

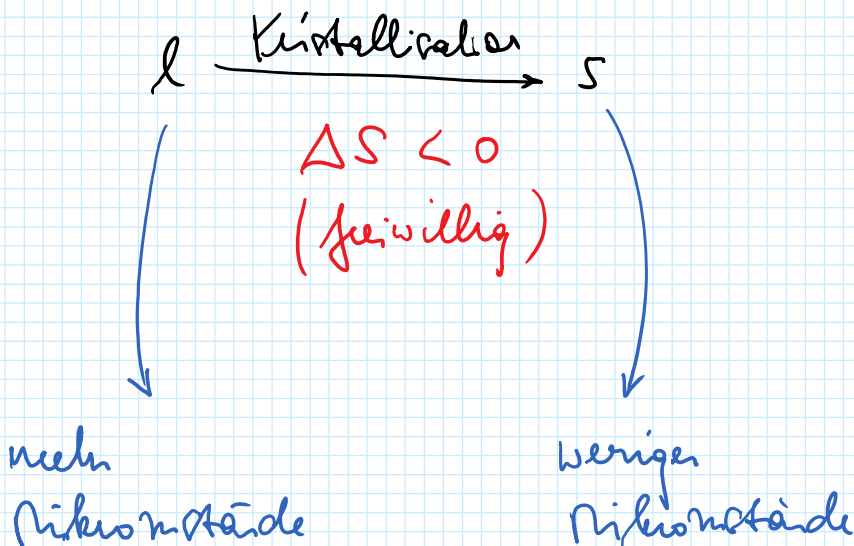
VI. 2 Chemisches Potential μ

$du \rightarrow$ Änderung der inneren Energie

$$2. HS : \Delta S \geq 0$$

2.
↓
Kristallisation

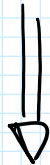
(Folie # 25)



Widerspruch zum 2. Hauptsatz?

1) $\Delta S_{\text{System}} < 0$ aber $\Delta S_{\text{Umgang (Lösung)}} > 0$?
(so daß $\Delta S_{\text{gesamt}} \geq 0$)

2) Wärm wird frei!



frei Enthalpie G
auch: "Gibbs Energie"

$$G = \mu \cdot n$$

$$\mu = G_m$$

$$G = H - TS$$

$$H = U + pV$$

Reaktion: Freiwilligkeit wird durch ΔG definiert!

$\Delta G < 0$: Reaktion läuft freiwillig ab

$\Delta G = 0$: Gleichgewicht

$\Delta G > 0$: Reaktion erfordert Energiezufuhr

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$T = \text{const}$: $dG = dH - TdS$

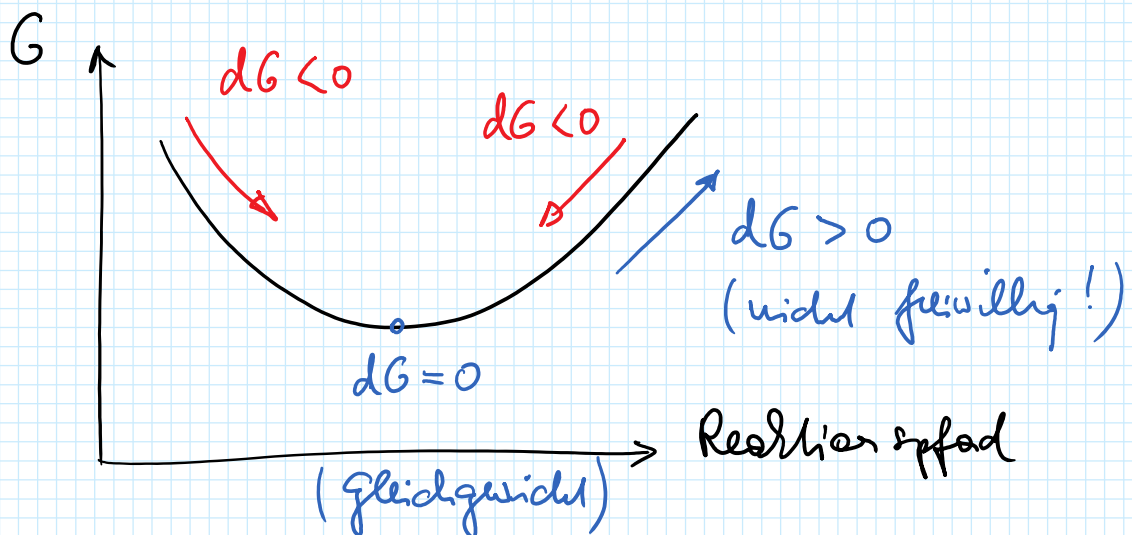
Freiwilligkeit : $\underline{\underline{dG_{T,p} < 0}}$

