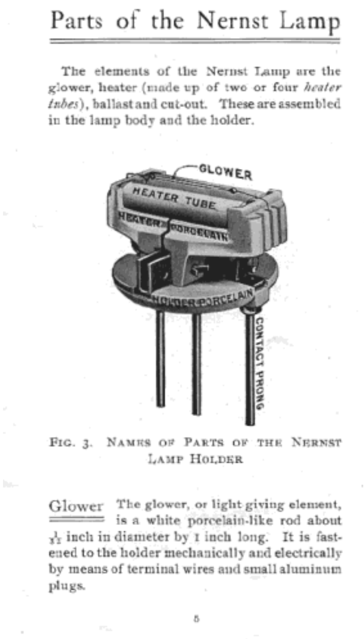
3. HS

Walther Nernst (1864-1941)

Lehrte in Heidelberg, Göttingen, Berlin
Elektrochemie
Reaktionsgeschwindigkeiten
Nernst Theorem (3. HS) 1905
Nernstlampe
Elektronische Pianos (Bechstein-Siemens-Nernst-Flügel)

1920 Nobelpreis in Chemie



Parts of the Nernst Lamp

The elements of the Nernst Lamp are the glower, heater (made up of two or four *heater tubes*), ballast and cut-out. These are assembled in the lamp body and the holder.

FIG. 3. NAMES OF PARTS OF THE NERNST LAMP HOLDER

Glower The glower, or light giving element, is a white porcelain-like rod about $\frac{1}{32}$ inch in diameter by 1 inch long. It is fastened to the holder mechanically and electrically by means of terminal wires and small aluminum plugs.

5

Nernst-Stift
Mischung aus Zirkoniumdioxid und Yttriumoxid

Westinghouse Nernst Lamp Company Pittsburgh

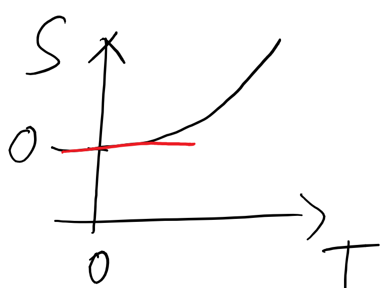
Chemische Kampfstoffe im 1. Weltkrieg (mit Fritz Haber)

„Und mit dem Eisernen Kreuz I. Klasse, das die Brust des Geh. Reg.-Rates Prof. Dr. Nernst, Leiters des chemischen Instituts der Berliner Universität, ziert, sieht die chemische Forschung zugleich eine Ehrung für sich selbst […] Und immer weiter bemüht sich der Geist der deutschen Forscher und Gelehrten, neue, erstaunliche Waffen für unsere siegreichen Heere zu schmieden.“
Berliner Zeitung

Unterstützte Einstein und Max von Laue gegen Verleumdung im 3. Reich

3. HS der TD

$$\boxed{\lim_{T \to 0} dS = 0}$$



Für perfekte Kristalle (reine Stoffe) gilt

$$\boxed{\lim_{T \to 0} S = 0}$$

H^+Cl^- H^+Cl^- H^+Cl^-

Einkristall mit perfekter Anordnung der Moleküle
Nur 1 Zustand möglich!

$(C-O)(C-O)(C-O)(O-C)$

Beide Orientierungen des Moleküls gleich wahrscheinlich
→ 2^N Zustände möglich

Dann folgt aus der statistischen TD (PC II)

$$S_0 = k \cdot \ln N = 5.76 \frac{J}{K\,mol}$$

S und Cp (T)

