

LA PCI/II für BA LA

Physikalische Chemie

Vorlesung WS10/SS11

Prof. Dr. Alexander Eychmüller

11. Juli 2011

Marius Rost

Vorwort

Das ist das Skript zur Vorlesung von Herr Professor Eychmüller. Sollte jemand Fehler finden oder Hinweise haben, die der Weiterentwicklung des Skriptes dienen, dann schreibt mir bitte eine Mail. Außerdem freue ich mich natürlich über jede kleine Aufwandsentschädigung von denen, die das Skript verwenden.

Danken möchte ich noch Anne und Sarah dafür, dass sie mir bereitwillig ihre Vorlesungsmitschriften zur Verfügung gestellt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Naturkonstanten	7
1.2	Größen und Einheiten	7
1.3	Intensive und Extensive Größen	8
2	Eigenschaften von Gasen	9
2.1	Das ideale Gas	9
2.2	Das reale Gas	10
2.2.1	Die VAN-DER-WAALS-Gleichung (1873)	10
2.2.2	Zwischenmolekulare Wechselwirkungen	11
2.2.3	Die Isothermen eines realen Gases	11
3	Energieerhaltung	13
3.1	Nullter Hauptsatz der Thermodynamik	13
3.2	Begriffe	13
3.3	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	14
3.3.1	(Volumen-)arbeit	14
3.3.2	Wärme	16
3.3.3	Die Enthalpie	17
3.4	Thermodynamische Anwendung 1. Hauptsatz	19
3.4.1	Begriffe	19
3.4.2	Satz von HESS	20
3.4.3	Der BORN-HABER-Kreisprozess	21
3.4.4	Abschließendes zur Thermochemie	22
3.5	Weitere Anwendungen des Ersten Hauptsatzes	22
3.5.1	Begriffe	22
3.5.2	Joule-Thomson-Effekt (Verflüssigen von Gasen)	23
3.5.3	Adiabatische Volumenarbeit	24
4	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	26
4.1	Die Entropie	26
4.1.1	Entropieänderung bei Phasenübergängen	28
4.1.2	Die Temperaturabhängigkeit der Entropie	29
4.1.3	Entropie und 3. Hauptsatz der Thermodynamik	30
4.2	Freie Energie und Freie Enthalpie	31
5	Verbindung von 1. und 2. HS	34
5.1	Mehr zur Freien Enthalpie	35
5.1.1	Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie	36

5.1.2	Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie	36
6	Das Chemische Potential, Phasenumwandlung	38
6.1	Das chemische Potential	38
6.1.1	Die Fugazität (Die Druckabhängigkeit des chem. Potentials eines realen Gases)	39
6.2	Phasenumwandlung	39
6.2.1	Phasendiagramme	40
6.2.2	Phasenübergänge	41
6.2.3	Phasengrenzlinien	42
6.3	Die Grenzfläche flüssig/gasförmig	43
7	Mischungen	45
7.1	Partielle molare Größen	45
7.1.1	Das partielle molare Volumen	45
7.1.2	Partielle molare Freie Enthalpie	46
7.2	die Thermodynamik von Mischphasen	47
7.2.1	Gase	47
7.2.2	Flüssigkeiten	48
7.3	Kolligative Eigenschaften	49
7.3.1	Die Siedepunktserhöhung	50
7.3.2	Die Gefrierpunktserniedrigung	51
7.3.3	Osmose	52
7.4	Aktivitäten	53
7.4.1	Die Aktivität des Lösungsmittels	53
7.4.2	Die Aktivität des gelösten Stoffes	53
8	Phasendiagramme komplexerer Systeme	55
8.1	Die GIBBS'sche Phasenregel	55
8.2	Zweikomponentensysteme	55
8.2.1	Dampfdruckdiagramme	55
8.2.2	Siedediagramme	57
8.2.3	Flüssig-/Flüssig-Phasendiagramme	58
9	Das Chemische Gleichgewicht	60
9.1	Freiwillig ablaufende chemische Reaktionen	60
9.1.1	Das Minimum der Freien Enthalpie Reaktion $A \rightleftharpoons B$	60
9.1.2	Die Gleichgewichtskonstante	61
10	Gleichgewichtselektrochemie	65
10.1	Definitionen	65
10.2	DEBYE-HÜCKEL-Theorie (1923)	67
10.2.1	qualitativ	67
10.3	Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	68
10.3.1	Definitionen	68
10.3.2	Starke Elektrolyte	69
10.3.3	Schwache Elektrolyte	69

10.3.4	Ionenbeweglichkeit	70
10.3.5	Überführungszahlen	72
10.3.6	DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER-Theorie	72
10.4	Elektrochemische Zellen	73
10.4.1	Begriff	73
10.4.2	Elektrodenreaktion	73
10.4.3	Elektrodentypen	75
10.4.4	Zelltypen	75
10.4.5	Die Zellreaktion	76
10.4.6	Die Zellspannung, die NERNST'sche Gleichung	77
10.4.7	Standard-Elektrodenpotential	79
10.4.8	(einige) Anwendungen der Standardpotentiale	79
11	Die kinetische Gastheorie	82
11.1	Allgemeines	82
11.2	Die Geschwindigkeit von Molekülen, Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	82
11.3	Zwischenmolekulare Stöße	84
11.4	Stöße mit Wänden und Oberflächen, Effusion	85
12	Transportprozesse	88
12.1	Allgemeines	88
12.2	Wärmeleitfähigkeit	88
12.3	Viskosität	89
12.4	Diffusion	90
12.4.1	Gase	90
12.4.2	Einschub: thermodynamische Kraft	90
12.4.3	Flüssigkeiten	90
12.4.4	Die Diffusionsgleichung (2. FICK'sches Gesetz)	92
13	Reaktionskinetik	93
13.1	Die Geschwindigkeit von Reaktionen, empirisch	93
13.1.1	Grundlagen	93
13.1.2	Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes	94
13.1.3	Integrierte Geschwindigkeitsgesetze	95
13.1.4	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten	97
13.1.5	Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts	98
13.2	Geschwindigkeit von Reaktionen	99
13.2.1	Elementarreaktionen	99
13.2.2	Aufeinanderfolgende Elementarreaktionen	100
13.2.3	Das vorgelagerte Gleichgewicht	102
13.2.4	MICHAELIS-MENTEN-Mechanismus (enzymatische Katalyse)	102
13.2.5	Der LINDEMANN-HINSKELWOOD-Mechanismus	104
13.3	komplexere Reaktionen	105
13.3.1	Kettenreaktionen	105
13.3.2	Explosionen	106
13.3.3	Photochemische Reaktionen in der Gasphase	107
13.3.4	Katalyse	108

Sachregister

111

1 Einleitung

1.1 Naturkonstanten

Lichtgeschwindigkeit

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

BOLTZMANN-Konstante

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Gaskonstante

$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

LOSCHMIDT-Zahl (AVOGADRO-Konstante)

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

FARADAY-Konstante

$$F = N_A \cdot e = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

Elementar-Ladung

$$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

1.2 Größen und Einheiten

phys. Größe	Symbol	SI-Einheit
Länge	l	Meter, m
Masse	m	Kilogramm, kg
Zeit	t	Sekunde, s
Temperatur	T	Kelvin, K
Stoffmenge	n	Mol, mol
abgeleitet:		
Kraft	F	$\frac{\text{kgm}}{\text{s}^2} = \text{N}$ (Newton)
Druck	p	$\frac{\text{kg}}{\text{ms}^2} = \text{Pa}$ (Newton)
Energie	G, H, U, E	$\frac{\text{kgm}^2}{\text{s}^2} = \text{J}$ (Joule)

SI-Präfixe

Präfix	Name	Faktor
f	femto	10^{-15}
p	pico	10^{-12}
n	nano	10^{-9}
μ	mikro	10^{-6}
m	milli	10^{-3}
c	centi	10^{-2}
d	dezi	10^{-1}
k	kilo	10^3
M	mega	10^6
G	giga	10^9
T	tera	10^{12}

Definition 1.2.1 (Stoffmenge).

Die Zahl der Teilchen (Atome, Moleküle, Formeleinheiten,...) in 1 mol einer chem. Substanz entspricht der Zahl der Atome in 12 g Kohlenstoff, der zu 100% aus dem Kohlenstoffisotop ^{12}C besteht.

$$\implies N = n \cdot N_A \text{ Teilchenzahl} = \text{Stoffmenge (in Mol)} \cdot \text{AVOGADRO-Zahl}$$

1.3 Intensive und Extensive Größen

Größen, die den Zustand eines Systems beschreiben, lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Größen, die von der Größe des Systems unabhängig sind := intensive Größen
z.B. p und T (Druck und Temperatur)
2. Größen, die von der Größe des Systems abhängen := extensive Größen
z.B. V und n (Volumen und Stoffmenge)

Die molaren Größen erhält man, indem man die extensiven Größen durch die Stoffmenge dividiert.

z.B. $V_m = \frac{V}{n}$, das molare Volumen

2 Eigenschaften von Gasen

2.1 Das ideale Gas

von welchen Größen hängt das Erscheinen eines Gases ab?

Volumen	V	$[\text{m}^3]$
Stoffmenge	n	$[\text{mol}]$
Druck	$p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$	$[\text{Pa}] = \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] = \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}} \right]$
Temperatur	T	$[\text{K}]$

Definition 2.1.1.

Der Zustand eines Stoffes ist definiert durch seine physikalischen Eigenschaften:
Zwei Proben einer Substanz mit gleichen physikalischen Eigenschaften befinden sich im gleichen Zustand.

Experimentell wurden folgende Gasgesetze gefunden:

Boylsches Gesetz (1661): $pV = \textit{konst} \rightarrow p \sim \frac{1}{V}$

Charlessches Gesetz (1787): $V = \textit{konst} \cdot T$ (wenn p konstant)

Avogadrosches Gesetz (1811): $V = \textit{konst} \cdot n$ (wenn p, T konstant)

also haben bei gegebenen p und T alle Gase das gleiche molare Volumen $V_m = \frac{V}{n}$!

Zusammengefasst gilt: $pV = \textit{konst} \cdot nT$

Der für alle Gase gleiche konstante Faktor wird als Gaskonstante R bezeichnet.

$$\implies p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Das ist die Zustandsgleichung des idealen Gases!

$$[R] = \left[\frac{pV}{nT} \right] = \left[\frac{\text{N} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} \right] = \left[\frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$$
$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Standardbedingung für Gase:

$$T = 273.15 \text{ K}, p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\implies V_m^\ominus = \frac{V}{n} = \frac{nRT}{p^\ominus n} = \frac{RT}{p^\ominus} = 22.711 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Satz 2.1.2 (DALTEN'sches Gesetz).

Der Druck einer Mischung idealer Gase ist gleich der Summe der Drücke, die die Einzelkomponenten ausüben, wenn sie das Volumen der Mischung jeweils allein ausfüllen. Diese Drücke werden Partialdrücke genannt.

$$p = p_A + p_B + \dots = \sum_J p_J \text{ mit } p_J = n_J \frac{RT}{V}$$

Zusammenhang mit dem Molenbruch:

Der Molenbruch x_J gibt die Anzahl von Molekülen der Komponente J (Stoffmenge n_J) im Verhältnis zur Gesamtzahl n an.

$$x_J = \frac{n_J}{n} \text{ mit } n = n_A + n_B + \dots = \sum_J n_J$$

$$\implies x_A + x_B + \dots = \sum_J x_J = 1$$

Der Partialdruck einer Komponente ist also $p_J = x_J \cdot p$ mit $p =$ Gesamtdruck

$$\implies p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p$$

2.2 Das reale Gas

Je höher der Druck und je niedriger die Temperatur, umso schlechter ist die Beschreibung eines Gases mit der Zustandsgleichung für ideale Gase.

2.2.1 Die van-der-Waals-Gleichung (1873)

$$pV = nRT \implies p = \frac{nRT}{V}$$

VAN-DER-WAALS-Gleichung:

$$p = \frac{nRT}{V - \underbrace{nb}_{\text{Abstoßungskräfte}}} - a \underbrace{\left(\frac{n}{V}\right)^2}_{\text{Anziehungskräfte}}$$

$V - nb$: Gesamtvolumen - Eigenvolumen der Moleküle

$$\rightarrow [b] = \left[\frac{1}{\text{mol}} \right]$$

(\rightarrow repulsive (abstoßende) Kräfte)

$a \left(\frac{n}{V}\right)^2$: offenbar ein Druck! p ist abhängig von der Häufigkeit der Stöße und der Stoßkraft auf die Wände des Gefäßes, beide Größen werden durch Anziehungskräfte zwischen den Molekülen reduziert und zwar jeweils proportional zur Teilchenkonzentration im Volumen $\frac{n}{V} \rightarrow$ Korrektur $\sim \left(\frac{n}{V}\right)^2$!

auch als Funktion der molaren Volumens $V_m = \frac{V}{n}$

$$\implies p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

VAN-DER-WAALS-Koeffizienten (stoffspezifisch, temperaturunabhängig)

	a $\left[\frac{\text{MPa} \cdot \text{l}^2}{\text{mol}^2} \right]$	b $[10^{-2} \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Ar	0.1363	3.22
CO ₂	0.3640	4.27
He	0.0034	2.37
N ₂	0.1408	3.91

$$\begin{aligned} pV_m &= \\ nRT &\implies \\ \frac{pV_m}{RT} &= 1 \end{aligned}$$

Abbildung 2.1: Einige VAN-DER-WAALS-Koeffizienten

2.2.2 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Abstoßung: Expansion begünstigt (hoher Druck, hohe Teilchendichte)

Anziehung: Kompression begünstigt (mäßiger Druck, Teilchenabstand, niedriger Druck)

keine Wechselwirkung: ideales Gas (großer Teilchenabstand, niedriger Druck)

Definition 2.2.1.

Als Kompressionsfaktor (oder Realgasfaktor oder Realfaktor) bezeichnet man die Größe:

$$z = \frac{pV_m}{RT} \quad (z = f(p))$$

\implies ideales Gas $z = 1$

\implies Abweichung von $z = 1$ ist ein Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten.

\implies für niedrige Drücke $z \approx 1$, also nahezu ideales Gas

\implies für hohe Drücke dominiert die Abstoßung

\implies für mäßige Drücke dominiert die Anziehung (relativ leicht komprimierbar)

2.2.3 Die Isothermen eines realen Gases

Der Druck, bei dem das Gas und die Flüssigkeit im Gleichgewicht vorliegen, heißt Sättigungsdruck (Dampfdruck) bei der entsprechenden Temperatur.

Sehr wichtig: die Isotherme bei der Temperatur T_c ($T_{krit.}$) für CO₂ bei 31.04°C bzw. $T = 304.19 \text{ K}$

Alle Isotherme unterhalb von T_c : bei einem bestimmten Druck kondensiert das Gas zur Flüssigkeit.

Findet Kompression genau bei T_c statt, erreicht man den kritische Punkt des Gases mit den kritischen Größen

kritische Temperatur	T_{krit}
kritischer Druck	p_{krit}
kritisches Volumen	$V_{m,krit}$

Oberhalb der kritischen Temperatur kann man eine Substanz nicht verflüssigen!

Zusammenhang zwischen den kritischen Größen und den VAN-DER-WAALS-Konstanten a, b :

$$R_{krit} = \frac{RT_{krit}}{V_{m,krit} - b} - a \left(\frac{1}{V_{m,krit}} \right)^2$$

am kritischen Punkt: waagerechte Tangente (1.Abl.=0) Links- geht in Rechtskrümmung über (2.Abl.=0)

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

$$\Rightarrow V_{m,krit} = 3b \quad , \quad p_{krit} = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad T_{krit} = \frac{8a}{27Rb}$$

3 Energieerhaltung

3.1 Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Wenn A im thermischen Gleichgewicht mit B ist und desgleichen B mit C, so sind auch A und C im thermischen Gleichgewicht = 0. HS d. Thermodynamik.

⇒ Temperatur, Thermometer

3.2 Begriffe

„Die Welt besteht aus zwei Teilen: dem System und dessen Umgebung!“
Getrennt sind sie durch eine Grenzfläche.

Definition 3.2.1.

Man nennt ein System...

... offen, wenn ein Stoff- und Energieaustausch mit der Umgebung möglich ist.

... geschlossen, wenn lediglich Energieaustausch möglich ist.

... abgeschlossen, wenn weder Stoff- noch Energieaustausch möglich ist.

Definition 3.2.2.

Eine Wand ist dia-thermisch, wenn bei Kontakt zweier Körper verschiedener Temperaturen eine Zustandsänderung eintritt, andernfalls heißt sie adiabatisch.

Definition 3.2.3.

Unter der Energie eines Systems versteht man seine Fähigkeit (mechanische) Arbeit zu verrichten und/oder seine Fähigkeit Wärme zu übertragen.

Anmerkung

Bei einem Prozess (Zustandsänderung, chemische Umwandlung...) wird Arbeit verrichtet, wenn er dazu ausgenutzt werden könnte, ein Gewicht in seiner Umgebung zu bewegen.

Wenn sich die Energie eines Systems als Folge einer Temperaturdifferenz ändert, sagt man, Energie wurde in Form von Wärme übertragen.

Definition 3.2.4.

Arbeit wird von einem System geleistet, wenn als Energie eines Prozesses ein Gewicht in der Umgebung angehoben wird, Arbeit wird an einem System geleistet, wenn ein Gewicht abgesenkt wird.

Man bezeichnet mit w die Arbeit am System und mit q die Energie, die dem System als Wärme zugeführt wird.

3.3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik, Energieerhaltungssatz

Definition 3.3.1.

Unter der Inneren Energie U eines Systems versteht man in der Thermodynamik die Gesamtenergie.

Sie ist eine Zustandsfunktion und hängt daher nur vom momentanen Zustand des Systems ab und nicht davon, auf welchem Weg es in diesen Zustand gelangt ist.

Daher kann man schreiben:

$\Delta U = U_E - U_A \equiv$ Änderung der Inneren Energie zwischen Anfangszustand A und Endzustand E .

Wärme und Arbeit sind gleichwertige Wege die Innere Energie eines Systems zu beeinflussen:

$$\Delta U = q + w$$

\equiv Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant!

3.3.1 (Volumen-)arbeit

Bei kleinen Änderungen wird das Symbol d statt Δ verwendet, z.B. $dU = dq + dw$.

$p_{ex} \cdot A =$ Kraft auf die Außenseite des Kolbens (Voraussetzung: quasistatische Bewegung, also sehr langsam)

Arbeit=Kraft·Weg $\implies dw = -F \cdot dz$ („weil Innere Energie des Systems (Kolben) kleiner wird)

$$= -p_{ex} \cdot A dz = -p_{ex} \cdot V \quad (= \text{Expansion})$$

\implies Arbeit, die das System bei Expansion leistet

\equiv Volumenarbeit $dw = -p_{ex} \cdot dV$

a) bei freier Expansion ($p_{ex} = 0$)

$$\implies dw = 0 \implies w = 0 \quad \text{bei freier Expansion}$$

Skizze zur
Volumenarbeit

b) Expansion gegen konstanten Druck ($\neq 0$)

$dw =$ kleine Änderung

viele kleine Änderungen \implies Übergang zum Integral

$$\begin{aligned} \implies \int dw = w &= \int_{V_A}^{V_E} -p_{ex} dV = -p_{ex} \int_{V_A}^{V_E} dV \\ &= -p_{ex} \cdot \underbrace{V_E - V_A}_{:=\Delta V} = -p_{ex} \Delta V \end{aligned}$$

\implies Expansion gegen äußeren Druck (konstant) p_{ex} :

$$w = -p_{ex} \Delta V$$

c) Isotherme reversible Volumenarbeit eines idealen Gases

Definition 3.3.2.

Als reversible Änderung werden solche bezeichnet, die durch die infinitesimale Änderung einer Zustandsvariablen wieder rückgängig gemacht werden können.

$$\implies dw = -p_{ex} dV = -pdV \quad \text{reversibel}$$

(p_{ex} muss in jedem Augenblick p sein)

$$\begin{aligned} \implies w &= - \int_{V_A}^{V_E} pdV = - \int_{V_A}^{V_E} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V} \equiv \frac{1}{V} dV \\ &= -nRT \ln V \Big|_{V_A}^{V_E} = -nRT (\ln V_E - \ln V_A) \end{aligned}$$

(reversibel, isotherm, ideales Gas)

$$\implies w = -nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$$

Den größtmöglichen Betrag an Volumenarbeit, den man bei einer gegebenen Zustandsänderung des Systems gewinnen kann, erhält man bei einem reversiblen Übergang vom Ausgangs- in den Endzustand.

Diagramm zur
Volumenänderung

3.3.2 Wärme

Hält man das Volumen konstant und lässt keine andere Arbeit verrichten

$$\implies dU = dq_v \quad (V = \text{konst.}, \text{ keine Nichtvolumenarbeit})$$

und daher für eine endliche Zustandsänderung:

$$\Delta U = q_v$$

also: Messung der zu-(ab-)geführten Wärme bei festem Volumen \implies Messung der Änderung der Inneren Energie

\implies **adiabatisches Bombenkalorimeter**

Man stellt fest:

Die Innere Energie eines Stoffes wächst mit steigender Temperatur:

U-T-
Diagramm

Definition 3.3.3.

Die Steigung des Graphen in einem U-T-Diagramm ($V=\text{konst}$) bezeichnet man als Wärmekapazität des Stoffes bei konst. Volumen bei betreffender Temperatur.

Sie erhält das Symbol $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Die Wärmekapazität ist eine extensive Größe und hängt somit von der Größe des Systems ab.

Die zugehörige intensive Größe heißt:

Definition 3.3.4.

molare Wärmekapazität bei konst. Volumen

$c_{V,m} (\equiv c_V \text{ pro Mol des Stoffes})$

Zusammenhang Temperaturänderung \longleftrightarrow Änderung der Inneren Energie

$$dU = c_V \cdot dT \quad (\text{bei } V = \text{konst})$$

wenn c_V nicht stark von der Temperatur abhängt

$$\Delta U = c_V \Delta T$$

aber auch $q_V = c_V \Delta T$

wenn z.B. c_V groß: bestimmte Wärmemenge verursacht nur eine relativ kleine Temperaturänderung („der Stoff hat eine große Wärmeaufnahmefähigkeit“)

3.3.3 Die Enthalpie

Wenn man das Volumen des Systems nicht konstant hält, ist die Änderung der Inneren Energie nicht gleich der zugeführten Wärmemenge.

(klar: ein Teil dieser Energie wird als Volumenarbeit verbraucht)

Definition 3.3.5.

Die Enthalpie eines Systems ist definiert als

$$H = U + pV$$

mit p = Druck, V = Volumen, U = Innere Energie des Systems. H ist eine Zustandsfunktion (weil U, p, V auch Zustandsfunktionen sind)

Satz 3.3.6.

Die Enthalpieänderung eines Systems ist gleich der zugeführten Wärmemenge bei konstantem Druck (wenn das System keine zusätzliche Arbeit verrichtet)

$$dH = dq_p \quad (\text{konst. Druck, nur Volumenarbeit})$$

bzw. $\Delta H = q_p$

Zustandsänderung:

aus U wird $U + dU$

aus p wird $p + dp$

aus V wird $V + dV$

$$\begin{aligned} \stackrel{H=U+pV}{\Rightarrow} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + \overbrace{dpdV}^{\rightarrow 0} \\ (U = H - pV) &= H + dU - pV + pV + pdV + Vdp \\ \Rightarrow H + dH &= H + dU + pdV + Vdp \\ \Rightarrow dH &= dU + pdV + Vdp \\ (dU = dq + dw) &= dq + dw + pdV + Vdp \end{aligned}$$

System im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung (Druck p)

$$\begin{aligned} \text{nur Volumenarbeit} &\implies dw = -pdV \\ &\implies dH = dq + Vdp \\ &\implies dH = dq \quad p = \text{konst.}, \text{ nur Volumenarbeit} \\ \text{bei konst. Druck} &\implies dp = 0 \end{aligned}$$

□

Anmerkung

Die experimentellen Bedingungen im Labor lassen also sehr viel häufiger H als U wichtig sein, weil fast alle Prozesse bei $p = \text{konst}$ (Atmosphärendruck!) ablaufen. (i.a. Tabellen: ΔH statt ΔU)

Messung der Enthalpie beispielsweise im Verbrennungskalorimeter analog zu oben.