$$dS > 0 \quad (dS \gg 0)$$

$$\Rightarrow dG < 0 \quad (\text{wenn } dH \text{ nicht zu groß})$$

$$dS \approx 0 \Rightarrow dH < 0$$

(Wärme abgegeben)



andere Möglichkeit:

$$\text{freie Energie} \quad \boxed{A = U - TS}$$

$$dA = dU - TdS \quad (\text{isotherm})$$

$$\text{Freiwillige Reaktion:} \quad \boxed{dA_{T,v} < 0}$$

Erhöhung der Gesamtenthropie

$$dG = dH - TdS \quad (dG_{T,p} < 0)$$

$\int_{\text{System}} \rightarrow dS$

$$-\frac{dH}{T} \rightarrow dS_{\text{Umgabung}}$$

$$\text{Kristallisation:} \quad dS < 0$$
$$(-TdS) > 0$$

$$dA = dU - TdS \quad \rightarrow \quad dU < 0$$

denn $dA < 0$
(freiwillig)

(Bindungen entstehen, Energie wird

abgesenkt $\rightarrow dU < 0$

$$dG = dH - TdS$$

$$dG < 0 \quad ; \quad dH < 0$$

$\Delta S_{\text{ges}} \geq 0 \rightarrow$ 2. Hauptsatz gilt!

Bsp: für $dU < 0$: System verrichtet Arbeit
(ohne Wärmeaustausch)

$W < 0, Q = 0 \rightarrow$ adiabatische Expansion

$$dU = Q + W \Rightarrow dU < 0$$

$$Q = 0 \rightarrow \Delta S = 0$$

$$dA = dU \quad (dS = 0) \quad (dA = dU - TdS)$$

$dA < 0$ freiwilliges Prozess

Kriterien für Freiwilligkeit

$$dG_{T(P)} < 0$$

$$dA_{T(V)} < 0$$

$$dG_T = dH - TdS$$

$$dG_{T,V} = Q - TdS$$

$$dG_T = dH - TdS$$

$$p = \text{const} : dH = Q_p$$

$$dG_{p,T} = Q - TdS$$

$$dA_T = dU - TdS$$

$$V = \text{const} :$$

$$W = 0$$

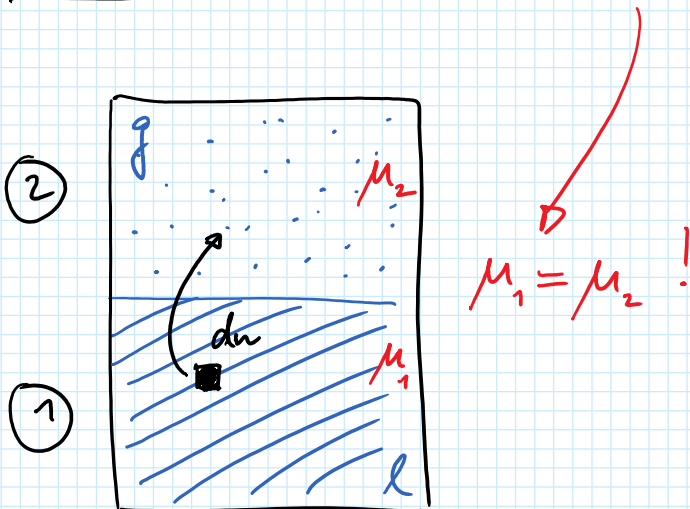
$$dU = Q + W$$

$$dU = Q$$

$$dA_{T,V} = Q - TdS$$

Thermodynamische Gleichgewichtskriterium

Im Gleichgewicht ist das chem. Potential μ eines Stoffes überall in der Probe gleich groß, egal in welcher Phase



