Zustandsfunktionen

U, H, A, G nicht absolut bestimmbar $\left[\frac{J}{mol}\right]$

p, T, V, S absolut bestimmbar $\neq \left[\frac{J}{mol}\right]$

$\underbrace{T \cdot S}_{\sim Q_{rev}}, \underbrace{p \cdot V}_{\sim W_{rev}}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$

U	$+pV$	H
$-TS$		$-TS$
A	$+pV$	G

Daraus gebildete partielle Ableitungen $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$

2. Bsp. $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ $\epsilon = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ $\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Es gibt für jede Zustandsfkt (8) x, 7 partielle Ableitungen $\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)$ mit je 6 konstanten Parametern $(\ )_z$ $\Rightarrow$ 336 solche Terme!

Sie spiegeln die spez. Eigenschaften der entsprechenden Substanz wider! (Zum Glück braucht man nicht alle 332, da sie durch weitere Gleichungen miteinander verbunden sind → siehe gleich!)

$$
\begin{array}{c|ccc|c}
 & S & \boxed{U} & V & \\
\oplus & \boxed{H} & & \boxed{A} & \ominus \\
 & p & \boxed{G} & T &
\end{array}
$$

Guggenheim-Schema

Daraus können die Gleichungen für die tot. Differentiale abgeleitet werden:

$$
\left.\begin{aligned}
dU &= T\,dS - p\,dV \\
dH &= T\,dS + V\,dp \\
dA &= -S\,dT - p\,dV \\
dG &= -S\,dT + V\,dp
\end{aligned}\right\} \text{charakteristischen Funktionen}
$$

Durch Vergleich mit der Definition von totalen Differentialen:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) dy$$

folgt daraus:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$$

$$S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

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

Der Schwarz'sche Satz $\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial}{\partial x} z\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial y} z\right)$

liefert noch weitere Zusammenhänge zw. den part. Ableitungen liefert noch weitere Zusammenhänge zw. den part. Ableitungen

aus dU: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

aus dH: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

aus dA: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

aus dG: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

Maxwell Gleichungen

(legt 4 weitere part. Ableitungen fest)

Die chem. Potentiale
U, H, A, G
können als Fktn.
von 2 Parametern
geschrieben werden
(wenn Stoffmengen konstant)

$$\left.\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} U(V, S) \\ H(p, S) \\ A(V, T) \\ G(p, T) \end{array}$$

Ist eine der Zustandsfktn. A, U, H, G als Fktn.
ihrer natürlichen Variablen bekannt, können auch
die anderen Potentiale daraus berechnet werden

Bsp: Sei $G(p,T)$ bekannt $\rightsquigarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ bekannt ☺

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

$$H = G + T \cdot S = G + T\left(-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right) = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

bekannt ☺

$$U = H - p \cdot V \overset{\text{s.o.}}{=} G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

bekannt ☺

$$A = U - T \cdot S \overset{\text{s.o.}}{=} G - \cancel{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p} - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \cancel{- T\left(-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)}$$

$$= G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$ bekannt ☺

Beispiel 1 : Van der Waals Gas

Bestimme ΔS bei isotherme Expansion

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = ?$$

$$\Delta_{1\to 2} S = \int_1^2 \frac{\partial S}{\partial V} dV \qquad (\text{da } T = \text{konst})$$

Maxwell Gleichung $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$$\left(p - \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \qquad \text{van der Waals Gleichung}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \rightarrow \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{V-b} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V-b}$$

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V-b} dV = R \cdot \ln \frac{(V_2-b)}{(V_1-b)}$$