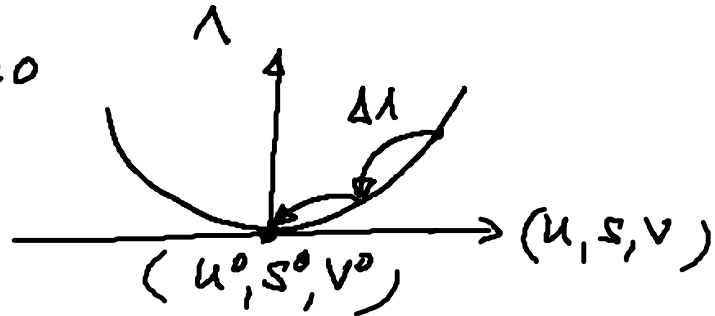


$$\Lambda := U - U^0 - T^0(S - S^0) + p^0(V - V^0)$$

$$\Delta \Lambda \geq 0$$



Beispiel: chem. Reaktion in abgeschlossener Gefäß  
(kein Teilchenaustausch von  $\Sigma$  mit  $\Sigma^*$ )

$$\Delta \Lambda = \Delta U + p^0 \Delta V - T^0 \Delta S \quad (\text{"nach Reaktion" - "vor R."})$$

(i) Isotherme, isochore ( $\Delta V = 0$ ) Reaktion (Berthelot-Bombe)

$$\Delta \Lambda = \Delta U - T^0 \Delta S = \Delta F \quad \text{Abnahme der freien Energie}$$

= max. verfügbare Arbeit

Reaktionswärme  $Q_V = -\Delta U = -\Delta F + T^0 \Delta S$

(ii) Isotherme, isobare Reaktion (beweglicher Kolben)

$$\Delta \Lambda = \Delta U - T^0 \Delta S + p^0 \Delta V = \Delta G$$

Abnahme der gibb'schen freien Energie  
= max. verfügbare Arbeit

Reaktionswärme  $Q_p = -\Delta H = -(\Delta U + p^0 \Delta V)$   
(Abnahme der Enthalpie)

geleistete Arbeit gegen Umgebungsdruck  $p^0 \Delta V$

allg.: Reaktionsaktivität (Affinität)

$$\boxed{A = -\Delta\Lambda} \geq 0$$

= Maß für Tendenz der spontanen Reaktion

$$A_V = -\Delta F \text{ isochor (i)}$$

$$A_p = -\Delta G \text{ isobar (ii)}$$

### 3.5 Gleichgewichtsbedingungen



Aus  $\Lambda \geq 0$  folgen Bedingungen für das thermodyn. Gl. ( $\Lambda = 0$ ) unter verschiedenen Einschränkungen an die Abweichungen von  $\Sigma$  vom Gleichgew.

allg.  $K(\varrho, \varrho^0) = \text{tr} [\varrho \ln \varrho - \varrho^0 \ln \varrho^0 - (\varrho - \varrho^0) \ln \varrho^0]$   
 $= I - I^0 + \lambda_v^0 (\langle \underline{M^v} \rangle - \langle \underline{M^v} \rangle^0)$

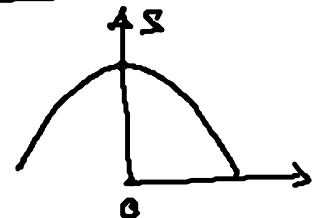
einfaches therm. System:

$$\boxed{\Lambda = kT^0 K(\varrho, \varrho^0) = U - U^0 + p^0(V - V^0) - \sum_k \mu_k^0 (N^k - N^{k0}) - T^0(S - S^0) \geq 0}$$

(i) isoliertes System :  $U = \text{const.}$   
 $V = \text{const.}$   
 $N^k = \text{const.}$

$$\Rightarrow \boxed{S - S^0 \leq 0}$$

$\Rightarrow S = \text{Max. im Gleichgewicht}$



(ii) isentropisch-isochores System :  $S = \text{const.}$

$V = \text{const.}$   
 $N^k = \text{const.}$

$$\Rightarrow \boxed{U - U^0 \geq 0}$$

$\Rightarrow U = \text{Min}$

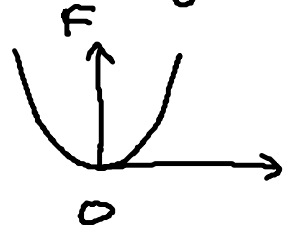


(iii) isotherm - isochores System:  $T = \text{const.}$   
 $V = \text{const.}$   
 $N^k = \text{const.}$

$$\Lambda = \underbrace{(U - TS)}_F - \underbrace{(U^0 - T^0 S^0)}_{F^0} + \underbrace{S(T - T^0)}_0 + \underbrace{p^0(V - V^0)}_0 - \underbrace{\mu_k^0(N^k - N^{k0})}_0 \geq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{F - F^0 \geq 0}$$