H-T-
Diagramm

Definition 3.3.7.

Steigung des Graphen in einem H-T-Diagramm ($p = \text{konst}$) bezeichnet man als Wärmekapazität des Stoffes bei konstanten Druck bei der betreffenden Temperatur. Sie erhält das Symbol:

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

analog: $c_{p,m} = \frac{c_p}{\text{mol}}$

Manchmal analog: $\partial H = c_p dT$ (Temperaturänderung \leftrightarrow Enthalpieänderung) bzw. wenn c_p nicht stark von T abhängt: $\Delta H = c_p \Delta T$
oder auch: $dq_p = c_p dT$ (\rightarrow Messung von c_p)

Es gibt eine empirische Näherungsfunktion für die Temperaturabhängigkeit von $c_{p,m}$:

$$c_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad \text{mit}$$

temperaturabhängigen, stoffspezifischen, empirischen Parametern a , b und c .

Bsp.: Wie groß ist die Änderung der molaren Enthalpie, wenn gasförmiges N_2 von 25°C auf 100°C erhitzt wird

$$\begin{aligned} \int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH &= \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2}\right) dT \\ \underbrace{H(T_2) - H(T_1)}_{\Delta H} &= a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\ H(T_2) &= H(T_1) + 2,20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

3.4 Thermodynamische Anwendung des ersten Hauptsatzes

3.4.1 Begriffe

Definition 3.4.1.

Die Thermochemie ist die Lehre von der Wärmeenergie, die von chemischen Reaktionen aufgenommen oder freigesetzt wird.

Folge: Da eine Wärmefreisetzung eine Abnahme der Enthalpie (der Inneren Energie) des Systems bei konstantem Druck (bei konstantem Volumen) zur Folge hat, schließt man:

$$\begin{array}{ll} \text{für exoth. Reaktion} & \Delta H < 0 \quad (\Delta U < 0) \\ \text{für endoth. Prozesse} & \Delta H > 0 \quad (\Delta U > 0) \end{array}$$

Definition 3.4.2.

Als Standardzustand bezeichnet man die reine Form einer Substanz bei einer gegebenen Temperatur und einem Druck von 10^5 Pa.

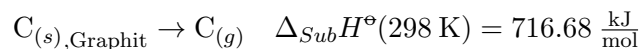
Ist keine spezielle Temperatur angegeben, ist der Standardzustand bei 298 K gemeint.

Definition 3.4.3.

Alle Standardenthalpieänderungen erhalten das Symbol ΔH°

Bsp.: Direkter Übergang eines Teststoffes, in den gasförmigen Zustand:

Standardsublimationsenthalpie $\Delta_{Sub}H^\circ$



(ebenso: Verdampfen, Schmelzen etc.)(physik. Zustandsänderung)

Diagramm von
fest nach gas

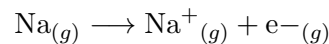
Folgerung: Die Standardenthalpieänderung eines Prozesses und seiner Umkehrung unterscheiden sich nur im Vorzeichen, nicht im Zahlwert: $\Delta H^\circ(A \rightarrow B) = -\Delta H^\circ(B \rightarrow A)$

Bsp.: Standardverdampfungsenthalpie von Wasser bei 298 K:

$$\Delta_v H^\circ = 44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\implies \text{Kondensationsenthalpie} = \Delta_{kon} H^\circ(298 \text{ K}) = -44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Bsp.: Standardionisierungsenthalpie $\Delta_I H^\circ =$ Enthalpieänderung für die Entfernung eines Elektrons



Unterschied zur Ionisierungsenergie (\equiv molare Innere Energie der Ionisierung)

(ideales Gas): $H + U + pV = U + nRT$

$$\implies \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$\Delta n = 1$ mol (aus 1 mol werden 2 mol gasförmiger Substanzen)

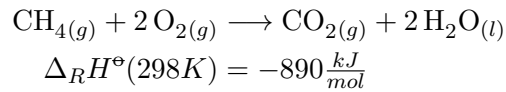
hier: $\Delta_I H^\circ = E_I + \Delta nRT = E_I + RT$

bei Zimmertemperatur $RT \approx 2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$,

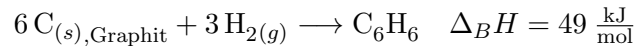
$$E_I \sim 0(1000 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \implies \Delta_I H^\circ \approx E_I$$

Bsp.: Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ :=$

Enthalpie der Umwandlung von Ausgangsstoffen im Standardzustand in Produkte im Standardzustand.



Bsp.: Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\circ$ eines Stoffes ist die Standardreaktionsenthalpie seiner Bildung aus den Elementen in ihren jeweiligen Referenzzustand (stabilste Form bei gegebener Temperatur und 10^5 Pa)



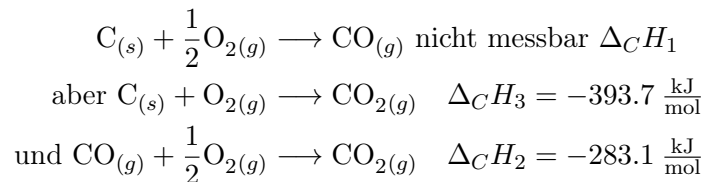
Die Standardbildungsenthalpien der Elemente sind Null!!!

3.4.2 Satz von Hess

Satz von Hess:

Die Standardbildungsenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standardbildungsenthalpien einer Folge von Reaktionen, in die die betreffende Reaktion formal zerlegt werden kann.

Bsp.: Die Verbrennungsenthalpie des Kohlenstoffs zu Kohlenstoffmonoxid ist nicht messbar, denn es will stets gleichzeitig CO_2 entstehen.

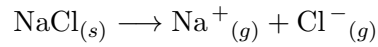


$$\begin{aligned} \implies \Delta_C H_1 &= \Delta_C H_3 - \Delta_C H_2 \\ &= -393.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-283.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &= -110.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

3.4.3 Der Born-Haber-Kreisprozess

Bsp.: Wie groß ist die Gitterenthalpie von NaCl?

gesucht: $\Delta_G H^\ominus(\text{NaCl}_{(s)})$



Die Summe der Enthalpieänderungen im Kreisprozess ist Null!

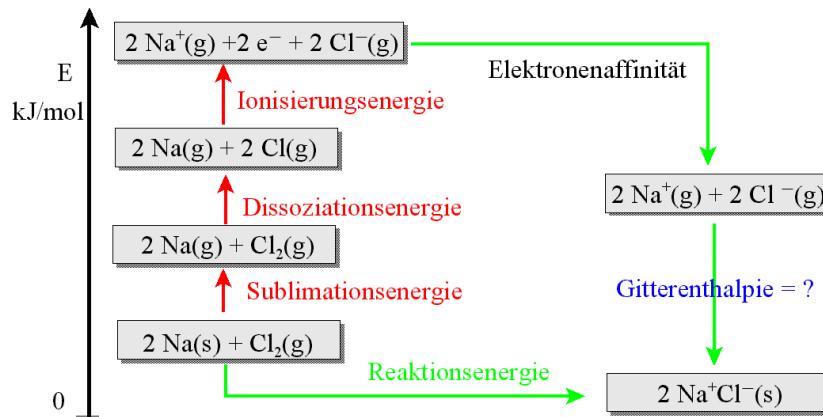
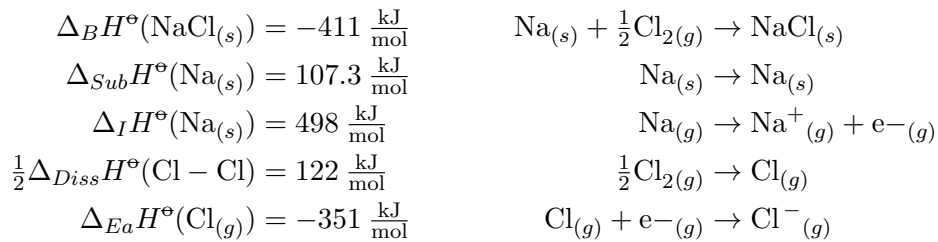
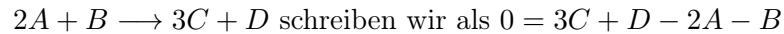


Abbildung 3.1: BORN-HABER-Kreisprozess am Bsp. NaCl

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_G H^\ominus(\text{NaCl}_{(s)}) &= -\Delta_B H^\ominus + \Delta_{Sub} H^\ominus + \Delta_I H^\ominus + \frac{1}{2} \Delta_{Diss} H^\ominus + \Delta_{Ea} H^\ominus \\ &= (411 + 107 + 498 + 122 - 351) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= 787 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \Delta_G H^\ominus(\text{NaCl}_{(s)}) \end{aligned}$$

3.4.4 Abschließendes zur Thermochemie



Mit der allgemeinen Form $0 = \sum_J v_J J$ wobei J die Stoffe sind und v_J die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung. Die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte sind negativ, die der Produkte positiv.

Anwendung auf Reaktionsenthalpie und Bildungsenthalpie:

Man stellt sich vor, dass die Ausgangsstoffe in ihre Elemente zerlegt werden und dies dann zu den Produkten zusammengesetzt werden. Die Enthalpie der Gesamtreaktion $\Delta_R H^\ominus$, ist dann die Summe der Zerstörungs- und Bildungsenthalpie:

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_J v_J \Delta_B H^\ominus(J)$$

(Die „Zerstörungsenthalpie“ hat immer den negativen Wert der entsprechenden Bildungsenthalpie!)

3.5 Weitere Anwendungen des Ersten Hauptsatzes

3.5.1 Begriffe

Definition 3.5.1.

Die Größe

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

bezeichnet man als Koeffizienten der thermischen Ausdehnung.

Definition 3.5.2.

Die Größe

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

bezeichnet man als Koeffizient der isothermen Kompressibilität.

Bsp.: Wie lauten α und κ_T eines idealen Gases? ($pV = nRT$)

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \implies \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{nR}{p} \\ \implies \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T} && \text{(ideales Gas)} \\ V &= \frac{nRT}{p} \implies \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{nRT}{p^2} \\ \implies \kappa_T &= \left(-\frac{1}{V} \right) \left(-\frac{nRT}{p^2} \right)^{\frac{1}{V} = \frac{p}{nRT}} = \left(\frac{p}{nRT} \right) \left(\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p} && \text{(ideales Gas)} \end{aligned}$$

Definition 3.5.3 (Joule-Thomson-Koeffizient).

Die Größe

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

bezeichnet man als Joule-Thomson-Koeffizient.

Definition 3.5.4.

Die Größe

$$\mu_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

bezeichnet man als isothermen Joule-Thomson-Koeffizienten.

3.5.2 Joule-Thomson-Effekt (Verflüssigen von Gasen)

Die Änderung der Temperatur bei einer adiabatischen Expansion nennen wir Joule-Thomson-Effekt.

Prozess: adiabatisch, isenthalpisch

Diagramm
Drosselklappen

links: Volumen, das die Drossel passiert = V_A mit p_A, T_A

rechts: dieselbe Stoffmenge, mit V_E, p_E, T_E

links: isotherme Kompression, weil zuströmendes Gas wie ein Kolben wirkt; durch p_A ändert sich V_A auf Null:

$$w_A = -p_A(0 - V_A) = p_A V_A$$

rechts: isotherme Ausdehnung, Volumen von 0 auf V_E

$$\implies w_E = -p_E(V_E - 0) = -p_E V_E$$

\implies insgesamt verrichtete Arbeit $w = p_A V_A - p_E V_E$

\implies Änderung der Inneren Energie ($q = 0$) $\implies U_E - U_A = w = p_A V_A - p_E V_E$

$$\implies \underbrace{U_E + p_E V_E}_{H_E} = \underbrace{U_A + p_A V_A}_{H_A} \implies \text{isenthalpisch}$$

isenthalpische Zustandsänderung!

Man misst eine Temperatur (ΔT) pro Druckeinheit (Δp); alles klein $\implies \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \mu$ (Joule-Thomson-Koeffizient)

Der Joule-Thomson-Koeffizient kann (abh. von der Art des Gases, p, T) $\stackrel{>}{<} 0$ sein.

Größer Null \implies bei neg. ∂p ist auch ∂T negativ

\implies Abkühlung bei Ausdehnung

Großthermische Anwendung: *Linde-Verfahren*

Einschub: $U = U(V, T)$

Zustandsfunktion: als totales Differenzial darstellbar

$$\begin{aligned} \Rightarrow & dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{:=c_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{:=\pi_T} dV \\ \Rightarrow & dU = c_V dT + \pi_T dV \\ & \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \underbrace{\pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{=0 \text{ für ideales Gas}} + c_V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = c_V \text{ für ideales Gas} \end{aligned}$$

ideales Gas: $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Rightarrow c_p - c_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$

(3.1)

mit $H = U + pV = U + nRT$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR \\ \stackrel{3.1}{\Rightarrow} & c_p - c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \\ \Rightarrow & c_p - c_V = nR \\ \text{also auch: } & c_{p,m} - c_{V,m} = R \quad \text{ideales Gas} \\ \text{allg.: } & c_p - c_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \end{aligned}$$

3.5.3 Adiabatische Volumenarbeit

wir wissen: $\Delta U = c_V \Delta T$

hier: $q = 0 \Rightarrow \Delta U = w_{ad} = c_V \Delta T$

Bild
adiabatische
Komp und
deKomp

Wir suchen nach einem Zusammenhang zwischen der adiabatischen, reversiblen Volumenänderung und der Temperaturänderung.

also Annahme: adiabatisch, reversibel, ideales Gas

Volumenarbeit:

$$\left. \begin{aligned} dw &= -pdV = dU \\ c_V dT &= dU \end{aligned} \right\} \Rightarrow c_V dT = -pdV$$

ideales Gas ($pV = nRT$) einzusetzen: $\Rightarrow c_V dT = -nRT \frac{dV}{V}$
 $\Rightarrow c_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$

Bei Zunahme des Volumens von V_A auf V_E fällt die Temperatur von T_A auf T_E , Annahme:
 $c_V \neq f(T)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & c_V \int_{T_A}^{T_E} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_A}^{V_E} \text{vgl. 3.3.1} \\ \Rightarrow & c_V \ln T \Big|_{T_A}^{T_E} = -nR \ln V \Big|_{V_A}^{V_E} \\ \Rightarrow & c_V (\ln T_E - \ln T_A) = -nR (\ln V_E - \ln V_A) \\ \Rightarrow & c_V \ln \frac{T_E}{T_A} = -nR \ln \frac{V_E}{V_A} = nR \ln \frac{V_A}{V_E} \end{aligned}$$

mit $\ln x^a = a \ln x$ und $c = \frac{c_V}{nR} = \frac{c_{v,m}}{R}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right)^c = \ln \left(\frac{V_A}{V_E} \right) \\ \Rightarrow & \left(\frac{T_E}{T_A} \right)^c = \frac{V_A}{V_E} \Rightarrow \frac{T_E^c}{T_A^c} = \frac{V_A}{V_E} \\ \Rightarrow & V_E T_E^c = V_A T_A^c \end{aligned} \quad (3.2)$$

außerdem: ideales Gas: $\frac{p_A V_A}{p_E V_E} = \frac{T_A}{T_E}$

(3.3)

$$\begin{aligned} \text{aus (3.2):} \quad & \sqrt[c]{V_E T_E^c} = \sqrt[c]{V_A T_A^c} \Rightarrow \sqrt[c]{V_E} T_E = \sqrt[c]{V_A} T_A \\ & V_E^{\frac{1}{c}} T_E = V_A^{\frac{1}{c}} \Rightarrow \frac{T_A}{T_E} = \frac{V_E^{\frac{1}{c}}}{V_A^{\frac{1}{c}}} = \left(\frac{V_E}{V_A} \right)^{\frac{1}{c}} \end{aligned}$$

$$\text{mit (3.3):} \quad \frac{p_A V_A}{p_E V_E} = \left(\frac{V_E}{V_A} \right)^{\frac{1}{c}} \quad \text{mit } \gamma = \frac{R}{c_{V,m}} + 1 = \frac{c_{V,m} + R}{c_{V,m}}$$

folgt $p_A V_A^\gamma = p_E V_E^\gamma$ oder $pV^\gamma = \text{konst}$ POISSON-Gleichung (id. Gas, adiab., revers.)
für alle Gase gilt: $\gamma > 1$

Alle Adiabaten (p als Funktion von V für adiabatische Zustandsänderung) fallen steiler ab ($p \sim \frac{1}{V^\gamma}$, $\gamma > 1$) als die zugehörigen Isothermen.

Bei isothermer Expansion fließt Wärmeenergie in das System (sodass T konst. bleibt), dadurch ist der Druckabfall geringer, als bei adiabatischer Expansion!

4 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Motivation: Alle Prozesse lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Solche, die freiwillig ablaufen und solche, die nicht freiwillig ablaufen.

Wir werden sehen, dass freiwillig ablaufende Prozesse immer so verlaufen, dass aus der Umverteilung der Energie eine größere „Unordnung“ entsteht.

Wir müssen die Richtung des Prozesses herausfinden, die zu einer ungeordneteren Verteilung der Gesamtenergie des abgeschlossenen Systems führt.

4.1 Die Entropie

Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu: $\Delta S_{ges} > 0$

≡ 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Definition 4.1.1.

Die Größe $s = \kappa_B \ln w$ bezeichnet man als Entropie eines Systems. Dabei ist κ_B die BOLZMANN-Konstante ($\kappa_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$, $R = N_A \cdot \kappa_B$) und w die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, die Gesamtenergie des Systems auf die unterschiedlichen Zustände der Atome oder Moleküle zu verteilen (statistische Definition der Entropie).

Bsp.: N_A Molekülen HCl bei 0 K

Definition 4.1.2.

Die Entropieänderung eines Systems bei einer definierten Zustandsänderung von A nach E kann man bestimmen, indem man die Wärmemenge ermittelt, die auf einem reversiblen Weg von A nach E ausgetauscht wird.

$$\Delta S = \int_A^E \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{bzw.} \quad dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (*)$$

(Thermodynamische Definition der Entropie)

Die Einheit der Entropie ist demnach $\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$ bzw. $\frac{\text{J}}{\text{K}}$ (je nachdem, ob aufs mol bezogen oder nicht, auch Standardentropien, molare Standardentropie etc.).

Bsp.: Berechnen sie die Entropieänderung, wenn sich ein ideales Gas isotherm von einem Volumen V_A auf ein Volumen V_E ausdehnt.

(vgl. 3.3.1), weil rev., isoth., id. Gas $\implies \Delta U = 0 \implies q_{rev} = -w_{rev}$ und $T = konst \implies$ vors Integral:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{V_A}^{V_E} \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_A}^{V_E} dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} \stackrel{3.3.1}{=} \frac{1}{t} nRT \ln \frac{V_E}{V_A} \\ &= nRT \ln \frac{V_E}{V_A}\end{aligned}$$

- Verdoppelung des Volumens eines Mols eines idealen Gases bei beliebiger Temperatur:

$$\Delta S = 1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \ln 2 = 5.76 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Satz 4.1.3.

Die Entropie ist eine Zustandsfunktion!

Zu zeigen ist, dass das Integral von dS unabhängig vom Weg ist. Das ist gleichbedeutend mit der Forderung, dass (*) über einen beliebigen geschlossenen Weg Null ist. (\implies die Entropie am Anfangs- und Endzustand sind gleich.)

Dazu untersuchen wir den sogenannten CARNOT'schen Kreisprozess (ideales Gas):

1. reversible isotherme Expansion bei T_w von $A \rightarrow B$

$$\implies \Delta S_1 = \frac{q_w}{T_w} \text{ mit } q_w \text{ positiv, Wärme geht ins System}$$

2. reversible adiabatische Expansion von $B \rightarrow C$

$$\implies \Delta S_2 = 0, \text{ weil keine Wärme ausgetauscht wird}$$

$$\implies T_w \text{ fällt auf } T_k$$

3. reversible isotherme Kompression von $C \rightarrow D$

$$\implies \Delta S_3 = \frac{q_k}{T_k} \text{ mit } q_k \text{ negativ, Wärme geht aus dem System}$$

4. reversible adiabatische Kompression von $D \rightarrow A$

$$\implies \Delta S_4 = 0 \text{ (siehe 2.)}$$

$$\implies T_k \text{ steigt auf } T_w$$

Diagramm
Kreis-
Zustandsfkt.

Diagramm C-
Kreisprozess

Es kommt
Temp. ins
System, aber
es wird nicht
wärmer.

$$\Rightarrow \oint dS = \frac{q_w}{T_w} + \frac{q_k}{T_k} \quad (4.1)$$

aus Bsp. oben: $q = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$ (isotherme Expansion, ideales Gas)

$$\begin{aligned} \Rightarrow & nRT_w \ln \frac{V_B}{V_A} \\ \Rightarrow & nRT_k \ln \frac{V_D}{V_C} \end{aligned} \quad (4.2)$$

mit 3.5.3 (ad. rev. Exp.): $V_A T_w^c = V_D T_k^c$ und $V_B T_w^c = V_C T_k^c$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & V_A V_C T_w^c T_k^c = V_B V_D T_w^c T_k^c \\ \Rightarrow & \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \\ \stackrel{4.2}{\Rightarrow} & q_k = nRT_k \ln \frac{V_A}{V_B} \\ \stackrel{4.1}{\Rightarrow} & \oint ds = \frac{q_w}{T_w} = \frac{q_k}{T_k} \\ & = \frac{nRT_w}{T_w} \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{nRT_k}{T_k} \ln \frac{V_A}{V_B} \\ & = nR \left(\ln \frac{V_B}{V_A} + \ln \frac{V_A}{V_B} \right) = \underline{0} \end{aligned}$$

Definition 4.1.4.

Die Größe $\varepsilon_{rev} = 1 - \frac{T_k}{T_w}$ bezeichnet man als den CARNOT-Wirkungsgrad einer reversiblen, mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium, operierenden Wärmekraftmaschine. (Dampfmaschine)

Satz 4.1.5.

Für eine beliebige Zustandsänderung gilt die CLAUDIUS'sche Ungleichung:

$$\Delta S \geq \frac{dq}{T}$$

4.1.1 Entropieänderung bei Phasenübergängen

Sieden, Schmelzen, Erstarren, etc. \rightarrow Änderung des Ordnungszustandes ($\Delta S \gtrless 0$). Verbunden ist damit die Phasentemperatur T_{trans} (*trans* für Transition = Übergang) bei Normaldruck.

Bsp.: flüssiges Wasser/Eis: $T_{trans} = 273 \text{ K}$

flüssiges Wasser/Wasserdampf: $T_{trans} = 373 \text{ K}$

Satz 4.1.6.

Die Entropieänderung bei einem Phasenübergang (Phasengleichgewicht, reversibel) beträgt bei konstantem Druck

$$\Delta S = \frac{\Delta_{trans}H}{T_{trans}} \quad (\text{weil } q = \Delta_{trans}H)$$

Folgerung:

Für exotherme Phasenübergänge ($\Delta_{trans}H < 0$; z.B. Gefrieren, Kondensieren) ist ΔS negativ, für endotherme positiv.

Satz 4.1.7 (PICKET-TROUTON'sche Regel).

