

Physikalische Chemie Ia

Diplomstudium Chemie
(Universität Stuttgart)

Verfasser: Oliver Martin
Dozent: Prof. Dr. Helmut Bertagnolli
(im SS 2006)

1. Auflage 2006

Impressum:

© 1. Auflage, Dezember 2006

Alle Rechte auf das vorliegende Werk inklusive aller graphischen Abbildungen sind dem Verfasser vorbehalten.

Oliver Martin
Böblinger Straße 224
70199 Stuttgart

Tel.: 0711 / 23 72 434

E-Mail: mail@olivermartin.org

Inhaltsverzeichnis

Thermodynamik

1. Aufgaben der Thermodynamik	1
2. Thermodynamische Grundbegriffe	1
2.1 Thermodynamische Systeme	1
2.2 Zustandsvariablen	2
2.2.1 Extensive Eigenschaften	2
2.2.2 Intensive Eigenschaften	2
2.2.3 Bestimmung der Zustandsgrößen	2
2.2.4 Nullter Hauptsatz der Thermodynamik	2
2.2.5 Chemische Zusammensetzung	3
2.3 Thermische Zustandsgleichung des idealen Gase	3
2.3.1 Gesetz von Boyle-Mariott	3
2.3.2 Gesetz von Gay-Lussac	4
2.3.3 Das ideale Gasgesetz	5
2.3.4 Molmassenbestimmung mit Hilfe des idealen Gasgesetzes	5
2.4 Die Zustandsbeschreibung realer Gase	6
2.4.1 Virialgleichung	6
2.4.2 Van-der-Waals-Gleichung	8
2.4.3 Andere Zustandsgleichungen für reale Gase	10
2.5 Arbeit	10
2.5.1 Kompressions- und Expansionsarbeit	11
2.5.2 Expansion ins Vakuum	11
2.5.3 Expansion gegen einen konstanten Druck	11
2.5.4 Reversible Expansion	12
2.6 Wärme	13
2.7 Innere Energie	13
3. Erster Hauptsatz der Thermodynamik	14
3.1 Definition	14
3.2 Zustandsfunktionen	14
3.2.1 Änderung der Inneren Energie – Zustandsfunktion und totale Differentiale	15
3.2.2 Enthalpie als Zustandsfunktion und ihre Änderung	16
3.3 Zusammenhang zwischen C_p und C_v	17
3.4 Volumenabhängigkeit der Inneren Energie	18
3.4.1 Zusammenhang zwischen C_p und C_v für ein ideales Gas	19
3.5 Joule-Thomson-Effekt	20
3.6 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf ideale Gase	21
3.6.1 Isotherme, reversible Volumenänderung	21
3.6.2 Adiabatisch-reversible Expansion	22
3.7 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf Phasenumwandlungen reiner Stoffe	23

3.8 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf Reaktionen zwischen reinen Phasen	24
3.8.1 Die Reaktionswärmen $\Delta_R U$ und $\Delta_R H$	24
3.8.2 Hess'scher Satz	25
3.8.3 Standard-Bildungsenthalpien chemischer Verbindungen	25
3.8.4 Berechnung von Reaktionsenthalpien aus den Standardenthalpien	26
3.8.5 Bestimmung der Standard-Bildungsenthalpien aus den Verbrennungswärmen	27
3.8.6 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien	27
4. Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	28
4.1 Carnot'scher Kreisprozess	28
4.1.1 Wirkungsgrad	29
4.1.2 Überlegungen von Carnot	29
4.2 Carnot'scher Wirkungsgrad	30
4.2.1 Wirkungsgrade	31
4.3 Wärmepumpen	31
4.4 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik	32
4.4.1 Joule'scher Expansionsversuch	33
4.4.2 Formulierung des 2. Hauptsatzes	34
4.5 Der ideale Wirkungsgrad	34
4.5.1 Interpretation	34
4.6 Der Begriff der Entropie	35
4.6.1 Carnot-Prozess: Zustand des Gases im Kreisprozess	35
4.6.2 Definition von Clausius	36
4.7 Die Entropie	38
4.7.1 Spezialfall eines idealen Gases	40
4.8 Freie Energie und Freie Enthalpie	41
4.8.1 Freiwilligkeit von Vorgängen ausgedrückt durch die Änderung der Freien Energie bzw. Freien Enthalpie	42
4.8.2 Eigenschaften der Freien Enthalpie	43
4.8.3 Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie	44
4.8.4 Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie	44
4.9 Guggenheim-Schema	45
5. Phasengleichgewichte	45
5.1 Einführung des chemischen Potentials	45
5.1.1 Bedingung für chemisches Gleichgewicht	46
5.1.2 Chemisches Potential reiner Phasen	47
5.2 Bedingung für das Gleichgewicht zwischen Phasen	48
5.3 Gibbs'sche Phasenregel	48
5.3.1 Phasendiagramme für Einkomponentensysteme	49
5.4 Klassifikation von Phasenübergängen	52
5.5 Mischphasen	53
5.5.1 Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Zusammensetzung	53
5.5.2 Gleichgewichte zwischen Lösungen und reinen Phasen des Lösungsmittels	54
5.5.3 Beliebige Zweistoffsysteme	60

6. Chemische Reaktionen	64
6.1 Gleichgewicht zwischen idealen Gasen	64
6.1.1 Temperaturabhängigkeit der Gleichkonstanten	65
6.1.2 Druckabhängigkeit der Gleichkonstanten	67
6.1.3 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten	68
6.1.4 Homogene Gasgleichgewichte	69
6.2 Gleichgewichte in nicht-idealen Systemen von Gase	70
6.3 Gleichgewichte für Mischphasen	70
6.4 Qualitative Diskussion des chemischen Gleichgewichts	71
6.5 Anwendung des chemischen Gleichgewichts	72
6.5.1 Berechnung der Ausbeute	72
6.5.2 Dissoziationsgrad eines Stoffes	74
6.6 Chemisches Gleichgewicht in Mehrphasensystemen	75
6.6.1 Lösung von Gasen in Flüssigkeiten	75
7. Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	77
7.1 Untersuchung von Festkörperreaktionen von Nernst	77
7.2 Formulierung des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik	77
7.3 Nullpunktsentropie	77

Anhang I: Formelsammlung

Thermodynamik	79
----------------------	----

Anhang II: Übungen mit Lösungen

Thermodynamik

Thermodynamik

1. Aufgaben der Thermodynamik

Die Thermodynamik ist eine phänomenologische Theorie. Der Zustand eines Systems wird durch Zustandsgrößen beschrieben.

Beispiele für Zustandsgrößen:

- Druck
- Temperatur
- Volumen
- Zusammensetzung

Die Zustandsgrößen können miteinander über Zustandsfunktionen verknüpft werden.

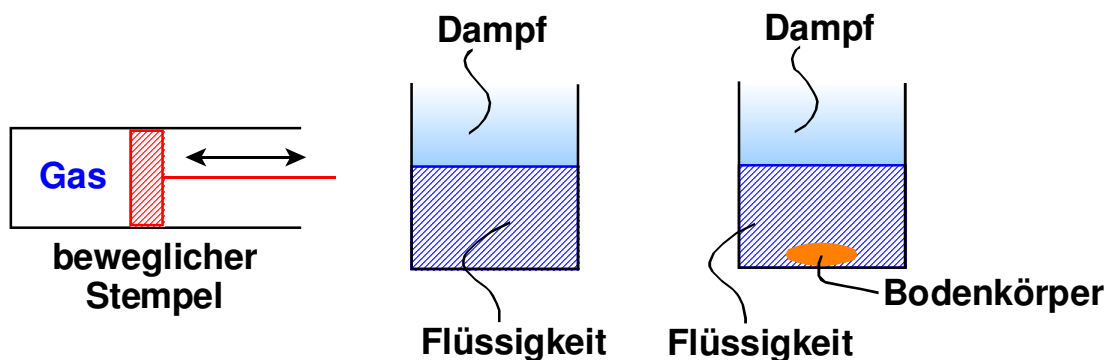
Der Begriff "Zeit" kommt in der klassischen Thermodynamik nicht vor!

2. Thermodynamische Grundbegriffe

2.1 Thermodynamische Systeme

Materie, die durch gedachte oder physikalische Wände gegen die Umgebung abgegrenzt ist, bildet ein thermodynamisches System.

Systeme:



Unterscheidung der Systeme

- isoliertes oder abgeschlossenes System:

kein Energie- und Materie-/Massenaustausch

→ Bsp.: verschlossene Thermosflasche

- geschlossenes System:

Energieaustausch, aber kein Massenaustausch möglich

→ Bsp.: Schnellkochtopf

- offenes System:
sowohl Energie- als auch Massenaustausch möglich
→ Bsp.: Kochtopf (ohne Deckel)

2.2 Zustandsvariablen

2.2.1 Extensive Eigenschaften

Sie hängen von der Masse ab. Sie sind additiv.

- Beispiele: Masse, Volumen
- große Symbole, Ausnahme: Masse

2.2.2 Intensive Eigenschaften

Sie hängen nicht von der Masse ab. Sie sind nicht additiv.

