

14.06 17

PC-T

9.2 Freie Energie und Freie Enthalpie

↳ Verständnis Triebkraft chem. Vorgänge

Überlagerung → Minimierung der Energie
→ Maximierung der Entropie

→ siehe Temp. Ausgleich (ÜB 9, Aufg. 3)

Def: nicht geschl. System → Energieaustausch mit Umgebung

Kombination aus 1. HS und 2. HS

$$\begin{aligned} \omega \quad dU &= dq + dw & dq &\leq TdS \\ dU - dq &= dw & -dq &\neq \geq TdS \end{aligned}$$

$$dU - TdS \leq dw$$

mit $T = \text{const.}$: $d(U - TS) \leq dw$
 $A \equiv U - TS$ freie Energie / Helmholtz-Energie

Bemerkung:

1) A ist Zustandsfunktion

2) ΔA ist max. Arbeit

3) GG-Krit. für $T, V = \text{const.}$: $dA = dU - TdS = dq_{\text{rev}} - TdS = 0$

$$\hookrightarrow \boxed{(dA)_{T,V} = 0}$$

4) Spontan ablaufende Proz. für $V, T = \text{const.}$

$$dA = dU - TdS = dq - TdS < 0$$

$$\hookrightarrow \boxed{(dA)_{V,T} < 0}$$

14.04 17

PC-T

9.2 Freie Energie und Freie Enthalpie

↳ Verständnis Treibkraft chem. Vorgänge

Überlegung → Minimierung der Energie
↳ Maximierung der Entropie

→ siehe Temp. Ausgleich (ÜB 9, Aufg. 3)

Def: nicht geschl. System → Energieaustausch mit Umgebung

Kombination aus 1. HS und 2. HS

$$\hookrightarrow dU = dq + dw$$

$$dq \leq TdS$$

$$dU - dq = dw$$

$$-dq \geq TdS$$

$$dU - TdS \leq dw$$

mit $T = \text{const}$: $d(U - TS) \leq dw$

$A \equiv U - TS$ Freie Energie / Helmholtz-Energie

Bemerkung:

1) A ist Zustandsfunktion

2) ΔA ist max. Arbeit

3) GG-Bit. für $T, V = \text{const}$: $dA = dU - TdS = dq_{\text{rev}} - TdS = 0$

$$\hookrightarrow \boxed{(dA)_{VT} = 0}$$

4) Spontan ablaufende Proz. für $V, T = \text{const}$.

$$dA = dU - TdS = dq - TdS < 0$$

$$\hookrightarrow \boxed{(dA)_{VT} < 0}$$

Komb. aus 1. HS und 2. HS

$$dH = dq + Vdp + dw_e \quad (w_e = \text{Nicht-Vol. Arbeit z.B. electr. Arbeit})$$
$$dq \leq Tds$$

mit $p, T = \text{const.}$ $dH - Tds \leq dw_e$

$$d(H - TS)_{p,T} \leq dw_e$$

$G \equiv (H - TS)$ Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)

- Bemerkung:
- 1) G ist eine Zustandsfkt
 - 2) ΔG ist max. Nicht-Vol. Arbeit
 - 3) Kriterium für GG für $p, T = \text{const.}$
 $dG = dH - Tds = dq_{\text{rev}} - Tds = 0$

$$(dG)_{p,T} = 0$$

- 4) Kriterium für spontan ablaufende Proz. für $p, T = \text{const.}$

$$dG = dq - Tds < 0 \quad \rightarrow \quad (dG)_{p,T} < 0$$

$-\Delta H, -\Delta G$ Triebkraft / Affinität chem. Vorgänge

- 1) Abnahme der inn. Energie / Enthalpie
- 2) Zunahme der Entropie

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (T = \text{const.})$$

Bsp. Ox. Graphit

	$\Delta H^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta S^\circ \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,5	2,9
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	-221,1	178,9

Maxwell'sche Gleichungen

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (\rightarrow 4.15)$$

comb. 1.HS und 2.HS

$$du = T ds - p dv \quad (\text{rev.})$$

$$du = \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v}_{T} ds + \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s}_{-p} dv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p$$

A = u - Ts

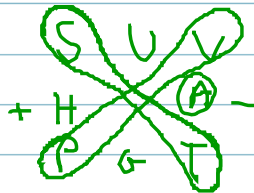
$$dA = dq - pdv - T ds - S dt \quad (\text{rev.})$$

$$dA = -pdv - S dt = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v dT$$

Suche von Schwarz

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T} \quad \text{Maxwell'sche Gl. (aus A)}$$

Gegensinn-Schemen



$$\left. \begin{aligned} dA &= -pdv - SdT \\ dG &= Vdp - SdT \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Charakteristische} \\ \text{Funkt.} \end{array}$$

$$dH = Tds + Vdp$$

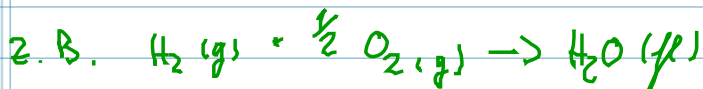
$$du = Tds - pdv$$

b) Standardwerte der Fr. Enth.

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$$

$$\Delta_R G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ_i$$

Fr. Standard rxn. Enthalpie Fr. Standard Bild. ent.



$$\Delta_f G^\circ \quad 0 \quad 0 \quad -237,1 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta_R G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G^\circ_i = 1 \cdot (-237,1 \frac{kJ}{mol}) - 0 \cdot 0 = -237,1 \frac{kJ}{mol}$$

c) Das chem. Potential

Änderung der Energie in Abh. von Zusammensetzung

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

μ_i : chem. Pot. der Komp. i ; Reinstoffchem. Pot = mol. Fr. Enthalpie

Analogue zur Mech.



$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{AB} - \mu_A - \mu_B$$

Kugel \rightarrow min. Epot
chem. Rxn \rightarrow min. Fr. Enth