Entnahme von du aus Flüssigkeit \rightarrow in Gasphase

$$\textcircled{1} \quad dG_1 = \mu_1 \cdot dn \quad dn < 0$$

$$dG_1 = -\mu_1 \cdot |dn|$$

$$\textcircled{2} \quad dG_2 = \mu_2 \cdot dn \quad dn > 0$$

$$dG = dG_1 + dG_2 = -\mu_1 \cdot |dn| + \mu_2 \cdot dn$$

$$dG = (\mu_2 - \mu_1) \cdot |dn|$$

$$\text{Gleichgewicht: } dG = 0$$

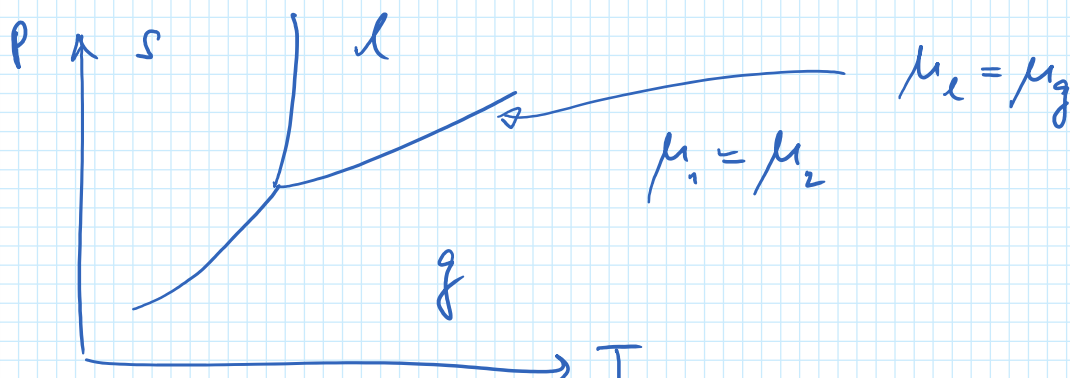
$$\mu_2 - \mu_1 = 0 \quad (|dn| \neq 0)$$



$$\mu_1 = \mu_2$$



⇒ Gesetze im Phasendiagramm
(Drei Phasen koexistenzgebiete)

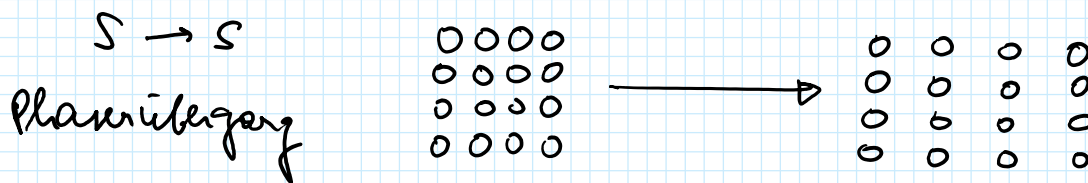


VI.3 Phasenübergänge verschiedener Ordnung

Schmelzen ($S \rightarrow L$)

Verdampfen ($L \rightarrow G$)

Sublimieren ($S \rightarrow G$)



chemisches Potential μ ist wichtig!

$$\mu = G_m$$

$$\left. \begin{array}{l} G = H - TS \\ H = U + pV \end{array} \right\} G = U + pV - TS$$

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

(Fundamentalgleichung: $dU = -p dV + T dS$)

$$dG = -\cancel{p dV} + \cancel{T dS} + \cancel{p dV} + V dp - \cancel{T dS} - S dT$$

$$\underline{dG = V dp - S dT}$$

$$p = \text{const} : dp = 0 \rightarrow dG = -S dT$$

$$\left[-S = \left(\frac{dG}{dT} \right)_p \right]$$

Änderung von G mit
 p, T und n

$$-\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p$$

$$-S_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

p, T und n
↓
 S, V, μ

$$T = \text{const} : dT = 0 \quad \longrightarrow \quad dG = V dp$$

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

$$V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$$

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

"Maxwell'sche Beziehungen"