$$\Delta U = U(II) - U(I) = \int_{I}^{II} dU$$

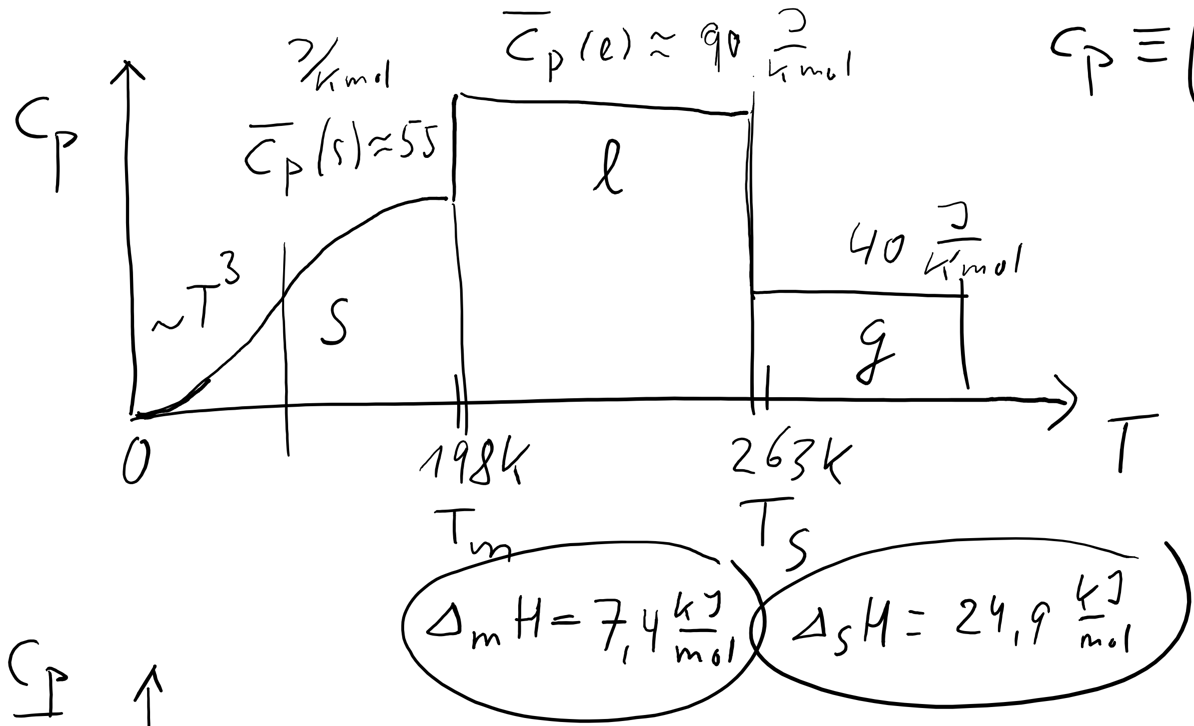
U kann nur relativ bestimmt werden

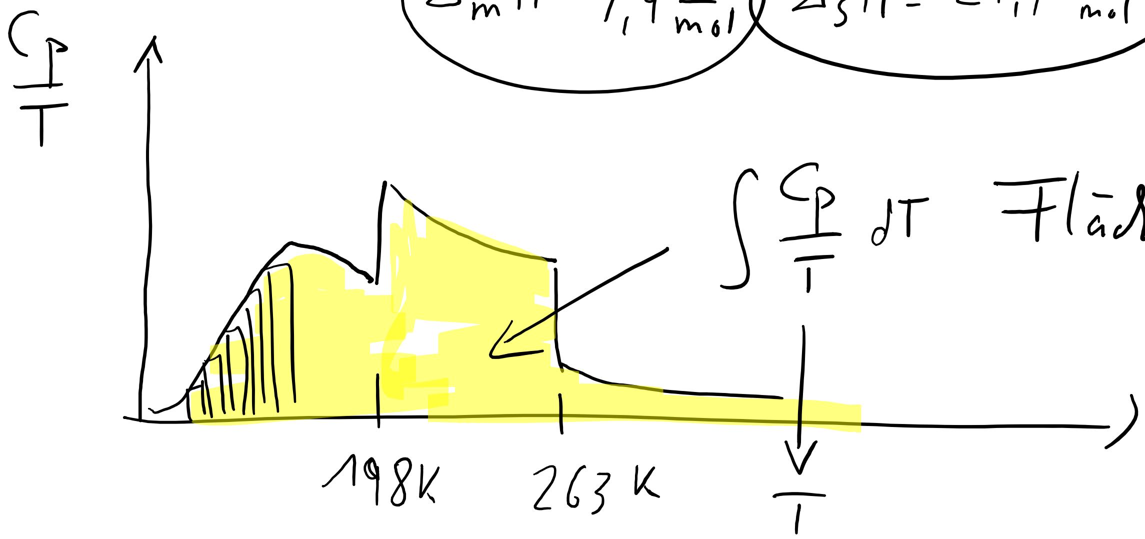
$$S(T) = \int_{0}^{T_m} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_s} \frac{C_p(\ell)}{T} dT + \frac{\Delta_s H}{T_s} + \int_{T_s}^{T} \frac{C_p(g)}{T} dT$$

S kann <u>absolut</u> bestimmt werden!

