

## 3.7. Die freie Enthalpie

### 3.7.1. Die freie Enthalpie als maximale elektrische Arbeit

In der Energiebilanz  $\Delta U = Q + W$  ist die nur von den Anfangs- und Endbedingungen abhängige Änderung  $\Delta U$  der inneren Energie unabhängig davon, ob die Reaktion reversibel oder irreversibel verläuft.

Dagegen ist bei irreversiblen und durch spontane Ausgleichsprozesse getriebenen Vorgängen des Alltags die geleistete Arbeit  $W$  kleiner und die ausgetauschte Wärme  $Q$  größer als im reversiblen Grenzfall:  $|Q| > |Q_{\text{rev}}|$  und  $|W| < |W_{\text{rev}}|$ . Die im reversiblen Grenzfall ausgetauschte Wärme ist eine Zustandsgröße und lässt sich mit Hilfe der **Entropieänderung**  $\Delta S$  berechnen:  $Q_{\text{rev}} = T \cdot \Delta S$ . Um auch die im reversiblen Grenzfall verrichtete **elektrische Arbeit**  $W_{\text{elrev}}$  als weitere Zustandsgröße exakt berechnen zu können, führt **Josiah Willard Gibbs** (siehe 3.7.5.) im Jahr 1876 die **freie Gibbs-Enthalpie**  $G = H - T \cdot S$  ein. Bei den meisten chemischen Reaktionen des Alltags bleibt der Außendruck konstant ( $\Delta p = 0$ ). Außerdem haben Edukte und Produkte in den meisten Fällen wieder die Umgebungstemperatur angenommen ( $\Delta T = 0$ ). Unter diesen Bedingungen erhält man aus der Änderung der freien Enthalpie die maximal leistbare elektrische Arbeit  $W_{\text{elrev}}$ :

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S, \text{ falls } \Delta T = 0 \\ &= \Delta U + p \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S, \text{ falls } \Delta p = 0 \\ &= \Delta U - W_{\text{Vrev}} - Q_{\text{rev}} \\ &= W_{\text{elrev}}\end{aligned}$$

Die ist die **Gibbs-Helmholtz-Gleichung**:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = W_{\text{elrev}}$$

### 3.7.2. Die freie Enthalpie als Maß für die Entropieänderung des Gesamtsystems

Da galvanische Elemente und Elektrolysezellen nahezu reversibel betrieben werden, hat die freie Enthalpie eine große praktische Bedeutung in der Elektrochemie. Sie ist aber weit über die Elektrochemie hinaus von Bedeutung, da sie außerdem ein Maß für die **gesamte Entropieänderung**  $\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{Umg}} + \Delta S_{\text{sys}}$  in Umgebung und System ist. Wenn außerhalb des Systems keine weiteren Vorgänge stattfinden, kommt die Entropieänderung der Umgebung allein durch den Austausch von Wärme mit dem System zustande:  $T \cdot \Delta S_{\text{Umg}} = Q_{\text{Umg}} = -Q_{\text{sys}}$ . Unter den Bedingungen  $\Delta p = 0$  und  $\Delta T = 0$  ist die Reaktionswärme gleich der Enthalpieänderung:  $Q_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}}$ . Aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung erhält man damit die folgenden Form:  $\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T \cdot \Delta S_{\text{sys}} = -T \cdot \Delta S_{\text{Umg}} - T \cdot \Delta S_{\text{sys}} = -T \cdot \Delta S_{\text{ges}}$ .

$$\Delta G_{\text{sys}} = -T \cdot \Delta S_{\text{Umg}} - T \cdot \Delta S_{\text{sys}} = -T \cdot \Delta S_{\text{ges}}$$

Die maximal leistbare elektrische Arbeit kommt also einfach nur durch den Entropiezuwachs des Gesamtsystems zustande! Bei einer spontanen chemischen Reaktion wird nämlich die auch an die Umgebung abgegebene elektrische Arbeit durch eine Folge irreversibler Prozesse irgendwann vollständig in Wärme umgewandelt worden sein. Vereinfacht kann man annehmen, dass der Strom aus einem galvanischen Element lediglich ein Ampèremeter heizt und überhaupt keine mechanische Arbeit verrichtet.