- Beispiele: Temperatur, Dichte, Viskosität, Brechungsindex
- kleine Symbole, Ausnahme: Temperatur

2.2.3 Bestimmte Zustandsgrößen

Druck: Symbol p mit $[p] = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

Volumen: Symbol V mit $[V] = 1 \text{ m}^3$

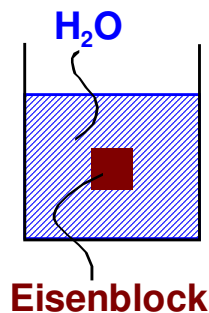
Temperatur: Symbol T mit $[T] = 1 \text{ K}$

2.2.4 Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Alle Systeme, die sich mit einem gegebenen System im thermischen Gleichgewicht befinden, stehen auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Die Systeme haben eine Eigenschaft gemeinsam: Die Temperatur.

Schmelzpunkt Eis: $p = 1.013 \text{ bar}$ $T = 273,15 \text{ K}$

Siedepunkt Wasser: $p = 1.013 \text{ bar}$ $T = 373,15 \text{ K}$



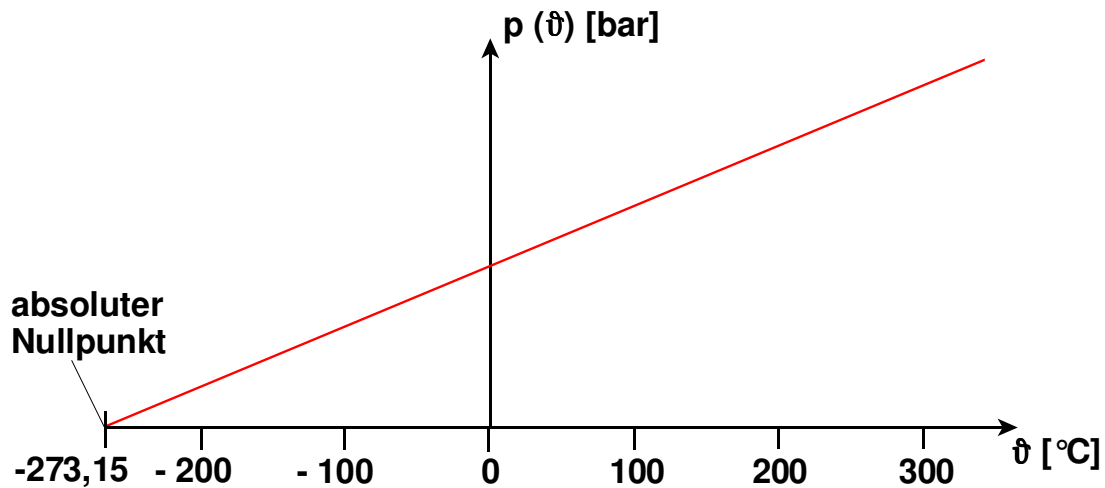
Gasthermometer

Der Druck eines Gases bei konstantem Volumen wird als Funktion der Temperatur gemessen.

$$T \equiv \vartheta$$

$$p(\vartheta)$$

$$V = \text{const.}$$



Absoluter Nullpunkt: $T = 0 \text{ K}$ bzw. $\vartheta = -273,15 \text{ °C}$ (Umrechnung entsprechend)

→ in der Thermodynamik wird die absolute Temperatur in [K] verwendet

2.2.5 Chemische Zusammensetzung

- Stoffmengenanteil (bzw. Molenbruch):

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j}$$

2.3 Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases

Einkomponentensystem

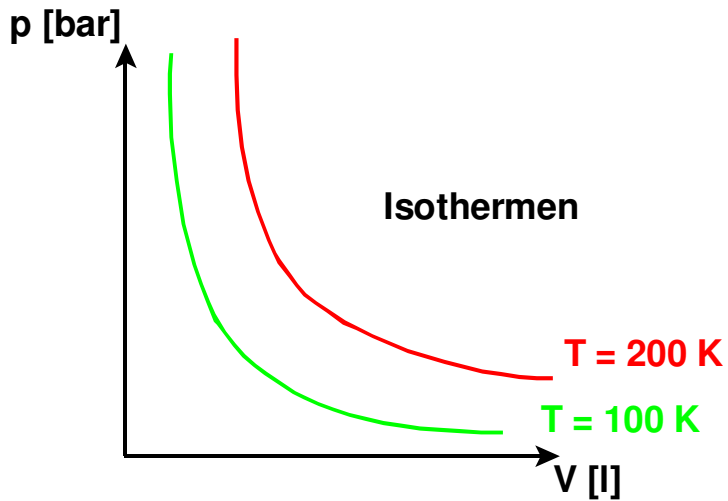
gesucht: $p = f(V, T)$ oder $V = g(p, T)$

2.3.1 Gesetz von Boyle-Mariott

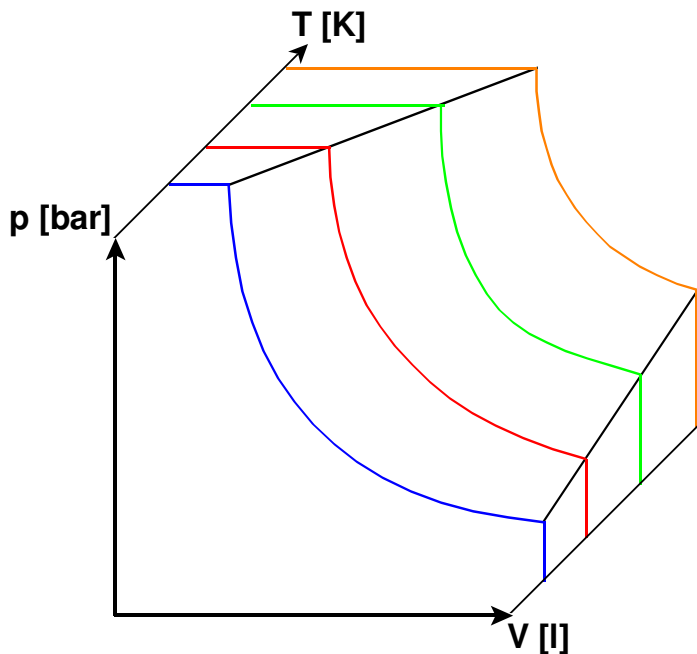
Druckabhängigkeit bei konstanter Temperatur (isotherm):

$$T = \text{const.}$$

$$p \sim 1/V \quad V \sim 1/p \quad \rightarrow \quad p \cdot V = \text{const. für } T = \text{const.}$$



Dreidimensional:



Daraus folgt:

$p \cdot V = c$ für $c = \text{Konstante}$ (Gleichung einer Isothermen)

$$p \cdot dV + V \cdot dp = 0$$

prozentualen Änderungen:

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

2.3.2 Gesetz von Gay-Lussac

Temperaturabhängigkeit des Volumens bei konstantem Druck bzw. des Druckes bei konstantem Volumen

$p \sim T$ mit $V = \text{const.}$ (isochor)

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0}$$

$V \sim T$ mit $p = \text{const.}$ (isobar)

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

2.3.3 Das ideale Gasgesetz

$V = f(p, T)$

V ist direkt proportional zu T und indirekt proportional zu p

$$V = \frac{T}{p} \cdot R$$

mit R : universelle Gaskonstante

→ diese Beziehung gilt für 1 Mol eines idealen Gases

→ für n -Mole:

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

mit R : $8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Für ein Mol bei 1,013 bar (entspricht 1 atm) und $T = 273,15 \text{ K}$

Daraus ergibt sich das Molvolumen bei Standardbedingungen zu:
22,413 l.

Proportionalitäten

n und R sind konstant

$$p \sim T$$

$$V \sim \frac{1}{p}$$

$$V \sim T$$

2.3.4 Molmassenbestimmung mit Hilfe des idealen Gasgesetzes

$$n = \frac{\text{Masse}[g]}{\text{Molmasse}\left[\frac{g}{\text{mol}}\right]} = \frac{m}{M}$$

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

→ Bei bekannter Einwaage kann bei bekanntem Druck, Volumen und bekannter Temperatur M bestimmt werden.

2.4 Die Zustandsbeschreibung von realen Gasen

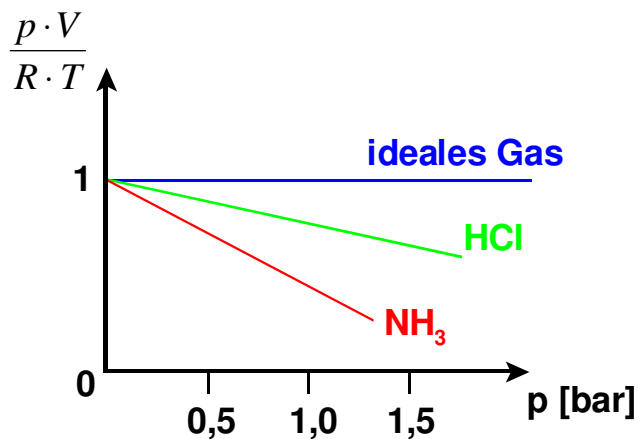
$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p \cdot V}{n \cdot T} \right)$$

Das ideale Gasgesetz ist ein Grenzgesetz und gilt nur unter bestimmten Voraussetzungen/Annahmen:

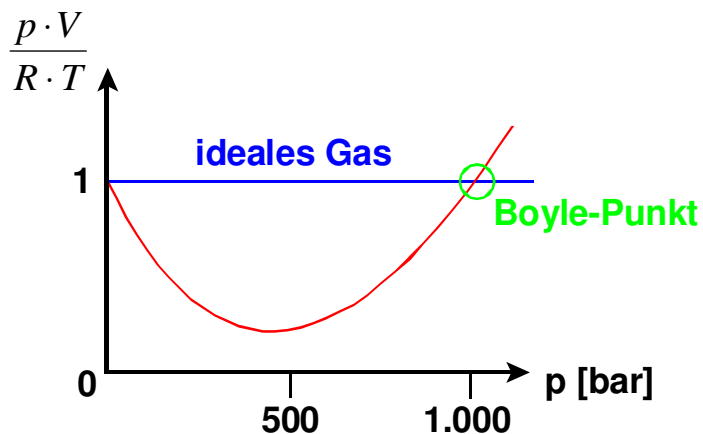
- 1.) Anziehungskräfte zwischen den Molekülen sind vernachlässigbar.
- 2.) Das Eigenvolumen der Gasmoleküle wird nicht berücksichtigt.