S von SO2

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

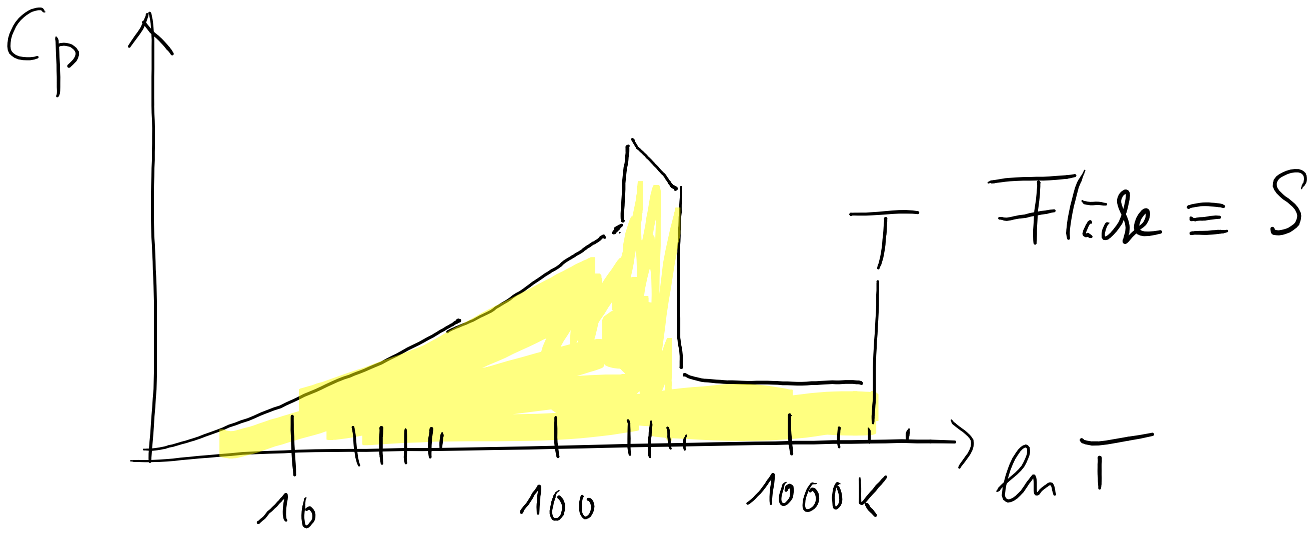




$\int \frac{C_p}{T} dT$ Fläche $\equiv S$

$$\frac{d \ln T}{dT} = \frac{1}{T} \longrightarrow \frac{1}{T} dT = d \ln T$$

$$\int \frac{C_p}{T} dT = \int C_p \, d \ln T$$



T [K]	Berechnungsmethode	$\Delta S\left[\frac{J}{K\,mol}\right]$
0 - 15	Debye-Theorie $C_p = C \cdot T^3$	1.26
15 - 197	festphase, graphisch	84.18
197	$\Delta_m H_m / T_m$	37.45
197 - 263	Flüssigphase, Numerisch	24.94
263	$\Delta_s H / T_s$	94.79
263 - 298	C_p^{gas}	5.23

$S_{SO_2}(298K) = 247.85$

Cp (T) / Debye-Verhalten

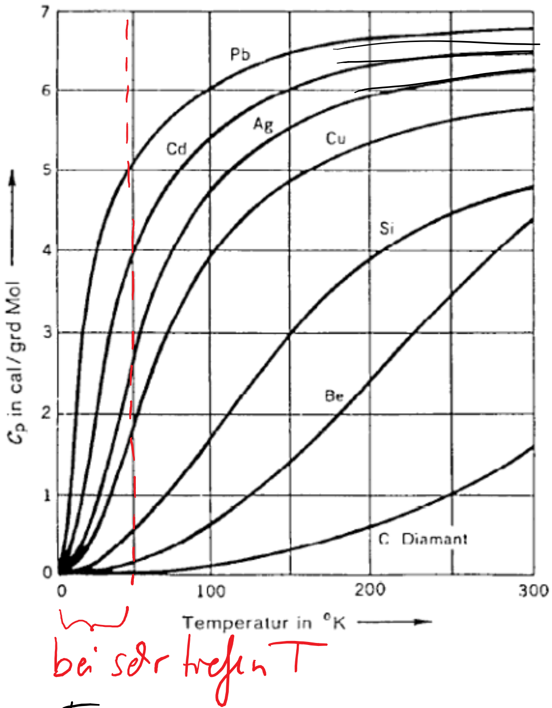
$$C_p(g) \simeq C_p(\text{ideales Gas}) = 5/2\, R \approx 21 \frac{J}{K\,mol}$$

