Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Zusammenhang G, H, TS: $$G = H - TS$$

Isobare Änderung von G mit T: $$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

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

Alle G auf die linke Seite: $$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

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

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

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

Zusammenfassung rechte Seite: $$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

Produktregel:

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

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

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

Kompakter Zusammenhang zwischen Temperaturabhängigkeit des Gibbs-Potentials und Enthalpie

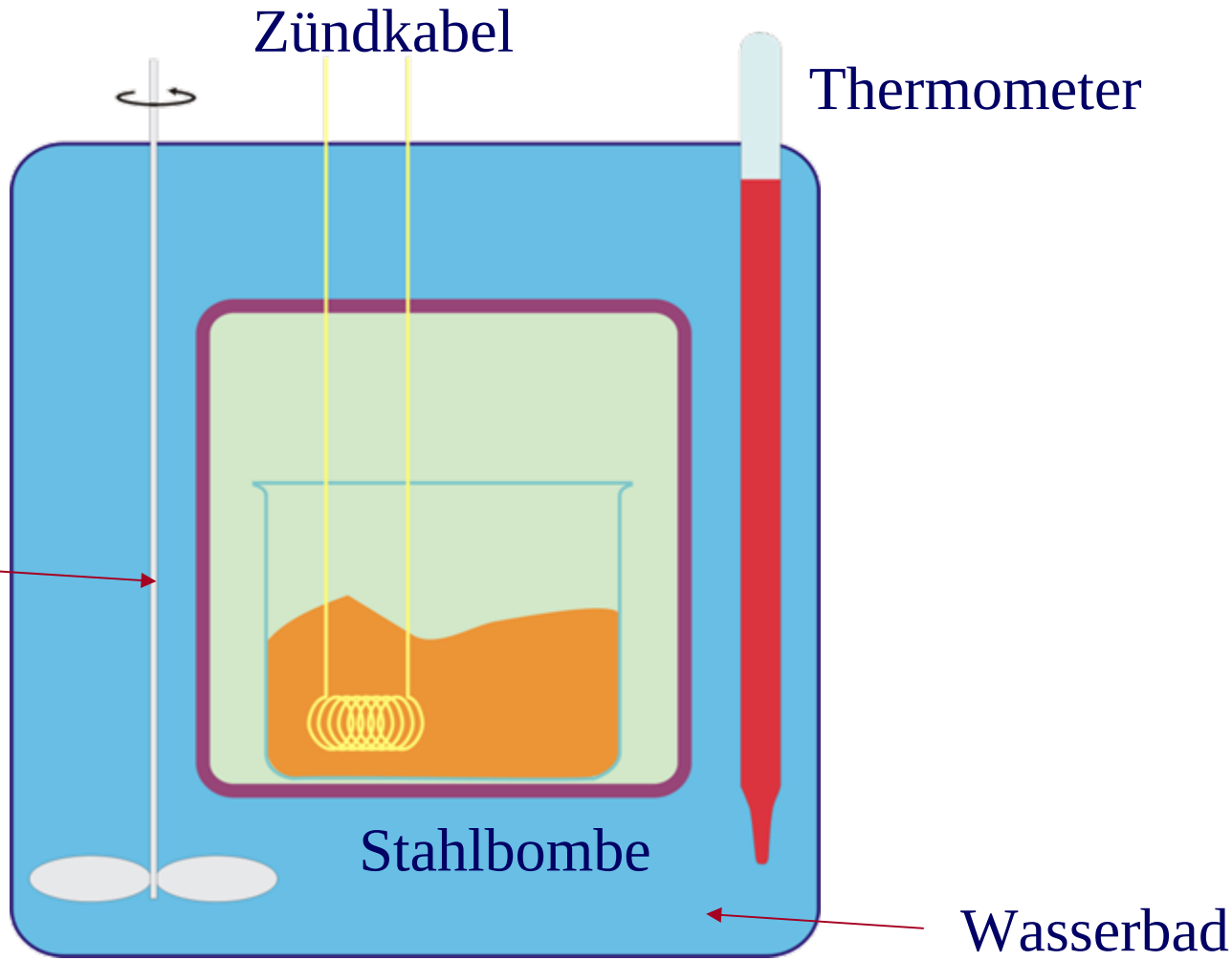
$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

van‘t Hoffsche Reaktionsisobare

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}}$$

Bombenkalorimeter

$$Q = \Delta U$$



Bombenkalorimeter

$$\Delta U = \frac{m_s}{M_s}\Delta U^{\circ}_{reaction,m} + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,m}\Delta T + C_{calorimeter}\Delta T = 0$$