Für viele verschiedene Flüssigkeiten ist die Standardverdampfungsentropie ungefähr $85 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$ (empirisch)

4.1.2 Die Temperaturabhängigkeit der Entropie

mit (*): $\Delta S = \int_A^E \frac{dq_{rev}}{T}$ kann man schreiben:

$$S(T_E) = S(T_A) + \int_A^E \frac{q_{rev}}{T} \quad , \text{ außerdem (3.3.3)}$$

bei $p = konst.$, keine Volumenarbeit

$$dq_{rev} = c_p dT$$

$$(\nabla) \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow S(T_E) - S(T_A) + \int_A^E \frac{c_p dT}{T} \quad (p = konst.) \\ \text{analog } S(T_E) - S(T_A) + \int_A^E \frac{c_V dT}{T} \quad (V = konst.) \end{array} \right.$$

→ Kennt man die Entropie bei einer Temperatur, sowie die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, kann man die Entropie bei jeder anderen Temperatur bestimmen.

Vereinfachung für den Fall, dass c_p bzw. c_V im interessierten Temperaturintervall nicht von der Temperatur abhängt:

$$\begin{aligned} \Rightarrow S(T_E) &= S(T_A) + c_p \int_A^E \frac{dT}{T} = S(T_A) + c_p \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right) \quad p = konst. \\ S(T_E) &= S(T_A) + c_V \int_A^E \frac{dT}{T} = S(T_A) + c_V \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right) \quad V = konst \end{aligned}$$

4.1.3 Messung der Entropie und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Satz 4.1.8 (NERST'sches Wärmetheorem).

Die Entropiedifferenz bei allen physikalischen und chemischen Stoffwandlungen nähert sich dem Wert Null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert: $\Delta S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$

Satz 4.1.9 (Dritter Hauptsatz der Thermodynamik).

(Formulierung von LEWIS und RANDALL)

Wenn man die Entropie jedes Elements in seinem stabilen Zustand bei $T = 0$ Null setzt, hat jeder beliebige Stoff eine positive Entropie, die bei $T = 0$ den Wert Null errechnen kann.

Sie tut das im Fall ideal kristallisierter Festkörper.

Etwas mutiger (PLANCK): $\lim_{T \rightarrow 0} S(\text{id. Festkörper}) = 0$

\implies Die Messung der Entropie erfolgt, indem man die Wärmekapazität c_p bei verschiedener Temperaturen misst, das Integral (∇) auswertet, alle Phasenübergangsentropien $\frac{\Delta_{trans}H}{T_{trans}}$ hinzuzählt und $S = 0$ bei $T = 0$ setzt.

Sei T_{sm} = Schmelztemperatur, T_s = Siedetemperatur

$$S(T) = \overbrace{S(0)}^{=0} + \int_0^{T_{sm}} \frac{c_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{sm}H}{T_{sm}} + \int_{T_{sm}}^{T_s} \frac{c_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_s} + \int_{T_s}^T \frac{c_p(g)}{T} dT$$

Anmerkung

Die Messung von c_p bei sehr tiefen Temperaturen schwierig. Dauer werden die Werte bei tiefen Temperaturen einem Gesetz $c_p = aT^3$ aufgepasst, der Parameter a daraus bestimmt und auf $T = 0$ extrapoliert (DEBYE'sches T^3 -Gesetz)

Bsp.: gesucht $S(\text{N}_2)$ bei 298 K

$$\begin{aligned} \implies S(\text{N}_2, 298 \text{ K}) = S^\circ(\text{N}_2) &= \int_0^{T_n} c_p(\alpha, \text{N}_2) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_n H}{T_n} + \int_{T_n}^{T_{sm}} c_p(\beta, \text{N}_2) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{sm} H}{T_{sm}} \\ &+ \int_{T_{sm}}^{T_s} c_p(\text{N}_2, l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_v H}{T_s} + \int_{T_s}^{298} c_p(\text{N}_2, g) \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

	$S_m^\circ \left[\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right]$
DEBYE'sches T^3 -Gesetz (0 – 10 K)	1.92
Integration (10 – 35 K)	25.15
Phasenübergang (fest-flüssig: $\alpha\text{N}_2 \rightarrow \beta\text{N}_2$)	6.43
Integration (35.61 – 63.14 K)	23.38
Phasenübergang (schmelzen)	11.42
Integration (63.14 – 77.32)	11.41
Phasenübergang (verdampfen)	72.13
Integration (77.32 – 398.15 K, $C_p = \text{konst.}$)	39.20
(+ kleine Korrektur für reales Verhalten d. Gases)	0.92
	$S_m^\circ(\text{N}_2) = 192.06 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$

Definition 4.1.10.

Solche Entropien nennt man Entropien nach dem Dritten Hauptsatz (third law entropies) oder einfach Entropien.

Im Standardzustand: $S^\circ(T)$

Definition 4.1.11 (Standardreaktionsentropien).

Standardreaktionsentropien erhält man analog zu den Standardreaktionsenthalpien als Differenz der Entropien der reinen, getrennt vorliegenden Produkte und den reinen, getrennten Reaktanten:

$$\Delta_R S^\circ = \sum_J \nu_J S_m^\circ(J)$$

4.2 Freie Energie und Freie Enthalpie

Definition 4.2.1.

Die Größe $\underbrace{A = U - TS}_{dA=dU-TdS}$ bezeichnet man als Freie Energie eines Systems.

$$dA = dU - TdS$$

Man findet auch die Bezeichnung HELMHOLTZ-Energie oder HELMHOLTZ'sche Freie Energie.

Satz 4.2.2.

A wird auch als maximale Arbeit oder Arbeitsfunktion (daher das Symbol A) bezeichnet, weil die Änderung der Freien Energie der Arbeit entspricht, die das System maximal leisten kann.

Nachweis:

Clausius: $dS \geq \frac{dq}{T} \implies TdS \geq dq$

1. HS: $dU = dq + dw \implies dU \leq TdS + dw$

$\implies dw \geq dU - TdS$

maximaler Betrag $|dw|$, der vom System verrichtet werden kann: $dw_{max} = dU - TdS$ bei reversibler Arbeitsweise (dann gilt „ \geq “ überall)

Bei $T = konst$ $dA = dU - TdS = dw_{max}$ *q.e.d.*

Definition 4.2.3.

Die Größe $G = H - TS$ bezeichnet man als Freie Enthalpie eines Systems. Man findet auch die Bezeichnung GIBBS-Energie.

Satz 4.2.4.

Chemische Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verlaufen genau dann freiwillig, wenn sie mit einer Abnahme der Freien Enthalpie verbunden sind ($\Delta G_{T,p} \leq 0$)

bei $T = konst$ können wir schreiben $dG = dH - TdS$ bzw.

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

Anmerkung

Es kann also nicht freiwillig ablaufende exotherme Reaktionen geben, nämlich dann, wenn die Entropie abnimmt und $|T\Delta S| > |\Delta H|$ (entropische Hemmung).

Umgekehrt gibt es auch endotherme Reaktionen, die freiwillig ablaufen.

Freie Enthalpien sind bestimmbar aus

- i) ΔH und ΔS (Kalorimetrie, $c_p \dots$)
- ii) Gleichgewichtskonstanten
- iii) elektrochemischen Messungen
- iv) spektroskopische Messwerten

Definition 4.2.5.

Die Freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$ ist definiert als die Differenz zwischen den Freien Standardenthalpien von Reaktanten und Produkten in ihren jeweiligen Standardzuständen bei der angegebenen Reaktionstemperatur.

Sie ist zudem erhältlich aus $\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T\Delta_R S^\ominus$ (bei $T = konst$)

Definition 4.2.6.

Die Freie Standardbildungsenthalpie $\Delta_B G^\ominus$ entspricht der Freien Standardreaktionsenthalpie der Bildung einer Verbindung aus den Elementen in ihren jeweiligen Referenzzuständen. Analog zu $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R S^\ominus$ können wir schreiben

$$\Delta_R G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_B G^\ominus(J)$$

5 Verbindung vom Ersten und Zweiten Hauptsatz

- a) 1. HS: $dU = dq + dw$
 rev. Zustandsänderung, geschlossenes System, nur Volumenarbeit

$$\begin{aligned} \implies & dq_{rev} = TdS, \quad dw_{rev} \\ \implies & dU = TdS - pdV \quad \text{Fundamentalgleichung} \end{aligned} \quad (1)$$

- b) $G = H - TS$

$$\implies dG = dH - TdS - SdT$$

mit $H = U + pV$

$$\begin{aligned} \implies & dH = dU + pdV + Vdp \\ \xrightarrow{(1)} & dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ \implies & dG = Vdp - SdT \quad \text{Fundamentalgleichung} \end{aligned} \quad (2)$$

- c) kann sich niemand merken!
 Aber folgendes:

(-)	(+)	
S	U	V
H		A
p	G	T

„Heute saugt unser Vampir auch tagsüber ganz prächtig.“

(GUPPENHEIM-Schema)

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dG &= -sdT + Vdp \\ dH &= -Vdp + TdS \\ dA &= -SdT - pdV \end{aligned} \quad \text{alles Fundamentalgleichungen}$$

- d) Weil H , U , G und A Zustandsfunktionen sind und damit die Fundamentalgleichungen totale Differenziale, kann man schreiben:

$$\text{(z.B.)} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

vgl. mit (1):

$$\Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_{\text{rein thermodynamische Definition}} = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

rein thermodynamische Definition der Temperatur

- e) Außerdem folgt:

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

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

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

die MAXWELL-Beziehungen (-relationen)

5.1 Mehr zur Freien Enthalpie

$dG = Vdp - SdT$ legt nahe, G als Funktion p und T zu behandeln. Druck und Temperatur sind einfach zu messen und zu kontrollieren.

1. + 2. HS für chemische Anwendungen sehr geeignet kombiniert:

$$\left. \begin{array}{l} dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \partial T + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \partial p \\ \parallel \quad \updownarrow \quad \parallel \quad \updownarrow \quad \parallel \\ \partial G = -S \quad dT + \quad V \quad dp \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

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

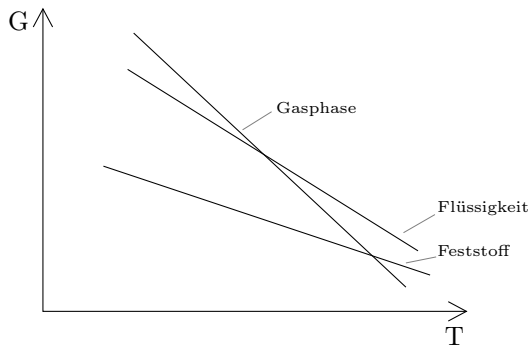


Abbildung 5.1: Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie wird durch die Entropie bestimmt.

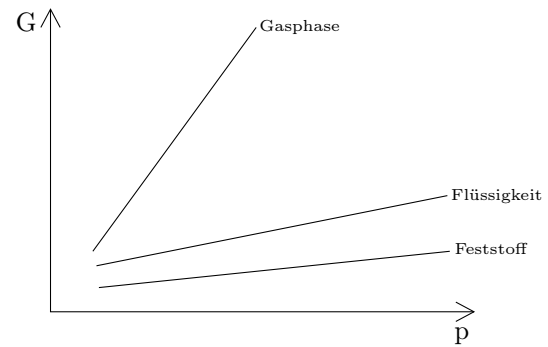


Abbildung 5.2: Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie wird durch das Volumen bestimmt.

5.1.1 Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie

$$\left. \begin{array}{l} \text{aus } G = H - TS \implies \frac{H - G}{T} = S \\ \text{und } -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \end{array} \right\} \frac{G - H}{T} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

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

GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

= Aussage über die Temperaturabhängigkeit von G/T bei gegebener Enthalpie
häufig in anderer Form: $\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$

5.1.2 Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie

$$\begin{aligned} dG &= V dp - S dT \quad \text{für } T = \text{konst} \\ \int_{p_A}^{p_E} dG &= \int_{p_A}^{p_E} V dp \implies G(p_E) = G(p_A) + \int_{p_A}^{p_E} V dp \\ \int_{p_A}^{p_E} dG &= G \Big|_{p_A}^{p_E} = G(p_E) - G(p_A) \end{aligned}$$

Festkörper und Flüssigkeiten : $V \neq f(p)$

und molare Größen :

$$\begin{aligned} G_m(p_E) &= G_m(p_A) + V_m \int_{p_A}^{p_E} dp \\ &= G_m(p_A) + V_m(p_E - p_A) \\ &= G_m(p_A) + V_m \Delta p \end{aligned}$$

\implies unter Laborbedingungen ist also für Feststoffe und Flüssigkeiten $G_m(p_A) \approx G_m(p_E)$,
wobei Δp relativ klein

Bei Gasen ist allerdings das Molvolumen so groß, dass schon kleine Δp zu Änderungen in G führen, dann hängt auch V_m von p ab:

\implies ideales Gas: $V_m = \frac{RT}{p} \rightarrow$ einsetzen

$$\begin{aligned}\implies G_m(p_E) &= G_m(p_A) + \int_{p_A}^{p_E} \frac{RT}{p} dp = G_m(p_A) + RT \int_{p_A}^{p_E} \frac{dp}{p} \\ &= G_m(p_A) + RT \ln \left(\frac{p_E}{p_A} \right)\end{aligned}$$

Wenn man den Druck um den Faktor 10 erhöht bei Zimmertemperatur \implies Zunahme
von G um etwa $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

6 Das Chemische Potential, Phasenumwandlung

6.1 Das chemische Potential

Definition 6.1.1.

Das chemische Potential eines reinen Stoffes ist definiert als:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}$$

Es gibt also an, wie sich die Freie Enthalpie eines Systems verhält bei Änderung seiner Zusammensetzung.

Also (ebenfalls für reine Stoffe): $G = n \cdot G_m$

$$\implies \mu = \left(\frac{\partial(n \cdot G_m)}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m$$

G_m hängt für Feststoffe und Flüssigkeiten nur wenig von p ab, also auch $\mu \neq f(p)$

ABER nicht für Gase!

von oben: $G_{mE} = G_{mA} + RT \ln \left(\frac{p_E}{p_A} \right)$ (ideales Gas)

für Standardzustand:

p^\ominus und G^\ominus

$$\implies G_m = G_m^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

$$\implies \mu = \mu^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

$\mu - p$ -
Diagramm

6.1.1 Die Fugazität (Die Druckabhängigkeit des chem. Potentials eines realen Gases)

(fugare = fliehen, flüchten) Fugazität = Flüchtigkeit

Definition 6.1.2.

Um die Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials eines realen Gases zu beschreiben, ersetzt man in

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

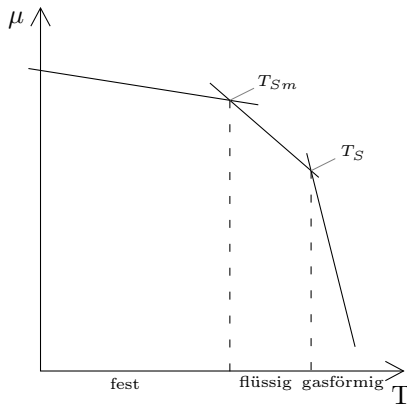
den Druck p durch einen effektiven Druck f , der Fugazität genannt wird.

$$\implies \mu = \mu^\ominus + RT \ln \left(\frac{f}{p^\ominus} \right)$$

Unter Verwendung von $f = \gamma \cdot p$, mit γ , dem Fugazitätskoeffizient, erhält man

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \left(\frac{\gamma \cdot p}{p^\ominus} \right) = \mu^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) + RT \ln \gamma$$

 μ^\ominus bezieht sich auf ein hypothetisches Gas ohne zwischenmolekulare Wechselwirkungen, $\ln \frac{p}{p^\ominus}$ auch im idealen Gas \implies aus $RT \ln \gamma$ ist die Abweichung vom idealen Verhalten ablesbar! $\ln \gamma$ kann also $<$ oder $>$ 0 sein, je nachdem ob anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen überwiegen (vgl. 2.2.2).**6.2 Phasenumwandlung****(i)** Sieden, Erstarren, $\alpha \rightarrow \beta N_2$, alles ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung**(ii)** freiwillige Umwandlung: $\Delta G < 0$ $\Delta G = G_E - G_A < 0$ reine Stoffe: $\mu = G_m \implies$ freiwillige ablaufende Zustandsänderungen verlaufen in Richtung geringeren chemischen Potentials



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

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right) = -S_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right) = -S_m$$

Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

z.B. H₂O bei 1 bar: < 0°C → Eis stabil ⇒ μ_(s) < μ_(l)
 > 0°C → Flüssigkeit stabil ⇒ μ_(l) < μ_(s)

⇒ μ_(s) = μ_(l) bei Phasenübergangstemperatur

6.2.1 Phasendiagramme

Definition 6.2.1.

Das Phasendiagramm eines Stoffes ist eine graphische Darstellung der Druck- und Temperaturbereiche, in denen die einzelnen Phasen thermodynamisch stabil sind. Die Bereiche werden durch Phasengrenzlinien voneinander getrennt.

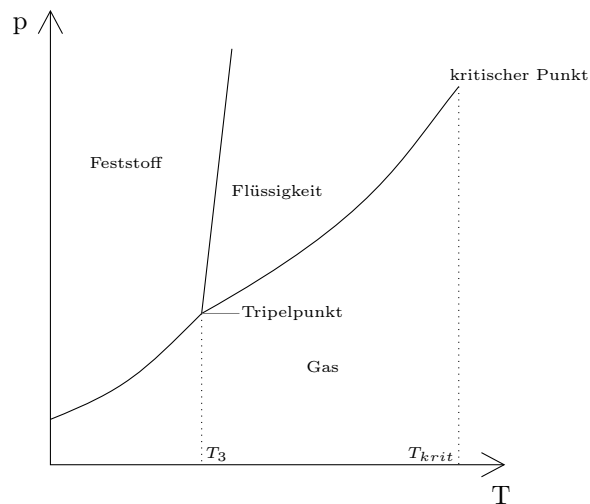


Abbildung 6.2: Verallgemeinerte Darstellung für ein Phasendiagramm

a) Phasendiagramm CO₂

- fest/flüssig: positive Steigung → Schmelztemperatur steigt mit steigendem Druck
- Tripelpunkt oberhalb von Atmosphärendruck (unter normalen Bedingungen existiert kein flüssiges CO₂, min 5.1 atm aufbringen) → Feststoff sublimiert bei 1 atm (Trockeneis!)

b) Phasendiagramm von Wasser

- gas/flüssig: Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks (→ Kochdauer bei 3000 über Normalnull)
- viele Tripelpunkte ... + mehrere Festphasen
- bis 2 kbar: negative Steigung fest/flüssig!
- Volumen von Wasser nimmt beim Schmelzen ab!

6.2.2 Phasenübergänge

Satz 6.2.2.

Im Gleichgewicht ist das chemische Potenzial eines Stoffes überall in der Probe gleich groß, unabhängig davon, wie viele Phasen koexistieren.

Die Temperaturabhängigkeit des Chemischen Potentials

unter 5.1

wegen $\mu = G_m$ für reine Stoffe

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

\Rightarrow i) Das Chemische Potenzial eines reinen Stoffes sinkt mit steigender Temperatur (weil $S_m > 0$, immer)

ii) Die Steigung der Funktion $\mu(T)$ ist für Gase stärker negativ als für flüssige Phasen, weil $S_{m(g)} > S_{m(l)}$.

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck

ebenfalls unter

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

5.1

\Rightarrow i) Das Chemische Potential jeder Substanz nimmt mit steigendem Druck (weil immer $V_m > 0$)

ii) fast immer $V_{m(l)} > V_{m(s)}$

\Rightarrow Das chemische Potential der flüssigen Phase nimmt mit steigendem Druck stärker zu als das des Feststoffes, daher steigt die Schmelztemperatur.

Anmerkung: als einzige Ausnahme gilt für Wasser: $V_{m(l)} < V_{m(s)}$

Die Druckabhängigkeit des Dampfdruckes

Satz 6.2.3.

Der Anstieg des Dampfdruckes einer kondensierten Phase mit steigendem Druck folgt der Gleichung

$$p = p^* \exp\left(\frac{V_m \Delta p}{RT}\right)$$

wobei p^* der Dampfdruck ohne äußeren Druck Δp und p der Dampfdruck mit äußerem Druck Δp ist.

6.2.3 Phasengrenzlinien und (Clausius-)Clapeyron'sche Gleichung

allgemein: an Phasengrenzlinien herrschen immer Gleichgewichtsbedingungen

$$\implies \mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$$

für Phasen α und β

\implies Auflösen gibt Phasengrenzlinie in Form einer Funktion $p(T)$

Voraussetzung: langsame, kleine Änderung, immer eingestelltes Gleichgewicht $\implies d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

von oben: $d\mu = -S_m dT + V_m dp$
gleichsetzen für beide Phasen

$$\implies -S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$$

$$\implies (V_{\alpha,m} - V_{\beta,m}) dp = (-S_{\beta,m} + S_{\alpha,m}) dt$$

$$\implies \underbrace{(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})}_{\Delta V_m} dp = \underbrace{(S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})}_{\Delta S_m} dt$$

$$\implies \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

\equiv CLAPEYRON'sche Gleichung exakt!

\equiv Steigung der Phasengrenzlinie, ΔS_m und ΔV_m die Änderung der molaren Entropie und des molaren Volumens beim Phasenübergang

a) fest \rightarrow flüssig

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei Temperatur } T \text{ mit } \Delta S_m H \\ \text{im Gleichgewicht: } \Delta S_m H = T \Delta S_m S \end{array} \right\} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m H}{T \Delta S_m V}$$

wegen $\Delta S_m H$ (fast) immer positiv
und $\Delta S_m V$ (fast) immer positiv und klein

außer bei
Wasser

\implies im allgemeinen große positive Steigung im p-T-Diagramm

b) flüssig \rightarrow gasförmig

$$\implies \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V H}{T \Delta_V V}$$

weil $\Delta_V H$ immer positiv
und $\Delta_V V$ immer positiv und groß } Steigung im Phasen-
diagramm p(T) klein!

weil $V_{m(g)} \gg V_{m(l)} \implies \Delta_V V \approx V_{m(g)}$

und ideales Gas: $V_m = \frac{RT}{p}$

CLAPEYRON (exakt)

$$\begin{aligned} \implies \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_V H}{T \Delta_V V} && \approx && \frac{\Delta_V H}{T \cdot V_{m(g)}} = \frac{\Delta_V H \cdot p}{T \cdot RT} \\ \implies \frac{dp}{p \cdot dT} &= \frac{\Delta_V H}{RT^2} && \implies && \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_V H}{RT^2} \end{aligned}$$

Chemikerschreibweise: $\frac{d}{dp}(\ln p) = \frac{1}{p}$

$$\implies \frac{d \ln p}{dp} = \frac{1}{p} \implies d \ln p = \frac{dp}{p}$$

\equiv CLAUSIUS-CLAPEYRON'sche Gleichung (Näherung)

c) fest \rightarrow gasförmig

wie unter **b)**, nur muss die Verdampfungsenthalpie durch die Sublimationsenthalpie ersetzt werden

$$\implies \frac{d \ln p}{dt} \approx \frac{\Delta_{Sub} H}{RT^2}$$

für die Temperaturabhängigkeit des Sublimierungsdampfdrucks.

6.3 Die Grenzfläche flüssig/gasförmig

(Gemeint ist hier die physikalische Grenzfläche, so wie eine Grenzfläche mit einer Flüssigkeit oder einem Gas in Kontakt steht.)

Oberflächen wollen möglichst klein sein
 → maximale Anzahl an Teilchen im inneren
 → Flüssigkeiten bilden Tropfen aus

Definition 6.3.1.