2.4.1 Virialgleichung

Ein Mol eines Gases $n = 1$



$$\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 1 + B \cdot p$$



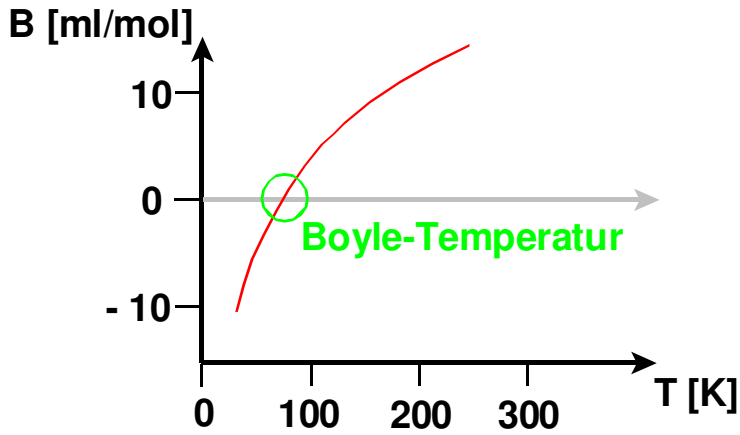
Virialentwicklung

$$\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 1 + B \cdot p + C \cdot p^2 + D \cdot p^3$$

mit B: Zweiter Virialkoeffizient

Boyle-Punkt: Reales Gas verhält sich wie ein ideales Gas an diesem Punkt.

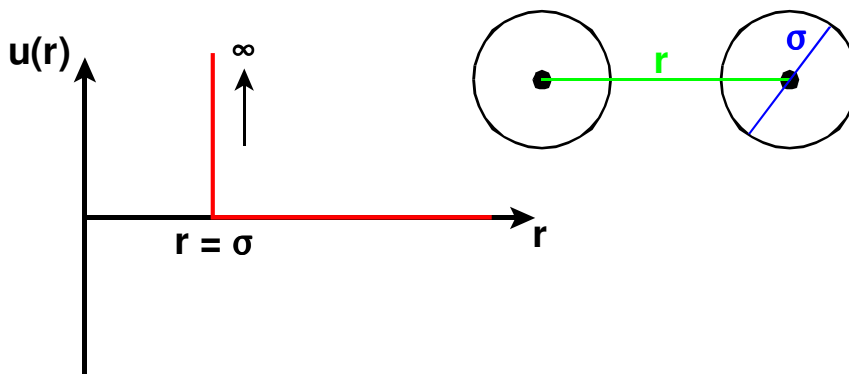
Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten



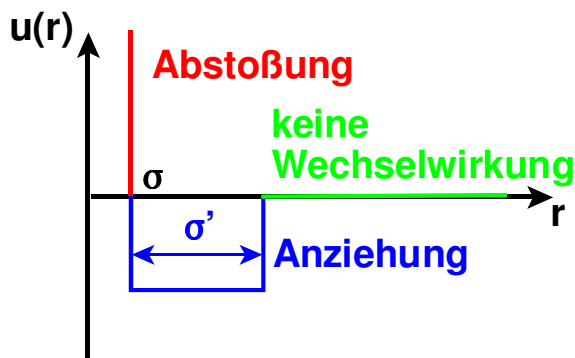
Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten

Folgt aus der statistischen Mechanik.

zwischenmolekulare Wechselwirkung:



real:



ohne Beweis:

$$B = -2 \frac{\pi}{k \cdot T_0} \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{k \cdot T}} - 1 \right) \cdot r^2 dr$$

mit k: Boltzmannkonstante ($k = R/N_A$)

$$u(r) = 0 \Rightarrow r > \sigma$$

$$u(r) = \infty \Rightarrow r \leq \sigma$$

$$B = -2 \frac{\pi}{k \cdot T_0} \int_0^{\sigma} \left(e^{-\frac{u(r)}{k \cdot T}} - 1 \right) \cdot r^2 dr$$

$$B = -2 \frac{\pi}{k \cdot T} \int_{\sigma}^{\infty} -1 \cdot r^2 dr = 2 \frac{\pi}{k \cdot T} \cdot \frac{\sigma^3}{3}$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \rightarrow \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 1 + B \cdot p$$

$$B = -2 \cdot \frac{\pi}{k \cdot T} \cdot \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{k \cdot T}} - 1 \right) \cdot r^2 dr$$

$$B = -2 \cdot \frac{\pi}{k \cdot T} \cdot \int_0^{\sigma} \left(e^{-\frac{u(r)}{k \cdot T}} - 1 \right) \cdot r^2 dr + \int_{\sigma}^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{k \cdot T}} - 1 \right) \cdot r^2 dr$$

$$B = -2 \cdot \frac{\pi}{k \cdot T} \cdot \int_0^{\sigma} -1 \cdot r^2 dr + \int_{\sigma}^{\infty} 0 \cdot r^2 dr$$

$$B = 2 \cdot \frac{\pi}{k \cdot T} \cdot \left[\frac{r^3}{3} \right]_0^{\sigma} = 2 \cdot \frac{\pi}{k \cdot T} \cdot \frac{\sigma^3}{3}$$

Volumen Kugel:

$$V_{Kugel} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3$$

$$V_{Kugel} = \frac{\pi}{6} \cdot \sigma^3$$

$$B = \frac{1}{k \cdot T} \cdot 4 \cdot V_{Kugel}$$

2.4.2 Van-der-Waals-Gleichung

$$V_{ideal} \rightarrow V_{ideal} - n \cdot b$$

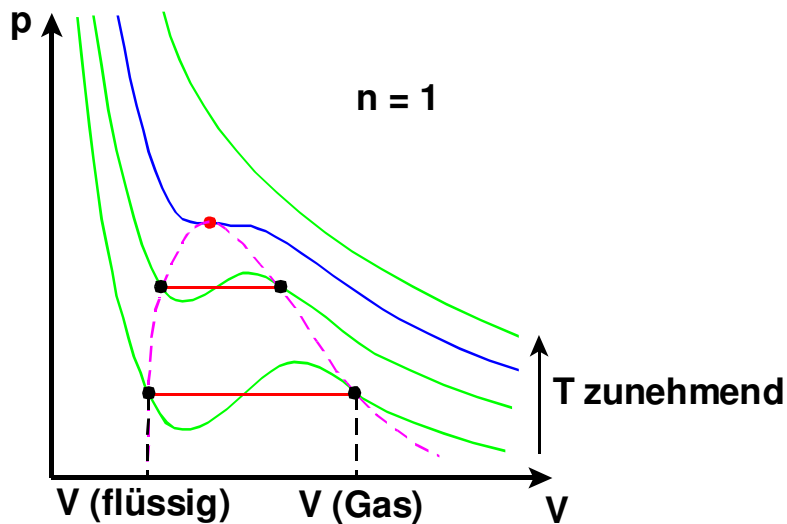
mit ($n \cdot b$): Eigenvolumen der Teilchen (molares Kovolumen)

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b}$$

Berücksichtigung der attraktiven Wechselwirkung:
Einführung eines Binnendrucks p_{innen}

$$p_{\text{innen}} \sim \left(\frac{n}{V}\right)^2 \Rightarrow p_{\text{innen}} = a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 \Leftrightarrow \left(p + a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$



eingezeichnete „Parabel“: Maxwellkonstruktion. Sie gibt den Zwei-Phasenbereich flüssig-gasförmig an.

Am kritischen Punkt (Wendepunkt mit waagerechter Tangente) gibt es keine Unterscheidung mehr zwischen flüssig und gasförmig. Beide Phasen gehen in eine homogenen Phase über. Oberhalb des kritischen Punktes ist keine Verflüssigung des Gases mehr möglich. Das Gas ist überkritisch, andernfalls handelt es sich um Dampf.

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{T_k} = 0 \quad \left(\frac{d^2p}{dV^2}\right)_{T_k} = 0$$

$$b = \frac{V_k}{3}$$

$$a = \frac{9}{8} \cdot R \cdot V_k \cdot T_k$$

mit V_k : kritisches Volumen; T_k : kritische Temperatur

Einsetzen der kritischen Größen T_k , p_k , V_k in die Van-der-Waals-Gleichung:

$$\frac{p_k \cdot V_k}{R \cdot T_k} = \frac{3}{8} \rightarrow \text{kritischer Koeffizient}$$

Theorem der übereinstimmenden Zustände:

$$\text{Real } 0,25 \leq \frac{p_k \cdot V_k}{R \cdot T_k} \leq 0,30$$

2.4.3 Andere Zustandsgleichungen für reale Gase

Nach Berthelot:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{T \cdot V_m^2}$$

Nach Dieterici:

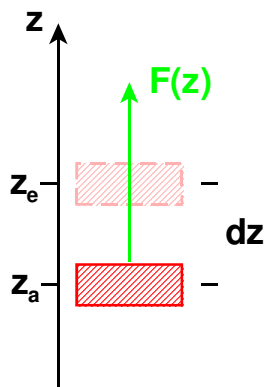
$$p = \frac{R \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{a}{R \cdot T \cdot V_m}\right)}{V_m - b}$$

2.5 Arbeit

Ist die Arbeit oder Wärme positiv, so wird dem System Energie zugeführt. Ist die Arbeit oder Wärme negativ, so wird vom System Energie abgegeben.

