Gibbs Gleichung der Entropie

1) Vorwärts

$A = U - ST$

$A - U = -TS$

$U - A = TS$

$S = \frac{1}{T}U - \frac{1}{T}A$

$S = \frac{1}{T}\sum \frac{\exp(-E_i/k_BT)}{Q} \cdot E_i - \frac{(-k_BT\ln Q)}{T}$

$S = \frac{1}{QT}\sum_i \exp(-E_i/k_BT)\cdot E_i + k_B\ln Q$

$dU = c_V dT$ isobar

2) Rückwärts

$S = -k_B\sum_i P_i \ln P_i$

$S = -k_B\sum_i \frac{\exp(-E_i/k_BT)}{Q}\cdot\ln\left(\frac{\exp(-E_i/k_BT)}{Q}\right)$

$S = -k_B\sum \frac{\exp(-E_i/k_BT)}{Q}\left(\frac{-E_i}{k_BT} - \ln Q\right)$

$S = \frac{1}{QT}\sum \exp(-E_i/k_BT)E_i + \frac{k_B}{Q}\sum_i \underbrace{e^{-E_i/k_BT}}_{Q}\ln Q$

$S = \frac{1}{QT}\sum \exp(-E_i/k_BT)\cdot E_i + k_B\ln Q$

Boltzmann Gleichung

$S = -k_B\sum_i^{\Omega} P_i\ln P_i \quad \frac{1}{p_i} = \Omega = N_i$

$= -k_B\sum_i^{\Omega}\frac{1}{\Omega}\ln\frac{1}{\Omega}$

$= -k_B\Omega\cdot\frac{1}{\Omega}\ln\frac{1}{\Omega}$

$= -k_B\ln 1/\Omega$

$= +k_B\ln\Omega$

Ideales Gas: $dA = -pdV - SdT + \mu dN \mid dN = dT = 0$ $\quad A = -k_BT\ln Q$

$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial(k_BT\ln Q)}{\partial V}\right)_{T,N} = k_BT\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} = k_BT\left(\frac{\partial\ln\left(\frac{q}{N!}\right)}{\partial V}\right)_{T,N} \quad Q = q^N/N!$

$= k_BT\left(\frac{\partial(N\ln q - \ln N!)}{\partial V}\right)_{T,N} = k_BTN\left(\frac{\partial(\ln(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}) + \ln V)}{\partial V}\right)_{T,N} = k_BTN\left(\frac{\ln V}{\partial V}\right)_{T,N}$

$= k_BT\frac{N}{V}$ und $N = n\cdot N_A$, $k_B = R/N_A \Rightarrow pV = k_BTN \Leftrightarrow pV = \frac{R}{N_A}\cdot n\cdot N_A T \Rightarrow pV = nRT$

Fundamentalgleichung:

3) Helmholtz A:

$A = U - TS \Rightarrow dA = dU - TdS - SdT$

$= -pdV + TdS - TdS - SdT$

$= -pdV - SdT$

Rot Wärmekapazität: $C_{V,rot} = \left(\frac{\partial U_{rot}}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T}(Nk_BT) = Nk_B$

Innere Energie: $U = \langle E\rangle = \sum_i P_i E_i = \sum_i \exp(-E_i/k_BT)\frac{E_i}{Q}$

$U = \frac{\sum_i \exp(-\beta E_i)}{Q}E_i = -\frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial\beta}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial\beta}\right)\left(\frac{\partial Q}{\partial\beta}\right)_{V,N} \quad \beta = 1/kT$

$= -\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial\beta}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial T}{\partial\beta}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}(-k_BT^2)$

$U = k_BT^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \frac{\partial\beta}{\partial T} = \frac{-1}{k_BT^2} \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial\beta} = -k_BT^2$

Rotatorische Zustandssumme:

$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} g_J\exp(-\varepsilon_{rot}/k_BT) \quad \left(\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}\right) \quad \Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$

$= \sum_{J=0}^{\infty}\underbrace{(2J+1)}_{g_J}\exp\left(\frac{-\varepsilon_{rot}}{k_BT}\right) = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_{rot}}{T}J^2+J)\right)$

