

Vrije Enthalpie

probleemstelling

$$dU = \delta_r q - p dV$$

$$dS = \frac{\delta_r q}{T}$$

$$\Downarrow$$

$$\left. \begin{aligned} dU &= T dS - p dV \\ dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \end{aligned} \right\} \text{'verkeerde variabelen'}$$

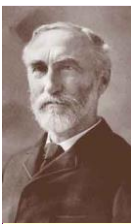
$$dS_{sys} + dS_{omg} \geq 0$$

$$\Downarrow$$

Toestandsfuncties van systeem en omgeving

'Legendre transformatie'

concentreren op systeemfuncties



Vrije Enthalpie

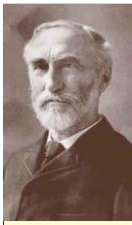
de vrije enthalpie G

systemen onder (p,T)-controle

$$\left. \begin{aligned} dS_{sys} + dS_{omg} &\geq 0 \\ dU_{omg} &= T dS_{omg} - p dV_{omg} - \delta w_{omg,net} \end{aligned} \right\} dU_{sys} - T dS_{sys} + p dV_{sys} \leq \delta w_{omg,net}$$

$G = U + pV - TS$

- constante p en T: $(dG_{sys})_{p,T} \leq \delta w_{omg,net}$
 - fysische betekenis G
 - herformulering 2e HW
- constante p en T, enkel pV arbeid: $(dG_{sys})_{p,T} \leq 0$
 - Evenwichtscriterium bij constante temperatuur en druk



Vrije Enthalpie

verandering onder (p, T) controle

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$
$\Delta H < 0$	spontaan	balans
$\Delta H > 0$	balans	antisponaan

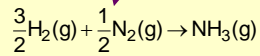
verdampen

$$\Delta S > 0$$

maar

$$\Delta H > 0$$

$\Rightarrow \Delta H$ kritisch



$$\Delta H < 0$$

maar

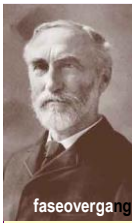
$$\Delta S < 0$$

$\Rightarrow \Delta S$ kritisch

aards leven

$$\Delta G > 0$$

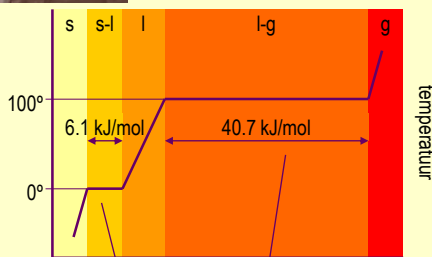
\Rightarrow arbeid nodig, $W > \Delta G$



Vrije Enthalpie

fysische toestandsveranderingen

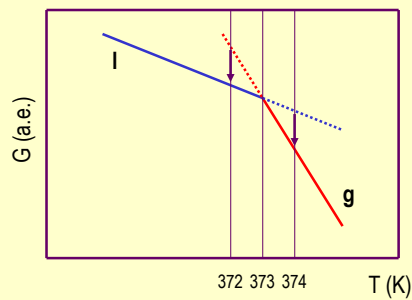
faseovergangen van water bij standaard druk



toegevoegde warmte

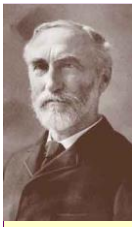
reversibel onder p - T controle

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$$



$$T < 373 \text{ K} \Rightarrow DG(l \rightarrow g) > 0$$

$$T > 373 \text{ K} \Rightarrow DG(l \rightarrow g) < 0$$



Vrije Enthalpie

chemische toestandsveranderingen

$$\Delta G = G_P - G_R$$

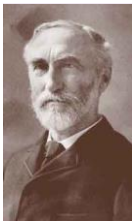
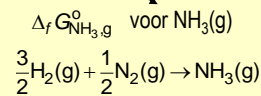
reactie-vrije enthalpie, algemeen

$$\Delta_r G^\circ = \sum_P \nu_P G_{P,m}^\circ - \sum_R \nu_R G_{R,m}^\circ$$

standaard

• Standaard vormings vrije enthalpie ($\Delta_f G^\circ$)

$\Delta_f G^\circ$ voor de vorming van een mol component
uit stabiele enkelvoudige stoffen
onder standaardomstandigheden bij 298 K



Vrije Enthalpie

differentiaaluitdrukkingen

$$dU = \delta Q_{rev} - pdV$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - SdT - TdS$$

$$dA = -SdT - pdV$$

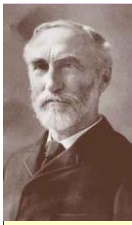
$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$G = U + pV - TS$$

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

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

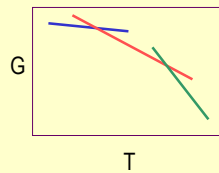


Vrije Enthalpie

de vrije enthalpie als functie van T

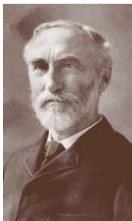
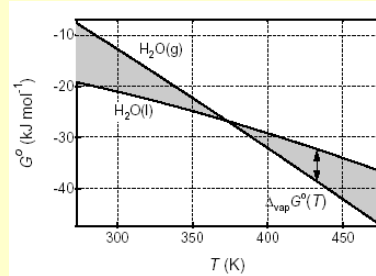
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

- G daalt als T stijgt (bij cte p)



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

Voorbeeld: G_{m,H_2O}° ifv T bij standaard druk



Vrije Enthalpie

de vrije enthalpie als functie van p

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

Ideale gassen

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

$$G(p) = G(p^\circ) + nRT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Gecondenseerde fasen

$$G(p) = G(p^\circ) + V(p - p^\circ) + \frac{V\kappa_T}{2}(p - p^\circ)^2$$

verschillende bijdragen voor EtOH

p (bar)	$V_m \Delta p$ (J mol ⁻¹)	$V_m \kappa_T \Delta p^2 / 2$ (J mol ⁻¹)
0.1	-5.26	0.00
1	0	0.00
10	52.6	0.02
100	578.2	2.17

Vrije enthalpie in essentie drukonafhankelijk

Chemische potentiaal

de vrije enthalpie van een mengsel

G is een extensieve grootheid
functie van p , T , n_A en n_B

G is homogeen in het
#mol van de componenten

$$G(p, T, \lambda n_A, \lambda n_B) = \lambda G(p, T, n_A, n_B)$$



$$G(p, T, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} n_B \stackrel{\Delta}{=} \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

CHEMISCHE POTENTIAAL

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} \quad \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A}$$

Chemische potentiaal

differentiaaluitdrukking voor G

$$G(p, T, n_i, n_j, \dots)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j, \dots} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

• Gibbs-Duhem betrekking

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i = d \left(\sum_i \mu_i n_i \right)$$

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Chemische potentiaal		
<i>chemische potentiaal: voorbeelden</i>		
$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B}$		
Zuivere stoffen	Ideale gassen	Algemeen
$\mu_A = G_{m,A}$	$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$	$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$

Evenwicht in gesloten meersystemen

fysisch evenwicht: specifiek

component i uitwisselbaar tussen twee fasen α en β

$$dG = 0 \Rightarrow (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i = 0$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Fysisch evenwicht

- geldt ook voor evenwicht tussen
- meer dan twee fasen

- geldt ook voor evenwicht bij
- meercomponentsystemen