Mechanische Arbeit: $w, \delta w$

Arbeit = Kraft · Weg



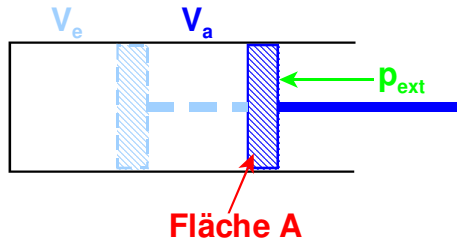
$$\delta w = - F(z) \cdot dz$$

$$\int_{z_a}^{z_e} \delta w = - \int_{z_a}^{z_e} F(z) dz$$

Wenn $F(z)$ unabhängig von z , dann gilt:

$$F(z) = F = \text{const.}$$

$$w = -F \cdot \int_{z_a}^{z_e} dz = -F \cdot (z_e - z_a)$$



Druck = Kraft/Fläche

$$p_{ext} = \frac{F(z)}{A} \Leftrightarrow F(z) = p_{ext} \cdot A$$

2.5.1 Kompressions- und Expansionsarbeit

$$\delta w = - F(z) dz$$

$$\delta w = - p_{ext} \cdot A \cdot dz$$

$$\rightarrow A \cdot dz = dV$$

$$\delta w = - p_{ext} \cdot dV$$

$$w = - \int_{V_a}^{V_e} p_{ext} dV$$

$$p_{ext} = const. \Rightarrow w = - p_{ext} \cdot \int_{V_a}^{V_e} dV = - p_{ext} \cdot (V_e - V_a)$$

Bei der Berechnung der Volumenarbeit ist stets der äußere Druck einzusetzen!

2.5.2 Expansion ins Vakuum

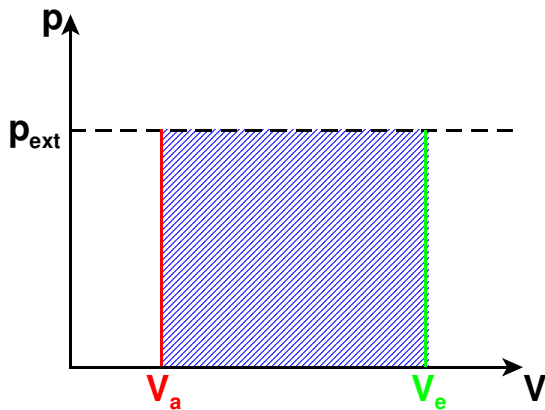
$$p_{ext} = 0 \Rightarrow w = 0$$

2.5.3 Expansion gegen einen konstanten Druck

$p_{ext} = const.$ (bereits abgeleitet)

$$w = - p_{ext} \cdot (V_e - V_a)$$

Arbeit als Fläche im p-V-Diagramm



2.5.4 Reversible Expansion

reversibel: In jedem Moment umkehrbar. Durchlaufen von vielen Gleichgewichtszuständen.

Bedingung für Reversibilität:

$$p_{\text{innen}} = p_{\text{extern}}$$

Isotherme Expansion bzw. Kompression eines Gases, aber reversibel

$$w = ?$$

$$T = \text{const.}$$

$$\delta w = -p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{innen}} dV$$

Aber: p_{innen} bzw. p_{binnen} ändert sich mit V

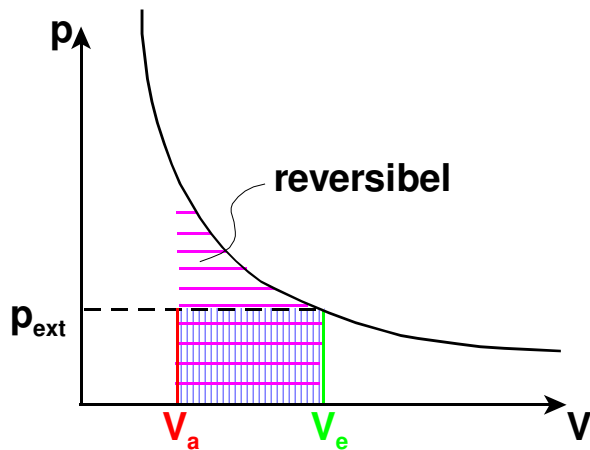
$$\text{Für } n = 1: p \cdot V = R \cdot T \Leftrightarrow p = \frac{R \cdot T}{V}$$

$$\delta w = -R \cdot \frac{T}{V} dV$$

$$\int_{w_a}^{w_e} \delta w = - \int_{V_a}^{V_e} R \cdot \frac{T}{V} dV$$

$$w = -R \cdot T \cdot [\ln V]_{V_a}^{V_e}$$

$$w = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_e}{V_a} \right)$$



Maximale Arbeit ist nur bei reversibler Prozessführung möglich. Die Arbeit ist abhängig von der Art und Weise, wie der Prozess geführt wird.

2.6 Wärme

Symbol: q oder δq

Änderung der Wärmeenergie

$$\delta q \sim dT$$

mit dT: Temperaturdifferenz mit der Umgebung

$$\delta q = C' dT$$

mit C': Proportionalitätsfaktor

$$C' \sim m$$

mit m: Masse

$$C' = c \cdot m$$

bezogen auf ein Mol M

$$C_M = c \cdot M$$

mit C_M: Molwärme

$$\delta q = C_M \cdot dT$$

2.7 Innere Energie

Symbol: U, ΔU , dU

Innere Energie gibt die Fähigkeit der Materie an, Energie zu speichern. Energie kann in Bindungen, Translationen, Rotationen, Vibrationen der

Moleküle und in zwischenmolekularen Wechselwirkungen gespeichert werden.

3. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

3.1 Definition

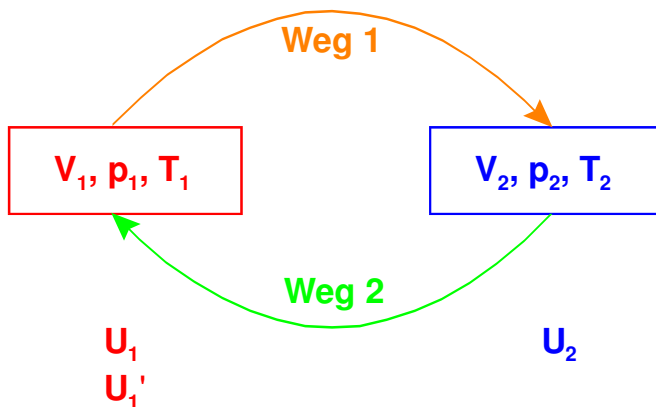
geschlossenes System

$$dU = \delta w + \delta q$$

mit δ : Symbol für Größen, die vom Weg abhängig sind

1. Hauptsatz = Energieerhaltungssatz

Indirekter Beweis, dass die innere Energie nicht vom Weg abhängt.
→ Annahme: Innere Energie sei wegabhängig:



$U_1 = U_1'$, andernfalls entstünde Energie aus dem nichts → Perpetuum mobile 1. Art

Die innere Energie ist vom Weg unabhängig. Sie ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig. Für derartige Größen wird die infinitesimale Änderung mit dem Symbol d bezeichnet.

3.2 Zustandsfunktionen

$$\Delta U = \int_{U_a}^{U_e} dU = U_e - U_a$$

mit ΔU : endliche Änderungen

Exkurs: Vollständiges Differential

Ein vollständiges Differential ist die Summe aus den partiellen Ableitungen aller Variablen, von denen f abhängt.

also:

$$z = f(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy$$

dU ist ein vollständiges (totales) Differential, da U eine Zustandsfunktion ist. δq ist ein unvollständiges Differential, da δq vom Weg abhängig ist.

3.2.1 Änderung der inneren Energie - Zustandsfunktion und totale Differentiale

Änderung der inneren Energie, wenn Volumen bzw. Temperatur geändert werden?

$$U = f(T, V) \quad p = R \cdot \frac{T}{V}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$V = f(x_1, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial x_1} \right)_T dx_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{x_1} dT$$

mit x_i : Molenbruch

$$U = f(T, V, x_1, x_2)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, x_1, x_2} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x_1, x_2} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial x_1} \right)_{V, T, x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial x_2} \right)_{V, T, x_1} dx_2$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

→ für konstante Zusammensetzungen

1. Hauptsatz

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$dU = \delta q - p \cdot dV$$

Bestimmung der Änderung der inneren Energie

$$dV = 0 \Rightarrow dU = \delta q$$

→ also isochore Prozessführung

Für einen isochoren Prozess gilt:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dU = \delta q$$

Wärme: $\delta q = C_M \cdot dT$ → für ein Mol

Volumen konstant: $\delta q = C_V \cdot dT$

C_V ist die Molwärme bei konstantem Volumen

$$dU = C_V \cdot dT \text{ für } dV = 0$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Die Änderung der inneren Energie ist bei einem isochoren Prozess gleich der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmeenergie.