$= \int_0^{\infty}(2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_{rot}}{T}(J^2+J)\right)dJ \approx \int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{\Theta_{rot}}{T}u\right)du$

$\Rightarrow q_{rot} \approx \frac{T}{\Theta_{rot}} = \frac{2TIk_B}{\hbar^2}$

1) innere Energie U:

$dU = \partial q_{rev} + \partial w = TdS + \partial w$

$dU = TdS - pdV$

4) Gibbs G:

$G = A + pV$

$dG = dA + d(pV) = -pdV - SdT + pdV + Vdp \Rightarrow dG = Vdp - SdT$

2) Enthalpie H:

$H = U + pV$

$dH = dU + pdV + Vdp$

$= TdS + pdV - pdV + Vdp$

$dH = TdS + Vdp$

Kriterien für spontane Prozesse: $dS \geq \frac{\partial q}{T_{sur}} \Rightarrow T_{sur}dS \geq \partial q_{irrev} \Leftrightarrow T_{sur}dS + \partial w > \partial q_{irrev} + \partial w$

$\Leftrightarrow T_{sur}dS + \partial w > dU$

$dU - TdS + pdV < 0$

Entropie: U, V const

$dU - TdS + pdV < 0$

$-TdS < 0 \mid T > 0$

$(dS)_{U,V} > 0$

5) $(dU)_{S,V} < 0$

2) H und S, p const:

$dU - TdS + pdV < 0$

$dU + pdV < 0 \mid dp = 0$

$dU + pdV + Vdp < 0$

$dU + d(pV) < 0$

$d(U + pV) < 0$

$(dH)_{S,p} <$

3) Helmholtz: T, V const

$dU - TdS + pdV < 0$

$dU - TdS < 0 \Rightarrow dU - TdS - SdT < 0$

$dU - d(TS) < 0 \Rightarrow d(U - TS) < 0$

$(dA)_{T,V} < 0$

4) G T, p const: $dU - TdS + pdV < 0$

$dU - TdS - SdT + pdV + Vdp < 0 \mid dT = 0, dp = 0$

$dU - d(TS) + d(pV) < 0 \Leftrightarrow d(H - TS) < 0$

$(dG)_{T,p} < 0$

$\Delta_{rxn}G = \Delta_{rxn}H - T\Delta_{rxn}S < 0$

Vibratorische Zustandssumme:

$q_{vib} = \sum_0^{\infty} g_v\exp\left(\frac{-\varepsilon_{vib}}{k_BT}\right) = \sum_0^{\infty} g_v\cdot\exp\left(\frac{-h\nu}{k_BT}\left(\frac{1}{2}+v\right)\right) \quad \varepsilon_{vib} = h\nu\left(\frac{1}{2}+v\right)$

$= \exp\left(\frac{-h\nu}{2k_BT}\right)\sum_0^{\infty}\exp\left(\frac{-h\nu}{k_BT}\right) = \exp\left(\frac{\Theta_{vib}}{2T}\right)\sum_0^{\infty}\exp\left(\frac{-\Theta_{vib}}{T}v\right) \quad \Theta_{vib} = \frac{h\nu}{k_B}$

$= \exp\left(\frac{-\Theta_{vib}}{2T}\right)\sum_0^{\infty}\left(\exp\left(\frac{-\Theta_{vib}}{T}\right)\right)^v = \exp\left(\frac{-\Theta_{vib}}{2T}\right)\frac{1}{1-\exp\left(\frac{-\Theta_{vib}}{T}\right)}$

$q_{vib} = \exp\left(\frac{-\Theta_{vib}}{2T}\right)\Big/\left(1-\exp\left(\frac{-\Theta_{vib}}{T}\right)\right)$

Translationale Zustandssumme $\quad \varepsilon_{trans} = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$

$q_{trans,x} = \sum g_n\exp\left(\frac{-\varepsilon_{trans}}{k_BT}\right)$

$= \sum_{n=0}^{\infty} g_n\exp\left(-n^2\underbrace{\frac{h^2}{8mL^2}\cdot\frac{1}{k_BT}}_{\alpha}\right) = \sum e^{-\alpha n^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2}dn$