Die Entropiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Gesamtsystems ist aber ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass das Gesamtsystem von Zustand 1 in Zustand 2 übergeht.  $\Delta G_{\text{sys}}$  ist also ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit des Systems oder vereinfacht **Triebkraft** der chemischen Reaktion. Je größer die Triebkraft der Reaktion ist, desto größer ist die Entropiezunahme des Gesamtsystems und desto größer ist die Abnahme der freien Enthalpie.

### 3.7.3. Die freie Enthalpie als Maß für das Energieminimum und das Entropiemaximum

Eine weitere Deutungsmöglichkeit der Änderung der freien Enthalpie bietet sich durch Betrachtung der Prinzipien von Energieminimum und vom Entropiemaximum. Nach dem 2. Hauptsatz strebt jedes **abgeschlossene System** ein **Entropiemaximum** an, d.h., die Reaktion findet statt, wenn  $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ . Im Allgemeinen wird aber auch die Entropie der **Umgebung** infolge von Wärmeaustausch verändert, d.h. man muss die Änderung der **Gesamtentropie**  $\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{Umg}} + \Delta S_{\text{sys}}$  in Umgebung und System berücksichtigen. Die Entropie der Umgebung lässt sich u.a. dadurch vermehren ( $\Delta S_{\text{Umg}} > 0$ ), dass die in den chemischen Bindungen der Edukte gespeicherte chemische Energie bei einer exothermen chemischen Reaktion teilweise in Form von Wärme auf die gesamte Umgebung verteilt wird. **Geschlossene Systeme** werden also nicht nur nach dem **Maximum der eigenen Entropie** streben, sondern auch nach einem **Minimum der eigenen Enthalpie**, weil dadurch die Entropie der Umgebung erhöht wird:

### Entropiemaximum und Enthalpieminimum bei geschlossenen Systemen

Eine chemische Reaktion läuft spontan ab, wenn die beteiligten Stoffe in diese Richtung

1. ihren Energiegehalt vermindern können (Prinzip von **Energieminimum**), d.h., falls  $\Delta H < 0$  oder
2. ihren Entropiegehalt erhöhen können (Prinzip vom **Entropiemaximum**), d.h., falls  $\Delta S > 0$ .

**Praktisch** bedeutet dies meistens:

Eine chemische Reaktion läuft spontan ab, wenn die beteiligten Stoffe in diese Richtung

1. Wärme abgeben, die Reaktion also **exotherm** verläuft, oder
2. ihren **Zerteilungsgrad** erhöhen können.

Oft wirken diese beiden Bestrebungen in **Konkurrenz** zueinander:

1. Alle **Verdunstungsvorgänge** und viele **Lösungsvorgänge** sind endotherm ( $\Delta H > 0$ ), finden aber trotzdem statt, da der Entropiezuwachs sehr hoch ist ( $\Delta S > 0$ ). (→ Fall 2)
2. Alle Reaktionen, die lebenden Organismen zum **Aufbau ihrer Körpersubstanzen** (vor allem Proteine, Fette, Erbsubstanzen) nutzen, schaffen Ordnung und vermindern daher im Körper (bzw. der betreffenden Zelle) die Entropie ( $\Delta S < 0$ ). Sie finden aber trotzdem statt, da sie exotherm sind ( $\Delta H < 0$ ). (→ Fall 3)

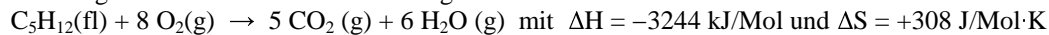
Für das Zusammenspiel von Enthalpieänderung und Entropieänderung ergeben sich vier Fälle:

#### Fall 1: $\Delta H < 0$ und $\Delta S > 0$

Chemische Reaktionen laufen immer freiwillig ab, wenn die Enthalpie abnimmt und die Entropie zunimmt.

##### Beispiel:

Die Verbrennung von Pentan an der Luft ist stark exotherm. Da die Teilchenzahl insgesamt und insbesondere die Zahl der gasförmigen Teilchen zunimmt, wächst die Entropie stark an. Beide Bestrebungen wirken in die gleiche Richtung und die Reaktion ist stark exergonisch:



d.h., bei  $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$  (Raumtemperatur) ist  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 3336 \text{ kJ/Mol}$ .