Beispiel: Verbrennung von 0.857 g Benzol führt zu ΔT = 2.36°K

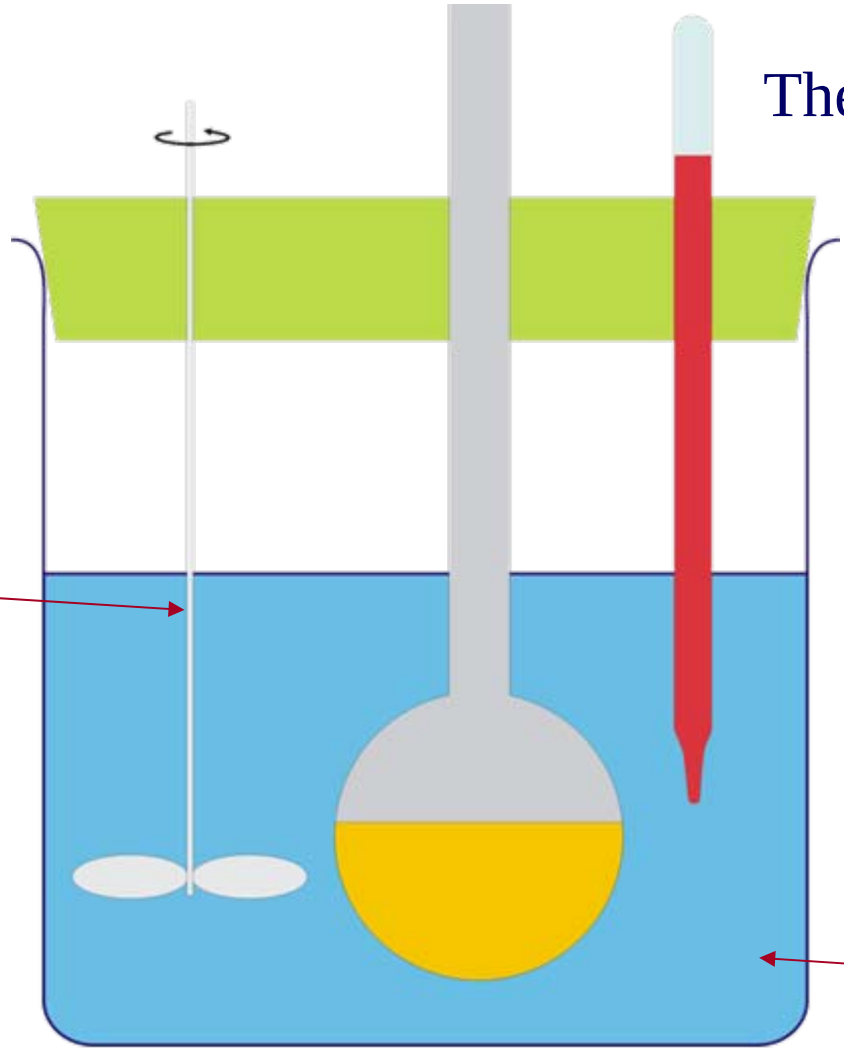
$$m_{H_2O} = 1.812\ \text{kg} \qquad C_{p,m}\left(H_2O\right) = 75.291\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Kalorimeterkonstante $C_{calorimeter} = 7.624\ \text{kJK}^{-1}$

$$\Delta U^{\circ}_{reaction,m} = -3.26\ \text{MJ mol}^{-1}$$

Lösungsenthalpie

$Q = \Delta H$



Lösungsenthalpie

$$\Delta H = \frac{m_s}{M_s}\Delta H^{\circ}_{reaction,m} + \frac{m_{\mathrm{H_2O}}}{M_{\mathrm{H_2O}}} C_{\mathrm{H_2O},m}\Delta T + C_{calorimeter}\Delta T = 0$$