$= \left(\frac{\pi}{k_B\alpha}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{1/2}\cdot L$ $\quad y, z$ analog

$q_{trans} = q_{trans,x}\cdot q_{trans,y}\cdot q_{trans,z} = (q_{trans,x})^3$

$= \left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2}L^3 \quad L^3 = V$

Rot. Systemenergie U_{rot}:

$U_{rot} = k_BT^2\left(\frac{\partial\ln Q_{rot}}{\partial T}\right)_{V,N}$

$= k_BT^2\left(\frac{\partial(N\ln q_{rot} - \ln N!)}{\partial T}\right)_{V,N}$

$= k_BT^2\left(\frac{\partial(\ln T - \ln\Theta_{rot})}{\partial T}\right)_{V,N}$

$U_{rot} = Nk_BT$

Enthalpie H: $dU = \partial q - pdV \Leftrightarrow dU_p = \partial q - pdV - Vdp$

$\partial q_p = dU_p + d(pV) \Leftrightarrow \partial q_p = d(U_p + pV)$

$\partial q_p = dH$

Joules Expansion: $dU = 0 \quad dT = 0 \rightarrow$ für ideales Gas

$dU = \partial q + \partial w = \partial q - p_{ext}dV \mid \partial q = 0$ v. $p_{ext} = 0$ $\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

für ideales Gas ist $\eta_J = 0$

$\Rightarrow \Delta U = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext}dV = 0$ setze in totale Diff. ein: $dU = C_{V,m}dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Leftrightarrow -C_{V,m}dT$

$\Rightarrow -C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ Joule Koeff $\eta_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T dV$

Joule Koeffizient $\quad dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$

$-C_V\eta_J = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Leftrightarrow -C_V\eta_J = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$

$\eta_J = \frac{-1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]$ Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

Stirling Näherung: $\ln N! \approx N\ln N - N$

Energie: 1) klassisch = Energie ist kontinuierlich und alle Energiewerte können angenommen werden. → makroskopisch

2) QM = Energie ist quantisiert und nur bestimmte Werte können angenommen werden

Gleichgewichtskonstante K_p

$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$

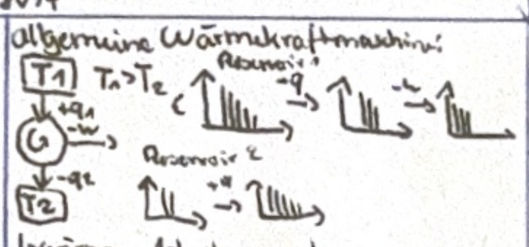
$\left(\frac{\partial\Delta_{rxn}G}{\partial\varepsilon}\right) = 0 = \frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\varepsilon\nu_C\mu_C + \varepsilon\nu_D - \varepsilon\nu_A\mu_A - \varepsilon\nu_B\mu_B\right] \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT\ln x_i$

$0 = \frac{\partial}{\partial\varepsilon}\varepsilon\left[\overbrace{(\nu_C\mu_C^0 + \nu_D\mu_D^0 - \nu_A\mu_A^0 - \nu_B\mu_B^0)}^{\Delta_{rxn}G^0} + RT(\nu_C\ln x_C + \nu_D\ln x_D - \nu_A\ln x_A - \nu_B\ln x_B)\right]$

$0 = \Delta_{rxn}G^0 + RT\ln\left(\frac{x_C^{\nu_C}\cdot x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A}\cdot x_B^{\nu_B}}\right) = \Delta_{rxn}G^0 + RT\left(\frac{\left(\frac{p_C}{p_0}\right)^{\nu_C}\cdot\left(\frac{p_D}{p_0}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^{\nu_A}\cdot\left(\frac{p_B}{p_0}\right)^{\nu_B}}\right) \Leftrightarrow 0 = \Delta_{rxn}G^0 + RT\ln K_p$