#### Fall 2: $\Delta H > 0$ und $\Delta S > 0$

Endotherme Reaktionen können nur ablaufen, wenn die Entropie anwächst und die Temperatur so hoch ist, dass

$|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$  und damit  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$  wird.

##### Beispiel:

Kohle reagiert bei  $100^\circ\text{C}$  nicht mit Wasserdampf. Bei  $1000^\circ\text{C}$  findet die Reaktion dagegen endotherm statt:



d.h., bei  $T = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$  ist  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = +91 \text{ kJ/Mol}$

und bei  $T = 1000^\circ\text{C} = 1273 \text{ K}$  ist  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -3 \text{ kJ/Mol}$

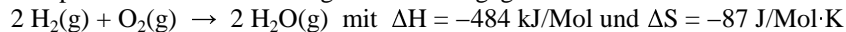
Umgekehrt findet die exotherme Rückreaktion bei  $100^\circ\text{C}$  (vor allem unter erhöhtem Druck.) statt, nicht aber bei  $1000^\circ\text{C}$  (siehe Fall 3)

#### Fall 3: $\Delta H < 0$ und $\Delta S < 0$

Reaktionen mit Entropieabnahme können nur ablaufen, wenn sie exotherm sind und die Temperatur so niedrig ist, dass  $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$  und damit  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$  wird.

##### Beispiel:

Wasserstoff und Sauerstoff reagieren bei Zimmertemperatur stark exotherm zu Wasser. Bei sehr hohen Temperaturen läuft die Knallgasreaktion dagegen nicht ab!



d.h., bei  $T = 125^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$  ist  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -458 \text{ kJ/Mol}$

und bei  $T = 6000^\circ\text{C} = 6273 \text{ K}$  ist  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = +39 \text{ kJ/Mol}$

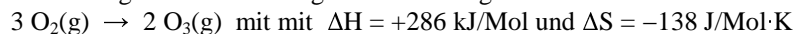
Umgekehrt läuft die endotherme Zersetzung von Wasser bei  $6000^\circ\text{C}$  freiwillig ab, während bei Zimmertemperatur nichts passiert. (siehe Fall 2)

#### Fall 4: $\Delta H > 0$ und $\Delta S < 0$

Chemische Reaktionen laufen nie freiwillig ab, wenn die Enthalpie zunimmt und die Entropie abnimmt.

##### Beispiel:

Sauerstoff reagiert nie freiwillig zu Ozon. Die Reaktion ist endotherm und die Teilchenzahl nimmt ab. Beide Bestrebungen wirken in die gleiche Richtung und die Reaktion ist stark endergonisch:



d.h., bei  $T = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$  (Raumtemperatur) ist  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = +327 \text{ kJ/Mol}$

(Der natürliche Zerfall des Ozons, verläuft aufgrund der niedrigen Temperaturen und Drücke in der Stratosphäre unter Bildung eines Sauerstoffradikals:  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ : Diese Reaktion geht nur sehr langsam vor sich, solange sie nicht durch die Zerfallsprodukte der FCKW katalysiert wird:

1. Bildung eines Chlorradikals durch Lichteinwirkung  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$ ,
2. Das Radikal reagiert mit Ozon  $\text{Cl}\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}\cdot$ ,

3. Das Chlorradikal wird durch Reaktion mit dem natürlich gebildeten Sauerstoffradikal regeneriert:  $\text{ClO}\cdot + \text{O}\cdot \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{O}_2$

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 31 und 32

### 3.7.4. Die Konzentrationsabhängigkeit der freien Enthalpie

Die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht und damit das Massenwirkungsgesetz lassen sich herleiten, indem man die **Konzentrationsabhängigkeit** der **freien Enthalpien**  $G_A$ ,  $G_B$ ,  $G_C$ ,  $G_D$ , ... der einzelnen Komponenten A, B, C, D, ... im Reaktionsgemisch untersucht.