Die Arbeit, die notwendig ist, um die Oberfläche σ einer Probe um $d\sigma$ zu verändern ist

$$dw = \gamma d\sigma$$

wobei γ als Oberflächenspannung bezeichnet wird.

$$[\gamma] = \left[\frac{dw}{d\sigma} \right] = \left[\frac{J}{m^2} \right] = \left[\frac{N}{m} \right]$$

Bildet sich eine Gasblase in einer Flüssigkeit, herrscht in ihr, zusätzlich zum Außendruck, der Kapillardruck

$$\frac{2\gamma}{r} : p_{in} = p_{ex} + \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{LAPLACE'-GLEICHUNG})$$

mit r = Krümmungsradius des Bläschens.

aus 6.2.2.3 Dampfdruck einer Flüssigkeit hängt vom Druck ab. Die Krümmung einer oberfläche übt zusätzlichen Druck aus.

Satz 6.3.2.

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit die in Form von Tropfen mit dem Radius r vorliegt, folgt der KELVIN-Gleichung:

$$p = p^* \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right)$$

7 Mischungen

7.1 Partielle molare Größen

7.1.1 Das partielle molare Volumen

Definition 7.1.1.

Das partielle molare Volumen einer Mischungskomponente A ist definiert als die Volumenänderung der Mischung, die bei Zugabe eines Mols A zu einem großen Überschuss der anderen Komponente auftritt.

Bsp.: Zugabe von einem Mol H₂O zu viel H₂O:

→ Zunahme des Volumens um 18 cm³

Zugabe von einem Mol H₂O zu viel Ethanol:

→ Zunahme des Volumens um lediglich 14 cm³

Grund: Jedes H₂O-Molekül wird von vielen EtOH-Molekülen umgeben

Definition 7.1.2.

Formal wird das partielle molare Volumen V_J einer Mischungskomponente J definiert als

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$$

mit n_J = Stoffmenge von J

n' = alle anderen Stoffmengen, werden konstant gehalten.

Bei Variation der Zusammensetzung durch Zugabe von dn_A und dn_B ändert sich das Gesamtvolumen

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_B \\ &= V_A dn_A + V_B dn_B \end{aligned}$$

$$\text{und } V = n_A V_A + n_B V_B$$

(***)

7.1.2 Partielle molare Freie Enthalpie

(Das Konzept der partiellen molaren Größen lässt sich auf alle extensiven Größen übertragen!)

Das Chemische Potential

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$$

$$\stackrel{(***)}{\implies} G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (\text{für zwei Komponenten}) \quad (\square\square\square)$$

aber auch $dG = f(p, T, n_A, n_B)$

aus $dG = Vdp - SdT$

$$\implies dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\equiv \boxed{\text{Fundamentalgleichung der Thermodynamik}}$$

Vereinfacht sich bei $p, T = \text{konst.}$

$$\implies dG = dn_A \mu_A + dn_B \mu_B \quad (7.1)$$

Änderung der Zusammensetzung in kleinen Schritten

$$dG = dn_A \mu_A + dn_B \mu_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

$$\stackrel{(7.1)}{\implies} dn_A \mu_A + dn_B \mu_B = dn_A \mu_A + dn_B \mu_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

$$\implies 0 = n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

bzw. allgemein:

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0$$

$$\equiv \boxed{\text{GIBBS-DUHEM-Gleichung}}$$

also: Die Chemischen Potentiale der Bestandteile einer Mischung können sich nicht unabhängig voneinander ändern!

Wenn in einem binären Gemisch das Chemische Potential eines Bestandteils steigt, muss das Potential der anderen Komponente abnehmen!

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

(Gilt auch für alle anderen partiellen molaren Größen.)

7.2 die Thermodynamik von Mischphasen

7.2.1 Gase

Wenn zwei ideale Gase in zwei Behältern mit Stoffmenge n_A und n_B , T, p gemischt werden muss $\Delta_{mix}G$ negativ sein!

Vor dem Mischen: ($\square\square\square$)

$$\begin{aligned} G &= n_A\mu_A + n_B\mu_B \\ &= n_A \left\{ \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right\} \end{aligned}$$

nach dem Mischen: Partialdrücke p_A und p_B mit $p = p_A + p_B$

$$G' = n_A \left\{ \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) \right\}$$

Die Freie Mischungsenthalpie $\Delta_{mix}G$ ist $G' - G$:

$$\begin{aligned} G' - G &= n_A RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p} \right) \\ &= \Delta_{mix}G \end{aligned}$$

mit $n_J = x_J n$ und $x_J = \frac{p_J}{p}$

$$\begin{aligned} \implies \Delta_{mix}G &= x_A n RT \ln x_A + x_B n RT \ln x_B \\ &= n RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{ideale Gasgleichung}) \end{aligned}$$

wenn $x_A, x_B < 1 \implies \ln x_A, \ln x_B < 0$

$$\implies \Delta_{mix}G < 0 \quad (\text{q.e.d.})$$

$$\begin{aligned} \implies \Delta_{mix}S &= - \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B} \\ &= -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \equiv \text{Mischungsentropie idealer Gase} \\ \implies \Delta_{mix}S &> 0 \text{ wie's sein muss!} \end{aligned}$$

Aus $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ und den beiden Gleichungen für $\Delta_{mix}G$ und $\Delta_{mix}S$ folgt $\implies \Delta_{mix}H = 0$ für ideale Gase, wie man es für wechselwirkungsfreie Mischungen erwartet.

7.2.2 Flüssigkeiten

Definition 7.2.1.

Ideale Mischungen von Flüssigkeiten (ideale Lösung) zeichnen sich dadurch aus, dass sie dem RAOULT'schen Gesetz gehorchen:

$$p_A = x_A p_A^*$$

wobei p_A der Dampfdruck von A in der Gasphase ist, x_A ist der Molenbruch von A in der Flüssigkeitsmischung und p_A^* der Dampfdruck der reinen Substanz ist.

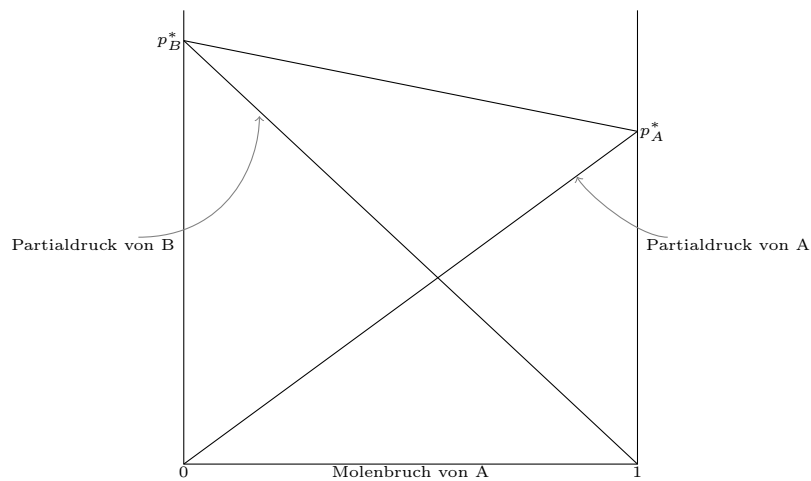


Abbildung 7.1: Abhängigkeit des Partialdrucks einer Mischung von der Zusammensetzung der Mischungskomponenten

Im Gleichgewicht: Chemische Potentiale in Flüssigkeit und Gasphase sind gleich!

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus} \quad (\text{reine Substanz})$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \quad (\text{in Gegenwart eines gelösten Stoffes})$$

Zusammenfassen:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

für

$$x_A = 1 \quad \Longrightarrow \quad \mu_A(l) = \mu_A^*(l)$$

$$x_A < 1 \quad \Longrightarrow \quad \mu_A(l) < \mu_A^*(l)$$

Definition 7.2.2.

Lokale verdünnte Lösungen nennt man solche Mischungen, in denen die in geringer Konzentration vorliegenden Komponente dem HENRY'schen Gesetz folgt:

$$p_B = x_B p_B$$

mit p_B = Dampfdruck des gelösten Stoffes

x_B = Molenbruch

K_B = HENRY'sche Konstante des gelösten Stoffes mit $[K_B] = [p]$

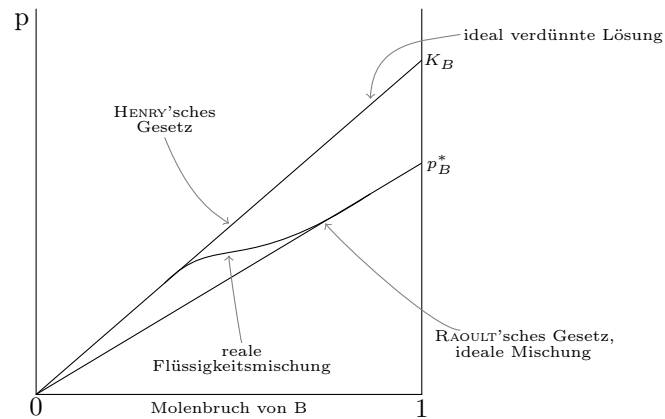


Abbildung 7.2: Auftragung des Molenbruch von B gegen den Druck, nach HENRY'schem Gesetz und RAOULT'schem Gesetz, außerdem das Verhalten realer Flüssigkeitsmischungen

7.3 Kolligative Eigenschaften

von oben:

$$\begin{aligned} \mu_A(l) &= \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \\ \implies \mu_A(l) &< \mu_A^*(l) && \text{weil } x_A < 1 \end{aligned}$$

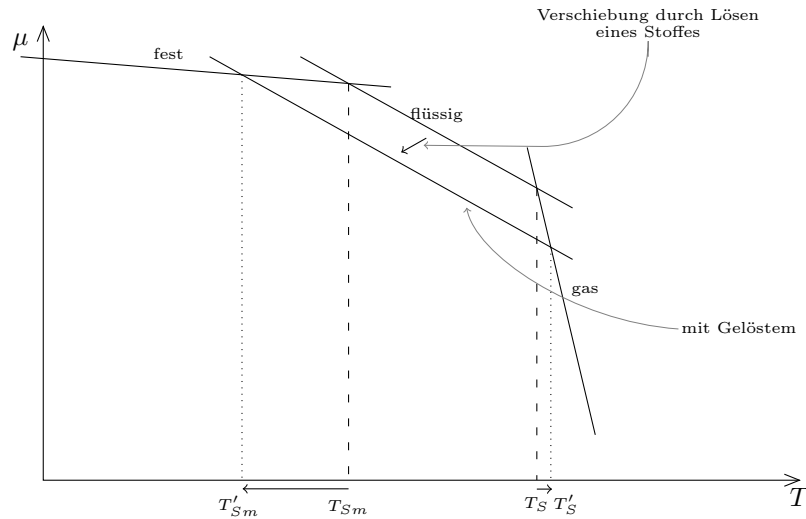


Abbildung 7.3: Wird einem flüssigem Lösungsmittel ein gelöster Stoff beigegeben sinkt das chemische Potential des Lösungsmittels. Dadurch kommt es zu einer Gefrierpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung. Voraussetzungen sind, dass Lösungsmittel und gelöster Stoff im festen Zustand völlig unmischbar sind und der gelöste Stoff nichts zum Dampfdruck der Lösung beiträgt.

7.3.1 Die Siedepunkterhöhung

Voraussetzung: Gelöstes trägt nicht zum Dampfdruck bei!

T^* = Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels

T = Gleichgewichtstemperatur mit Gelösten

$$\Delta T = T - T^*?$$

$$\begin{aligned} \mu_A^*(g) &= \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^*(l) + RT \ln(1 - x_B) \\ \implies \ln(1 - x_B) &= \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_V G}{RT} \end{aligned}$$

($x_A + x_B = 1$, $\Delta_V G$ = Freie Verdampfungsenthalpie)

$$\underbrace{\Delta_V G = \Delta_V H - T \Delta_V S}$$

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \quad \ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_V H}{RT} - \frac{\Delta_V S}{R} \\ & \text{für } x_B = 0 : \quad \ln 1 = \frac{\Delta_V H}{RT^*} - \frac{\Delta_V S}{R} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} & \Rightarrow \quad \ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_V H}{RT} - \frac{\Delta_V S}{R} \\ & \text{für } x_B = 0 : \quad \ln 1 = \frac{\Delta_V H}{RT^*} - \frac{\Delta_V S}{R} \end{aligned}} \right\} \text{voneinander abziehen}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \ln(1 - x_B) &= \frac{\Delta_V H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) = -x_B \quad (\text{für } x_B \ll 1) \\ \Rightarrow \quad x_B &= \frac{\Delta_V H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \\ \Rightarrow \quad \Delta T &= \frac{RT^{*2}}{\Delta_V H} \cdot x_B \end{aligned}$$

Unabhängig von der Art des gelösten Stoffes!

((Veraltete) Anwendung: Ebullioskopie zur Molmassenbestimmung)

7.3.2 Die Gefrierpunktserniedrigung

Voraussetzung: Gelöster Stoff B nicht löslich im Feststoff A.

Rechnung analog zu 7.3.1

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{sm}H} \cdot x_B$$

((Veraltete) Anwendung: Kryoskopie zur Molmassenbestimmung)

7.3.3 Osmose

Die Pfeffer'sche Zelle

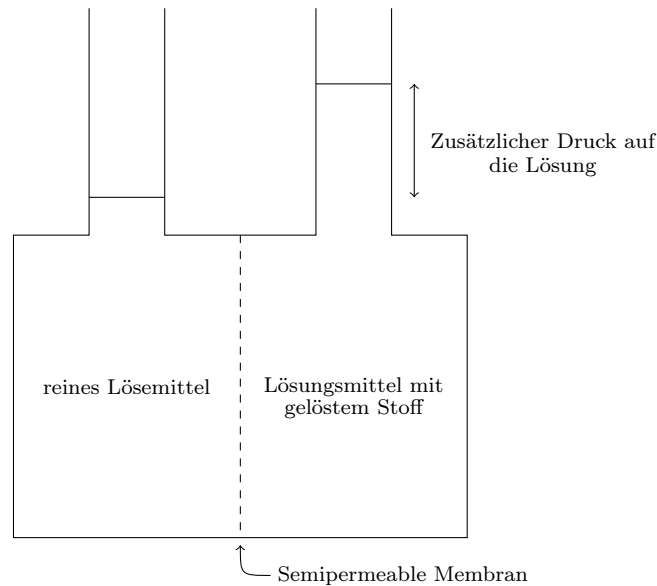


Abbildung 7.4: Die PFEFFER'sche Zelle ist eine von dem deutschen Botaniker Wilhelm Pfeffer entwickelte Vorrichtung zur Messung des osmotischen Drucks wässriger Lösungen. Über eine semipermeable Membran, ist die Wanderung von Lösungsmitteltelchen möglich. Durch das natürliche Phänomen des Konzentrationsausgleichs kommt es dazu, dass Lösungsmitteltelchen in die Kammer mit dem gelösten Stoff wandern, der dabei entstehende zusätzliche Druck nennt sich *osmotischer Druck*. Die Druckdifferenz erhält das Formelzeichen Π und ist abhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes.

Im Gleichgewicht:

$$\begin{aligned}
 \mu_A^*(p) &= \mu_A(x_A, p + \Pi) \\
 &= \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A \\
 &= \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp + RT \ln x_A \\
 \implies -RT \ln x_A &= \int_p^{p+\Pi} V_m dp
 \end{aligned}$$

stark verdünnte Lösung: $x_A \rightarrow 1 \rightarrow \ln(1 - x_B) \approx -x_B$

Anmerkung: V_m ist konstant zwischen p und $p + \Pi$

$$-RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_B) \approx +RT x_B = V_m \Pi$$

verdünnte Lösung: $x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$ und $V = n_A V_m$

$$\implies \Pi V = n_B RT$$

\equiv VAN'T HOFF'sche Gleichung

V = Gesamtvolumen der Lösung

mit $[B] = \frac{n_B}{V} \implies \Pi = [B]RT$

\implies Molmassenbestimmung (insbesondere von Makromolekülen)

\implies Osmometrie

7.4 Aktivitäten

Erinnerung: Fugazität (6.1.1) so eingeführt, dass das Verhalten realer Gase als Abweichung vom Verhalten idealer Gase beschreibbar ist.

7.4.1 Die Aktivität des Lösungsmittels

Definition 7.4.1.

Um die Abweichung des Verhaltens eines Lösungsmittels vom idealen (RAOULT'schen) Verhalten zu beschreiben, ersetzt man in $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) = RT \ln x_A$ den Molenbruch x_A durch den „effektiven“ Molenbruch a_A , der Aktivität genannt wird.

Durch den Vergleich mit $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) = RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$ erhält man $a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$ und somit eine messbare Größe.

Unter Verwendung des Aktivitätskoeffizienten γ_A mit $a_A = \gamma_A x_A$ ($\gamma_A \rightarrow 1$ für $x_A = 1$) wird das chemische Potenzial des Lösungsmittels zu $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$.

7.4.2 Die Aktivität des gelösten Stoffes

Definition 7.4.2.

Das Chemische Standardpotential μ^+ eines gelösten Stoffes, der dem HENRY'schen Gesetz gehorcht, ist definiert als

$$\mu_B^+(l) = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}$$

mit den Bezeichnungen aus 7.2.2)

Hieraus folgt: $\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln x_B$

Für reale Lösungen:

Definition 7.4.3.

Um die Abweichung vom ideal verdünnten Verhalten eines gelösten Stoffes (HENRY'sches Gesetz) zu bestimmen, ersetzt man in $\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B$ den Molenbruch x_B durch die Aktivität a_B mit $a_B = \frac{p_B}{K_B}$

$$\implies \mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B$$

Auch hier wird der Aktivitätskoeffizient γ_B eingeführt, mit $a_B = \gamma_B x_B$, der alle Abweichungen vom idealen Verhalten enthält.

8 Phasendiagramme komplexerer Systeme

8.1 Die Gibbs'sche Phasenregel

Satz 8.1.1.

$$F = C - P + 2 \quad \equiv \quad \boxed{\text{GIBBS'sche Phasenregel}}$$

- F = Varianz des Systems
Anzahl der intensiven Zustandsgrößen, die unabhängig voneinander geändert werden können, ohne dass sich die Anzahl der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen ändert
- P = Anzahl der Phasen
- C = Anzahl der Komponenten eines Systems
(Minimale Anzahl unabhängiger Spezies, mittels derer sich die Zusammensetzung aller im System vorliegenden Phasen beschreiben lässt.)

Bsp.: reines Wasser: eine Komponente $\implies 3 - P$

- a) für eine Phase $\implies P = 1 \implies F = 2$
d.h. p und T können unabhängig voneinander variiert werden, ohne dass sich die Anzahl der Phasen verändert
 \implies eine Phase entspricht einer Fläche im Phasendiagramm
- b) stehen zwei Phasen im Gleichgewicht ($P = 2$) $\implies F = 3 - 2 = 1$
d.h. bei festgelegter Temperatur kann man den Druck nicht mehr frei wählen
 \implies das Gleichgewicht zweier Phasen entspricht einer Linie im Phasendiagramm

8.2 Zweikomponentensysteme

8.2.1 Dampfdruckdiagramme

(Druckabhängigkeit der Zusammensetzung)

RAOULT'sches Gesetz: $p_A = x_A \cdot p_A^*$ und $p_B = x_B \cdot p_B^*$

mit p_A^*, p_B^* Dampfdrücke der reinen Komponenten
 Dampfdruck p der Mischung beider Komponenten:

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* \\ &= x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A \end{aligned}$$

$\implies p$ hängt linear von x_A ab:

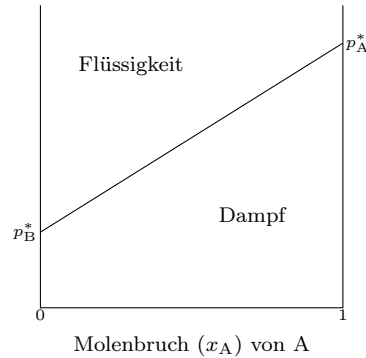


Abbildung 8.1: Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung einer Mischung aus zwei Komponenten

Die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit ist nicht unbedingt gleich!
 (Die Konzentration der flüchtigeren Komponente ist im Dampf größer.)

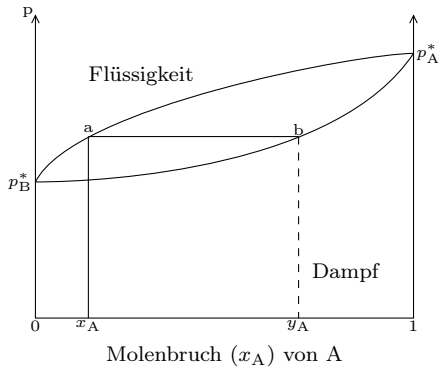
DALTON: Molenbruch in der Gasphase

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad \text{und} \quad y_B = \frac{p_B}{p}$$

$$\implies y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$

Sei A die flüchtigere Komponente: $\frac{p_A^*}{p_B^*} > 1$

\implies überall $y_A > x_A$



- a: Dampfdruck einer flüssigen Mischung der Zusammensetzung x_A
- b: Zusammensetzung der Gasphase im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase bei gleichem Druck

Abbildung 8.2: Dampfdruckdiagramm einer binären Mischung

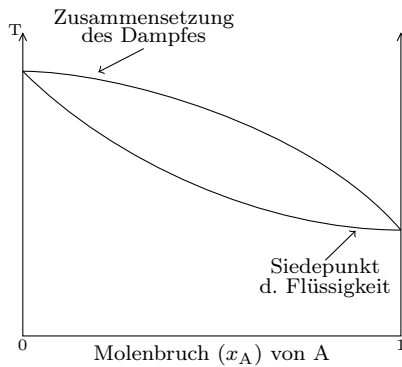
8.2.2 Siedediagramme

(Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung)
Destillation

$p = \text{konstant}, T = \text{variabel} \implies$ Destillation zur Stofftrennung

Wir brauchen ein Diagramm, das bei $p = \text{konstant}$ (Atmosphäre) die Zusammensetzung der Phasen im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen angibt

\implies Definition eines Siedediagramms



A flüchtiger als B

zunächst: unten Flüssigkeit, oben Dampf
 \implies in diesen Gebieten sind Temperatur und Zusammensetzung frei wählbar ($P = 1 \implies F' = 2$)

zwischen beiden: $P = 2 \implies F' = 1$, d.h. bei gegebener Temperatur sind die Zusammensetzungen beider Phasen festgelegt

Abbildung 8.3: Siedediagramm einer binären Mischung

Definition 8.2.1.
Unter fraktionierter Destillation versteht man eine Abfolge wiederholter Siede- und Kondensationsvorgänge (vgl. $a_3 \rightarrow a'_3 \rightarrow a_4 \rightarrow \dots$)

Definition 8.2.2.

Unter der Zahl der theoretischen Böden versteht man die Anzahl der Verdampfungs- und Kondensationsschritte, die erforderlich sind, um aus einer gegebenen flüssigen Mischung ein Kondensat einer gewünschten Zusammensetzung zu erhalten.

Azeotrope ($\hat{=}$ „unverändert sieden“)

Mit Siedepunktmaximum:

Die flüssige Phase wird durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen (attraktive) stabilisiert (Chloroform-Aceton; Salpetersäure-Wasser)

Bsp.: HCl/H₂O

Azeotrop enthält 80 Massenprozent H₂O und siedet bei 108.6°C

Mit Siedepunktminimum:

Zeigt Destabilisierung der flüssigen Phase gegenüber dem idealen Verhalten wegen abstoßenden Kräften zwischen A und B (Dioxan-Wasser, Ethanol-Wasser: enthält 4% H₂O und siedet bei 78°C)

8.2.3 Flüssig-/Flüssig-Phasendiagramme**Definition 8.2.3.**

Flüssigkeiten, die sich nicht bei beliebiger Temperatur in beliebigem Mengenverhältnis mischen, nennt man begrenzt mischbare Flüssigkeiten.