3.2.2 Enthalpie als Zustandsfunktion und ihre Änderung

Bei den meisten Prozessen ist der Druck konstant: $dp = 0$

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$\delta w = -p \cdot dV$$

Endliche, nicht differentielle Beträge.

$$\Delta U = \Delta q + \Delta w$$

$$\Delta w = - \int_{V_a}^{V_e} p dV = -p \cdot \int_{V_a}^{V_e} dV = -p \cdot (V_e - V_a) = -p \cdot \Delta V$$

$\Delta U = U_e - U_a$ → in 1. Hauptsatz eingesetzt:

$$U_e - U_a = \Delta q - p \cdot V_e + p \cdot V_a \rightarrow (U_e + p \cdot V_e) - (U_a + p \cdot V_a) = \Delta q$$

$(U_e + p \cdot V_e)$ → Zustandsfunktion

$$H = U + p \cdot V$$

mit H: Enthalpie

Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion.

$V = \text{const.} \rightarrow$ innere Energie

$p = \text{const.} \rightarrow$ Enthalpie

$$H = f(T, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

\rightarrow isobar: $dp = 0$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT$$

Zugeführte Wärmemenge δq bei konstantem Druck ist die Änderung der Enthalpie

$$\delta q = C_p \cdot dT$$

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

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

mit C_p : Molwärme bei konstantem Druck

Die Änderung der Enthalpie ist bei isobaren Prozessen gleich der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge.

3.3 Zusammenhang zwischen C_p und C_v

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

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

C_p bzw. C_v über einen größeren Temperaturbereich

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \frac{dH}{dT} = C_p \Leftrightarrow dH = C_p \cdot dT$$

$$\int_{T_0}^T dH = \int_{T_0}^T C_p dT$$

$$H(T) - H(T_0) = \int_{T_0}^T C_p dT$$

Ohne Beweis: Berechnung von C_V bei mittleren Temperaturen

$$C_V = f \cdot \left(\frac{R}{2}\right)$$

mit f : Zahl der Freiheitsgrade

Freiheitsgrad f

Translation: $f = 3$

Rotation: $f = 2$ (linear)

$f = 3$ (nicht-linear)

Vibration: $f = 3 \cdot N - 3$ (Translation) - $2/3$ (Rotation)

- pro Schwingung ist der Freiheitsgrad $f = 2$

Zahl der Schwingungen $3 \cdot N - 5$ (linear) bzw. $3 \cdot N - 6$ (nicht-linear)

mit N : Zahl der Atome

$$H = U + p \cdot V$$

$$dH = dU + d(p \cdot V)$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

$$U = f(V, T)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p \cdot dV + V \cdot dp$$

$$p = \text{const.}$$

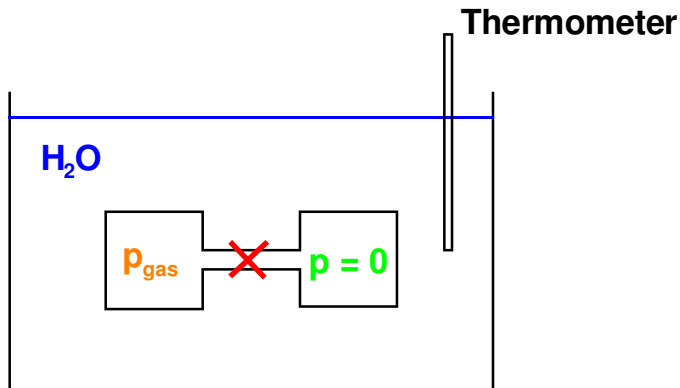
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + 0$$

$$C_p = C_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

3.4 Volumenabhängigkeit der Inneren Energie

Klassischer Versuch von Joule

Expansion eines Gases in ein Vakuum



Experiment: Messung der Temperaturänderung $dT = 0$

$$dT = 0 \rightarrow \delta q = 0$$

$$\delta w = - p_{\text{ext}} dV$$

$$p_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow \delta w = 0$$

1. Hauptsatz

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$dU = 0$$

$$U = f(V, T)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dT = 0 \quad dV \neq 0$$

$$0 = 0 + 0$$

damit :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Joule konnte keinen Temperatureffekt messen, da unter den Bedingungen, bei denen er den Versuch durchführte, die Näherung des idealen Gases zutrifft.

3.4.1 Zusammenhang zwischen C_p und C_v für ein ideales Gas

$$C_p - C_v = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_v = p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$V = R \cdot \frac{T}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$C_p - C_v = p \cdot \frac{R}{p}$$

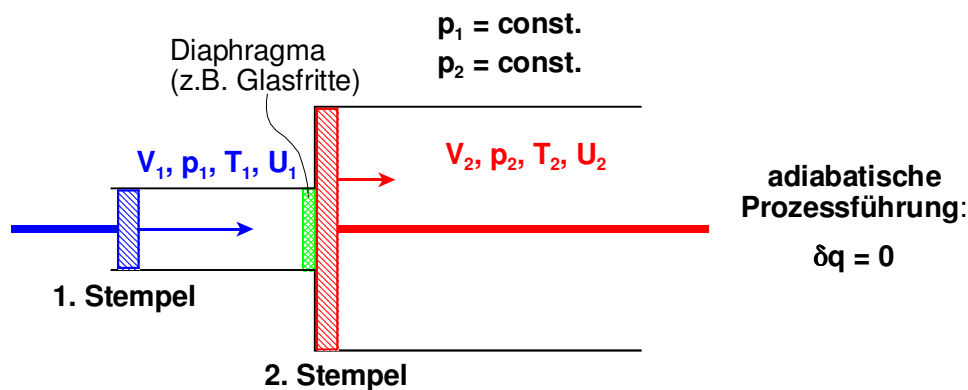
$$C_p - C_v = R$$

Ohne Beweis

Für ein ideales Gas gilt: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \wedge \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$

3.5 Joule-Thomson-Effekt

- Verflüssigung von Gasen, reale Systeme



$$dU = \delta w$$

$$\delta w = \delta w_1 + \delta w_2$$

$$\delta w_1 = -p_1 \cdot \int_{V_1}^0 dV \quad \text{und} \quad \delta w_2 = -p_2 \cdot \int_0^{V_2} dV$$

$$\delta w_1 = -p_1 \cdot (-V_1) \quad \text{und} \quad \delta w_2 = -p_2 \cdot V_2$$

$$dU = U_2 - U_1$$

$$U_2 - U_1 = p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2$$

Entspannung eines Gases durch eine Fritte (Diaphragma oder Drossel)

$$U_1 + p_1 \cdot v_1 = U_2 + p_2 \cdot V_2$$

$$H_1 = H_2$$

Isenthalpischer Prozess

Berechnung, ob Gase sich bei der Entspannung abkühlen oder erwärmen.

$$\rightarrow dH = 0$$

$$H = f(T, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{C_p}$$

$$\text{Ideales Gas: } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0$$

→ kein Effekt

Reales Gas → Entspannung

$$dp = p_e - p_a < 0$$

→ Abkühlung

$$dT = T_e - T_a < 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H > 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T < 0$$

Das Vorzeichen von $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ entscheidet, ob sich ein Gas abkühlt oder

erwärmt bei der Entspannung. $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ ist der Joule-Thomson-Koeffizient.

Die Temperatur, bei der kein Temperatureffekt auftritt, ist die Inversionstemperatur.

3.6 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf ideale Gase

3.6.1 Isotherme, reversible Volumenänderung

$$dT = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad dU = C_V \cdot dT$$

$$dU = 0$$

reversibel: $p_{\text{ext}} = p_{\text{intern}}$

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$\delta w = -p \cdot dV$$

$$0 = \delta q + \delta w$$

$$\delta q = -\delta w$$

$$\delta w = -p \cdot dV$$

$$\delta w = -R \cdot \frac{T}{V} dV$$

$$\int \delta w = -R \cdot \frac{T}{V} dV$$

$$\int \delta q = -\int_{V_a}^{V_e} R \cdot \frac{T}{V} dV$$

$$w = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_e}{V_a}\right)$$

$$q = +R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_e}{V_a}\right) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_a}{p_e}\right)$$

$$\rightarrow \text{da } V \sim 1/p$$

3.6.2 Adiabatisch-reversible Expansion

Adiabatisch: $\delta q = 0$ (kein Wärmeaustausch)

reversibel: $p_{\text{ext}} = p_{\text{intern}} = p_{\text{Gas}}$

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$dU = \delta w$$

$$C_V \cdot dT = -p \cdot dV$$

Variablen T, p, V

→ sind nicht gleichzeitig unabhängig voneinander veränderbar

$$p = R \cdot \frac{T}{V}$$

$$C_V \cdot dT = -R \cdot \frac{T}{V} dV$$

$$C_V \cdot \frac{dT}{T} = -R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\int_{T_a}^{T_e} C_V \cdot \frac{dT}{T} = -R \cdot \int_{V_a}^{V_e} \frac{dV}{V}$$

$$C_V \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_a}\right) = -R \cdot \ln\left(\frac{V_e}{V_a}\right)$$

Trick

$$R = C_p - C_V$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa$$

$$\ln\left(\frac{T_e}{T_a}\right) = -\frac{C_p - C_v}{C_v} \cdot \ln\left(\frac{V_e}{V_a}\right)$$