Bei der **klassischen Herleitung** nach Gibbs geht man zunächst wieder von **idealen Gasen** aus und bestimmt allgemein die **Druckabhängigkeit** der freien Enthalpie  $G$ . Aus  $G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S$  folgt im allgemeinen Fall  $\Delta G = \Delta U + \Delta p \cdot V + p \cdot \Delta V - \Delta T \cdot S - T \cdot \Delta S$ . Nach dem 1. Hauptsatz ist bei **reversibler** Prozessführung  $\Delta U = \Delta Q_{\text{rev}} + p \cdot \Delta V + W_{\text{elrev}} = T \cdot \Delta S + p \cdot \Delta V + W_{\text{elrev}}$  also  $\Delta G = V \cdot \Delta p - S \cdot \Delta T + W_{\text{elrev}}$ . Beschränkt

man sich außerdem auf **isotherme** Vorgänge, so erhält man  $\Delta G_T = V \cdot \Delta p + W_{\text{elrev}}$ . Da sich  $V = \frac{nRT}{p}$  mit  $p$  ändert, muss man zu kleinen Schritten  $dG = V dp$  bzw. zum Integral übergehen und erhält  $G(p_2, T) - G(p_1, T) =$

$$\int_{G(p_1, T)}^{G(p_2, T)} dG + W_{\text{elrev}} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp + W_{\text{elrev}} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} + W_{\text{elrev}}$$

Bei idealen Gasen lässt sich aus dieser Druckabhängigkeit der freien Enthalpien direkt auf die Konzentrationsabhängigkeit schließen, indem man den **Partialdruck** der einzelnen Komponenten betrachtet. Der Partialdruck  $p_A$  der Komponente A ist der Druck, den die Komponente alleine auf die Gefäßwände ausüben würde. Da die Teilchen eines idealen Gases miteinander nicht in Wechselwirkung stehen und also nichts voneinander „merken“, ist das Verhältnis des Partialdrucks  $p_A$  zum Gesamtdruck  $p$  gleich dem Verhältnis der

Teilchenzahl  $n_A$  zur gesamten Teilchenzahl  $n$ : einfach proportional zur Teilchenzahl  $n_A$ :  $\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n}$ . Die

Teilchenkonzentration  $\frac{n_A}{n}$  nennt man auch **Molenbruch**  $x_A$ .

Um die molare freie Enthalpie der Komponente A zu bestimmen, stellt man sich vor, dass eine Gefäßwand **semipermeabel**, d.h., nur für A durchlässig ist und alle anderen Komponenten zurückhält. Handelt es sich z.B. um  $\text{H}_2$ , so könnte man eine Pd-Wand verwenden. Auf der anderen Seite befindet sich die reine Komponente A unter dem Druck  $p_A$ . Nach der Definition des Partialdruckes stehen dann die beiden Systeme im **Gleichgewicht**, d.h., die Konzentrationen werden sich nicht verändern. Die **molare freie Reaktionsenthalpie** für die Wanderung von 1 mol A aus dem Innenraum in den Außenraum ist bei gleichen Partialdrücken gleich der für den Ladungsausgleich notwendigen **elektrischen Arbeit**:  $W_{\text{elrev}} = \Delta G = -G_A(x_A, p, T) + G_{\text{Af}}(p_A, T)$ . Dabei ist  $G_A(x_A, p, T)$  die molare freie Enthalpie der Komponente A mit dem Molenbruch  $x_A$  im Gasgemisch unter dem Gesamtdruck  $p$  und  $G_{\text{Af}}(p_A, T)$  die molare freie Bildungsenthalpie des reinen Stoffes A unter dem Druck  $p_A$  jeweils bei der gleichen Temperatur  $T$ . Da sich die **elektrische Arbeit**  $W_{\text{elrev}}$  auf beiden Seiten der Gleichung

aufhebt, erhält man  $G_A(x_A, p, T) = G_{\text{Af}}(p_A, T) = G_{\text{Af}}(p, T) + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_A}{p} = G_{\text{Af}}(p, T) + n \cdot R \cdot T \cdot \ln(x_A)$ . Verläuft die