Beispiel: $\mathrm{Na_2SO_4}(s) + \mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\mathrm{Na^+}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq)$

$m_{\mathrm{H_2O}} = 100.34\ \mathrm{g}$ $\quad C_{p,m}(\mathrm{H_2O}) = 75.291\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$

$m_{\mathrm{Na_2SO_4}} = 1.423\ \mathrm{g}$ $\quad C_{calorimeter} = 342.5\ \mathrm{JK^{-1}}$

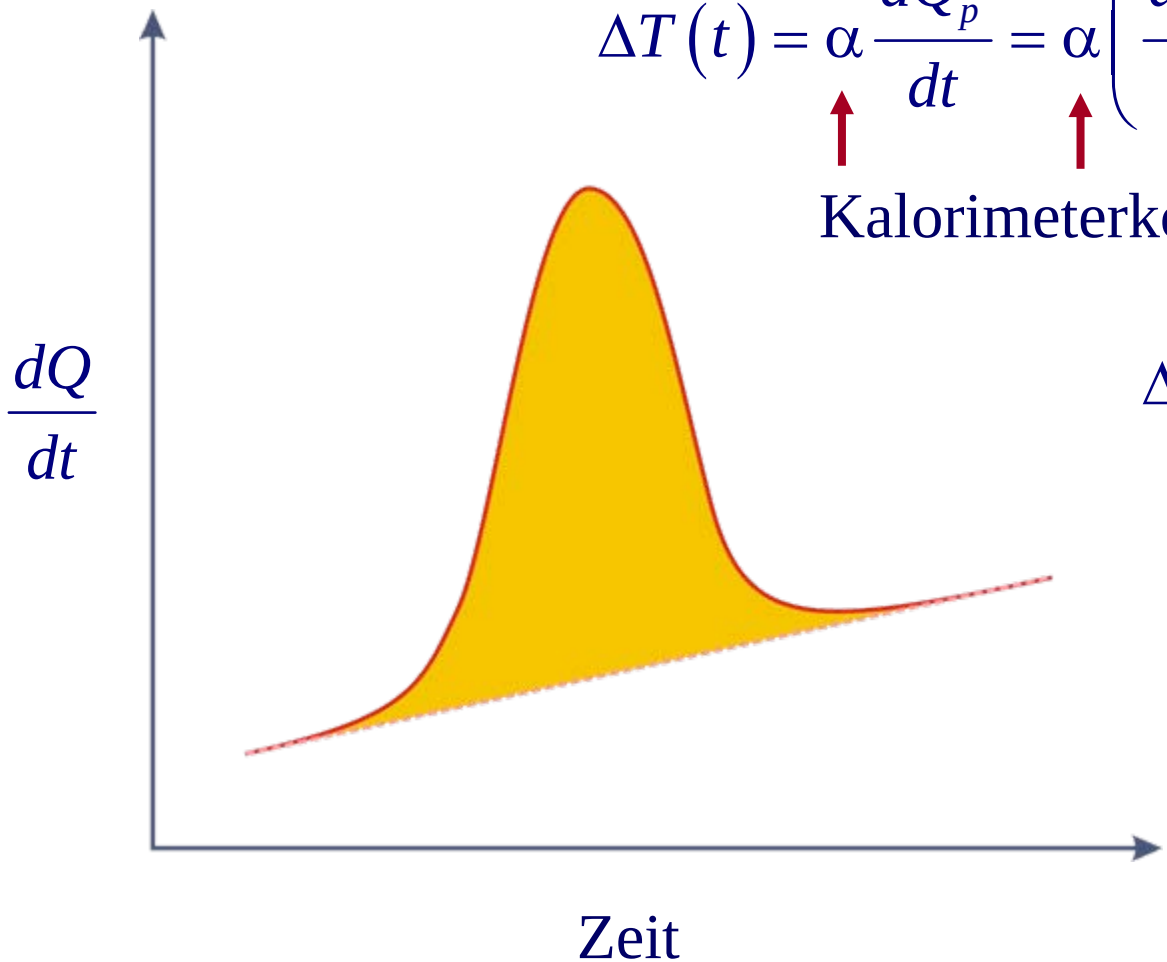
$\Delta T = 0.037\ \mathrm{K}$

$$\Delta H^{\circ}_{solvation,m} = -2.8\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

Differential Scanning Calorimetry

$$\Delta T(t) = \alpha \frac{dQ_p}{dt} = \alpha \left(\frac{dQ_{sample}}{dt} - \frac{dQ_{reference}}{dt} \right)$$

Kalorimeterkonstante



$$\Delta H = \int dt \frac{dQ_p}{dt}$$

Aufschmelzung
Proteinentfaltung
etc.