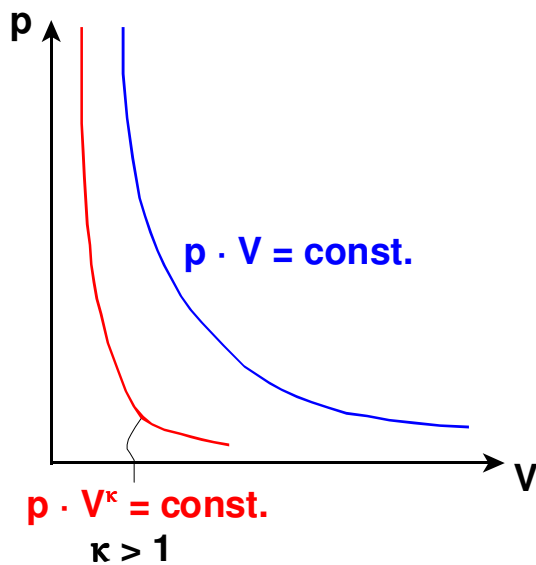
$$\ln\left(\frac{T_e}{T_a}\right) = -(\kappa - 1) \cdot \ln\left(\frac{V_e}{V_a}\right)$$

$$\frac{T_e}{T_a} = \left(\frac{V_e}{V_a}\right)^{-(\kappa-1)} = \left(\frac{V_a}{V_e}\right)^{\kappa-1}$$

$$\frac{p_e \cdot V_e}{p_a \cdot V_a} = \left(\frac{V_a}{V_e}\right)^{\kappa-1}$$

$$p_e \cdot V_e^\kappa = p_a \cdot V_a^\kappa$$

→ Gleichung der Adiabate



3.7 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf Phasenumwandlungen reiner Stoffe

$$U = f(T, V)$$

$$H = f(T, p)$$

Bei mehreren Phasen mit den Mengenanteilen n_1, n_2 :

$$U = f(T, V, n_1, n_2)$$

$$H = f(T, p, n_1, n_2)$$

mit n_1 und n_2 : Zahl der Mole in der jeweiligen Phase

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} dn_2$$

Phasenumwandlungen finden bei konstantem Druck und konstanter Temperatur statt.

$$\rightarrow dT = 0 \text{ und } dp = 0$$

Wenn anfangs nur eine Phase existiert, die sich umwandelt, so gilt:

$$dn_2 = 0$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} dn_1$$

Es muss eine bestimmte Wärmemenge zugeführt oder abgegeben werden, um die Phasenumwandlung zu erzeugen $\rightarrow dq$

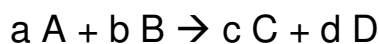
$$dH = dq$$

$$\frac{dH}{dn_1} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, p}$$

fest \rightarrow flüssig	Schmelzenthalpie	$\Delta_{\text{Sm}}H \approx \Delta_{\text{Sm}}U$
flüssig \rightarrow gasförmig	Verdampfungsenthalpie	$\Delta_{\text{V}}H$
fest \rightarrow gasförmig	Sublimationsenthalpie	$\Delta_{\text{Sub}}H$ $\Delta_{\text{Sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{V}}H$

3.8 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf Reaktionen zwischen reinen Phasen

3.8.1 Die Reaktionswärmen $\Delta_{\text{R}}U$ und $\Delta_{\text{R}}H$



Änderung der inneren Energie

$$\Delta_{\text{R}}U = c \cdot U_{\text{C}} + d \cdot U_{\text{D}} - (a \cdot U_{\text{A}} + b \cdot U_{\text{B}})$$

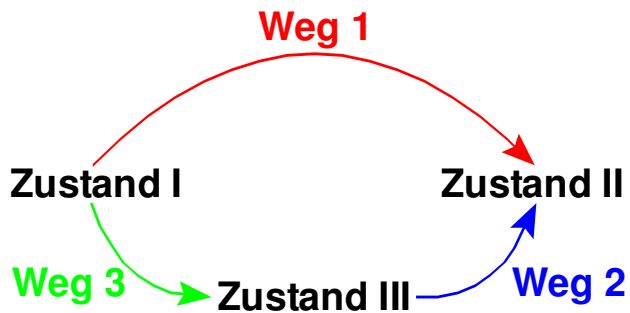
Änderung der Enthalpie

$$\Delta_{\text{R}}H = c \cdot H_{\text{C}} + d \cdot H_{\text{D}} - (a \cdot H_{\text{A}} + b \cdot H_{\text{B}})$$

$\Delta_{\text{R}}H > 0$ endotherm

$\Delta_{\text{R}}H < 0$ exotherm

3.8.2 Hess'scher Satz

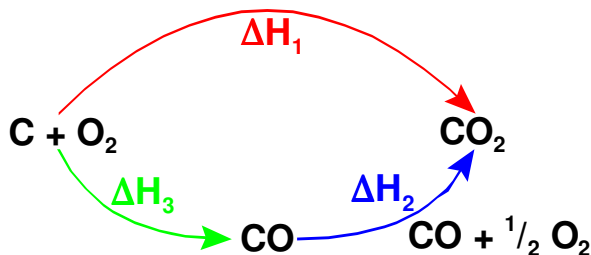


Die Reaktionsenthalpie ist gleich der Summe der Reaktionsenthalpien, in die die betreffende Reaktion zerlegt werden kann. Die Reaktionsenthalpie ist damit unabhängig vom Weg.

Beispiel



Messbar:

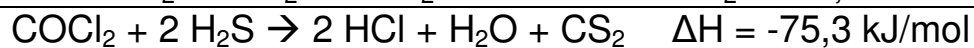


$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

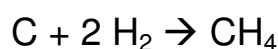
$$\Delta H_3 = - 110,6 \text{ kJ/mol}$$



Zerlegung in bekannte Reaktionen:



3.8.3 Standard-Bildungsenthalpien chemischer Verbindungen



$\Delta_R H \rightarrow$ Bildungsenthalpie

Standardzustand: Gase bei $T = 298 \text{ K}$, feste und flüssige Stoffe: Zustand der reinen Phase bei $p = 1 \text{ bar}$

Die molare Standard-Bildungsenthalpie einer Verbindung ist die Reaktionsenthalpie, die bei der Synthese der Verbindung aus den Elementen auftreten würde. Die Standard-Bildungsenthalpien der Elemente im stabilen Zustand ist Null.

Beispiel: $\Delta H^\circ(\text{NO}_2) = 33,47 \text{ kJ/mol}$
 $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$

3.8.4 Berechnung von Reaktionsenthalpien aus den Standard-Bildungsenthalpien

Beispiel: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
 $\Delta H^\circ(\text{NH}_3) = - 46,02 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H^\circ(\text{HCl}) = - 91,63 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) = - 319,24 \text{ kJ/mol}$

Summe der Standard-Bildungsenthalpien der Produkte minus der Summe der Standard-Bildungsenthalpien der Edukte, multipliziert mit den jeweiligen stöchiometrischen Faktoren, ergibt die Reaktionsenthalpie.

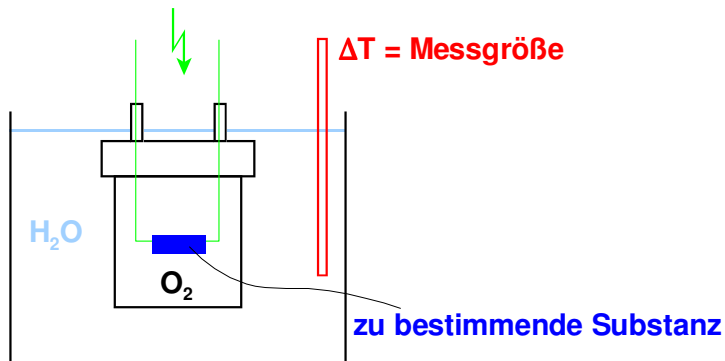
$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
- 46,02 kJ/mol - 91,63 kJ/mol - 319,24 kJ/mol
 $\rightarrow \Delta_R H^\circ = - 181,69 \text{ kJ/mol}$

Beispiel

Verläuft die Hydrierung von Ethen zu Ethan exo- oder endotherm?
 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

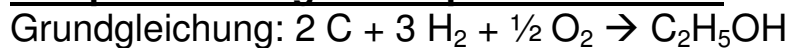
$\Delta H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = + 52,58 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H^\circ(\text{H}_2) = 0$
 $\Delta H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = - 84,48 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta_R H^\circ = + 137,06 \text{ kJ/mol}$

3.8.5 Bestimmung der Standard-Bildungsenthalpien aus den Verbrennungswärmen

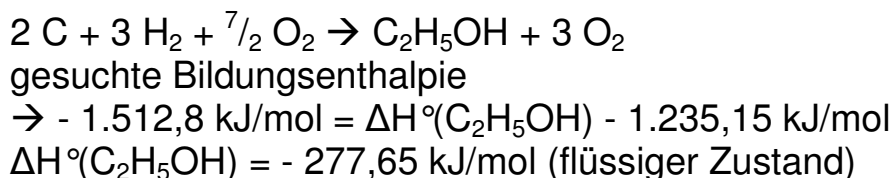
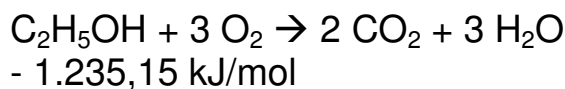
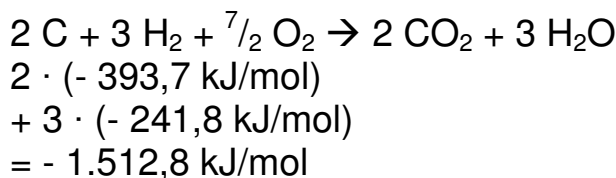
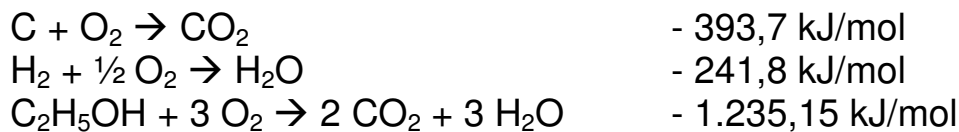


Sind die Verbrennungswärmen der Elemente bekannt, so ergibt sich die Standard-Bildungsenthalpie aus der Summe der Verbrennungsenthalpien der Edukte vermindert um die Verbrennungsenthalpien der Produkte.

