

### 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  $\Delta X$  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)  $T \Delta S - \Delta U - P \Delta V < 0$

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

$$\Delta G > 0 \quad (7.17)$$

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

#### b) Bemerkungen:

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

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

→ beliebiger Arbeitsprozess:

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

G... isotherm-isobares Arbeitspotential

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

→  $\mu = \frac{G}{N}$  (7.20)

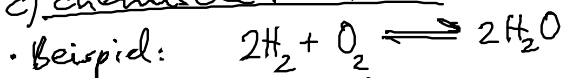
... molare freie Enthalpie

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

(iii) Reaktionswärme:

- Betrachte: Enthalpie = „Wärmeinhalt“

Differential:  $dH = T dS + V dp + \sum_k \mu_k dN_k$  (7.26)

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

... Reaktionswärme  
hale am chem. GG

- Reaktionswärme pro Mol:

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

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

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

Kreis: 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) Messvorschrift für exp. unzugängliche 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. " :  $T, P, \mu$
- $\rightarrow$  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 ~~umgekehrt~~  
durch Satz (8.12), also durch  $\{c_p, \alpha, \kappa_T\}$

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

i.f. Illustration!

c) Beispielhafte Umformung:

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

• Vorgeh:

(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:  $P, V \rightarrow S, U$

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

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

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

... siehe Beweis Teil 2!!

d) direktes Vorgehen:

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