

7.3 Freie Enthalpie

• P, T ... Kontrollvariable, $G = U - TS + PV$

a) Prinzip der minimalen freien Enthalpie

• System:  } abgeschlossen: $[X = N^{(g)}, V^{(g)}, \dots]$

• Ausbleibung ΔX aus GG: $X_0 \rightarrow X_0 + \Delta X$

$$(i) \Delta S^{\ddagger} = \Delta S + \Delta S^r < 0 \quad (7.15)$$

$$(ii) \Delta U^{\ddagger} = \Delta U + T \Delta S^r - \underbrace{P \Delta V^r}_{-\Delta V} = 0$$

$$\rightarrow T \Delta S^r = -\Delta U - P \Delta V \quad (7.16)$$

in T. (7.15) $T \Delta S - \Delta U - P \Delta V < 0$

$$\rightarrow \Delta U - T \Delta S + P \Delta V > 0$$

$$\boxed{\Delta G > 0} \quad (7.17)$$

→ Bei isotherm-isobaren Prozessen strebt die freie Enthalpie ein Minimum zu.

b) Bemerkungen:

(i) Kopple System aus a) zusätzlich an RAQ:

$$\Delta W_{\text{rev}}^{\text{RAQ}} = -(\Delta U - \underbrace{T \Delta S + P \Delta V}_{+\Delta Q^r - P \Delta V_r}) = -\Delta G$$

→ beliebiger Arbeitsprozess:

$$\boxed{\Delta W^{\text{RAQ}} \leq -\Delta G} \quad (7.18)$$

G... isotherm-isobares Arbeitspotential

(ii) Einkomp. system: Euler
 $G = U - TS + PV = \mu N$ (7.19)

→ $\mu = \frac{G}{N}$ (7.20)

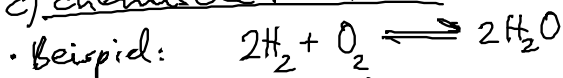
... molare freie Enthalpie

(iii) Vielkomp. system:

$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots$ (7.20a)

mit $N = N_1 + N_2 + \dots$ $\frac{G}{N} = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 + \dots$ (7.21)
 $x_i = \frac{N_i}{N}$... Molbruch

c) chemische Reaktionen



Änderung der Molzahl:

$\Delta N_{H_2} = \Delta N_{O_2} : \Delta N_{H_2O} = -2 : -1 : 2$

oder: $dN_{H_2} = -2da$, $dN_{O_2} = -da$, $dN_{H_2O} = 2da$

a... Reaktionsvariable

• allgemein:

$0 \rightleftharpoons \sum_{k=1}^r \nu_k A_k$ (7.22)

mit ν_k ... Stöchiometrie-Koeffiziente

A_k mit $\nu_k > 0$... Produkte

A_k " $\nu_k < 0$... Reaktanten

Molzahländerung: $dN_k = \nu_k da$ (7.23)

Einstellvariable X!

$da > 0$ für Hinreaktion!

(i) chemisches GG:

viele chem. Reakt. = GG-Reaktion bei $T, P = \text{konst.}$

→ Prinzip der minimalen Enthalpie:

$(dG)_{T,P} = 0 = \sum_{k=1}^r \mu_k dN_k \stackrel{(7.23)}{=} \sum_{k=1}^r (\mu_k \nu_k) da$ (7.24)

→ chem. GG: $\sum_{k=1}^r \mu_k \nu_k = 0$ (7.24)

→ Molbrüche x_k im chem. GG

NB: (7.24) nur gültig, falls keine Substanz aufgebraucht wird!