Reaktion unter **Standardbedingungen**  $p_0 = 1,013 \text{ bar}$  und  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  und bezieht man sich auf  $n = 1 \text{ mol}$ , so können die **molaren freien Standard-Bildungsenthalpien**  $G_{\text{Af}}^0 = G_{\text{Af}}(p_0, T_0)$  aus Tabellen verwendet werden:

$$G_A^0 = G_{\text{Af}}^0 + R \cdot T_0 \cdot \ln(x_A)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der **freien Enthalpie**  $G_A$  der Komponente A lässt sich auch ausgehend vom **Teilchenmodell** herleiten, indem man die **Mischungsentropie** einbezieht, die in den Entropien der isolierten einzelnen Stoffe noch nicht enthalten ist. Wie im Abschnitt 3.5.5. bzw. 3.6.2. gezeigt, wächst die Entropie von  $n_A$  mol eines Stoffes A bei Ausbreitung vom Volumen  $V_A$  auf das Volumen  $V$  um den Betrag  $\Delta S_A = n_A \cdot R \cdot \ln \frac{V}{V_A}$ . In einem idealen Gas oder einer idealen Lösung finden keine Wechselwirkungen zwischen den

Teilchen statt, so dass diese Formel auch dann gilt, wenn sich in  $V$  bereits andere Teilchen aufhalten, d.h., wenn sich um einen **Mischungsvorgang** handelt. Unter den üblichen Bedingungen  $\Delta T = 0$  und  $\Delta p = 0$  ist das

Volumenverhältnis gleich dem Verhältnis der Teilchenzahlen:  $\frac{V}{V_A} = \frac{n}{n_A}$ . Das Verhältnis der Teilchenzahlen

bezeichnet man als Molenbruch oder Volumenkonzentration  $x_A = \frac{n_A}{n}$ . Damit erhält man für den Entropiezuwachs von  $n_A$  Teilchen, die sich in einem System mit insgesamt  $n$  Teilchen frei ausbreiten  $\Delta S_A = -n_A \cdot R \cdot \ln(x_A)$ . Die freie Enthalpie  $G_{Af}$  dieser  $n_A$  Teilchen setzt sich zusammen aus der molaren freien Standard-Bildungsenthalpie  $G_{Af}^0$  des einzelnen Stoffes und dem Anteil der Mischungsentropie  $\Delta S_A$ :  $G_{Af} = G_{Af}^0 - T\Delta S_A = G_{Af}^0 + RT \cdot \ln(x_A)$ .

$$G_A^0 = G_{Af}^0 + R \cdot T_0 \cdot \ln(x_A).$$

$G_A$  ist die elektrische Arbeit, die unter Standardbedingungen notwendig ist, um die Verbindung A zunächst aus den Elementen herzustellen ( $G_{Af}^0$ ) und dann mit der Konzentration  $x_A$  in die Reaktionsmischung einzubringen ( $R \cdot T_0 \cdot \ln(x_A)$ ). Sie wird daher in Anlehnung an die Elektrostatik auch **chemisches Potential** genannt. Eine Reaktion findet statt, solange die chemischen Potentiale der Edukte größer sind als die der Produkte. Im Fall eines **galvanischen Elementes** lässt sich die **elektrische Spannung** als **Arbeitsvermögen pro Ladung** direkt aus der Differenz der chemischen Potentiale von Produkten und Edukten berechnen. Die Umrechnung der Einheit Joule auf die Einheit Volt führt auf die **Nernstsche Gleichung**, die im Kapitel Elektrochemie im Abschnitt 3.4.9. hergeleitet wird.

### 3.7.5. Die thermodynamische Herleitung des Massenwirkungsgesetzes

Das Massenwirkungsgesetz beschreibt die Konzentrationsverhältnisse eines Systems, das sich im Gleichgewicht befindet. Ein geschlossenes System befindet sich im Gleichgewicht, wenn seine **freie Enthalpie** ein **Minimum** bzw. die **Gesamtentropie** von System und Umgebung ein **Maximum** eingenommen haben. Eine Reaktion z.B. nach der Gleichung  $aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$  findet dann nicht mehr statt, weil die Änderung der freien Enthalpie bzw. die Triebkraft auch für einen noch so kleinen Formelumsatz von  $\Delta x$  mol verschwindet:  $-\Delta x \cdot a \cdot G_A - \Delta x \cdot b \cdot G_B - \dots + \Delta x \cdot c \cdot G_C + \Delta x \cdot d \cdot G_D = (-aG_A - b \cdot G_B - \dots + c \cdot G_C + d \cdot G_D) \cdot \Delta x = 0$ . Dabei ist  $G_A$  die molare freie Enthalpie der Komponente A im Reaktionsgemisch. Im Gleichgewicht ist also die **molare freie Reaktionsenthalpie**  $\Delta G = -aG_A - b \cdot G_B - \dots + c \cdot G_C + d \cdot G_D = 0$ .