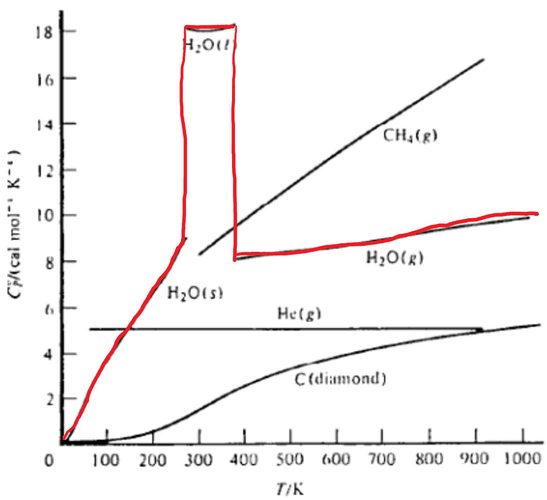
SO_2 : 3 Schwingungsfreiheitsgrade $3R$ (Pot. + Kin. E)

3 Rotationsfreiheitsgrade $\frac{3}{2} R$ (Kin. E)

$$C_p(g)\, SO_2 = 7R = 58 \frac{J}{K\,mol}$$

Dulong-Petit : $C_V = 3R$ für Festkörper (3 Schwingungsfreiheitsgrade)





Einstein : $C_V = 3R f$

$$f = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/k_B T}}{e^{\theta_E/T} - 1}$$

Debye :

$$f = 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx$$

A & G

$$\boxed{dS - \frac{dQ}{T} \geq 0}$$ Clausische Ungleichung

1) konstantes Volumen $dU = dQ$

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

$(V = \text{konst})$ $\boxed{T\,dS \geq dU}$ 1

falls $dU = 0$ $\boxed{dS_{U,V} \geq 0}$ 2. HS

falls $dS = 0$ $\boxed{dU_{S,V} \leq 0}$

2) bei konstantem Druck $p = \text{konst}$ $dH = dQ$

$\boxed{T\,dS \geq dH}$ 2

falls $dH = 0$ $dS_{p,H} \geq 0$

falls $dS = 0$ $dH_{S,p} \leq 0$

3 $A = U - T \cdot S$ Helmholtz-E (freie E)

4 $G = H - T \cdot S$ Gibbs-E (freie H)

falls $T = \text{konst}$:

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - \cancel{SdT}$$

$$dG = dH - TdS$$

$$\boxed{\begin{array}{l} dA_{T,V} = dU - TdS \leq 0 \\ \hline dG_{T,p} = dH - TdS \leq 0 \end{array}}$$

V, T konstant

p, T konstant

$$dA = dU - TdS \leq 0$$

$dU \leq 0$

$dS \geq 0$ 2. HS

$$\boxed{\Delta_R G_s = \Delta_R H_s - T\Delta_R S_s} < 0$$

Maxwell Gleichungen

$$dU = \underbrace{\delta Q}_{T\,dS} + \underbrace{\delta W}_{-p\,dV}$$ für reversible Prozesse

$$\boxed{dU = T\,dS - p\,dV}$$ für "beliebigen" Prozess ebenfalls richtig

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$ Schwarz'scher Satz

$$\longrightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

A, H, G

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

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

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

Maxwell Gleichungen

G(T)

$$dG = Vdp - SdT \leq 0$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(T \cdot S) = dH - TdS - SdT$$

mit: $\{ H = U + p \cdot V \rightarrow dH = dU + d(p \cdot V)$
$= dU + pdV + Vdp \}$