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

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

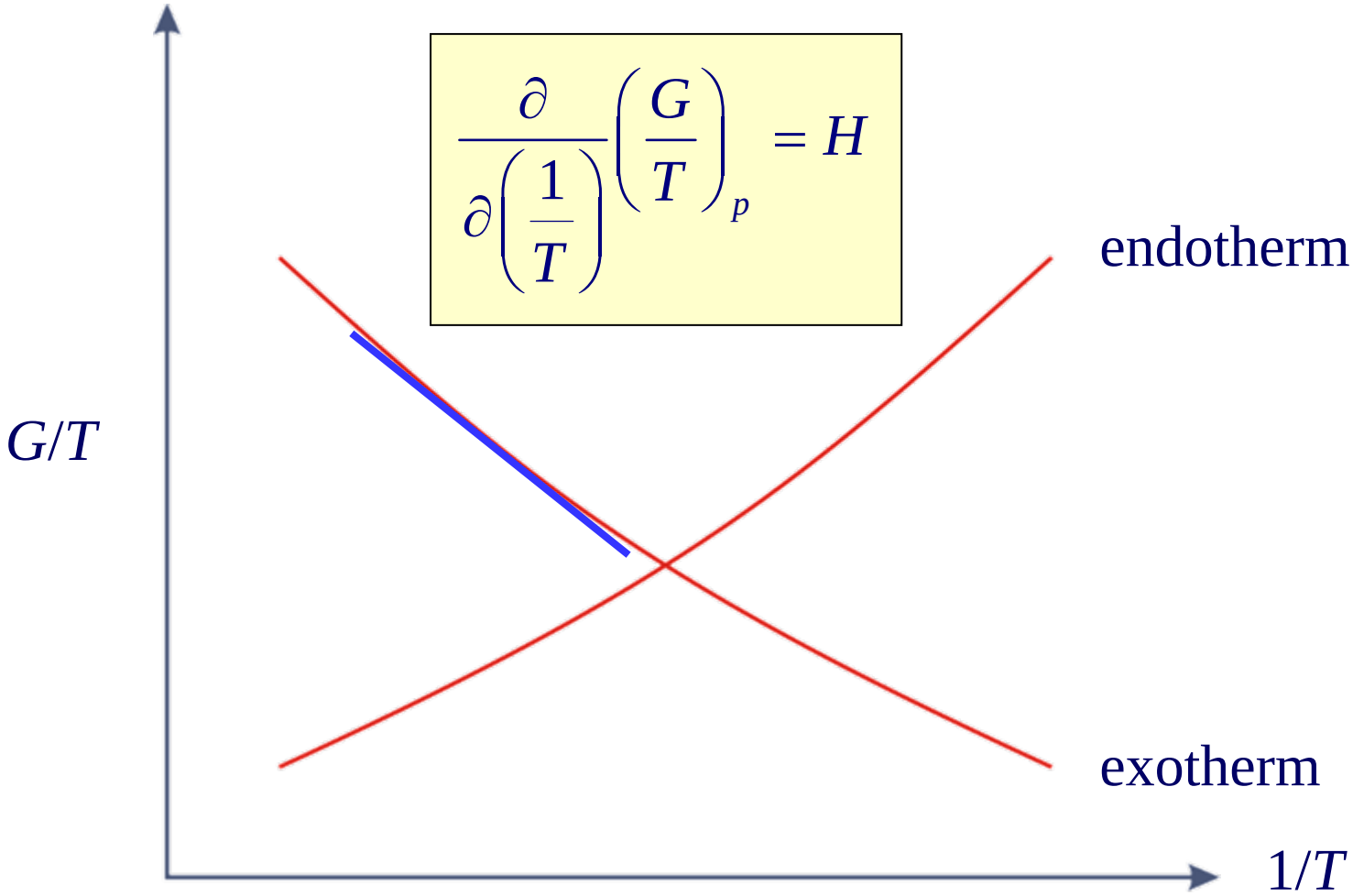
Kompakter Zusammenhang zwischen Temperaturabhängigkeit des Gibbs-Potentials und Enthalpie