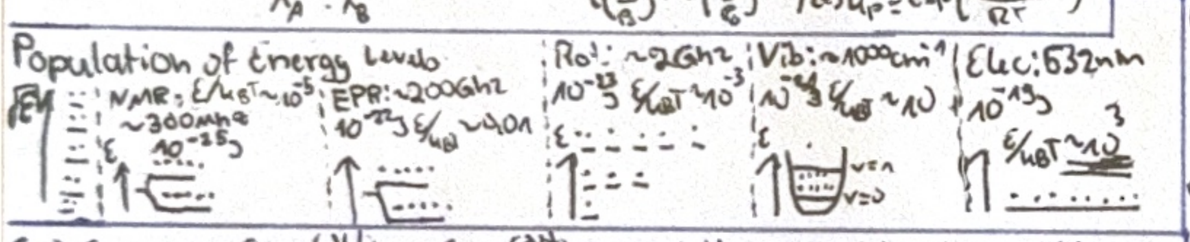
$\Leftrightarrow K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_{rxn}G^0}{RT}\right)$

Allgemeine Wärmekraftmaschine:



Wärme + Arbeit muss abgegeben werden

Population of Energy Levels



Guggenheim-Viereck:

S	U	V
H	W	A
P	G	T

FG: $dx = \sum \delta_{diag} - d_{Nachbar}$

DGL: aus FG

$dU = TdS - pdV \quad \xrightarrow{dV=0} T = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V$

$\xrightarrow{dS=0} -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

Wärmekapazität = beschreibt die Temperaturänderung eines Stoffes bei Energiezufuhr d.h. wie viel Energie man einem Körper zuführen muss bis dessen Temperatur um 1K gestiegen ist.

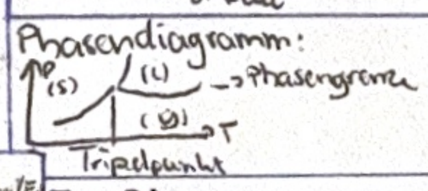
$C_V = \frac{f}{2}\cdot n\cdot R$ | Daumenregel $\quad f = \begin{cases} 3 & 0\text{–}100K \\ 3+2 & 100\text{–}1000K \\ 3+2+1 & >1000K \end{cases}$ für mehratomige Moleküle für 1atom. Moleküle $\rightarrow C_V = \frac{3}{2}nR$

$C_p > C_V$, weil: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{N,p}$ und $H = U + pV \rightarrow$ bei konst. Volumen C_V, wird alle zugeführte Wärme in innere Energie umgewandelt, da sie nirgends hinkann (weil 0 Arbeit verrichtet wird). Bei konst. Druck (C_p) muss das Gas im Container Arbeit verrichten, um den Druck konstant halten zu können. Die zugeführte Wärme wird also teilweise in Arbeit umgewandelt. Daher braucht es mehr Wärme, um ein isobares System um 1K zu erwärmen als ein isochores System.

Entropie = es ist eine statistische Größe, die den Zugriff eines Systems auf verschiedene Konfigurationen/Mikrozustände durch deren Entartung quantifiziert. → für eine gegebene Systemenergie können wir möglich MZ benutzen, um die Entropie zu berechnen: $S = k_B\sum P_i\ln P_i$ (P_i Besetzungswa.)

→ MZ ist dabei eine unterschiedbare mikroskopische Beschreibung Konfiguration bzgl. der Verteilung von Teilchen auf thermisch zugängliche Energieniveaus. Für isolierte + sehr große Systeme haben alle MZ die selbe Energie, die $E_i := 0$ gesetzt werden können. Die Zustandssumme entspricht der Sys. Energie $S = k_B\ln\Omega$

Phasendiagramm:



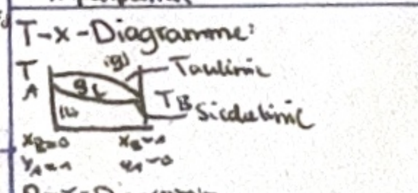
→ Phasengrenze

Experiment Reaktionsenthalpie $\Delta_{rxn}H^0$ → Kalorimeter ⇒ Annahme: C_p, cal ≫ $C_{p,Rea}/E_d$