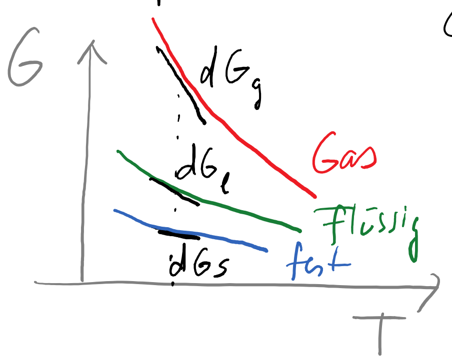
$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

mit: $\{ dU = TdS - pdV \}$

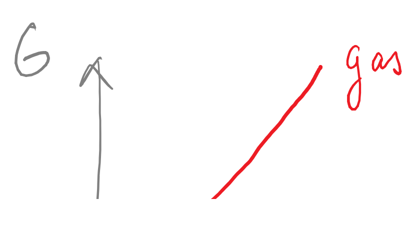
$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$

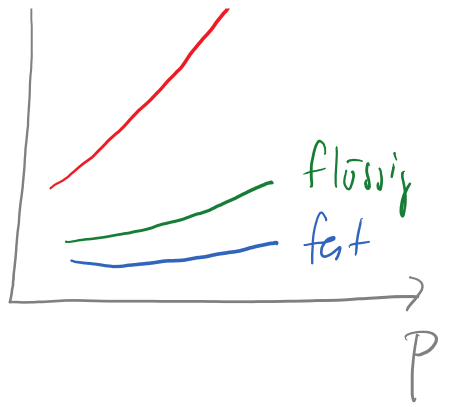
$$\boxed{dG = Vdp - SdT \leq 0}$$

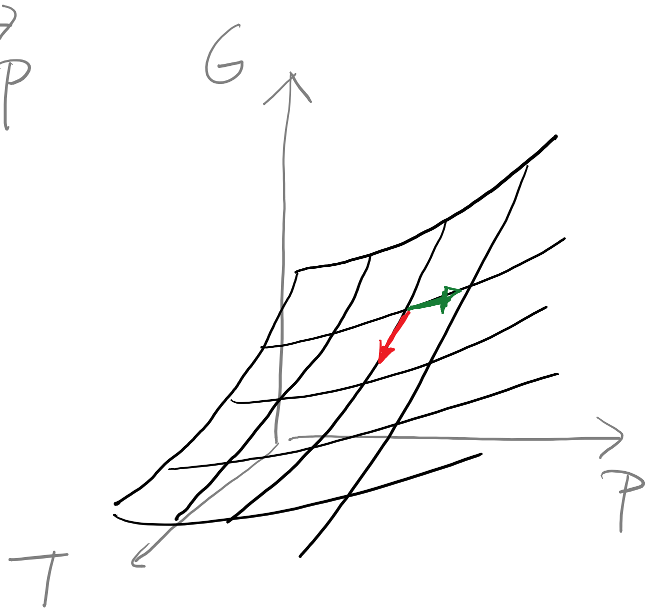
falls $p =$ konst. : $dG \leq 0$ wenn T steigt (da $S \geq 0$)
↳ G fällt mit wachsender T
umso steiler je größer S



falls $T =$ konst : $dG \leq 0$ wenn p fällt (da $V \geq 0$)
↳ G steigt mit wachsendem p
umso steiler je größer V




flüssig
fest
p


G
p
T

Gibbs-Helmholtz Gleichung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \text{mit } G = H - T\cdot S \text{ oder } -S = \frac{G-H}{T} \text{ folgt:}$$

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

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

Benutze: $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\,\frac{\partial\, 1/T}{\partial T}$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right)$$

also: $\frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right) = \boxed{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}}$

G(p)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = V \qquad \text{falls } T = \text{kons}$$

$$dG = V\,dp$$

$$\Delta G = G(p_2) - G(p_1)$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} V\,dp$$

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V\,dp$$

$$V(p)? \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) = \Pi$$

Festkörper, Flüssigkeiten $V \neq f(p)$ $(\Pi \approx 0)$

$$\boxed{G(p_2) = G(p_1) + \Delta p \cdot V}$$

Gase: (ideales Gas $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$)

Gase: (ideales Gas $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$)

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V \, dp$$

$$= G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \cdot dp$$

$$= G(p_1) + n \cdot R \cdot T \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$dG = V dp - S dT$$