Durch Einsetzen der Formel  $G_A^0 = G_{Af}^0 + R \cdot T_0 \cdot \ln(x_A)$  für die Konzentrationsabhängigkeit der freien Enthalpien (vgl. 3.7.4.) in die **Gleichgewichtsbedingung**  $\Delta G = -aG_A - b \cdot G_B - \dots + c \cdot G_C + d \cdot G_D = 0$  erhält man das **Massenwirkungsgesetz** für die Reaktionen  $aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$  unter Standardbedingungen in der

$$\text{Form } -\Delta G^0 = -aG_{Af}^0 - b \cdot G_{Bf}^0 - \dots + c \cdot G_{Cf}^0 + d \cdot G_{Df}^0 = -RT_0 \ln \frac{x_C^c \cdot x_D^d \cdot \dots}{x_A^a \cdot x_B^b \cdot \dots} = RT_0 \ln K_p. \quad K_p \text{ ist die}$$

**Gleichgewichtskonstante** der Gasreaktion bezogen auf Molenbrüche bzw. Partialdrücke:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T_0 \cdot \ln(K_p) \text{ für ideale Gasmische}$$

In **idealen Lösungen** liegen ähnliche Verhältnisse vor, wobei aber bei der Festlegung des **Standardzustandes** der Standarddruck  $p_0 = 1$  bar durch die **Standardkonzentration**  $c_0 = 1$  Mol/l ersetzt wird. Im

Massenwirkungsgesetz ersetzt man entsprechend Molenbrüche bzw. Druckverhältnisse  $x_A = \frac{p_A}{p_0}$  durch

$$\text{Konzentrationsverhältnisse } [A] = \frac{c_A}{c_0} = \frac{c_A}{1 \text{ Mol/l}}; \quad \Delta G^0 = -RT_0 \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots} = -RT_0 \ln K_c \text{ bzw. } K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}}.$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T_0 \cdot \ln(K_c) \text{ für ideale Lösungen}$$

Da in wässrigen Lösungen **Ionen** vorliegen, hat  $\Delta G^0$  außerdem die Bedeutung der maximal unter reversiblen Bedingungen leistbaren **elektrischen Arbeit**, wenn 1 Mol Edukte in 1 Mol Produkte umgesetzt werden. Dazu müssten allerdings die Edukte in entsprechendem Überschuss vorliegen, d.h., es müsste ein **Ungleichgewichtszustand** erzeugt werden. Im Gleichgewicht wird natürlich keine Arbeit verrichtet und es gilt  $\Delta G = 0$ .

#### Chemisches Gleichgewicht und freie Enthalpie

Aus der Gleichung  $\Delta G^0 = -R \cdot T_0 \cdot \ln K$  folgt insbesondere

$$K > 1 \Leftrightarrow [\text{Produkte}] > [\text{Edukte}] \Leftrightarrow \text{Hinreaktion exergonisch} \Leftrightarrow \Delta G < 0$$

$$K < 1 \Leftrightarrow [\text{Produkte}] < [\text{Edukte}] \Leftrightarrow \text{Hinreaktion endergonisch} \Leftrightarrow \Delta G > 0$$

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 33

### 3.7.6. Josiah Willard Gibbs

Josiah Willard Gibbs (February 11, 1839 – April 28, 1903) was an American theoretical **physicist**, **chemist**, and **mathematician**. One of the greatest American scientists of all time, he devised much of the theoretical foundation for chemical thermodynamics as well as physical chemistry. As a mathematician, he invented vector analysis independently of Oliver Heaviside. It is in good part thanks to Gibbs that much of physical and chemical theory has since been explicated using vector analysis.