Beispiel: Bildungsenthalpie von Ethanol

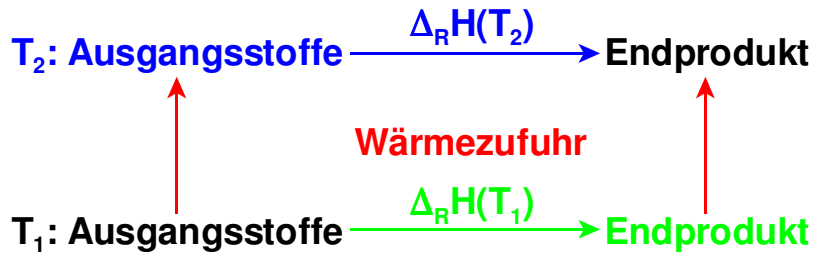


$\Delta_R H^\circ = ?$



3.8.6 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie





Beide Wege sind energetisch gleich.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \Rightarrow \frac{dH}{dT} = C_p \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$H(T_2) - H(T_1) = C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Ausgangsstoffe auf T_2 erwärmt.

$$H_{\text{Ausg.}}(T_1) + (C_{p,A} + C_{p,B}) (T_2 - T_1) + \Delta_R H(T_2) = E_{\text{Weg1}}$$

Ausgangsstoffe reagieren bei T_1 :

$$H_{\text{Ausg.}}(T_1) + \Delta_R H(T_1) + (C_{p,C} + C_{p,D}) (T_2 - T_1) = E_{\text{Weg2}}$$

Gleichsetzung beider Energien und Umdornen:

$$E_{\text{Weg1}} = E_{\text{Weg2}}$$

$$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + (C_{p,C} + C_{p,D} - C_{p,A} - C_{p,B}) (T_2 - T_1)$$

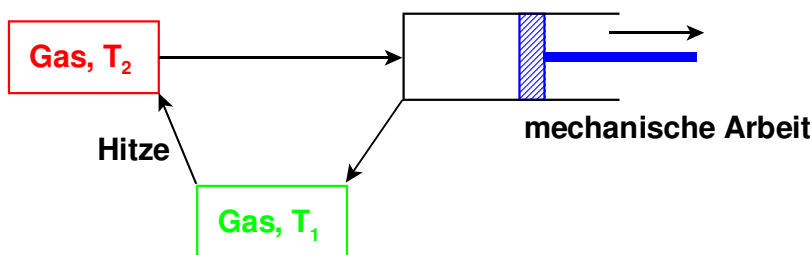
$$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + \int \Delta_R C_p \cdot dT$$

Kirchhoff'sches Gesetz

Die Änderung der Reaktionsenthalpie mit der Temperatur ist gleich der Differenz der Molwärmern von Produkten und Edukten multipliziert mit der Temperaturdifferenz.

4. Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

4.1 Carnot'scher Kreisprozess



→ mit Wasserdampf als Gas: Dampfmaschine (Watt 1769)

4.1.1 Wirkungsgrad für eine Wärmekraftmaschine

$$\eta = \frac{\text{mechanische Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}}$$

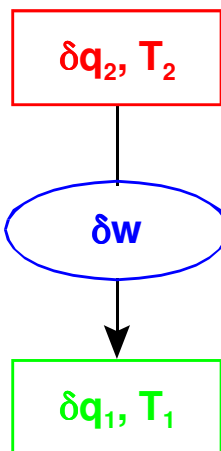
4.1.2 Überlegungen von Carnot

Was ist der maximale Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine?

$$\delta w = - p_{\text{ext.}} \cdot dV$$

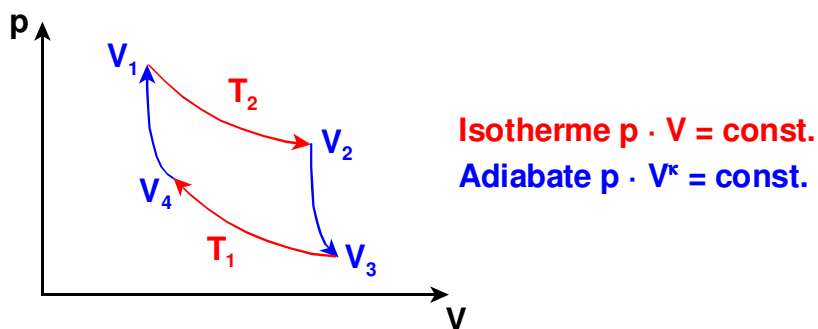
→ maximale Arbeit bei reversibler Prozessführung

Berechnung der maximalen Nutzarbeit bei reversibler Prozessführung:



Energieerhaltungssatz gilt: $\delta q_2 = \delta w + \delta q_1$

Arbeitsmedium: ideales Gas



Isotherme und reversible Expansion von V_1 auf V_2 bei der Temperatur T_2

$$dU = 0 \quad \delta w_1 = -R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \delta w_1 = - \delta q_2$$

Adiabatische Expansion von V_2 auf V_3 mit Abkühlung auf die Temperatur T_1

$$\delta q = 0 \quad \delta w_2 = dU = C_V \cdot (T_1 - T_2)$$

Isotherme und reversible Kompression von V_3 auf V_4 bei Temperatur T_1

$$dU = 0 \quad \delta w_3 = -R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad \delta w_3 = -\delta q_1$$

Adiabatische Kompression von V_4 auf V_1 mit Erwärmung von T_1 auf T_2

$$\delta q = 0 \quad \delta w_4 = dU = C_V \cdot (T_2 - T_1)$$

Änderung der inneren Energie

$$dU = C_V \cdot (T_1 - T_2) + C_V \cdot (T_2 - T_1) = 0$$

Geleistete Arbeit:

$$\delta w = \sum_{i=1}^4 \delta w_i$$

$$\delta w = -R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + C_V \cdot (T_1 - T_2) - R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) + C_V \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\delta w = -R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

→ Gleichung der Adiabate (siehe frühere Ableitung)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\kappa-1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\delta w = -R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\delta w = -R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

4.2 Carnot'scher Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}}$$

$$\eta = \frac{\left| -R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right|}{\left| \delta q_2 \right|} = \frac{\left| -R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right|}{\left| R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right|}$$

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

→ sehr wichtig!

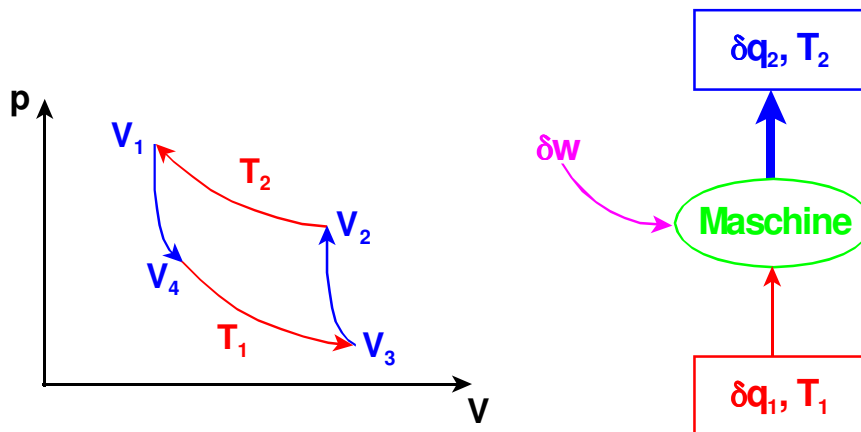
Moderne Dampfprozesse:
 Temperatur: 540 °C
 bei Drücken von etwa 250 bar

4.2.1 Wirkungsgrade

- Ottomotor: 20 %
 - Dieselmotor: 30 %
 - Turbinen bei Luftstrahltriebwerken: 40 %
- $T_{\text{Verbrennung}} \approx 1.000 \text{ °C}$

Es gelingt nicht, mit einer periodisch arbeitenden Maschine Wärme vollständig in mechanische Arbeit umzuwandeln.

