A Gibbs-Helmholtz egyenlet származtatásához

Konzultáción kérdésként felmerült a 21. tételben a Gibbs-Helmholtz egyenlet származtatása.

A Gibbs-Helmholtz egyenlet a $G(T,\ P,\ \boldsymbol{n})$ függvény helyett a $\frac{G}{T}(T, P, \boldsymbol{n})$ függvény hőmérséklet szerinti parciális deriváltját adja meg úgy, hogy benne az entalpia szerepel. (Gibbs-Helmholtz: *G-H*)

A származtatás a tankönyv F 2.1. függelékében, a 310. oldalon van leírva, ahol az $Y = -\frac{G}{T}$ Planck-függvény teljes differenciáljának elemzésével könnyen eljutunk a keresett összefüggéshez, ha a Planck függvényt és deriváltjait a T, P és $\boldsymbol{n}$ változók függvényében írjuk fel.

A Gibbs-Helmholtz egyenlet előállításához azonban elegendő az is, ha csak a $G(T, P, \boldsymbol{n})$ szabadentalpia-függvény hőmérséklet szerinti deriváltját írjuk át a $\frac{G}{T}$ függvény deriváltjára. Ezt a következő egyszerű összefüggések alapján tehetjük meg.

Deriváljuk először a hányadosfüggvényként felfogott $\frac{G}{T}$ alakot:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_{P,\boldsymbol{n}} = \frac{T\left(\frac{\partial G}{T}\right)_{P,\boldsymbol{n}} - G\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{P,\boldsymbol{n}}}{T^2}$$

A nevező második tagjába a derivált 1 értékét helyettesítve és $\frac{1}{T}$ -t kiemelve a következőt kapjuk:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_{P,\boldsymbol{n}} = \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\boldsymbol{n}} - \frac{G}{T}\right)$$

Helyettesítsük be a $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\boldsymbol{n}}$ derivált helyébe a $G(T, P, \boldsymbol{n})$ függvény teljes differenciáljának jól ismert kifejezése alapján:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{K} \mu_i dn_i$$

a **–** S-et, de az ismert $G = U + PV - TS = H - TS$ összefüggés felhasználásával $-S = \frac{G-H}{T}$ alakban:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_{P,\boldsymbol{n}} = \frac{1}{T}\left(\frac{G-H}{T} - \frac{G}{T}\right)$$

Ezt egyszerűsítve jutunk a **Gibbs-Helmholtz egyenlet**hez, ami a $\frac{G}{T}(T, P, \boldsymbol{n})$ függvény hőmérséklet szerinti parciális deriváltját adja meg úgy, hogy benne az entalpia szerepel (entrópia helyett):

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_{P,\boldsymbol{n}} = -\frac{H}{T^2}$$

Amint azt a 21. tétel is sugallja, a kémiai egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggésénél a van't Hoff egyenlet felírásakor is nagy hasznát vehetjük ennek az egyenletnek. (Ld. tankönyv 211-12. oldal.)