Bsp.: Hexan/Nitrobenzol

($p = \text{konstant}$, $P = 2 = C \implies F' = 1$, also bei gewählter Temperatur ist die Zusammensetzung festgelegt, wenn sich beide mischen $P = 1 \implies F' = 2 \implies T$ und x frei)

Da $p = \text{konst.}$
fällt ein
Freiheitsgrad
weg und
 $F' = 1$

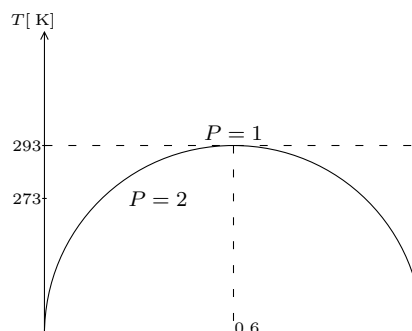


Abbildung 8.4: Flüssig-/Flüssig-Phasendiagramm begrenzt mischbarer Flüssigkeiten

Bei hoher Temperatur sind A und B mischbar, darunter gibt es Gebiete, in denen A in B und B in A in gewissen Mengen löslich sind, und ein Gebiet, in dem zwei Phasen vorliegen. $x(C_6H_5NO_2)$

Für Stoffe mit unterer kritische Entmischungstemperatur ist es genau umgekehrt.

Definition 8.2.4.

Oberhalb der oberen kritischen Entmischungstemperatur sind beide Komponenten vollständig mischbar.

⇒ Thermische Bewegungen wirken dem Zusammenhalt der Moleküle eines Stoffes innerhalb einer Phase entgegen.

Definition 8.2.5.

Unterhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur sind beide Komponenten in beliebigem Verhältnis mischbar.

⇒ Die Moleküle der Flüssigkeiten bilden einen schwach gebundenen Komplex, der bei höherer Temperatur zerfällt → Entmischung.

Bsp.: Wasser/Triethylamin

System mit beiden Temperaturen

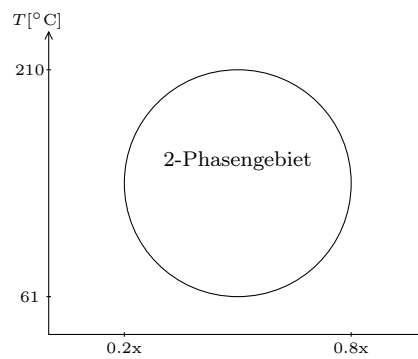
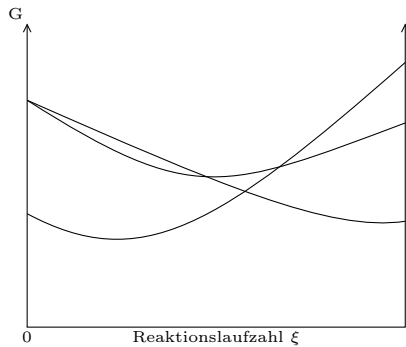


Abbildung 8.5: Mischungsdigramm von Wasser/Nikotin; System mit beiden Temperaturen

9 Das Chemische Gleichgewicht

9.1 Freiwillig ablaufende chemische Reaktionen



Alle Prozesse bei $T, p = \text{konstant}$ laufen in Richtung minimaler freier Enthalpie G ab!

9.1.1 Das Minimum der Freien Enthalpie Reaktion $A \rightleftharpoons B$

Definition 9.1.1.

Die Reaktionslaufzahl ξ ist ein Maß für den Ablauf einer Reaktion. Wir wählen sie so, dass für die Reaktion $A \rightarrow B$ gilt, reines A entspricht $\xi = 0$, bei $\xi = 1$ wurde ein Mol von A vollständig in ein Mol von B umgewandelt.

Änderung der Stoffmenge von A: $dn_A = -d\xi$

Änderung der Stoffmenge von B: $dn_B = d\xi$

$$\implies dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

$$\implies \frac{dG}{d\xi} = \mu_B - \mu_A$$

≡ Steigung des Graphen in einem G- ξ -Diagramm

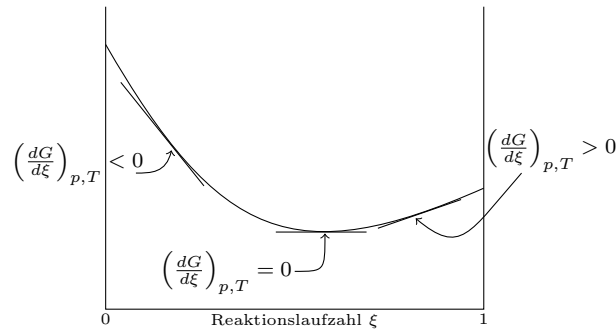


Abbildung 9.1: G - ξ -Diagramm

Reaktionen verlaufen in Richtung der Stelle, an der die erste Ableitung $=0$ und somit das Minimum ist.

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{p,T} = 0 \implies \mu_A = \mu_B \implies \text{Chemisches Gleichgewicht}$$

Definition 9.1.2.

Die Steigung des Graphen der Freien Enthalpie in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzahl bezeichnet man als Freie Reaktionsenthalpie

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{p,T} = \Delta_R G \quad (= \mu_B - \mu_A)$$

Definition 9.1.3.

Reaktionen mit $\Delta_R G < 0$ nennt man exergonisch (griech. „Arbeit abgebend“), Reaktionen mit $\Delta_R G > 0$ endergonisch.

9.1.2 Die Gleichgewichtskonstante

(s.o.: für ideale Gase $\mu = \mu^\ominus + RT \ln p$)

$$\begin{aligned} \implies \Delta_R G &= \mu_B - \mu_A = \mu^\ominus + RT \ln p_B - (\mu^\ominus + RT \ln p_A) \\ &= \Delta_R G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \end{aligned}$$

mit $\frac{p_B}{p_A} = Q \implies \Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln Q$

Definition 9.1.4.

Q bezeichnet man als Reaktionsquotienten. Er hat die allgemeine Form

$$Q = \prod_J a_J^{\nu_J}$$

- a_J = Aktivitäten
- Partialdruck bei idealen Gasen
 - Fugazität bei realen Gasen
 - Molenbruch bei idealen Lösungen
 - auch immer als Abweichung von idealen Verhältnissen

Bezeichnet man das Verhältnis der Partialdrücke im Gleichgewicht mit K und setzt $\Delta_R G = 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & 0 = \Delta_R G^\circ + RT \ln K \\ \Rightarrow & RT \ln K = -\Delta_R G^\circ \end{aligned} \quad (*)$$

$\Delta_R G^\circ$ lässt sich aus den Freien Bildungsenthalpien errechnen:

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_B G^\circ(\text{B}) - \Delta_B G^\circ(\text{A})$$

\Rightarrow Tabellen in allen Büchern \rightarrow Gleichgewichtskonstante bei allen Temperaturen!

Satz 9.1.5.

Die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ kann allgemein geschrieben werden als

$$\Delta_R G = \Delta_B G^\circ + RT \ln Q$$

wobei die molaren Standardreaktionsenthalpien $\Delta_B G^\circ$ errechnet werden nach

$$\Delta_B G^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_B G^\circ(\text{J})$$

Definition 9.1.6.

Ein Spezialfall der Reaktionsquotienten ist die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K

$$\left(\prod_J a_J^{\nu_J} \right)_{\text{Gleichgewicht}} = K$$

Es gilt also auch allgemein im Gleichgewicht (*).

Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht

$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow$ per Definition ist K unabhängig vom Druck, aber natürlich kann die Zusammensetzung des Systems im Gleichgewicht vom Druck abhängen!

Zwei Möglichkeiten der Druckerhöhung:

- a) Inertgas zum Reaktionsgemisch (falls ideal)

→ keine Änderung der Partialdrücke (definiert als der Druck, den das Gas ausüben würde, wenn es allein den Behälter ausfüllen würde)

b) Volumen verkleinern
 ⇒ Änderung der Partialdrücke

Bsp.: $A \rightleftharpoons 2B$
 ⇒ $K = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus}$

Damit K konstant bleibt bei der Druckerhöhung muss p_B^2 genauso zunehmen wie p_A !
 Die Konzentration von B muss also zugunsten von A abnehmen (hier durch Dimerenbildung).

Satz 9.1.7.

Übt man auf ein System im Gleichgewicht eine Störung aus, reagiert das System so, dass die Wirkung dieser Störung möglichst gering ist (Prinzip von LE CHATELIER (-BRAUN) ≙ Prinzip des kleinsten Zwanges).

hier: Druckerhöhung führt zur Verringerung der Teilchenzahl durch Bevorzugung der Teilchenzahl der Rückreaktion $A \leftarrow 2B$

Der Einfluss auf das Gleichgewicht durch die Temperatur

(VAN'T HOFF'sche Gleichung)

$$\begin{aligned} \xrightarrow{*} & \ln K = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} \\ \Rightarrow & \frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_R G^\ominus}{T} \right) \end{aligned}$$

GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (5.1.1.1):

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

$$\Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\Delta_R H^\ominus}{T^2} \quad \boxed{\equiv \text{VAN'T HOFF'sche Reaktionsisobare}}$$

(mit $\Delta_R H^\ominus$ = Standardreaktionsenthalpie bei Temperatur T)

andere Schreibweise:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \\ \implies & dT = -T^2 d \left(\frac{1}{T} \right) \\ \implies & \frac{d \ln K}{-T^2 d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{1}{R} \frac{\Delta_R H^\ominus}{T^2} \\ \implies & \frac{d \ln K}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \equiv \text{auch VAN'T HOFF} \\ \implies & d \ln K = \frac{-\Delta_R H^\ominus}{R} d \left(\frac{1}{T} \right) \\ \implies & \int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \frac{-\Delta_R H^\ominus}{R} \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} d \left(\frac{1}{T} \right) \\ \implies & \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned}$$

für $\Delta_R H^\ominus < 0 \implies \frac{d \ln K}{dT} < 0$

\implies Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten der Edukte bei Temperaturerhöhung

10 Gleichgewichtselektrochemie

Fast alles wie gehabt!

Nur die Aktivitäten werden schneller $\neq 1$ (schon ab $\sim 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Aktivität:

Damit ist immer gemeint, was in $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a$, eingesetzt werden muss, also p_i, f_i, c_i etc., im engeren Sinn aber nur die Korrektur für Lösungen als Abweichungen vom normalen Wert.

10.1 Definitionen

Bsp.: $\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
 $\Delta_R H^\ominus = \Delta_B H^\ominus(\text{Ag}^+_{(aq)}) + \Delta_B H^\ominus(\text{Cl}^-_{(aq)})$
ist sinnvoll und messbar ($-61.58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
aber $\Delta_B H^\ominus(\text{Ag}^+_{(aq)})$ und $\Delta_B H^\ominus(\text{Cl}^-_{(aq)})$ nicht!

Definition 10.1.1.

Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\ominus$ und die Freie Standardbildungsenthalpie $\Delta_B G^\ominus$ des Wasserstoffions ist definitionsgemäß Null:

$$\Delta_B H^\ominus(\text{H}^+_{(aq)}) = \Delta_B G^\ominus(\text{H}^+_{(aq)}) := 0$$

bei beliebiger Temperatur.

Bsp.: $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

$$\begin{aligned} \Delta_R H^\ominus &= \Delta_B H^\ominus(\text{H}^+_{(aq)}) + \Delta_B H^\ominus(\text{Cl}^-_{(aq)}) \\ &= \Delta_B H^\ominus(\text{Cl}^-_{(aq)}) \\ &= -167.16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Bsp.: $\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
und $\Delta_B H^\ominus = -61.58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$$\begin{aligned} \Delta_R H^\ominus &= \Delta_B H^\ominus(\text{Ag}^+_{(aq)}) + \Delta_B H^\ominus(\text{Cl}^-_{(aq)}) \\ &= \Delta_B H^\ominus(\text{Ag}^+_{(aq)}) = +105.58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Definition 10.1.2.

Die Standardentropie des Wasserstoffions $S^\ominus(\text{H}^+_{(aq)})$ ist definitionsgemäß Null:

$$S^\ominus(\text{H}^+_{(aq)}) := 0$$

	$S^\ominus_m \left(\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right)$
Cl^-	+56.5
Cu^{2+}	-99.6
H^+	0 per Definition
K^+	+102.5
Na^+	+59.0
PO_4^{3-}	-221.8

Abbildung 10.1: Einige molare Standardentropien

Positiv und negativ! D.h. größer oder kleiner als die von H^+ in Wasser. Hängt damit zusammen, ob das betreffende Ion die Wasserhülle stärker oder schwächer ordnet als H^+ . (klein und stark geladen \Rightarrow große Ordnung)

(Ein Strukturmodell für H^+ in Wasser führt zu einem Wert von $-21 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$)

Definition 10.1.3.

Der mittlere Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$ beschreibt die Abweichung vom idealen Verhältnis eines (1 : 1)–Elektrolyten.

Damit wird die gesamte molare Freie Enthalpie und das Chemische Potential einer elektrisch neutralen Lösung mit den Kationen M^+ (mit μ^+) und den Anionen A^- (μ^-) zu

$$\begin{aligned} G_m &= \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- \\ &= \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mu_+ = \mu_+^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\mu_- = \mu_-^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Verallgemeinert gilt:

Definition 10.1.4.

Eine Substanz M_pX_q mit p Kationen und q Anionen hat nach der Auflösung die gesamte molare Freie Enthalpie:

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{id} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_-$$

Mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{s}} \text{ mit } s = p + q$$

hat dann jedes Ion ein Chemisches Potential von

$$\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

10.2 Debye-Hückel-Theorie (1923)

10.2.1 qualitativ

In Elektrolytlösungen sind hauptsächlich Coulombwechselwirkungen zwischen den Ionen für die Abweichung vom idealen Verhalten verantwortlich. Insgesamt ist die Lösung nach außen elektrisch neutral.

Es befindet sich im zeitlichen Mittel in der lokalen Umgebung eines bestimmten Ions ein Überschuss entgegengesetzt geladener Gegenionen. Diese geometrische Ordnung nennt man Ionenwolke. Das Chemische Potential eines gegebenen Ions wird durch die elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Ionenwolke herabgesetzt (*energieärmer!*). ($\mu = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}$!)

Definition 10.2.1.

Die Größe $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{m_i}{m^{\ominus}}$ bezeichnet man als Ionenstärke der Lösung. Darin sind die z_i die Ladungen der Ionen, m_i ihre Molalität und m^{\ominus} die Standardmolalität mit $1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$.

$$I = \frac{1}{2} \frac{b_+ z_+^2 + b_- z_-^2}{b^{\ominus}}$$

Satz 10.2.2 (DEBEY-HÜCKEL'sches-Grenzesetz).

Für sehr kleine Konzentrationen beträgt der Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| A \sqrt{I}$$

mit $A = f(\varepsilon, T)$, $A = 0.509$ für Wasser bei 298 K ($\varepsilon \cong$ Dielektrizitätskonstante).

Satz 10.2.3.

Ist die Ionenstärke der Lösung so hoch, dass das Grenzgesetz nicht mehr gültig ist, kann man die Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Theorie berechnen:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+z_-| A \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad (\text{B dimensionslose Konstante})$$

- gut bis etwa $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$
- Modernere Theorien (Änderung der Aktivität des Lösungsmittels, GIBBS-DUHEM-Gleichung)
- Versuche Meerwasser richtig zu beschreiben

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10} \sqrt{\frac{\rho m^{\circ}}{2\epsilon R^3 T^3}} \quad \text{mit } \epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$$

10.3 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

10.3.1 Definitionen

Definition 10.3.1.

Unter Leitfähigkeit einer Lösung versteht man den Kehrwert ihres elektrischen Widerstands R . R nimmt mit der Länge l der Probe zu und mit dem Querschnitt A ab.

$$R = \varrho \cdot \frac{l}{A}$$

$\varrho \hat{=}$ spez. Widerstand als Proportionalitätskonstante

$K = \frac{1}{S}$... spezifische Leitfähigkeit $K = \frac{l}{R \cdot A}$

$$[R] = \frac{V}{A} = \Omega$$

$$[K] = \frac{1}{\Omega m} = \frac{S}{m} = \frac{A}{V}$$

K hängt von der Zahl der enthaltenen Ionen ab

Definition 10.3.2.

$\lambda_m = \frac{K}{c} = \frac{1}{c \cdot \varrho}$ molare Leitfähigkeit

$$[\lambda_m] = \frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}}$$

10.3.2 Starke Elektrolyte

Definition 10.3.3.

... sind Substanzen, die in Lösung vollständig dissoziiert sind.

Bei ihnen ist die Zahl der Ionen in Lösung proportional der Konzentration des zugesetzten Elektrolyts.

Satz 10.3.4 (Kohlrauschsches-Quadratwurzel-Gesetz).

Die mol. Leitfähigkeiten von starken Elektrolyten (bei kleinen c) hängen von der Wurzel der Konzentration des Elektrolyten ab:

$$\lambda_m = \lambda_m^\circ - K \sqrt{c}$$

$\lambda_m^\circ \cong$ molare Grenzleitfähigkeit (molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung)

$K = konst.$ (hauptsächlich abhängig von der Zusammensetzung (1 : 1) oder (1 : 2) usw.)

Satz 10.3.5 (Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung).

Es besagt, dass λ_m° als Summe von Beiträgen der einzelnen Ionensorten beschrieben werden kann:

$$\lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- = \nu_+ \lambda_{m+}^\circ + \nu_- \lambda_{m-}^\circ$$

mit den molaren Grenzleitfähigkeiten der $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kationen} \\ \text{Anionen} \end{array} \right. \lambda_{m\pm}^\circ$ mit Zahl $\left\{ \begin{array}{l} \nu_+ \\ \nu_- \end{array} \right.$ an Ionen pro Formeleinheit ($\nu_+ = \nu_- = 1$ HCl, NaCl, CuSO₄ !)

Also: bei unendlicher Verdünnung bewegen sich die Ionen unabhängig voneinander!

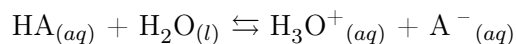
Bsp.: BaCl₂ $\lambda_m^\circ = (12.72 + 2 \cdot 7.64) \frac{\text{S}\cdot\text{m}^2}{\text{mol}} = 28 \frac{\text{S}\cdot\text{m}^2}{\text{mol}}$

10.3.3 Schwache Elektrolyte

Definition 10.3.6.

... sind Substanzen, die nicht vollständig als Lösung dissoziieren.

Bsp.: CH₃COOH, NH₃ z.T. dramatische Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeiten von der Konzentration: kommt durch Verschiebung des Dissoziationsgleichgewicht:



$$K_s = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})}$$

wird Säure zugesetzt → Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts

Definition 10.3.7.

Der Dissoziationsgrad α eines Elektrolyten ist definiert, als dass im Gleichgewicht für die c einer HA gilt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c$$

$$[\text{A}^-] = \alpha \cdot c$$

$$\Rightarrow [\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot c$$

$$K_s = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad \text{für } a = 1$$

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha \cdot c}{K_s}$$

(für starke Elektrolyte: $\alpha = 1$)

Satz 10.3.8 (OSTWALD'sches-Verdünnungs-Gesetz).

Sei λ_m° die molare Grenzleitfähigkeit eines Elektrolyten, α der Dissoziationsgrad und damit die molare Leitfähigkeit $\lambda_m = \alpha \cdot \lambda_m^\circ$ und K_s die Säurekonstante des Systems. Dann ist:

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_m^\circ} + \frac{\lambda_m c}{K_s (\lambda_m^\circ)^2}$$

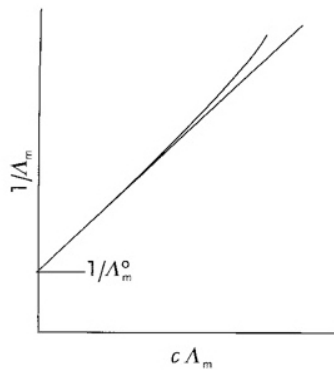


Abbildung 10.2: Die Auftragung, die zur Bestimmung des Grenzwertes der molaren Leitfähigkeit einer Lösung durch Extrapolation auf eine Konzentration von Null verwendet wird.

$$y = \frac{1}{\lambda_m}$$

$$n = \frac{1}{\lambda_m^\circ}$$

$$m = \frac{1}{K_s \cdot (\lambda_m^\circ)^2}$$

10.3.4 Ionenbeweglichkeit

Elektrisches Feld in Lösung: $E = \frac{\Delta\varphi}{l}$

$\Delta\varphi \hat{=}$ Spannungs – Potentialdifferenz

Kraft auf Ion mit Ladung $z \cdot e$: $F = zeE = \frac{ze\Delta\varphi}{l}$

Reibungskraft F' entgegen gerichtet zu F und proportional zur Geschwindigkeit s .

Satz 10.3.9.

Der Reibungskoeffizient f für ein sphärisches Molekül mit dem Radius a in einem LM mit der Viskosität η errechnet sich aus der STOKES'sche Gleichung: $f = 6\pi\eta a$
 $\Rightarrow F' = f \cdot s = 6\pi\eta a \cdot s$

Wenn das Ion eine konstante Endgeschwindigkeit erreicht hat ($F = F'$), spricht man von der Driftgeschwindigkeit des Ions. Driftgeschwindigkeit:

$$s = \frac{zeE}{6\pi\eta a} \quad 10.3 \Rightarrow s \sim \frac{1}{a}, s \sim \frac{1}{\eta}$$

Je größer das Ion und je zäher das LM, umso geringer ist die Driftgeschwindigkeit. „falsche“ Reihenfolge für z.B. Li^+ , Na^+ , K^+ !

Satz 10.3.10.

Der Molekülradius a in der Stokes'schen Gleichung muss im Fall von Ionen durch den hydrodynamischen Radius (stokes'scher Radius) des Ions ersetzt werden. Dies ist sein effektiver Radius in Lösung, der die Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle des Ions berücksichtigt.

\Rightarrow Kleine Moleküle erzeugen ein stärkeres elektrisches Feld als große (Feld an der Oberfläche $\sim \frac{ze}{r^2}$), daher sammeln sie eine größere Solvathülle um sich \rightarrow größerer hydrodynamischer Radius

Noch eine Spezialität: H^+ sehr klein, aber sehr hohe Leitfähigkeit!

Satz 10.3.11.

Die große molare Leitfähigkeit des H^+ wird mit dem *Grotthuß-Mechanismus* erklärt: Demnach findet keine reale Bewegung von H^+ durch die Lösung statt, sondern es findet eine Umlagerung in einer Kette von Wassermolekülen statt, die den Transport der Ladung bewirkt.

heute: Strukturdiffusion des Hydratkomplexes HgO_4^+ , ebenso für OH^-

zurück zu $s \sim E$ 10.3

Definition 10.3.12.

Die Größe $u = \frac{ze}{6\pi\eta a}$, die die Proportionalitätskonstante in der Beziehung zwischen Driftgeschwindigkeit und elektrischem Feld bildet, nennt man Beweglichkeit des Ions.

Bsp.: sei $a(\text{Cs}^+) = 170 \text{ pm}$

$$z = 1, \eta = 1.0 \text{ cP} = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$$

$$\Rightarrow U = 5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$$

\Rightarrow mit 1 V Spannung und 1 cm Abstand $\Rightarrow \varepsilon = 100Vm$
 $\Rightarrow s = 5 \mu ms$
 \Rightarrow das Ion passiert pro Sekunde 10^4 Lösungsmittelmoleküle

Definition 10.3.13.