$\Rightarrow$  freie Energie  $F = \text{Min.}$



(iv) isotherm - isobares System:  $T = \text{const.}$   
 $p = \text{const.}$   
 $N^k = \text{const.}$

$$\Lambda = \underbrace{(U - TS + pV)}_G - \underbrace{(U^0 - T^0 S^0 - p^0 V^0)}_{G^0} - \underbrace{V(p - p^0)}_0 + \underbrace{S(T - T^0)}_0 - \underbrace{\mu_k^0(N^k - N^{k0})}_0 \geq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{G - G^0 \geq 0}$$

$\Rightarrow$  Gibbs'sche freie En.  $G = \text{Min.}$



(v) isentropisch - isobares System:  $S = \text{const.}$   
 $p = \text{const.}$   
 $N^k = \text{const.}$

$$\Lambda = \underbrace{(U + pV)}_H - \underbrace{(U^0 + p^0 V^0)}_{H^0} - \underbrace{T^0(S - S^0)}_0 - \underbrace{\mu_k^0(N^k - N^{k0})}_0 \geq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{H - H^0 \geq 0}$$

Enthalpie  $H = \text{Min.}$

(vi) isotherm. - isochores System mit festem chem. Pot.

$$T = \text{const.}$$

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

$$\mu = \text{const.}$$

$$\Delta = \underbrace{(U - TS - \mu N)}_J - \underbrace{(U^0 - TS^0 - \mu^0 N^0)}_{J^0} + S(T - T^0) + p^0(V - V^0) + N(\mu - \mu^0) \geq 0$$

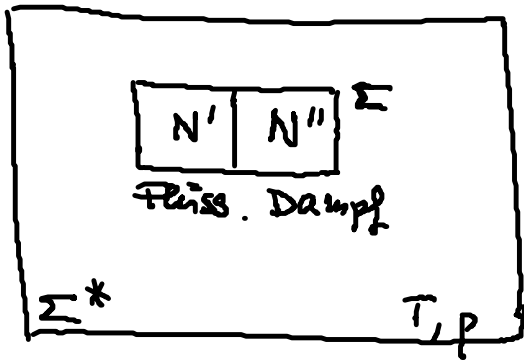
$$\Rightarrow \boxed{J - J^0 \geq 0}$$

graphisch. Pot.  $J = \text{Min.}$

## Anwendungsbeispiele

### 1) Dampfdruck

Gleichgewicht zweier Phasen derselben Substanz (Dampf u. Flüssigkeit):



$N'$  Mol Flüssigkeit

$N''$  Mol Dampf

Gleichgewicht:  $G(T, p) = \text{Min}$

geg.:  $T$

gesucht: Bei welchem Druck herrscht Gleichgewicht (Phasenkoexistenz) zwischen Gas u. Flüssigkeit.:

Dampfdruck  $p = P(T)$

gesamte Gibbs'sche freie Energie:  $G(T, p, N) = Ng(T, p)$

$$G = N'g' + N''g''$$

$\left. \begin{matrix} g' \\ g'' \end{matrix} \right\}$  molare Gibbs'sche freie Energie  
= chem. Pot.

zulässige Abweichungen von Gleichg.:

$$\boxed{\Delta N' + \Delta N'' = 0}$$

durch Verdampfung bei konst. Dampfdr.

$$\begin{aligned} \Delta G &= g' \Delta N' + g'' \Delta N'' \\ &= (g' - g'') \Delta N' \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{da } G = \text{Min.}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow g'(T, P(T)) \stackrel{!}{=} g''(T, P(T))$$

$$\text{Mit } \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \quad (\text{molare Entropie})$$

$$\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad (\text{Molvolumen})$$

$$dg = -s dT + v dp$$

$$g' = g'' \Rightarrow -(s'' - s') dT + (v'' - v') dp = 0$$

$$p = P(T) : \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}} \quad \text{Clausius-Clapeyron-ge.}$$

$$\text{oder} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{q}{(v'' - v')T}$$

mit der molaren Verdampfungswärme

Anwendung auf ideales Gas  
(weit weg von krit. Pkt.)

$$q = (s'' - s')^T$$

$$v'' = \frac{RT}{P(T)} \gg v' (\text{Flüss.}) = \frac{dP}{dT} = \frac{q}{RT^2} P$$


$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{q}{RT^2} dT \Rightarrow \boxed{P(T) = C e^{-\frac{q}{RT}}}$$

Dampfdruck eines idealen Gases ( $q > 0$ , falls Wärme dem System zur Verdampfung zugeführt wird)

## b) Dampfdruck von Tröpfchen

Bisher: ebene Phasengrenzfläche

jetzt: gekrümmte "

$\Rightarrow$  zusätz. Arbeit  $\delta W = \sigma d\omega$   ,  
bei Vergrößerung der Oberfläche  $\omega$   
( $\sigma$  Oberflächenspannung)

Kugelförmige Tröpfchen:  $d\omega = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$

$$dV' = 4\pi r^2 dr$$

$$\underline{d\omega = \frac{2}{r} dV'}$$