

# Fundamentalgleichungen der Thermodynamik

Nicole Teschmit



# Die Clausius'sche Ungleichung

- ▶ Zentrale Bedeutung bei der Freiwilligkeit chemischer Reaktionen
- ▶ Enthält nur Eigenschaften des Systems
- ▶ Es wird im weiteren ein System betrachtet, das sich im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet
- ▶ Es soll mit einer Zustandsänderung ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden

# Die Clausius'sche Ungleichung

$$-dw_{rev} \geq -dw \quad dw - dw_{rev} \geq 0$$

$$dU = dq + dw = dq_{rev} + dw_{rev}$$

$$dq_{rev} - dq = dw - dw_{rev} \geq 0$$

$$dq_{rev} \geq dq \quad dS \geq \frac{dq}{T} \quad \frac{dq_{rev}}{T} \geq \frac{dq}{T}$$

# Die Fundamentalgleichungen

▶ Konstanter Druck  $dq_p = dH$

$$T \cdot dS \geq dH$$

$$dH = 0$$

$$dS = 0$$

$$dS_{H,p} \geq 0$$

$$dH_{S,p} \leq 0$$

# Die Fundamentalgleichungen

- ▶ Bei konstantem Druck und konstanter Enthalpie nimmt bei einer freiwilligen Zustandsänderung die Entropie zu
- ▶ Bei konstantem Druck und konstanter Entropie nimmt bei einer freiwilligen Zustandsänderung die Entropie des Systems ab, dabei wird die Entropie der Umgebung erhöht

# Die Fundamentalgleichungen

- ▶ Konstanter Druck
- ▶ Einführung einer neuen Größe der Freien Enthalpie  $G$

$$T \cdot dS \geq dH$$

$$dH - TdS \leq 0$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS$$

$$dG_{T,p} \leq 0$$

# Die Fundamentalgleichungen

▶ Konstantes Volumen  $dq_v = dU$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$dU = 0$$

$$dS = 0$$

$$dS_{U,V} \geq 0$$

$$dU_{S,V} \leq 0$$

# Die Fundamentalgleichungen

- ▶ Bei konstantem Volumen und konstanter innerer Energie nimmt die Entropie bei einer freiwilligen Zustandsänderung zu
- ▶ Bei konstantem Volumen und konstanter Entropie wird bei einer freiwilligen Zustandsänderung die innere Energie kleiner, es wird Wärme an die Umgebung abgegeben und die Entropie der Umgebung erhöht sich



# Die Fundamentalgleichungen

- ▶ Konstantes Volumen
- ▶ Einführung einer neuen Größe der Freien Energie  $A$  (F)

$$dU - TdS \leq 0$$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS$$

$$dA_{T,V} \leq 0$$

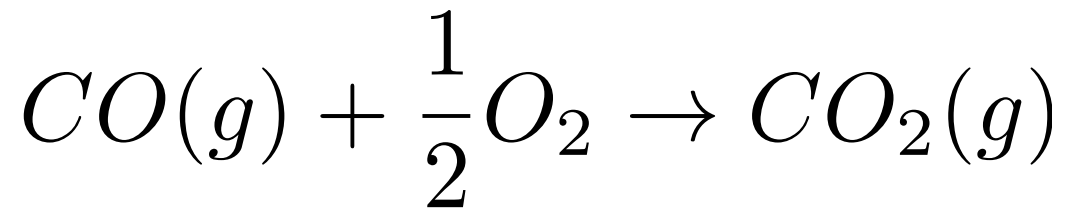
# Anwendungen

- ▶ Aus  $dA$  lässt sich die maximale Arbeit berechnen, die ein System leisten kann
- ▶ Die freie Enthalpie gibt an, in welche Richtung eine chemische Reaktion freiwillig verläuft

$$\Delta G = G_{Produkte} - G_{Edukte}$$

# Beispiel

- ▶ Es wird  $\Delta G$  und  $\Delta H$  bei folgender chemischen Reaktion berechnet