Bei unendlicher Verdünnung besteht zwischen der molaren Leitfähigkeit einer Lösung und den Beweglichkeiten der in ihr enthaltenen Ionen die Beziehung

$$\lambda_m^\circ = (z_+ u_+ \nu_+ + z_- u_- \nu_-) F$$

10.3.5 Überführungszahlen**Definition 10.3.14.**

Die Überführungszahl t_\pm ist definiert als der Bruchteil elektrischen Stromes, der von einer bestimmten Sorte Ionen transportiert wird. Sind in einer Lösung zwei Sorten von Ionen vorhanden, so sind die Überführungszahlen des Kations (t_+) und des Anions (t_-)

$$t_\pm = \frac{I_\pm}{I}$$

wobei I der gesamte durch die Lösung geflossene Strom und I_\pm der durch das Kation (I_+) bzw. Anion (I_-) transportierte Strom ist. Folgerung offensichtlich: $t_+ + t_- = 1$

Definition 10.3.15.

Mit t_\pm° werden die Überführungszahlen bei unendlicher Verdünnung bezeichnet.

Definition 10.3.16.

Der Strom, der jedem Ion zuzuschreiben ist, hängt mit der Beweglichkeit des betreffenden Ions zusammen.

$$I_\pm = z_\pm u_\pm \nu_\pm \cdot c \cdot F \varepsilon A \quad (\text{in der Herleitung oben})$$

$$\Rightarrow t_\pm^\circ = \frac{z_\pm u_\pm \nu_\pm}{z_+ u_+ \nu_+ + z_- u_- \nu_-}$$

$$\text{und mit } z_+ \nu_+ = z_- \nu_- \Rightarrow t_\pm^\circ = \frac{u_\pm}{u_+ + u_-}$$

$$\text{und mit } \lambda_\pm = z_\pm u_\pm F \text{ und } \lambda_m^\circ \text{ von oben } \boxed{\nu_\pm \lambda_\pm = t_\pm^\circ \lambda_m^\circ}$$

10.3.6 Debye-Hückel-Onsager-Theorie

Zwei \sqrt{c} -Abhängigkeit von oben

$$\log_\pm = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (\text{DEBYE-HÜCKEL}) \text{ mit } I \sim c$$

$$\lambda_m = \lambda_m^\circ - K \sqrt{c} \quad \text{Kohlrausch für starke Elektrolyte}$$

Letzteres wird (qualitativ aufwendig) mit der D.-H.-O.-Theorie beschrieben, wobei qualitativ zwei Effekte eine Rolle spielen:

Relaxationseffekt Ionenwolke ist nicht mehr sphärisch, sondern verzerrt im elektrischen Feld:

- Hülle wird hinterher gezogen
- Ladungszentrum der Hülle ist hinter dem Ion
- wegen entgegengesetzter Ladung Verzögerung der Bewegung in Richtung Elektrode

elektrophoretischer Effekt Verstärkung dieses Reibungseffektes dadurch, dass die Ionen der Ionenwolke (mit ihren Hydrathüllen) in entgegengesetzter Richtung wie das Zentralion mit seiner Hydrathülle wandern

$$\lambda_m = \lambda_m^\circ - K\sqrt{c}$$

$$\lambda_m - \lambda_m^\circ = -K\sqrt{c}$$

⇒ $K = A + B\lambda_m^\circ$ mit $A, B =$ Debye-Hückel-Onsager-Koeffizienten

$$A = \frac{z^2 e F^2}{3\pi\eta} \left(\frac{2}{\varepsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad B = \frac{qz^3 e F}{24\pi\varepsilon RT} \left(\frac{2}{\varepsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

mit $q = 0.586$ für (1 : 1)-Elektrolyte und A, B tabelliert

10.4 Elektrochemische Zellen

10.4.1 Begriff

Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei Elektroden, die mit einem Elektrolyt s.o. in Kontakt stehen.

Elektrode + Elektrolyt bilden den Elektrodenraum.

10.4.2 Elektrodenreaktion

Definition 10.4.1.

Bei einer Redoxreaktion werden Elektronen von einer Spezies auf eine andere übertragen. Das Reduktionsmittel ist dabei der Elektronendonator, das Oxidationsmittel der Elektronenakzeptor.

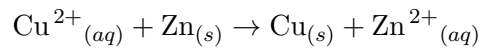
Satz 10.4.2.

Jede Redoxreaktion kann als Differenz zweier als Halbreaktionen geschriebener Reaktionen geschrieben werden.

Bsp.:



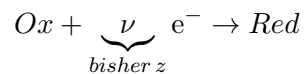
Differenz (Kupfer-Zink)

**Definition 10.4.3.**

Reduzierte und oxidierte Spezies jeder Halbreaktion bilden jeweils ein Redox-Paar mit der Bezeichnung Ox/Red.

Bsp.: bisher also Cu^{2+}/Cu bzw. Zn^{2+}/Zn

Die Halbreaktion eines verallgemeinerten Redoxpaares ist also



Die Zusammensetzung in einem Elektrodenraum wird häufig mit Hilfe des Reaktionsquotienten Q angegeben (Elektronen werden nicht berücksichtigt und Aktivitäten der reinen Metall=1)

$$(10.1) : Q = \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})} \quad (10.2) : Q = \frac{1}{a(\text{Zn}^{2+}_{(aq)})}$$

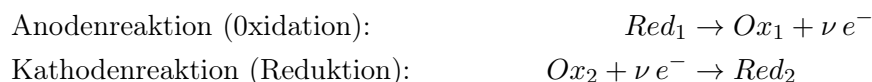
Oxidation und Reduktion laufen räumlich voneinander getrennt ab.

Definition 10.4.4.

Das A und O der Elektrochemie:

An der Anode findet die Oxidation statt.

Die Elektrode, an der die Reduktion stattfindet, heißt Katode.



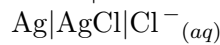
10.4.3 Elektrodentypen

- a) Eine Metall-/Metallionenelektrode besteht aus einem Metall und der Lösung eines seiner Salze.
 Symbol $M|M^+_{(aq)}$ mit M-Metall und $|$ = Phasengrenzfläche;
 Reihenfolge: Red/Ox



- b) Eine Metall/Salz-Elektrode besteht aus einem Metall umgeben von einer Schicht des unlöslichen Metallsalzes MX, eingetaucht in eine Lösung, die X^- -Ionen enthält.
 Schreibweise: $M|MX|X^-_{(aq)}$;

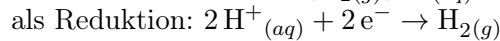
Bsp.: *Silber|Silberchlorid – Elektrode*



$Q = a(Cl^-_{(aq)})$

- c) In einer Gaselektrode befindet sich ein Gas im Gleichgewicht mit einer Lösung seiner Ionen in Anwesenheit eines Inertmetalls (meist Platin, wirkt als Elektronenreservoir ohne an der Reaktion teilzunehmen, die H_2 Moleküle adsorbieren an der rauen Oberfläche).

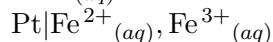
Bsp.: Wasserstoffelektrode $Pt|H_{2(g)}|H^+_{(aq)}$



$Q = \frac{f_{H_2}|p^\ominus}{a(H^+_{(aq)})}$

- d) Redoxelektroden nennt man normalerweise solche, bei denen ein Spezies in zwei Oxidationsschritten in Lösung vorliegt;
 Schreibweise: $M|Red, Ox$

Bsp.: $Fe^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$



10.4.4 Zelltypen

Definition 10.4.5.

Eine galvanische Zelle ist eine elektrochemische Zelle, die aufgrund einer in ihr spontan ablaufende Reaktion Strom liefert.

Definition 10.4.6.

In einer elektrolytischen Zelle wird eine Reaktion, die freiwillig nicht in der gewünschten Richtung ablaufen würde, mit Hilfe einer äußeren Stromquelle erzwungen.

Definition 10.4.7.

Im Daniell-Element verwenden die Elektroden (Zink und Kupfer) unterschiedliche Elektrolyte (Zinksulfat- und Kupfersulfatlösung).

Schreibweise: $\text{Zn}_{(s)}|\text{ZnSO}_{4(aq)}:\text{CuSO}_{4(aq)}|\text{Cu}_{(s)}$

mit $:$ = flüssig/flüssig Phasengrenzfläche

Befinden sich zwei Elektrolytlösungen miteinander in Kontakt, tritt entlang der Grenzfläche eine zusätzliche Potentialdifferenz auf, das Diffusionspotential E_D .

Man kann diese (die von den Überführungszahlen und den Aktivitäten abhängen) experimentell weitgehend ausschalten, indem man zwischen die beiden Halbzellen eine sogenannte Salzbrücke einbaut.

In dieser Salzbrücke befindet sich in großer Konzentration eine Elektrolyt mit $t_{\pm} \approx 0.5$ (z.B. KCl). Dieser hat an beiden Phasengrenzen sehr kleine Diffusionspotentiale, die sich zudem noch weitgehend kompensieren.

Schreibweise: $\text{Zn}_{(s)}|\text{ZnSO}_{4(aq)}||\text{CuSO}_{4(aq)}|\text{Cu}_{(s)}$ mit $||$ = Grenzfläche, bei der die Diffusionsspannung (z.B. durch eine Salzbrücke) eliminiert wurde.

Definition 10.4.8.

In Elektrolytkonzentrationszellen sind beide Elektroden identisch, nur besitzen die Elektrolyte in beiden Halbzellen unterschiedliche Konzentrationen.

Schreibweise: $\text{Pt}|\text{H}_{2(g)}|\text{HCl}_{(aq,m_1)}||\text{HCl}_{(aq,m_2)}|\text{H}_{2(g)}|\text{Pt}$

Definition 10.4.9.

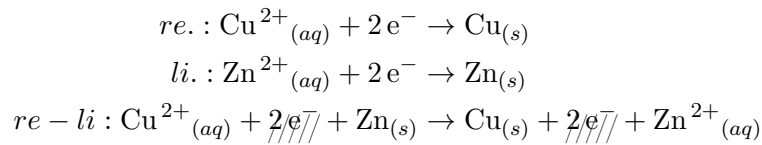
Bei Elektrodenkonzentrationszellen besitzen die Elektroden unterschiedliche Konzentrationen, z.B. Gaselektroden, die bei unterschiedlichen Drücken arbeiten oder Amalgame (Metalle in Hg) mit unterschiedlicher Konzentration.

10.4.5 Die Zellreaktion**Definition 10.4.10.**

Strom in galv. Zelle stammt aus freiwilliger Zellreaktion
Reaktion wird so formuliert: Elektrode:Kathode

- (i) Halbreaktion auf rechter Seite als Reduktion
- (ii) Halbreaktion auf linker Seite als Reduktion
- (iii) i-ii re-li \Rightarrow Zellreaktion

Bsp.: $\text{Zn}_{(s)}|\text{ZnSO}_4(aq)||\text{CuSO}_4(aq)|\text{Cu}_{(s)}$



10.4.6 Die Zellspannung, die Nernst'sche Gleichung

Zellreaktion möge um $d\xi$ voranschreiten

$$\begin{aligned} \Rightarrow dG &= \sum_J \mu_J dn_J = \sum_J \nu_J \mu_J d\xi \\ \text{und } \Delta_R G &= \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J \\ \Rightarrow dG &= \Delta_R G d\xi \end{aligned} \quad \text{vgl. 9.1.1}$$

Die maximal gewinnbare Arbeit ist:

$$dw_l = \Delta_R G d\xi \quad (10.3)$$

Anzahl der Elektronen von einer Elektrode zur anderen $\nu d\xi$
 → Gesamtladung von Arbeit zur Kathode:

$$-\nu e N_A d\xi$$

(Ladung pro Mol Elektronen: $\overbrace{-e N_A}^{=-F}$)
 ⇒ gesamte transportierte Ladung $-\nu F d\xi$
 ⇒ Arbeit, die verrichtet wird = Ladung · Potentialdifferenz.

$$\begin{aligned} \Rightarrow dw_l &= -\nu F d\xi \cdot E \\ 10.3 \Rightarrow \Delta_R G d\xi &= -\nu F d\xi \cdot E \\ \Rightarrow \Delta_R G &= -\nu F E \end{aligned}$$

mit E = Gleichgewichtszellspannung (früher: EMK = elektromagnetische Kraft)
 $\Delta_R G$ = Freie Enthalpie der Zellreaktion

Man misst E und R unter stromlosen Bedingungen, indem man durch eine Spannungsquelle die Zellspannung nach Einstellung aller Gleichgewichte kompensiert.
 Verbindung zwischen elektrochemischen Messungen und thermodynamischen Eigenschaften!

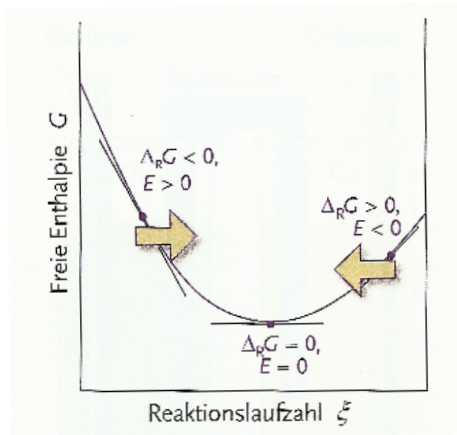


Abbildung 10.3: Eine freiwillige Reaktion verläuft immer in Richtung eines Zustandes minimaler Freier Enthalpie. In einer elektrochemischen Zelle kann diese Richtung anhand der Zellspannung festgestellt werden.

E hängt natürlich von den Aktivitäten ab:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln Q \quad \text{mit } Q = \prod_J a_J^{\nu_J} \quad (\text{vgl. 9.1.2})$$

$$\Rightarrow E = -\frac{\Delta_R G}{\nu F} = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Definition 10.4.11.

Das Standardpotential E^\ominus ist definiert als die Freie Standardenthalpie der Zellreaktion ausgedrückt in Form eines Potentials (also in V)

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{\nu F}$$

Satz 10.4.12.

Die Abhängigkeit des Zellpotentials von der Zusammensetzung ist gegeben durch die NERNST'sche Gleichung

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

weil RT/F bei 298 K = 25.7 mV

erhält man auch:

$$E = E^\ominus - \frac{25.7 \text{ mV}}{\nu} \ln Q$$

Besonders wichtig:

Hat sich für die Zellreaktion das Gleichgewicht eingestellt ($Q = K, E = 0$)

$$\Rightarrow \frac{\nu F E^\ominus}{RT} = \ln K$$

\Rightarrow aus Standardpotentialen Gleichgewichtskonstanten ausrechnen

10.4.7 Standard-Elektrodenpotential

Definition 10.4.13.

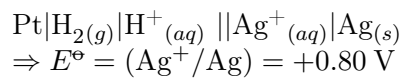
Die Standardwasserstoffelektrode (SHE= standard hydrogen electrode)

Pt|H_{2(g)}|H⁺_(aq) erhält definitionsgemäß das Standard-Elektrodenpotential $E^\ominus = 0V$

Definition 10.4.14.

Das Standard-Elektrodenpotential eines beliebigen Redox-Paares erhält man durch den Aufbau einer Zelle, deren rechte Seite die Elektrode mit unbekanntem Potential und deren linke Seite die Standard-Wasserstoffelektrode ist.

Bsp.: Ag|Ag⁺



10.4.8 (einige) Anwendungen der Standardpotentiale

a) Die elektrochemische Spannungsreihe für zwei Redoxpaare und die Zelle

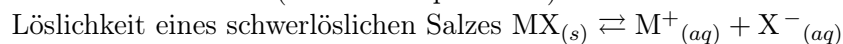


läuft die Zellreaktion $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ so ab, wenn $E^\ominus > 0$ ist. $\Rightarrow \text{Red}_1$ kann Ox_2 reduzieren, wenn E^\ominus_1 kleiner (negativer) als E^\ominus_2 ist.
 \Rightarrow niedriger reduziert höher

Definition 10.4.15.

In der elektrochemischen Spannungsreihe der Elemente sind die Redoxpaare nach ihrer reduzierenden Wirkung geordnet.

b) Löslichkeitskonstanten (Löslichkeitsprodukte)



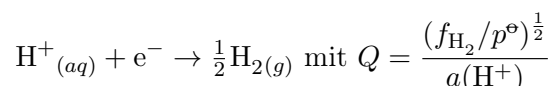
$$\Rightarrow K_L = a(\text{M}^+_{(aq)})a(\text{X}^-_{(aq)})$$

(L für Löslichkeit, $a(\text{MX})=1$, sei $\gamma_{\pm} \approx 1$)

$$\Rightarrow a = \underbrace{\frac{m}{m^\ominus}}_{\text{Molalität}} \Rightarrow K_L = \left(\frac{l}{m^\ominus}\right)^2 \Rightarrow l = K_L^{\frac{1}{2}} m^\ominus$$

\Rightarrow aus E^\ominus -Messung einer Zelle die Löslichkeit bestimmen!

c) pH-Wert und pH-Elektroden Wasserstoff-Elektrode:



mit $f_{H_2} = p^\ominus$

$$\begin{aligned} E(H^+/H_2) &= \underbrace{E^\ominus(H^+/H_2)}_{:=0} - \frac{RT}{F \ln \frac{1}{a(H^+)}} \\ &= \frac{RT}{F} \ln a(H^+) \\ \ln a(H^+) &= \ln 10 \cdot \log a(H^+) = -\ln 10 \cdot pH \\ \Rightarrow E(H^+/H_2) &= -\frac{RT}{F} \ln 10 \cdot pH \\ &= -25.7 \text{ mV} \cdot 2.303 pH \\ &= -59.16 \text{ mV} \cdot pH \end{aligned}$$

\Rightarrow sinkt der pH-Wert um eins, steigt das Elektrodenpotential um 59 mV

Wasserstoffelektrode etwas unhandlich \rightarrow Glaselektrode

+ Referenzelektrode (Kalomel oder Ag/AgCl o.ä.)

- Glasmembran quillt in Wasser

- in diesem SiO_2 Netzwerk gebundene Ionen (Na^+ , Li^+) werden durch H^+ ausgetauscht

- während Kontakt mit der Messlösung, in der H^+ -Ionen sind \rightarrow Austausch zwischen Quellschicht und Lösung (Ausgleichung der Chemischen Potentiale)

- Membran ist ionenleitfähig, aber nicht für H^+

$$\Rightarrow \Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+_{(aq)}, \text{außen})}{a(\text{H}^+_{(aq)}, \text{innen})}$$

(dazu kommen noch Asymmetriepotentiale (Unterschiede der Eigenschaften der inneren und äußeren Quellschicht))

- d) thermodynamische Funktionen aus der Messung des Zellpotentials von oben $\Delta_R G^\ominus = -\nu F G^\ominus$
und $\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus$

Satz 10.4.16.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Zellpotentials läßt sich die Entropie der Zellreaktion ermitteln:

$$\frac{dE^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_R S^\ominus}{\nu F}$$

und damit

$$\Delta_R H^\ominus = \Delta_R G^\ominus + T \Delta_R S^\ominus = -\nu F \left(E^\ominus - T \frac{dE^\ominus}{dT} \right)$$

Begründung

$$\begin{aligned}\Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus &= -\nu F E^\ominus \\ \Rightarrow E^\ominus &= -\frac{\Delta_R H^\ominus}{\nu F} + \frac{T \Delta_R S^\ominus}{\nu F} \\ \Rightarrow \frac{dE^\ominus}{dT} &= \frac{\Delta_R S^\ominus}{\nu F} \\ \Delta_R H^\ominus &= \Delta_\lambda G^\ominus + T \Delta_R S^\ominus \\ &= \nu F E^\ominus + T \nu F \frac{dE^\ominus}{dT} \\ &= -\nu F \left(E^\ominus - T \frac{dE^\ominus}{dT} \right)\end{aligned}$$

\Rightarrow Elektrochemische Messungen lassen sich zur Berechnung der Standardentropien und Standardbildungsenthalpien von Ionen in Lösung verwenden!

11 Die kinetische Gastheorie

11.1 Allgemeines

Die kinetische Gastheorie gründet sich auf drei Annahmen:

1. Das Gas besteht aus Molekülen, der Masse m und des Durchmessers d in kontinuierlicher zufälliger Bewegung
2. Die Größe der Moleküle ist vernachlässigbar klein gegenüber ihrer mittleren freien Weglänge (zurückgelegte Wegstrecke zwischen zwei Zusammenstößen)
3. Es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen außer elastischen Stößen, wenn der Abstand zweier Mittelpunkte d oder weniger beträgt

11.2 Die Geschwindigkeit von Molekülen, Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

- Teilchen der Masse m bewegt sich mit v_x (Komponente parallel zur x -Achse), Reflektiert nach Aufprall auf der Wand
- Impulsänderung = $2mv_x$
- für viele Moleküle im Zeitintervall Δt ist die Gesamtänderung das Produkt aus der Anzahl der statt findenden Stöße und der jeweiligen Impulse
- es gelangen genau die Moleküle in Δt auf die Wand, deren Abstand kleiner $v_x \Delta t$ ist
- Wand mit Fläche A wird von allen Molekülen des Volumens $v_x \Delta t A$ erreicht
- mit $\frac{nN_A}{V}$ = Teilchenzahl pro Volumen
- ⇒ Teilchen in Volumen $v_x \Delta t A = \frac{nN_A v_x \Delta t A}{V}$
- mittlere Stoßzahl auf eine der beiden das Volumen in x -Richtung begrenzenden Wände $\frac{1}{2} \frac{nN_A A v_x \Delta t}{V}$ (weil Hälfte nach links und Hälfte nach rechts)
- ⇒ Gesamtimpulsänderung

Diagramm

Kasten

Geschwindigkeitsvektor

Diagramm zur

Gleichung mit

Fläche A

$$\begin{aligned}
 &= \frac{nN_A A v_x \Delta t}{2V} \cdot 2v_x m \\
 &= \frac{nN_A A \Delta t v_x^2 m}{V} = \frac{nM A \Delta t v_x^2}{V}
 \end{aligned}$$

⇒ Geschwindigkeit der Impulsänderung (Δt)

$$= \frac{nM A v_x^2}{V} \equiv \text{KRAFT!}$$

$$\rightarrow \text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{nMv_x^2 A}{VA} = \frac{nMv_x^2}{V}$$

- nicht alle Moleküle haben die selbe Geschwindigkeit, man nimmt den Mittelwert, bezeichnet mit $\langle v_x^2 \rangle$

$$\implies p = \frac{nM \langle v_x^2 \rangle}{V} \quad (11.1)$$

- alle Moleküle bewegen sich ungeordnet in allen drei Raumrichtungen

$$\implies c^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

$$\implies \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}c^2$$

Satz 11.2.1 (BOYL'sches Gesetz).

Druck und Volumen eines Gases sind über folgende Beziehung miteinander verbunden:

$$pV = \frac{1}{3}nMc^2 (= \text{konst bei } T = \text{konst})$$

$$pV = \frac{1}{3}nMc^2 = nRT$$

nach c auflösen

\implies

Satz 11.2.2.

Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Gasmoleküle ist proportional zur Wurzel aus der Temperatur und umgekehrtproportional zur Wurzel aus der Molmasse

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Satz 11.2.3.

Die Geschwindigkeit der Moleküle mit den Molmassen M bei der Temperatur T sind gegeben durch die MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{Mv^2}{2RT} \right)$$

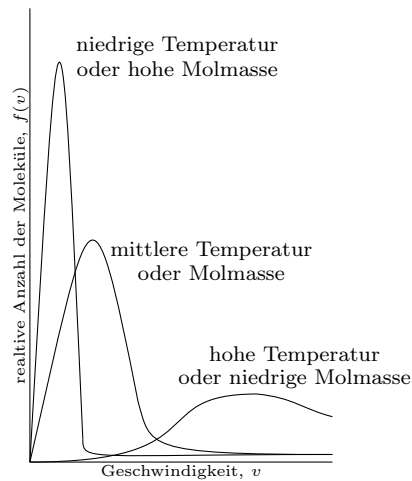


Abbildung 11.1: MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung von Molekülen, bei unterschiedlichen Temperaturen und Molmassen. Der Wert der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit (entspricht dem Maximum der Kurve) wird mit steigender Temperatur und sinkender molarer Masse größer und gleichzeitig die Verteilung breiter.