Gibbs' father was a professor of sacred literature at the Yale Divinity School.

After attending the Hopkins School, Gibbs matriculated at Yale College at the age of 15. He graduated in 1858 near the top of his class, and was awarded prizes in mathematics and Latin.

In 1863, Gibbs was awarded the first Ph.D. degree in engineering in the USA from the Sheffield Scientific School at Yale. His thesis was entitled: *On the Form of the Teeth of Wheels in Spur Gearing*. He then

tutored at Yale, two years in **Latin** and one year in what was then called **natural philosophy**, now comparable to the natural sciences, particularly **physics**. In 1866 he went to **Europe** to study, spending a year each at **Paris**, **Berlin**, and **Heidelberg**, where he was influenced by **Kirchhoff** and **Helmholtz**. At the time, German academics were the leading authorities in chemistry, thermodynamics, and theoretical natural science in general. These three years account for nearly all of his life spent outside New Haven.

In 1869, he returned to Yale and was appointed Professor of **Mathematical Physics** in 1871, the first such professorship in the United States and a position he held for the rest of his life. The appointment was **unpaid** at first, a situation common in Germany and otherwise not unusual at the time, because Gibbs had yet to publish anything. Between 1876 and 1878 Gibbs wrote a series of papers on the graphical analysis of multi-phase chemical systems. These were eventually published together in a monograph titled **On the Equilibrium of Heterogeneous Substances**, his most renowned work. It is now deemed one of the greatest scientific achievements of the 19th century, and one of the foundations of physical chemistry. In these papers Gibbs applied thermodynamics to interpret physicochemical phenomena, successfully explaining and interrelating what had previously been a mass of isolated facts.

Gibbs also wrote on theoretical thermodynamics. In 1873, he published a paper on the geometric representation of thermodynamic quantities. This paper inspired Maxwell to make (with his own hands) a plaster cast illustrating Gibbs's construct which he then sent to Gibbs. Yale proudly owns it to this day.

[edit] Later years

In 1880, the new **Johns Hopkins University** in Baltimore, Maryland offered Gibbs a position paying \$3000. Yale responded by raising his salary to \$2000, and he did not leave New Haven. From 1880 to 1884, Gibbs combined the ideas of two mathematicians, the **quaternions** of **William Rowan Hamilton** and the **exterior algebra** of **Hermann Grassmann** to obtain vector analysis (independently formulated by the British mathematical physicist and engineer Oliver Heaviside). Gibbs designed vector analysis to clarify and advance mathematical physics.

From 1882 to 1889, Gibbs refined his vector analysis, wrote on **optics**, and developed a new **electrical theory of light**. He deliberately avoided theorizing about the structure of matter, a wise decision in view of the revolutionary developments in subatomic particles and quantum mechanics that began around the time of his death. His chemical thermodynamics was a theory of greater generality than any other theory of matter extant in his day.

After 1889, he worked on **statistical mechanics**, laying a foundation and "providing a mathematical framework for quantum theory and for Maxwell's theories". He wrote classic textbooks on statistical mechanics, which Yale published in 1902. Gibbs also contributed to **crystallography** and applied his vector methods to the determination of **planetary and comet orbits**.

In 1901, Gibbs was awarded the highest possible honor granted by the international scientific community of his day, granted to only one scientist each year: the Copley Medal of the Royal Society of London, for being "the first to apply the second law of thermodynamics to the exhaustive discussion of the relation between chemical, electrical, and thermal energy and capacity for external work." This is considered Gibbs's greatest scientific contribution.

Not much is known about the names and careers of Gibbs's students.

Gibbs never married, living all his life in his childhood home with a sister and his brother-in-law, the Yale librarian. His focus on science was such that he was generally unavailable personally. His protégé E.B. Wilson explains: "Except in the classroom I saw very little of Gibbs. He had a way, toward the end of the afternoon, of taking a stroll about the streets between his study in the old Sloane Laboratory and his home -- a little exercise between work and dinner -- and one might occasionally come across him at that time." Gibbs died in New Haven and is buried in Grove Street Cemetery.