$\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_B G$	$\Delta_B H$
CO (g)	-137,17	-110,53
O <sub>2</sub>	0	0
CO <sub>2</sub> (g)	-394,36	-393,51

# Beispiel

$$\Delta_R G = \Delta_B G(CO_2) - (\Delta_B G(CO) + \frac{1}{2} \Delta_B G(O_2))$$

$$\Delta_R G = -394,4 \frac{kJ}{mol} - (-137,2 + \frac{1}{2} \cdot 0) \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta_R G = -257,2 \frac{kJ}{mol}$$

- ▶ Die Reaktion läuft freiwillig ab

# Beispiel

$$\Delta_R H = \Delta_B H(CO_2) - (\Delta_B H(CO) + \frac{1}{2} \Delta_B H(O_2))$$

$$\Delta_R H = -393,5 \frac{kJ}{mol} - (-110,5 + \frac{1}{2} \cdot 0) \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta_R H = -283 \frac{kJ}{mol}$$

- ▶ Die Reaktion ist exotherm

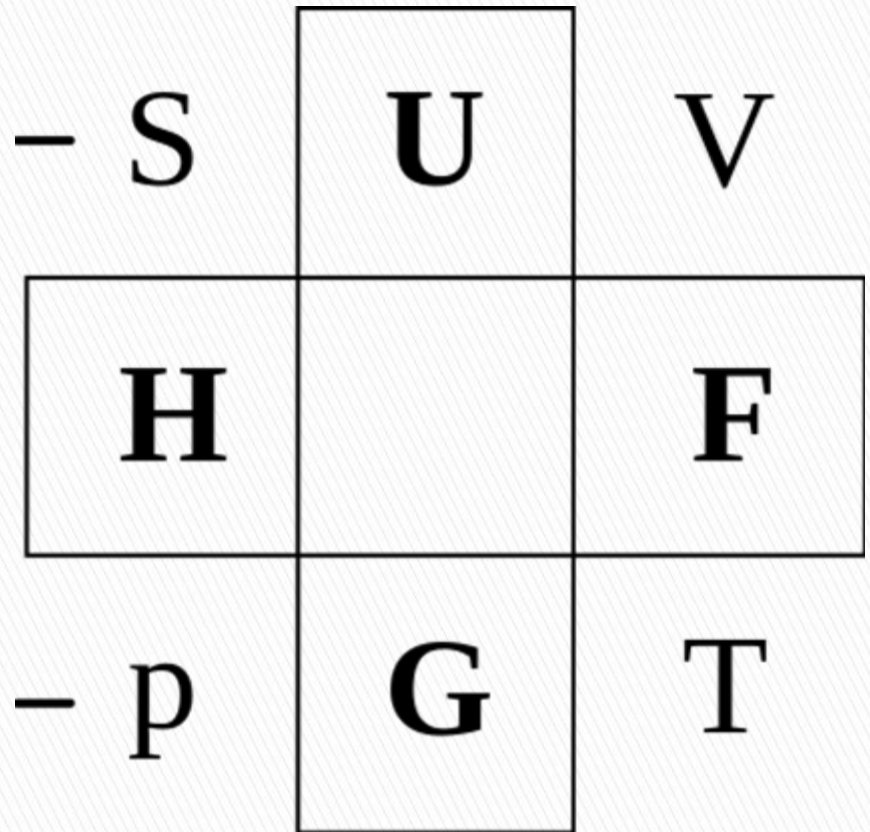
# Literatur

- ▶ P.W. Atkins, J. de Paula, Physikalische Chemie, 4.Auflage, WILEY-VCH, Weinheim 2006
- ▶ [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5/Kap\\_II/Fundamentalgleichungen.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5/Kap_II/Fundamentalgleichungen.htm) , 26.10.2012

Vielen Dank für die  
Aufmerksamkeit

# Fragen ?

- ▶ Schon unsere Vorfahren favorisierten Trinkgelage gegenüber physikalischen Herleitungen



<http://de.wikipedia.org/wiki/Guggenheim-Quadrat>