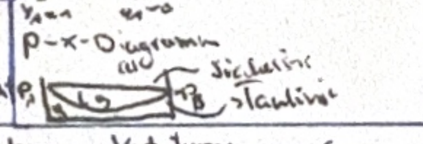
d.h. $C_{p,tot} \approx C_{p,cal}$ $\quad$ Edukte$(T_1) \xrightarrow{\Delta_{rxn}H^0}$ Produkte(T_1)

$q_p \approx C_{p,cal}\Delta T$ Produkte(T_2) $-q_p$ $\quad \Delta_{rxn}S^0 = \frac{\Delta_{rxn}H^0 - \Delta_{rxn}G^0}{T}$

T-x-Diagramme:



p-x-Diagramm



Bindungslänge abschätzen

$B_{x-y} \approx \frac{\Delta_{rxn}H^0}{\#\text{Bindung}}$

Bsp $CH_4(g) \rightarrow C(g) + 2H_2(g)$

$B_{C-H} \approx \frac{\Delta_{rxn}H^0}{4}$

extensive Größe: abhängig von Sys. größe und daher additiv → S, n, V, M

intensive Größe = unabhängig und nicht additiv → T, molare Größe, p, ρ

offenes System: Austausch v. Energie & Masse

geschlossenes Sys: Aust. v. Energie aber $dm = 0$

isoliertes Sys.: kein Energie u. Masse Austausch

Prozessgröße = wegabhängig → W, Q

Zustandsgröße = wegunabhängig → S, U, H, G

Clausius Ungleichung: Entropie über dqrev nicht direkt bestimmbar

$S_{rxn} \geq \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$

μ_{JT} (Joule-Thomson-Koeff)

für id. Gase $\mu_{JT} = 0 \quad dH = C_pdT$

real: $\rightarrow \mu_{JT} \neq 0 \quad dH = C_pdT - \mu_{JT}C_pdp$

Systemenergie: mittlere Energie aller Teilchen im System

Enthalpie = innere Energie + Volumenarbeit

Gibbs: Enthalpie ohne Entropisch gespeicherte Energie

Boltzmann-Verteilung:

$P_i(\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_BT}\right)\cdot g_i}{Z g_i\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_BT}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_BT}\right)g_i}{q}$

1 Hs & 2 Hs: $dU = \partial q + \partial w = \partial q - p_{ext}dV \mid \partial q$ (an) $T_{sur}ds > \partial q$

$\Rightarrow dU < T_{sur}dS - p_{ext}dV \Rightarrow dU + p_{ext}dV - TdS < 0$ für spontane Prozesse ohne Arbeit at const V, T

$dU + pdV + TdS - SdT < 0 \Rightarrow pdV \rightarrow 0$ & $SdT = 0$ $\quad d(U - d(TS)) < 0 \quad d(U - TS) < 0 \quad A = U - TS$

relative Besetzung:

$\frac{P_i(\varepsilon_i)}{P_j(\varepsilon_j)} = \frac{g_i}{g_j}\exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon}{k_BT}\right)$

freie Helmholtz Energie = innere Energie ohne entropische Energie → nützlich für Arbeit

Für reversible Prozesse:

$\Delta S_{uni} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = 0$

irrev:

$\Delta S_{uni} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} > 0$

↳ Clausius Ungleichung

Temperatur:

• $p\bar{V}$ eines Gases hängt linear von einer Größe ab die warm/kalt ist = Temp.

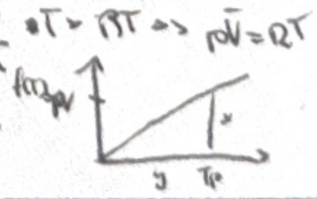
→ Kelvin: Referenzpunkt → 0K = −273,15°C

273,16K = 0,01°C (Tripelpunkt Wasser)

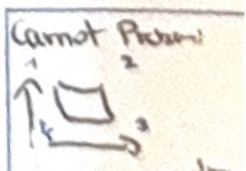
$f(T) = mx = mT = m\frac{x}{y} = \lim_{p\to 0}(p\bar{V})_{T=273,15K} = R$

$f(T) = \frac{\lim_{p\to 0}(p\bar{V})}{273,15K}\cdot T = RT \Rightarrow p\bar{V} = RT$