Definition 11.2.4.

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} einer Verteilung ist

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

Definition 11.2.5.

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit c^* einer Verteilung ist

$$c^* = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$$

11.3 Zwischenmolekulare Stöße

- Wie häufig kommt es zu Kollisionen?
- Wie groß ist die mittlere freie Weglänge (Strecke zwischen zwei Kollisionen der Partikel)?

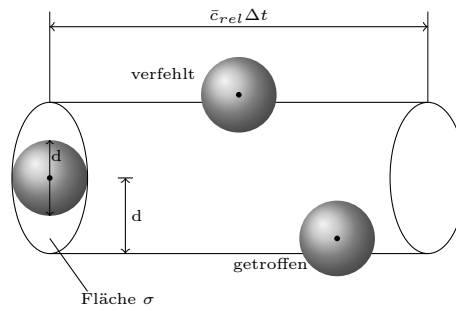


Abbildung 11.2: Stoßzylinder für eine Molekül mit Durchmesser d während einer Zeit Δt . Jede Begegnung mit einem Molekül, dessen Mittelpunkt innerhalb des Stoßzylinders liegt, führt zu einem Treffer. Der Zylinder ist eigentlich nicht gerade, sondern ändert bei jedem Stoß seine Richtung, nicht jedoch sein Volumen.

Es werden alle Teilchen gestoßen, die innerhalb des Zylinders liegen.

Mittlere Geschwindigkeit \bar{c} , Zeit Δt , Grundfläche $\sigma = \pi d^2 \implies$ Volumen $= \pi d^2 \bar{c} \Delta t = \sigma \bar{c} \Delta t$

Definition 11.3.1.

Die Größe $\sigma = \pi d^2$ wird Stoßgeschwindigkeit genannt.

Satz 11.3.2.

Die Stoßhäufigkeit Z eines Moleküls pro Zeiteinheit mit N Molekül im Volumen V beträgt

$$Z = \sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \bar{c} \frac{N}{V} = \sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \bar{c} \frac{p}{k_B T} \quad k_B \hat{=} \text{Boltzmann-Konstante}$$

Bsp.: Für N_2 bei 298 K und 10^5 Pa
 $\implies Z \sim 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$

Satz 11.3.3.

Die mittlere freie Weglänge λ ist

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma p}$$

Bsp.: Wieder N_2 von oben:

$$\lambda = 70 \text{ nm} = 10^3 \text{ Moleküldurchmesser}$$

11.4 Stöße mit Wänden und Oberflächen, Effusion

Ähnliche Argumentation wie oben (Geschwindigkeiten, -verteilung, Stoßhäufigkeiten etc.) führt auf den

Satz 11.4.1.

Die Zahl der Stöße pro Zeiteinheit und Flächeninhalt ist

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}$$

Satz 11.4.2.

Die Geschwindigkeit mit der die Moleküle eines Gases mit dem Druck p und der Temperatur T durch eine kleine Öffnung im Behälter (Fläche des Loches: A_0) ins Vakuum strömt nennt man Effusionsgeschwindigkeit.

Sie beträgt $Z_w \cdot A_0 = \frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}$ (bzw. mit den molaren Größen $= \frac{pA_0 N_A}{(2\pi RTM)^{\frac{1}{2}}}$).

- Wie ändert sich der Druck im Behälter im Laufe der Zeit?

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= \frac{kT}{V} \frac{dN}{dt} && \text{mit } pV = NkT \\ \frac{dN}{dt} &= -Z_w \cdot A_0 = -\frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \\ \implies \frac{dp}{dt} &= -\underbrace{\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{A_0}{V}}_{const} p \end{aligned}$$

Integration dieser Differenzialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} &= -const \, dt \\ \int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp &= -const \int_0^t dt \\ \ln p \Big|_{p_0}^p &= -const \, t \Big|_0^t \\ \ln p - \ln p_0 &= -const \, (t - 0) \\ \ln \frac{p}{p_0} &= -const \, t \\ \frac{p}{p_0} &= \exp(-const \cdot t) \implies p = p_0 \exp(-const \cdot t) \\ p &= p_0 \exp\left(-\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{A_0}{V} \cdot t\right) \end{aligned}$$

→ exponentielle Abnahme von p
umso schneller:

- je größer A_0

- je höher die Temperatur
- je kleiner die Masse der Teilchen

12 Transportprozesse

12.1 Allgemeines

- Transport von Materie gegen einen Konzentrationsgradienten = *Diffusion*

$$J(= \text{Fluss}) \sim \frac{dN}{dz}$$

- Transport von Energie gegen einen Temperaturgradienten = *Wärmeleitfähigkeit*

$$J \sim \frac{dT}{dz}$$

- Transport von Impuls gegen einen Geschwindigkeitsgradienten = *Viskosität*

$$J \sim \frac{dv_x}{dz}$$

- Transport elektrischer Ladung gegen einen Potenzialgradienten = *elektrische Leitfähigkeit*

12.2 Wärmeleitfähigkeit

Satz 12.2.1.

Der Transport von Energie durch thermische Bewegung gegen einen Temperaturgradienten von Orten mit hoher Temperatur zu Orten mit geringer Temperatur erfolgt nach:

$$J(\text{Energie}) = -\kappa \frac{dT}{dz} \quad \kappa \hat{=} \text{Wärmeleitfähigkeitskoeffizient}$$

Satz 12.2.2.

Der Wärmefluss berechnet sich mit folgender Gleichung

$$J = A \cdot \kappa \cdot \frac{dT}{dz}$$

Die Einheit von κ ist:

$$\begin{aligned} J(\text{Energie}) &= \frac{[\text{Energie}]}{[\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}]} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \\ \frac{dT}{dz} &= \frac{\text{K}}{\text{m}} \\ \implies [\kappa] &= \frac{\text{J} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}} = \text{Jm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Satz 12.2.3.

Nach der kinetischen Gastheorie ist $\kappa = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}C_{v,m}$ [A]
mit

- $C_{v,m}$ = molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
- [A] = molare Konzentration
- λ = mittlere freie Weglänge
- \bar{c} = mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

12.3 Viskosität**Satz 12.3.1.**

Der Fluss der x -Komponente des Impulses in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgradienten $\frac{dv_x}{dz}$ ist gegeben durch

$$J(x - \text{Komponente d. Impulses}) = -\eta \frac{dv_x}{dz}$$

mit η = Viskositätskoeffizient (oder einfach nur Viskosität)

Er beträgt nach der kinetischen Gastheorie $\eta \frac{1}{3}\mu\lambda\bar{c}$ [A] mit den obigen Bezeichnungen und der Einheit:

$$[\eta] = \left[\frac{\text{kg}}{\text{ms}} \right]$$

bzw. [Poise] = [P] = $\left[0.1 \frac{\text{kg}}{\text{ms}} \right]$

Satz 12.3.2.

Die Viskosität von Gasen lässt sich mit Hilfe der POISEUILLSCHEN Formel berechnen:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2)\pi \cdot r^4}{16 \cdot l \cdot \eta \cdot p_0}$$

indem ein Volumen V in der Zeit t durch ein Rohr der Länge l und dem Radius r strömt, wobei die Drücke an den Enden p_1 und p_2 betragen und p_0 der Druck ist, bei dem V gemessen wurde.

12.4 Diffusion

12.4.1 Gase

Satz 12.4.1.

Der Materialfluss in Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten $\frac{dN}{dx}$ (dN Teilchenzahl-dichte) bzw. $\frac{dc}{dx}$ ist gegeben durch:

$$J(\text{Materie}) = -D \frac{dN}{dx} = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{1. FICK'sches Gesetz}$$

mit D = Diffusionskoeffizient.

Dieser beträgt nach der kinetischen Gastheorie $D = \frac{1}{3} \lambda \bar{c}$ mit den obigen Bezeichnungen und der Einheit $[D] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

12.4.2 Einschub: thermodynamische Kraft

Definition 12.4.2.

Als thermodynamische Kraft bezeichnet man die Größe

$$\mathfrak{F} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T}$$

Folgerung: Diese Ableitung des Chemischen Potentials nach dem Ort stellt eine Art effektive Kraft auf die Moleküle der Substanz dar. Es muss sich nicht notwendigerweise um eine reale Kraft handeln, sondern kann auch einfach die Tendenz der Teilchen widerspiegeln, sich als Folge des zweiten Hauptsatz gleichmäßig zu verteilen.

12.4.3 Flüssigkeiten

Lösung mit Aktivität a

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$$

sei $a = f(x)$

$$\implies - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} = \mathfrak{F} = -RT \left(\frac{\partial \ln a}{\partial x} \right)_{p,T}$$

ideale Lösung $a = c$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mathfrak{F} &= -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{p,T} && (**) \\ &\uparrow \\ &\left(\frac{d \ln c}{\partial x} = \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

von oben:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = s \cdot c$$

mit $s =$ Driftgeschwindigkeit

$$\stackrel{**}{\Rightarrow} s = \frac{D}{RT} \mathfrak{F}$$

von oben: auf ein Ion im elektrischen Feld ε wirkt die Kraft $ze\varepsilon$ und $s = n\varepsilon$ ($n =$ Beweglichkeit)

$$\begin{aligned} \text{einsetzen: } n\varepsilon &= \frac{D}{RT} \mathfrak{F} = \frac{D}{RT} zF\varepsilon \\ \Rightarrow n &= \frac{D}{RT} zF \Rightarrow \underline{\underline{D = \frac{nRT}{zF}}} && (***) \\ &\Rightarrow \text{EINSTEIN-Beziehung} \end{aligned}$$

ebenfalls von oben: $\lambda = z\mu F$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \lambda &= \frac{z^2 D F^2}{RT} \text{ und } \lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \\ \Rightarrow \lambda_m^\circ &= \frac{F^2}{RT} (\nu_+ z_m^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-) \\ &\equiv \text{NERNST-EINSTEIN-Gleichung} \end{aligned}$$

= Leitfähigkeit eines Elektrolyten als Funktion der Diffusionskoeffizienten der enthaltenen Ionen

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \lambda - \text{Messung} \rightarrow D \text{ von Ionen} \\ \text{oder:} & \quad \text{Model für Diffusion} \rightarrow \lambda - \text{Vorhersage} \\ \text{wieder von oben:} & \quad n = \frac{ez}{6\pi\eta a} \quad \text{einsetzen in die Einstein-Beziehung (***)} \\ &\Rightarrow D = \frac{nRT}{zF} \\ & \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \end{aligned}$$

STOHES-EINSTEIN-Gleichung

also Zusammenhang zwischen η und D !

$$\Rightarrow \text{Messung der Viskosität} \rightarrow \text{Diffusionskoeffizient} \\ \text{(auch von ungeladenen Molekülen!)}$$

12.4.4 Die Diffusionsgleichung (2. Fick'sches Gesetz)

Wie entwickeln sich Inhomogenitäten zeitlich?

Dünner Quader mit Querschnitt A von x bis $x + l$, Konzentration bei x zum Zeitpunkt t sei c in der Zeit dt treten J_A ins Volumen V_l

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J_A dt}{A_l dt} = \frac{J}{l} \quad \text{ebenso}$$

diffundieren $\frac{\partial c'}{\partial t} = -\frac{J'}{l}$ Moleküle heraus

\Rightarrow Gesamtänderung der Konzentration

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l}$$

mit 1. FICK'sches Gesetz

$$J - J' = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c'}{\partial x}$$

13 Reaktionskinetik

13.1 Die Geschwindigkeit von Reaktionen, empirisch

13.1.1 Grundlagen

Definition 13.1.1.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist definiert als

$$v = \frac{1}{\nu} \frac{d[J]}{dt}$$

mit ν_J = stöchiometrischer Koeffizient der Substanz J (positiv für Produkt, negativ für Edukte)

Bsp.:



$$v = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt}$$

Bsp.: $2\text{NOBr}_{(g)} \longrightarrow 2\text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{(g)}$

Die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{NO}_{(g)}$ sei $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Wie groß sind v und die Verbrauchsgeschwindigkeit von $\text{NOBr}_{(g)}$?

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NO}} = +2 \implies v &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{2} (1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\ &= 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

und $\nu_{\text{NOBr}} = -2$

$$\begin{aligned} \implies \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} &= \nu \cdot v = -2 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= -1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Definition 13.1.2.

Ein Geschwindigkeitsgesetz ist ein Ausdruck, der die Gesamtgeschwindigkeit einer Reaktion in Abhängigkeit aller Konzentrationen der im Reaktionsgemisch enthaltenen Substanzen beschreibt: $v = f([A][B], \dots)$

t-[A]-
Diagramm

Es wird experimentell bestimmt und kann im allgemeinen nicht einfach aus der Reaktionsgleichung hergeleitet werden!

Definition 13.1.3.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu einer oder mehreren Konzentration(en), bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor als Geschwindigkeitskonstante k . Sie ist unabhängig von der Konzentration, aber abhängig von der Temperatur.

Bsp.: $v = k \cdot [A]$ oder $v = k \cdot [A][B]$

Bsp.: $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{HBr}_{(g)}$

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \quad \text{kompliziert}$$

mit $k, k' =$ Geschwindigkeitskonstanten

Definition 13.1.4.

Die Potenz, in der die Konzentration eines bestimmten Teilchens im Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erscheint, ist die Ordnung der Reaktion in Bezug auf das Teilchen. Die gesamte Reaktionsordnung einer Reaktion ist die Summe der Ordnungen bezüglich aller beteiligten Substanzen.

Bsp.: Sei $V = k[A][B]$

\implies Reaktion 1. Ordnung in A

\implies Reaktion 1. Ordnung in B

\implies 2. Ordnung gesamt

Anmerkung:

Manche heterogene Reaktionen (z.B. die Zersetzung von PH_3 an heißem Wolfram) sind von nullter Ordnung, d.h. solange PH_3 vorhanden ist zersetzt es sich mit konstanter Geschwindigkeit $v = k$.

13.1.2 Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes

a) alle Reaktanten bis auf einen im großen Überschuss vorliegen \rightarrow Isoliermethode

Bsp.: Sei $v = k[A][B]$ das tatsächliche Geschwindigkeitsgesetz, B in großem Überschuss \rightarrow näherungsweise durch $[B]_0$

$\implies v = k'[A]$ mit $k' = k[B]_0$

\implies Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung

Bsp.: Ebenso $v = \frac{k_1[A]^2[B]^{1/2}}{k_2 + k_3[B]}$

B im Überschuss

$\implies v = k[A]^2$ mit $k = \frac{k_1[B]_0^{1/2}}{k_2 + k_3[B]_0}$

\implies Geschwindigkeitsgesetz pseudo-zweiter Ordnung

Anmerkung

Muss nacheinander für alle Reaktanten durchgeführt werden.

b) Verfahren der Anfangsgeschwindigkeiten

sei $v = k[A]^a$

Anfangsgeschwindigkeit: $v_0 = k[A]_0^a$

$$\implies \underbrace{\log v_0}_y = \underbrace{\log k}_n + \underbrace{a \log [A]_0}_{mx}$$

\implies Messung der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion für verschiedene Anfangskonzentrationen und Auftragung von $\log v_0$ gegen $\log [A]_0$

\implies Gerade mit Steigung a

13.1.3 Integrierte Geschwindigkeitsgesetze

(Geschwindigkeitsgesetze und Differentialgleichungen)

Reaktionen erster Ordnung

Für den Verbrauch von A nach erster Ordnung gilt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \implies \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

\implies Separation der Variablen: $\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$

Anfangsbedingungen bei $t = 0$ sei $[A] = [A]_0$ und bei $t = t$ sein $[A] = [A]$

Integration:

$$\begin{aligned} \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} &= \int_0^t k dt \\ \ln[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} &= -kt \Big|_0^t \\ \ln[A] - \ln[A]_0 &= -k(t - 0) \\ \ln \frac{[A]}{[A]_0} &= -kt \quad (**) \\ \implies \frac{[A]}{[A]_0} &= e^{-kt} \implies [A] = [A]_0 \exp(-kt) \end{aligned}$$

Reaktion erster Ordnung

Auftragung $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ gg. $t \implies$ Gerade mit Steigung k

Diagramm zur
Halbwertszeit

Definition 13.1.5.

Unter der Halbwertszeit $t_{1/2}$ versteht man die Zeit, in der die Konzentration einer Substanz auf die Hälfte ihres Ausgangsvolumens abgenommen hat.

$$\begin{aligned} \implies \text{aus (*) } \left(\frac{[A]_0}{2} \right) &= -kt \\ \implies \ln \frac{1}{2} &= -kt_{1/2} \\ \implies \underbrace{\ln 1}_{=0} - \ln 2 &= -kt_{1/2} \implies t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \\ \implies & \end{aligned}$$

Satz 13.1.6.

Die Halbwertszeit einer Reaktion erster Ordnung ist unabhängig von der Ausgangskonzentration!

Definition 13.1.7.

Eine Lebensdauer τ ist vorüber, wenn die Ausgangskonzentration auf $\frac{1}{e}$ abgefallen ist.

Für sie ergibt sich aus (*):

$$\begin{aligned} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 e} &= -k\tau \\ \implies \ln \frac{1}{e} &= -k\tau \implies \underbrace{\ln 1}_{=0} - \ln e = -k\tau \\ & 1 = k\tau \\ \implies \tau &= \frac{1}{k} \end{aligned}$$

Reaktionen 2. Ordnung

Für den Verbrauch von A nach 2. Ordnung ($2A \rightarrow D$) gilt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

Separation: $-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$
Anfangsbedingungen:

$$[A] = [A]_0 \text{ bei } t = 0$$

$$[A] = [A] \text{ bei } t = t$$

Integrieren:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\text{oder } [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

\Rightarrow Auftragung $\frac{1}{[A]}$ gg. t
 \Rightarrow Gerade mit Steigung k

passendes
Diagramm

Satz 13.1.8.

Die Halbwertszeit einer Reaktion 2. Ordnung ist $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ und somit abhängig von der Ausgangskonzentration.

Vergleichsdiagramm

1. Ord und 2.

Ord

13.1.4 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten

Satz 13.1.9 (ARRHENIUS-Gleichung).

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vieler Reaktionen lässt sich mit der ARRHENIUS-Gleichung beschreiben:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Mit: A = Frequenzfaktor

E_a = Aktivierungsenergie

(gemeinsam werden diese Größen auch Arrhenius-Parameter genannt)

Logarithmiert ergibt sich:

$$\underbrace{\ln k}_y = \underbrace{\ln A}_b - \underbrace{E_a/R}_m \underbrace{T}_{\frac{1}{x}}$$

\Rightarrow Auftragung von $\ln k$ gg. $\frac{1}{T}$

\Rightarrow Gerade mit der Steigung $-\frac{E_a}{R}$ und dem Achsenabschnitt $\ln A$

Diagramm zur
Arrhenius-
Auftragung

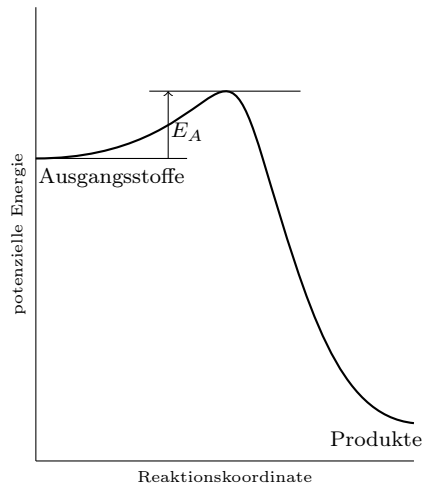
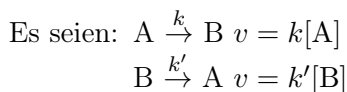


Abbildung 13.1: Profil der potentiellen Energie einer exothermen Reaktion. Der Abstand von den Ausgangsstoffen zum Maximum der Kurve entspricht der Energie, welche zum Start der Reaktion notwendig ist.

(vorläufige) Interpretation:

- 1) Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die Reaktanten haben müssen, damit sie miteinander reagieren.
- 2) Damit wird der Term $e^{-E_a/RT}$ zu dem Bruchteil aller Stöße, der tatsächlich in einer Gasphasereaktion zu einer Reaktion führt.
- 3) Der Faktor A lässt sich interpretieren als die Zahl der Stöße, die überhaupt stattfinden.
- 4) Ebenso lässt sich A als das Hochtemperaturlimit von k interpretieren.

13.1.5 Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts



$$\implies \frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$

sei bei $t = 0$ $[A] = [A]_0$ und $[B] = 0$
 \rightarrow zu allen Zeiten gilt: $[A] + [B] = [A]_0$

$$\implies \frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

$$\implies [A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k+k'} [A]_0$$

$$\begin{aligned} \implies \text{für } t \rightarrow \infty: [A]_{\infty} &= \frac{k'}{k+k'} [A]_{\infty} \\ [B]_{\infty} &= [A]_0 - [A]_{\infty} = \frac{k}{k+k'} [A]_{\infty} \end{aligned}$$

Definition 13.1.10.

Gleichgewichtskonstante

$$k = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k}{k'}$$

→ Verbindung von Kinetik und Thermodynamik

praktische Bedeutung: bei Kenntnis einer Geschwindigkeitskonstante und der Gleichgewichtskonstante, lässt sich die zweite Geschwindigkeitskonstante ausrechnen

einfacher: Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion müssen gleich schnell sein im Gleichgewicht

$$k[A]_{\infty} = k'[B]_{\infty} \implies \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k}{k'} = K$$

Anmerkung

Befindet sich ein System im Gleichgewicht und man lenkt dieses Gleichgewicht kurzfristig aus, so kann man aus der Verfolgung der Relaxation auf die Gleichgewichtskonstante der Hin- und Rückreaktion schließen.

13.2 Die Geschwindigkeit von Reaktionen, thermodynamisch**13.2.1 Elementarreaktionen****Definition 13.2.1.**

Die meisten Reaktionen verlaufen als Folge mehrerer Schritte, den sogenannten Elementarreaktionen.

Definition 13.2.2.

Die Molekularität einer Elementarreaktion ist die Zahl von Teilchen, die zusammenstoßen müssen, damit die Reaktion stattfinden kann.

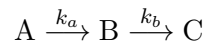
Bei einer unimolekularen Reaktion zerfällt (oder isomerisiert) ein Teilchen ohne Beteiligung eines Reaktionspartners. Bei einer bimolekularen Reaktion stoßen zwei Teilchen zusammen (Austausch von Energie, von Atomen oder Atomgruppen o.ä.).

Satz 13.2.3.

Unimolekulare Reaktionen folgen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, bimolekulare Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

Aber: Reaktionsordnung in der Regel \neq Molekularität

13.2.2 Aufeinanderfolgende Elementarreaktionen



unimolekulare Reaktionen mit dem Zwischenprodukt B

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \implies [A] = [A]_0 \exp(-k_a t) \quad (13.1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B] \quad (13.2)$$

(zu Beginn nur A und $[B]_0 = 0$)

$$\begin{aligned} \text{aus (13.1) und (13.2): } [B] &= \frac{k_a}{k_b - k_a} \left(e^{-k_a t} - e^{-k_b t} \right) [A]_0 \\ \implies [C] &= \left\{ 1 - \frac{k_a \exp(-k_b t) - k_b \exp(-k_a t)}{k_b - k_a} \right\} [A]_0 \end{aligned} \quad (13.3)$$

Definition 13.2.4.

Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einem Reaktionsmechanismus bezeichnet man denjenigen der kleinsten Geschwindigkeitskonstante.

Bsp.: In dem Mechanismus $A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} C$ sei $k_b \gg k_a \implies \exp(-k_b t) \ll \exp(-k_a t)$
 $\rightarrow k_b - k_a \approx k_b$
 $\stackrel{(13.3)}{\implies} [C] = (1 - \exp(-k_a t)) [A]_0 \implies$ Der Zerfall A ist geschwindigkeitsbestimmender, nicht aber der Zerfall von B.

Diagramm

Definition 13.2.5.

Als Näherung der quasistationären Zustände (Quasistationarität, BODENSTEIN-Näherung) bezeichnet man das Vorgehen in einem Reaktionsmechanismus die Änderungen der Konzentrationen von Zwischenprodukten Null zu setzen:

$$\frac{d[\text{Zwischenprodukt}]}{dt} \approx 0$$

Außerdem muss die Konzentration der Zwischenprodukte klein bleiben.

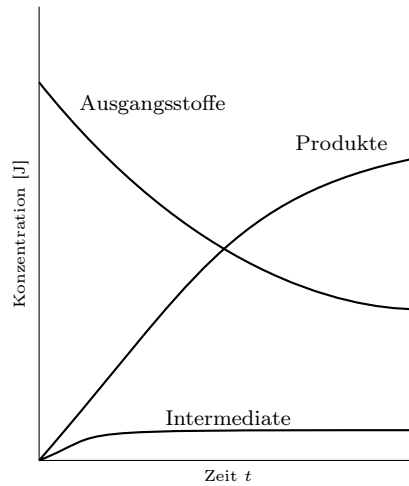


Abbildung 13.2: Prinzip der Quasistationaritäts-Näherung

Bsp.: Von oben: $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$

$$\xrightarrow{(13.3)} \quad k_a[A] = k_b[B] \implies [B] = \frac{k_a}{k_b}[A]$$

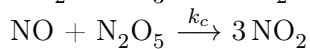
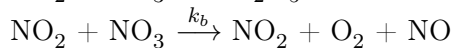
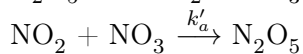
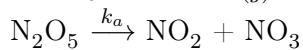
$$\xrightarrow{(13.2)} \quad \frac{d[C]}{dt} = k_b[B] = \frac{k_a k_b}{k_b}[A] = k_a[A]$$

→ 1. Ordnung direkt von A → C

$$\xrightarrow{(13.1)} \quad [C] = (1 - e^{-k_a t})[A]_0 \equiv \text{vorheriges Beispiel}$$

Bsp.: Die Zersetzung von N_2O_5

$2 N_2O_5 \longrightarrow 4 NO_{2(g)} + O_{2(g)}$ verläuft über folgenden Mechanismus



Geschwindigkeitsgesetz für N_2O_5 ?

Wir gehen in solchen Fällen nach folgendem Schema vor:

- (i) Welche Zwischenprodukte liegen vor?
- (ii) Ausdrücke für deren Nettobildungsgeschwindigkeiten herleiten.
- (iii) Quasistationarität (also Änderung der Konzentrationen der Zwischenprodukte = 0)

(iv) Ausdruck $[ZP]=f([C], [B], \dots)$

(v) einsetzen

Bsp.: (i) NO und NO₃

$$(ii) \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_c[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}] = 0$$

$$(iii) \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k'_a[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = 0$$

$$(iv)_a \implies [\text{NO}] = \frac{k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{k_c[\text{N}_2\text{O}_5]}$$

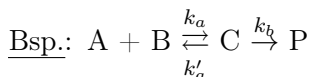
$$(iv)_b [\text{NO}_3] = \frac{k_a[\text{N}_2\text{O}_5]}{k'_a[\text{NO}_2] + k_b[\text{NO}_2]} = \frac{k_a[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k'_a k_b)[\text{NO}_2]}$$

$$(v) \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] + k'_a[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

13.2.3 Das vorgelagerte Gleichgewicht

Definition 13.2.6.

Man nennt ein Gleichgewicht zwischen Reaktanten und einem Zwischenprodukt ein vorgelagertes Gleichgewicht.



Wie groß ist die Bildungsgeschwindigkeit von P?

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[C]$$

1 – 3) C ist Zwischenprodukt

$$\frac{d[C]}{dt} = k_a[A][B] - k'_a[C] - k_b[C] = 0$$

$$4) \implies [C] = \frac{k_a[A][B]}{k_b + k'_a} \quad k = \frac{k_b k_a}{k_b + k'_a}$$

$$5) \implies \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_b k_a}{k_b + k'_a} [A][B] = k[A][B]$$

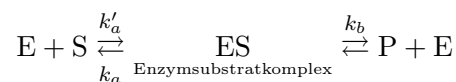
$$\text{z.B. } k_b \ll k'_a \implies k \frac{k_b k_a}{k'_a} = k \cdot k_b$$

13.2.4 Michalelis-Menten-Mechanismus

Man beobachtet experimentell:

Geschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion eines Substrates S zu einem Produkt P hängt von der Konzentration eines Enzyms E ab, obwohl das Enzym unverändert aus der Reaktion hervorgeht (vgl. Definition Katalysator).

vorgeschlagener Mechanismus



genau wie oben!

$$\implies [\text{ES}] = \frac{k_a[\text{E}][\text{S}]}{k'_a + k_b}$$

mit: $[\text{E}]$ = Konzentration freies Enzym
 $[\text{S}]$ = Konzentration des Substrates

Gesamtkonzentration des Enzyms: $[\text{E}] + [\text{ES}] = [\text{E}]_0$

$$\implies [\text{ES}] = \frac{k_a([\text{E}]_0 - [\text{ES}])[\text{S}]}{k'_a + k_b}$$

$$\implies [\text{ES}] = \frac{k_a[\text{E}]_0[\text{S}]}{k'_a + k_b + k_a[\text{S}]}$$

Also für die Produktbildungsgeschwindigkeit:

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_b[\text{ES}] = \frac{k_b k_a [\text{E}]_0 [\text{S}]}{k'_a + k_b + k_a [\text{S}]} = k[\text{E}]_0$$

$$\text{mit} \quad k = \frac{k_b[\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \quad (\infty)$$

$$\text{mit} \quad K_M = \frac{k_b + k'_a}{k_a}$$

K_M = MICHAELSI-(MENTEN)-Konstante

\implies Die Produktbildungsgeschwindigkeit hängt linear von der Konzentration des Enzyms ab. Viel komplizierter ist die Abhängigkeit von der Substratkonzentration $[\text{S}]$.

i) $[\text{S}] \gg K_M \implies v = \frac{d[\text{S}]}{dt} = k_b[\text{E}]_0$
 also Nullter Ordnung $[\text{S}]$!

\implies die Produktbildungsgeschwindigkeit ist konstant (so viel S, das Enzym ist immer saturiert (entspricht „gesättigt“ das ganze Enzym ist in den Enzymsubstratkomplex überführt))

\implies ES-Zerfall ist geschwindigkeitsbestimmend

mit $k_b[\text{E}]_0 = v_{max} = \text{Maximalgeschwindigkeit}$

ii) $[\text{S}] \ll K_M$

$$\implies v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_b[\text{S}]}{K_M} [\text{E}]_0$$

\implies LINEWEAVER-BURKE-Auftragung

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \frac{1}{[\text{S}]}$$

$\frac{1}{v}$ gegen $\frac{1}{[\text{S}]}$ \implies Gerade mit Achsenabschnitt $\frac{1}{v_{max}}$ (also $\frac{1}{k_b[\text{E}]_0}$) und Steigung $\frac{K_M}{k_b[\text{E}]_0}$ Diagramm

13.2.5 Der Lindemann-Hinselwood-Mechanismus

Für unimolekulare Reaktionen $A \rightarrow P + \dots$

(z.B. Zerfall $C_2H_6 \rightarrow 2 CH_3$, cis-trans-Isomerisierung)

Druckabhängigkeit der Reaktionsordnung

bei hohen Drücken \rightarrow 1. Ordnung

bei niedrigen Drücken \rightarrow 2. Ordnung

spontaner Zerfall von Molekülen ist sehr unwahrscheinlich \rightarrow Zusammenstöße können für die nötige Energie sorgen!

\rightarrow erste erfolgreiche Erklärung für unimolekulare Reaktionen 1922 (LINDEMANN)



M kann Inertgas oder A sein!

$$\implies \frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A][M] - k'_a[A^*][M] - k_b[A^*] \approx 0 \quad \text{Quasistationarität}$$

$$\implies [A^*] = \frac{k_a[A][M]}{k'_a[M] + k_b}$$

\implies für die Produktbildungsgeschwindigkeit

$$\implies \frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_b k_a [A][M]}{k'_a[M] + k_b} \quad (\triangle\triangle)$$

i) $k'_a[M] \gg k_b$ (Hochdrucklimit)

$$\implies \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_b k_a}{k'_a} [A] \equiv \text{Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung} \quad (\diamond\diamond\diamond)$$

ii) $k'_a[M] \ll k_b$ (Niederdruckbereich)

$$\xrightarrow{(\triangle\triangle)} \frac{d[P]}{dt} = k_a [A][M] \equiv \text{Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung}$$

$$\diamond\diamond\diamond \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b}{k'_a} [A] \quad (\text{Hochdruck})$$

angenommen, für jedes k in $\diamond\diamond\diamond$ gelte eine ARRHENIUS-ähnliche Temperaturabhängigkeit

Diagramm

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{k_a k_b}{k'_a} = \frac{A(a) \exp(-E_a(a)/RT) (A(b) \exp(-E_a(b)/RT))}{A(a') \exp(-E_a(a')/RT)} \\
 &= \frac{A(a)A(b)}{A(a')} \exp(-\{E_a(a) + E_a(b) - E_a(a')\}/RT)
 \end{aligned}$$

⇒ die zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstante hat also ebenfalls eine ARRHENIUS-ähnliche Form mit der Aktivierungsenergie

$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E_a(a')$$

- i) für $E_a(a) + E_a(b) > E_a(a')$
 ⇒ k steigt mit steigender Temperatur
- ii) für $E_a(a) + E_a(b) < E_a(a')$
 ⇒ k fällt mit steigender Temperatur

13.3 komplexere Reaktionen

13.3.1 Kettenreaktionen

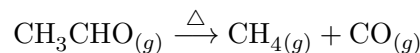
Definition 13.3.1.

Bei einer Kettenreaktion entsteht in einem Schritt ein Zwischenprodukt, welches weiter reagiert und ein weiteres Zwischenprodukt bildet, welches weiter reagiert, etc. ...
 Eine Kettenreaktion beginnt mit der Bildung der Kettenträger in der Startreaktion, schreitet fort durch Kettenwachstum und/oder Verzweigungsreaktionen und wird beendet durch eine Abbruchreaktion.

Definition 13.3.2.

Es kann auch zu Inhibierungsreaktionen (Angriff eines Kettenträgers auf ein Produktmolekül) oder zu Abfangreaktionen (Reaktion von Kettenträgern z.B. mit Gefäßwänden oder fremden nicht zur Kettenreaktion gehörenden Teilchen) kommen. Dadurch wird die ursprüngliche Kettenreaktion verlangsamt oder abgebrochen.

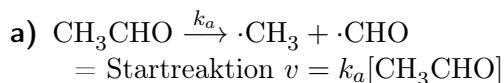
Bsp.: Pyrolyse von Acetaldehyd

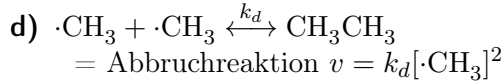
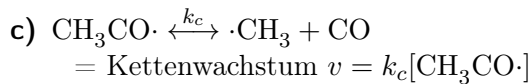
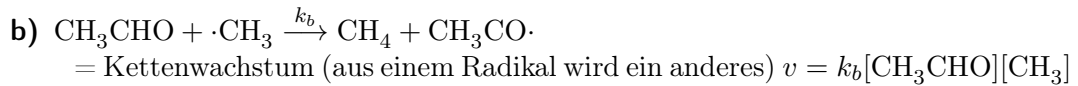


experimentell:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (*)$$

RICE-HERZFELD-Mechanismus (1934)





Quasistationarität für Zwischenprodukte $\cdot\text{CH}_3$ und $\cdot\text{CH}_3\text{CO}$:

1)

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] - k_b[\text{CH}_3\text{CHO}][\cdot\text{CH}_3] - k_d[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0$$

2)

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = k_b[\text{CH}_3\text{CHO}][\cdot\text{CH}_3] - k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = 0$$

1)+2)

$$k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_d[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$\Rightarrow [\cdot\text{CH}_3] = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

b)

$$\Rightarrow \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_b[\text{CH}_3\text{CHO}][\cdot\text{CH}_3] - k_b \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

$$\Rightarrow \text{genau die Reaktionsordnung in (*)}$$

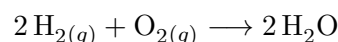
13.3.2 Explosionen

Definition 13.3.3.

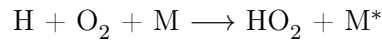
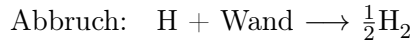
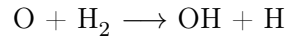
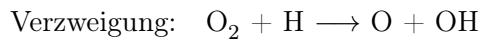
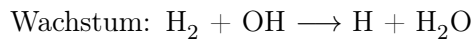
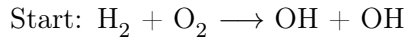
Thermische Explosionen entstehen durch eine starke Beschleunigung der Reaktion mit steigender Temperatur (exotherme Reaktion \rightarrow Wärme kann nicht abgeführt werden \rightarrow weitere Temperaturerhöhung \rightarrow weitere Beschleunigung etc.).

Eine Explosion durch Kettenverzweigung tritt auf, wenn eine Kettenreaktion viele Verzweigungsreaktionen enthält (Zahl der Kettenträger steigt exponentiell und die Geschwindigkeit der Reaktion wird mis zur Explosion gesteigert).

Bsp.: Knallgasreaktion (sowohl thermisch als auch durch Verzweigung)



(Sieht einfach aus, ist aber noch nicht vollständig geklärt!)



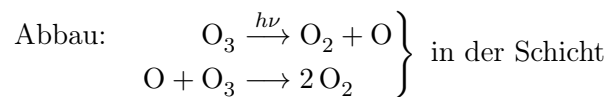
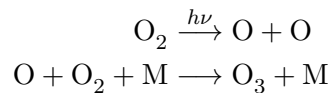
- oberhalb der ersten Explosionsgrenze:
Kettenträger reagieren mit anderen Molekülen bevor sie die Wände erreichen
- zwischen zweiter und dritter Explosionsgrenze:
Kettenreaktion in der Gasphase so hoch, dass Dreierstöße gemäß letzter Gleichung wahrscheinlich werden
- oberhalb dritter Explosionsgrenze:
Wärmestau und thermische Explosion

13.3.3 Photochemische Reaktionen in der Gasphase

(allgemein: Photochemie = Licht + Materie; Atmosphäre bei Tag, Photosynthese; organische + anorganische Photochemie und -physik; \implies Photochemievorlesung)

Oberhalb von etwa 10 km und unterhalb von etwa 150 km Höhe werden Temperatur und Zusammensetzung von Photochemischen Reaktionen bestimmt, sodass man diesen Bereich auch „Chemosphäre“ nennt.

Wichtigste Reaktion: Bildung des Ozon (Schicht mit $p_{\text{O}_3} = 150 \text{ nbar} (= 5 \text{ ppm})$) in etwa 25 km Höhe



13.3.4 Katalyse

Definition 13.3.4.

Katalysatoren sind Stoffe, deren Zusatz bereits in geringen Mengen die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflusst. Sie liegen nach der Reaktion in ihrem Ausgangszustand (chemisch unverändert) und in gleicher Menge vor.

Es bilden sich im allgemeinen bei der Reaktion Zwischenprodukte, die unter Rückbildung des Katalysators zerfallen.

Satz 13.3.5.

Der Katalysator fällt in der summarischen Reaktionsgleichung heraus. $\Delta_R G^\ominus$ ist für die nicht katalysierte und die katalysierte Reaktion identisch

RK-G-

Diagramm

Satz 13.3.6.

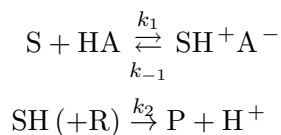
Die Selektivität eines Katalysators beruht darauf, dass ein Reaktionsweg vor anderen bevorzugt wird, indem von den möglichen Reaktionswegen der eine oder andere stark beschleunigt wird.

Homogene Katalyse

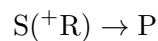
Definition 13.3.7.

Als homogene Katalysatoren bezeichnet man solche, die in der gleichen Phase wie das Reaktionsgemisch vorliegen (zum Beispiel eine Säure in einer wässrigen Reaktionslösung)

Bsp.: Säurekatalyse: S = Substrat, HA = Säure, A⁻ = Base, R = Reaktionspartner



als Summe:



ebenso Basenkatalyse

Definition 13.3.8.

Unter Autokatalyse versteht man die Erscheinung, dass eine Reaktion durch ihre Produkte beschleunigt wird: $\text{A} \xrightarrow{k} \text{K} + \text{P}$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{K}][\text{A}]$$

Beginn: $[K]$ klein $\rightarrow \frac{d[P]}{dt}$ klein

dann: relative Zunahme von $[K]$ größer als Abnahme von $[A] \rightarrow \frac{d[P]}{dt}$ steigt

dann: Abnahme von $[A]$ überkompensiert Zunahme von $[K] \rightarrow$ Abnahme von $\frac{d[P]}{dt}$ maximale Reaktionsgeschwindigkeit.

Differenzieren!

Heterogene Katalysatoren

Definition 13.3.9.

Als heterogene Katalysatoren bezeichnet man solche, die nicht in der gleichen Phase wie die Reaktionsmischung vorliegen (zum Beispiel feste Katalysatoren und flüssige oder gasförmige Reaktionsmischungen)

Die fünf Schritte einer heterogen katalysierten Reaktion sind:

- 1) Die Diffusion der Reaktanden zum Katalysator
- 2) Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche
- 3) Die Reaktion zwischen den Reaktanden
- 4) Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- 5) Die Diffusion der Produkte vom Katalysator weg

Man unterscheidet (mindestens) zwei Mechanismen der heterogenen Katalyse:

a) LANGMUIR-HINSELWOOD-Mechanismus

Ein A- und ein B-Molekül werden adsorbiert. Entweder desorbieren sie wieder oder sie setzen sich zu adsorbierten P um, das entweder wieder adsorbiertes A und B bilden kann oder desorbiert

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einige VAN-DER-WAALS-Koeffizienten	11
3.1	BORN-HABER-Kreisprozess am Bsp. NaCl	21
5.1	Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie	36
5.2	Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie	36
6.1	Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials	40
6.2	Verallgemeinerte Darstellung für ein Phasendiagramm	40
7.1	Partialdruck einer binären Mischung	48
7.2	Diagramm zum HENRY'schen Gesetz	49
7.3	μ -T-Diagramm für Lösungsmittel mit und ohne gelösten Stoff	50
7.4	PFEFFER'sche Zelle	52
8.1	Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung einer Mischung aus zwei Komponenten	56
8.2	Dampfdruckdiagramm einer binären Mischung	57
8.3	Siedediagramm einer binären Mischung	57
8.4	Flüssig-/Flüssig-Phasendiagramm begrenzt mischbarer Flüssigkeiten	58
8.5	Mischungsdiagramm von Wasser/Nikotin; System mit beiden Temperaturen	59
9.1	G- ξ -Diagramm	61
10.1	Molare Standardentropien	66
10.2	Diagramm molare Leitfähigkeit/ Schwache Elektrolyte	70
10.3	ξ -G-Diagramm	78
11.1	Diagramm zur MAXWELL'schen Geschwindigkeitsverteilung	84
11.2	Stoßzylinder	85
13.1	Auftragung der Reaktionskoordinate gegen die potenzielle Energie	98
13.2	Prinzip der Quasistationaritäts-Näherung	101

Sachregister

- Abfangreaktionen, 105
Aktivität, 53
ARRHENIUS-Gleichung, 97
Autokatalyse, 108
Azeotrope, 58
- BOLZMANN-Konstante, 26
BORN-HABER-Kreisprozess, 21
- CARNOT'scher Kreisprozess, 27
Chemische Standardpotential μ^+ , 53
Chemisches Potential, 38
CLAPEYRON'sche Gleichung, 42
CLAUSIUS'sche Ungleichung, 28
CLAUSIUS-CLAPEYRON'sche Gleichung, 43
- DALTEN'sches Gesetz, 10
Dampfdruck, 11
DEBEY-HÜCKEL'sches-Grenzgesetz, 67
DEBYE'sches T^3 -Gesetz, 30
Diffusionspotential, 76
- EINSTEIN-Beziehung, 91
Elementarreaktionen, 99
Enthalpie, 17
Entropie, 26
Explosion durch Kettenverzweigung, 106
extensive Größen, 8
1. FICK'sches Gesetz, 90
2. FICK'sches Gesetz, 92
Fraktionierte Destillation, 57
Freie Energie, 31
Freie Enthalpie, 32
Freie Reaktionsenthalpie, 61
Freie Standardbildungsenthalpie, 33
Freie Standardreaktionsenthalpie, 32
Fugazität, 39
Fugazitätskoeffizient, 39
Fundamentalgleichung der Thermodynamik,
46
- Geschwindigkeitsgesetz, 93
GIBBS-DUHEM-Gleichung, 46
GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung, 36
GUPPENHEIM-Schema, 34
- Halbwertszeit, 96
HENRY'sches Gesetz, 49
- ideales Gas, 9
Inhibierungsreaktionen, 105
Inneren Energie, 14
intensive Größen, 8
Isothermer Kompressibilitätskoeffizient, 22
- JOULE-THOMSON-Koeffizient, 23
- Katalysatoren, 108
KELVIN-Gleichung, 44
Kettenreaktion, 105
kritische Größen, 12
- Leitfähigkeit einer Lösung, 68
LINDEMANN-HINSKELWOOD-Mechanismus,
104
LINEWEAVER-BURKE-Auftragung, 103
- MAXWELL-Beziehungen, 35
molare Größen, 8
- NERNST'sche Gleichung, 78
NERNST-EINSTEIN-Gleichung, 91
NERST'sches Wärmetheorem, 30
- Ordnung von Reaktionen, 94
OSTWALD'sches-Verdünnungs-Gesetz, 70
- Phasendiagramm, 40
PICTET-TROUTON'sche Regel, 29
POISEUILLSCHES Formel, 89
POISSON-Gleichung, 25
Prinzip von LE CHATELIER, 63

RAOULT'schen Gesetz, 48
Reaktionsgeschwindigkeit, 93
Reaktionslaufzahl ξ , 60
reversible Änderung, 15
RICE-HERZFELD-Mechanismus, 105

Satz von HESS, 20
Schwache Elektrolyte, 69
Standardbildungsenthalpie, 20
Standardenthalpieänderungen, 19
Standardionisierungsenthalpie, 19
Standardreaktionsenthalpie, 20
Standardreaktionsentropien, 31
Standardsublimationsenthalpie, 19
Standardverdampfungsenthalpie, 19
Standardzustand, 19
Starke Elektrolyte, 69
STOHES-EINSTEIN-Gleichung, 92

Thermische Explosion, 106
Thermischer Ausdehnungskoeffizient, 22
thermodynamische Kraft, 90

VAN'T HOFF'sche Reaktionsisobare, 63
VAN'T HOFF'sche Gleichung, 53
VAN-DER-WAALS-Gleichung, 10
Viskositätskoeffizient, 89