(ii) Massenwirkungsgesetz für ideale Gasgemische:

(7.24) $\xrightarrow{\text{Übung}}$
$$\prod_{k=1}^r x_k^{\nu_k} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum \nu_k} K(T) \quad (7.25)$$

(iii) Reaktionswärme:

- Betrachte: Enthalpie = „Wärmeinhalt“

Differential: $dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k$ (7.26)

chem. GG: $(\sum_k \nu_k x_k = 0) \rightarrow dH = TdS = dQ$ (7.27)

... Reaktionswärme
hale am chem. GG

- Reaktionswärme pro Mol:

im GG: $\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{S,p} = \sum_k \nu_k x_k = 0$

hier: $H(S(T,p,a), p, a) = H(T, p, a)$

$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{T,p} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_k \nu_k x_k\right)$ (7.28)

Kurzis: Übung

mit $\frac{\partial H}{\partial a} > 0$... endotherm
 $\frac{\partial H}{\partial a} < 0$... exotherm

- Reaktionen in ideale Gasgemische

(7.28) $\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{T,p} = RT^2 \frac{d \ln K(T)}{dT}$ (7.29)

... van t'Hoff-Gleichung
K(T) ... s. Gl. (7.25)

Beweis: Übung

8. Maxwell-Beziehungen & Antwortkoeffizienten

- Vielzahl von TD-Variablen \rightarrow Vielzahl von Antw. Koeff. = Ableitungen

$$\text{Bsp. } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

(i) hänge voneinander ab!

(ii) Maßvorschrift für exp. unangängliche Ableitungen

(iii) Minimalzahl von Ableitungen!

8.1 Maxwell-Beziehungen

- Potentiale U, F, G, H existieren \rightarrow vollständige Differential

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (8.1)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (8.2)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (8.3)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (8.4)$$

\rightarrow Integrabilitätsbedingung für Potentiale
= gemischte 2. Ableitungen sind identisch
= Maxwell-Beziehungen

• Beispiel:

$$(i) - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (8.5)$$

$$(ii) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (8.6)$$

$\rightarrow F$
[Vol.zunahme pro
Wärmeeinheit bei
 $T, N = \text{konst.}]^{-1}$

$\stackrel{!}{=}$

isochore Druck-
anstieg mit Temp.

8.2 Ableitungen in einl. Systemen

- i.f.: $N = \text{konst.}$

a) Problemstellung:

- ext. Größe: S, V, U, F, \dots
 - int. " : T, P, μ
- \rightarrow Vielzahl erster Ableitungen!

• Beispiel: (i) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ (8.7)

exp. Kele can 2: $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$

(ii) $\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_G$ (8.8) Bedeutung?

→ Ordnungprinzip? Wie geht man damit um? →

b) Satz:

Alle Ableitungen vom Typ (8.7) oder (8.8) können durch
3 Basisableitungen ausgedrückt werden;
z.B. die 2. Ableitungen molaren freie Enthalpie g :

$$c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p \quad (8.9)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}\right) \quad (8.10)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T \quad (8.11)$$

NB: $\{c_p, \alpha, \kappa_T\}$ Leitungs-glied im Exp.
bestimmen $G(T, P)$ bis auf Konstante

Beweis:

1. $\{c_p, \alpha, \kappa_T\}$ ausdrückbar durch $\left\{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}, \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right\}$ (8.12)

2. Abl. (8.7) (8.8) etc. ausdrückbar ~~und umgekehrt~~
durch Satz (8.12), also durch $\{c_p, \alpha, \kappa_T\}$

3. Eliminiere μ mit $dy = -s dT + v dP \dots$ Gibbs-Duhem

i.f. Illustration!

c) Beispielhafte Umformung:

• $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \leftrightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial \dots \partial \dots}$?

• Vorgehens:

(i) $T = T(P, V) \rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (8.13)$

(ii) Tripel: $P, V \rightarrow S, U$

$$\text{für } P = P(S, V) \rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV \quad (8.14)$$

$$\text{in (8.13): } dT = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}_{= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} dS + (\dots) dV$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}}{-\frac{\partial^2 U}{\partial V^2 \partial S}} \quad (8.15)$$

... siehe Beweis Teil 2!!

d) direktes Vorgehen:

$$\cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right) \leftrightarrow c_p, \alpha, \kappa_T?$$