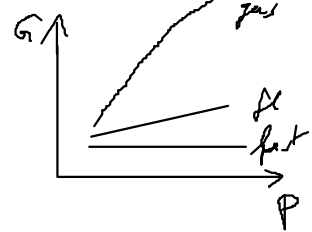
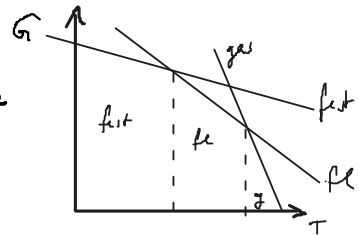
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

*Temp-abh. der freien Enthalpie
 durch Entropie bestimmt*

$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$

*Druck-abh. der freien Enthalpie
 durch Volumen bestimmt*

$G(P_e) = G(P_a) + \int_{P_a}^{P_e} V dP$



p-abh. von G

molare Größen
fl + fest $G_{m_e} = G_{m_a} + V_m (P_e - P_a) = G_{m_a} + V_m \Delta P$
als konst. angenommen

gas. $G(P_e) = G(P_a) + nRT \int_{P_a}^{P_e} \frac{dP}{P} = G(P_a) + nRT \ln\left(\frac{P_e}{P_a}\right)$

T-abh. von G

$$H = G + TS$$
$$= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad | : T^2$$

$$-\frac{H}{T^2} = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - G}{T^2}$$

$$-\frac{H}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Quotientenregel

$$f(x) = \frac{u(x)}{v(x)}$$
$$f' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{\frac{\partial G}{\partial T} \cdot T - G}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Bedeutung: bei gegebener Entropieänderung ist die T-abhängigkeit der zugehörigen Änderung der freien Entropie bekannt

Motivation: GG-Zusammensetzung (T-abh) eines Systems hängt direkt mit ΔG zusammen

$\rightarrow \Delta G \rightarrow$ T-abhängigkeit ist wichtige Größe der TD!

Beispiele

1) T-abh. von S / Zusammenhang zwischen S und c_v

$$dQ = TdS - PdV \rightarrow dS = \frac{1}{T} dQ + \frac{P}{T} dV$$

$$dS = \frac{1}{T} \left[c_v dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T dV \right] + \frac{P}{T} dV$$

$$= \frac{c_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left(P + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T \right) dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

\rightarrow

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{c_v}{T}$$

$$\begin{matrix} c_v > 0 \\ T > 0 \\ \hline \rightarrow \end{matrix}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0$$

mit

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) dT$$

c_v

Def von c_v , über die die Wärmekapazität definiert ist

\rightarrow S steigt monoton mit T!

2) Druckabhängigkeit der Enthalpie

$$dH = Tds + Vdp \quad \left| \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right.$$

Maxwell Relation

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V = V (1 - T\alpha)$$

$$= \alpha \cdot V \quad (\text{Ausdehnungskoeffizient})$$

Beispiel: Benzol (25°C): $\alpha = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$
 $\rho = 0,88 \text{ g/cm}^3$
 $1 \text{ mol Benzol} = 78,11 \text{ g}$ } $V_m = \frac{M_{\text{mol}}}{\rho}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{M_{\text{mol}}}{\rho} (1 - T\alpha)$$

Bei Druckänderung von 1 → 11 bar:

$$\Delta H = \frac{M_{\text{mol}}}{\rho} (1 - T\alpha) \cdot \Delta p = 56 \text{ J/mol}$$

3) Änderung der inneren Energie bei Kompression/Expansion eines Gases

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

Maxwell Relation

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{R}{V-b} - p = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$$

$$= \frac{a}{V^2}$$

Ideales Gas: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$,
da $a = 0$

für reales Gas:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) = \frac{RT}{V-b}$$

$$\rightarrow p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

bisher $n = \text{const}$
kein Stoffaustausch

Wir haben bemerkt: zusammengehörige Variablen
→ Produkt hat Dimension einer Energie

intensive Variablen	extensive Variablen	Produkt	Kontakt GG	Energie transfer
T	S	TS	thermisch	Q
P	V	pV	mechanisch	W
<u>mit Stoffaustausch</u>				
μ	n	μn	Diffusion	$\mu \Delta n$

Das chemische Potential μ

notwendig für die Beschreibung jeder chem. Reaktion

Für offene Systeme mit Stoffaustausch

Verhalten v G bei Änderung der Zusammensetzung!

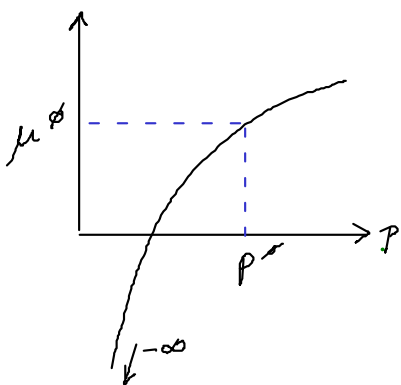
chem. Potential eines Reinstoffes:

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

reiner Stoff: $G = n \cdot G_m \rightarrow \mu = \left(\frac{\partial (n \cdot G_m)}{\partial n} \right)_{P,T} = G_m$
chem. Pot. molare freie Enthalpie

Ideales Gas Druck-Abhängigkeit:

$$G = G^\ominus + n \cdot RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^\ominus}\right) \rightarrow \mu = \mu^\ominus + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^\ominus}\right)$$



Beispiel Verdampfen von H_2O ($25^\circ C$)

$\mu \hat{=} G_m \rightarrow \Delta \mu = \Delta G$
reine Stoffe $\Delta G_m^\ominus = \Delta_3 G^\ominus (H_2O, g) - \Delta_3 G^\ominus (H_2O, fl)$ Standardbildungsenthalpie (Tabellwert)
 $= -228.57 \frac{kJ}{mol} - (-237.15 \frac{kJ}{mol})$
 $= +8.56 \frac{kJ}{mol}$

d.h.: chem. Potential von H_2O Dampf liegt höher → reaktiver als flüssiges H_2O !

→ am Siedepunkt: $\Delta \mu = 0$