↳ Boyle-law



Carnot Prozess



1→2/3→4 isotherm T_H / T_C

2→3/4→1 adiabat

Prozess bei denen Entropie abnimmt:

⇒ reversibel zusammendrücken Gas (isothermen)

$V_1 = 2L \quad V_2 = L \quad dT = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 = q \Rightarrow q = -w$

$q = \int_{V_1}^{V_2} pdV = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} < 0 \rightarrow \Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} = nR\ln\frac{1}{2} < 0$

Reversibler Prozess: GGW bei jedem Punkt im Prozess $p_{int} = p_{ext}$ → sehr langsam

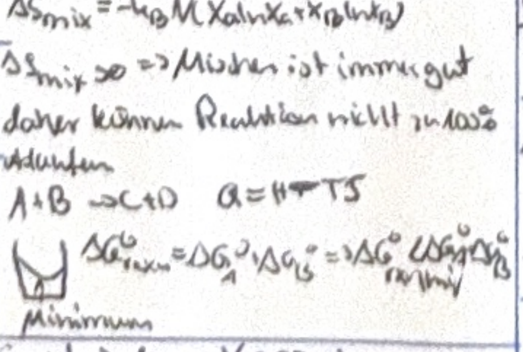
Mischentropie:

$\Delta S_{mix} = -k_BM(X_A\ln X_A + X_B\ln X_B)$

$\Delta S_{mix} > 0 \Rightarrow$ Mischen ist immer gut

daher können Reaktion nicht zu 100% ablaufen

$A + B \rightarrow C + D \quad G = H - TS$



$\Delta G^0_{rxn} = \Delta G^0_A + \Delta G^0_B = \Delta G^0_C + \Delta G^0_D$

Spont. änderung V, p const

$dU + pdV - TdS < 0 \quad -dU - TdS < 0$

$dq - pdV - TdS < 0 \quad -dU - TdS < 0$

$d(U - TS) < 0$

Reaktanden (T_1) $\xrightarrow{\Delta_{rxn}H^0}$ Produkte (T_1)

$q_p \approx C_{p,cal}\Delta T$ $\quad$ Produkte (T_2) $\quad q_p$

Gleichgewicht: dort wo Entropie des Universums maximiert ist.

Van't Hoff

$\ln(K(T_2)) = \ln(K(T_1)) - \frac{\Delta_{rxn}H^0}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$T_1 > T_2$

$\Delta H = \Delta U + \Delta pV$

$= \Delta U + p\Delta V + V\Delta p$

$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)$

Sensitivity

$P_i - P_j = \frac{1 - \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_BT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_BT}\right)}$

Van der Waals

$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$

Arbeit:

$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext}dV = -p_{ext}\cdot\Delta V$

und $\Delta V = \Delta x\cdot A$

Efficiency: was bekommt man an Arbeit wenn man wärme hineinsteckt

$\varepsilon = \frac{-w_{net}}{q_{in}}$

$\varepsilon = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{q_2}{q_1}$

Levers rule:

$w^{\alpha} = \frac{w_i - w_i^{\beta}}{w_i^{\alpha} - w_i^{\beta}}$

Formel: $\Delta G = \Delta H = TdS$

$dU = C_vdT$

$dH = C_pdT$

$dU = dq + dw$

0. Hauptsatz: wenn Sys. A u. Sys. B im GGW und Sys. B u. Sys. C ⇒ Sys. A u. Sys. C im GGW

1 Hs. Energieerhaltung in isolierten Systemen (Universum)

$\Delta U_{uni} = 0 \Rightarrow dU = dq + dw$ → ist Pfad in der Zeit

2 Hs $\Delta S_{uni} > 0 \rightarrow$ irrev $\quad \Delta S_{uni} = 0 \rightarrow$ rev. $dS = \frac{\partial q_{rev}}{T}$

3 Hs: Absoluter Nullpunkt ist nicht erreichbar, weil sonst gegen 2 Hs verstößt da ΔS_{uni} sinken würde

Mischentropie: $-nR(X_A\ln X_A + X_B\ln X_B)$