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\,dT$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\left(\frac{G}{T}\right)_p = H}$$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\left(\frac{G}{T}\right)_p = H$$



Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Beispiel: $\mathrm{Fe_3O_4}(s) + 4\,\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow 3\,\mathrm{Fe}(s) + 4\,\mathrm{H_2O}(l)$

$\Delta G^\circ(298.15\,\mathrm{K}) = 67\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ $\qquad$ $\Delta G^\circ(525\,\mathrm{K}) = ?$

$$\Delta H^\circ = 3\Delta H_f^\circ(\mathrm{Fe}, s) + 4\Delta H_f^\circ(\mathrm{H_2O}, l) - \Delta H_f^\circ(\mathrm{Fe_3O_4}, s) - 4\Delta H_f^\circ(\mathrm{H_2}, g)$$

$$= (3 \cdot 0 - 4 \cdot 285.8 + 1118.4 - 4 \cdot 0)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -24.8\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta G^\circ(525\ \mathrm{K})$$

$$\approx 525\ \mathrm{K} \cdot \left[\frac{67\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{298.15\,\mathrm{K}} - 24.8\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \left(\frac{1}{525\,\mathrm{K}} - \frac{1}{298.15\,\mathrm{K}} \right) \right]$$

$$\approx 136.8\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

Prinzip von Le Chatelier

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

$\delta\Delta G^\circ > 0$ wenn $\Delta H^\circ < 0$ exotherm

$\delta\Delta G^\circ < 0$ wenn $\Delta H^\circ > 0$ endotherm

System versucht immer, einer Auslenkung entgegenzuwirken

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial p}\right)_T = \Delta v_m$$

$\delta\Delta G^\circ > 0$ wenn $\Delta v_m > 0$

$\delta\Delta G^\circ < 0$ wenn $\Delta v_m < 0$

Änderung der Gleichgewichtskonstante

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}}$$

$$\ln K\left(T_f\right) \approx \ln K\left(298.15\,\mathrm{K}\right) - \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{298.15\,\mathrm{K}}\right)$$

Beispiel: $\mathrm{Cl_2}\left(g\right) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Cl}\left(g\right)$

Ausgang: n_0 mol $\mathrm{Cl_2}$, 0 mol Cl

Änderung der Gleichgewichtskonstante

$$\mathrm{Cl_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Cl}(g)$$

Stoffmengen	$n_0 - \xi$	2ξ
Partialdrücke	$\dfrac{n_0 - \xi}{n_0 + \xi}\,p$	$\dfrac{2\xi}{n_0 + \xi}\,p$

Gleichgewichtskonstante:

$$K_p = \frac{\left(p_{\mathrm{Cl}}/p^\circ\right)^2}{\left(p_{\mathrm{Cl_2}}/p^\circ\right)} = \frac{4\xi^2}{(n_0-\xi)(n_0+\xi)}\frac{p}{p^\circ} = \frac{4\xi^2}{n_0^2-\xi^2}\frac{p}{p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^\circ}$$

Dissoziationsgrad: $\alpha = \dfrac{\xi}{n_0} = \sqrt{\dfrac{K_p}{K_p + 4\left(p/p^\circ\right)}}$

Änderung der Gleichgewichtskonstante

$$\mathrm{Cl_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Cl}(g)$$

$$\Delta G^\circ = 211.4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \qquad \Delta H^\circ = 242.6\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\ln K_p(T_f) \approx \frac{\Delta G^\circ}{RT} - \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{298.15\,\mathrm{K}}\right)$$

$$K_p(300\ \mathrm{K}) = 4.18 \cdot 10^{-11}$$

$$K_p(2000\ \mathrm{K}) = 0.134$$

$$\alpha(2000\,\mathrm{K}, 10\,\mathrm{mbar}) = \sqrt{\frac{0.134}{0.134 + 4 \cdot 0.01}} = 0.878$$