4.3 Wärmepumpen



Wirkungsgrad der Wärmepumpe

$$\beta = \frac{\text{bei der höheren Temperatur abgegebene Wärmemenge}}{\text{Arbeit}}$$

$$\beta = \frac{|\delta q_2|}{|\delta w|}$$

$$\beta = \frac{\left| -R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right|}{\left| -R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right|}$$

$$\beta = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Beispiel

- Außentemperatur: 273 K
- Heizkörper: 333 K
- $T_2 = 333 \text{ K}$ und $T_1 = 273 \text{ K}$

$$\beta = \frac{\delta q_2}{\delta w} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \frac{333 \text{ K}}{60 \text{ K}} = 5,55$$

$$\beta = \frac{\delta q_1 + \delta w}{\delta w}$$

$$\delta w = 1 \text{ kJ}$$

$\delta w \Rightarrow$ Heizung

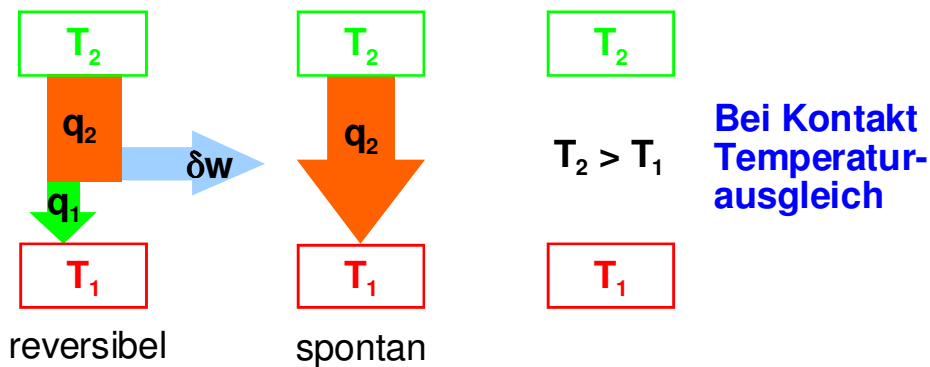
$$\delta w \Rightarrow 1 \text{ kJ}$$

Wirkungsgrad der Kühlmaschine

$$\beta^* = \frac{\text{dem kälteren Reservoir entzogene Wärmemenge}}{\text{Arbeit}}$$

$$\beta^* = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

4.4 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik



- Betrachtung von zwei gleichschweren Metallstücken
- Energiebetrachtung:

- vor dem Kontakt:

$$U(T_2) = C_V \cdot T_2$$

$$U(T_1) = C_V \cdot T_1$$

- nach dem Kontakt:

$$\frac{T_1 + T_2}{2}$$

- Gesamtenergie:

$$U\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = 2 \cdot C_V \cdot \frac{(T_1 + T_2)}{2}$$

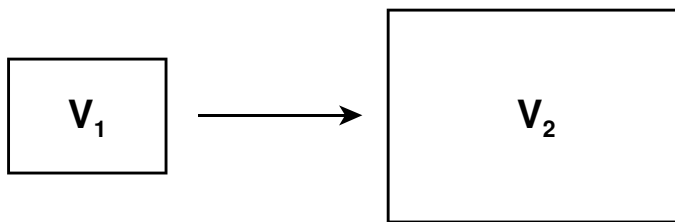
- vor dem Kontakt:

$$U_{ges} = C_V \cdot (T_2 + T_1)$$

- nach dem Kontakt:

$$U_{ges} = C_V \cdot (T_2 + T_1)$$

4.4.1 Joul'scher Expansionsversuch



Druckausgleich

Alle in der Natur verlaufenden spontanen Prozesse laufen in einer bestimmten Richtung ab.

→ In welcher Richtung laufen die Prozesse ab?

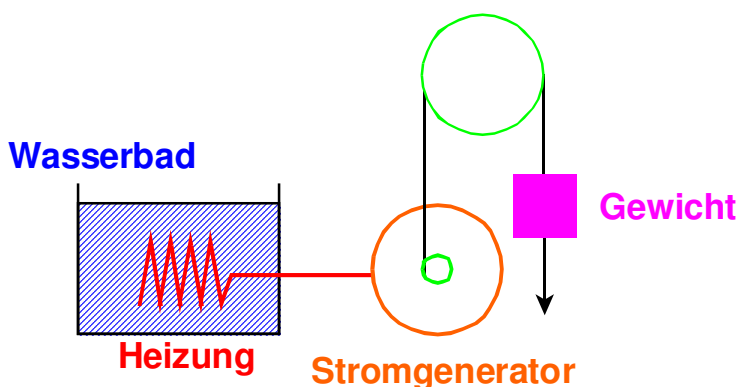
Expansion ins Vakuum

spontan: $\delta W_{\text{Vakuum}} = 0$

reversibel: $\delta W_{\text{reversibel}} = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$\delta W_{\text{Vakuum}} = \delta W_{\text{irreversibel}}$

$|\delta W_{\text{irreversibel}}| < |\delta W_{\text{reversibel}}|$



4.4.2 Formulierung des 2. Hauptsatzes

Prinzip von Thomson

Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt produziert als die Entnahme von Wärme aus einem Behälter und Verrichtung des gleichen Betrages an Arbeit.

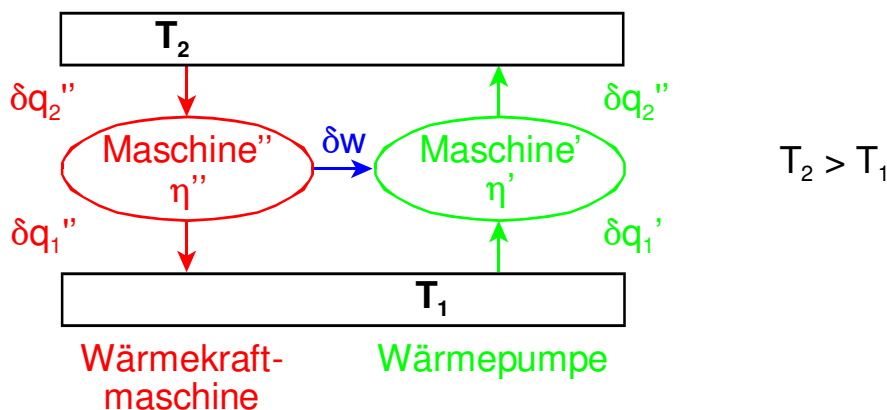
Prinzip von Clausius

Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt produziert als die Übertragung von Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper.

4.5 Der ideale Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{|\delta w|}{|\delta q_2|} = \frac{\text{Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}}$$

Annahme: $\eta'' > \eta'$



$$\frac{|\delta w|}{|\delta q_2''|} > \frac{|\delta w|}{|\delta q_1'|} \Rightarrow |\delta q_2''| > |\delta q_1'|$$

aber laut Schema: $|\delta q_2''| < |\delta q_1'|$

$$|\delta q_2''| > |\delta q_1''|$$

$$|\delta q_1''| < |\delta q_1'|$$

→ Widerspruch

4.5.1 Interpretation

Es wird mehr Wärme vom kälteren zum wärmeren Reservoir gepumpt als die Wärmekraftmaschine abgibt. Widerspruch zum Zweiten Hauptsatz. Idealer Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine ist der Carnot-Wirkungsgrad.

4.6 Der Begriff der Entropie

Gibt es eine Zustandsfunktion, die bei reversiblen Zustandsänderungen konstant bleibt?

4.6.1 Carnot-Prozess: Zustand des Gases im Kreisprozess

$$\frac{\delta q_{2,rev}}{\delta q_{1,rev}} = \frac{-R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{-R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{\delta q_{2,rev}}{\delta q_{1,rev}} = -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{\delta q_{2,rev}}{T_2} + \frac{\delta q_{1,rev}}{T_1} = 0$$

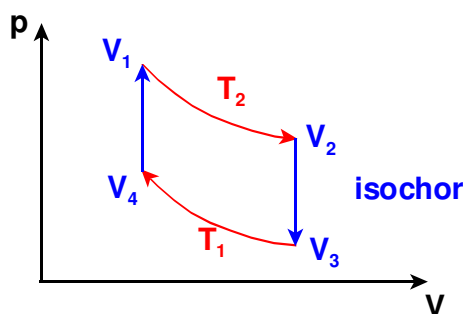
$\frac{\delta q_{rev}}{T}$: reduzierte Wärme

$$\sum \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

Für einen Kreisprozess:

$$\oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

Irreversible Teilschritte im Carnot-Prozess



1.) Identisch mit Carnot-Prozess:

$$\frac{\delta q_{2,rev}}{T_2} = -R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

2.) Isochore Abkühlung von T_2 auf T_1
 → Die Wärme δq_3 wird bei T_1 abgegeben

$$\frac{\delta q_3}{T_1} = C_V \cdot (T_1 - T_2) \cdot \frac{1}{T_1}$$

3.) Identisch mit Carnot-Prozess:

$$\frac{\delta q_{1,rev}}{T_1} = -R \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

4.) Isochore Aufheizung von T_1 auf T_2

→ Die Wärme δq_4 wird bei T_2 aufgenommen

$$\frac{\delta q_4}{T_2} = C_V \cdot (T_2 - T_1) \cdot \frac{1}{T_2}$$

$$\oint \frac{\delta q}{T} = -R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + C_V \cdot (T_1 - T_2) \cdot \frac{1}{T_1} - R \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) + C_V \cdot (T_2 - T_1) \cdot \frac{1}{T_2}$$

$$= C_V \cdot (T_2 - T_1) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$$

Für einen Kreisprozess mit irreversiblen Teilschritten gilt: $\oint \frac{\delta q}{T} < 0$

Kontrolle bei Carnot-Prozess:

$$\frac{\delta q_{2,rev}}{T_2} + \frac{\delta q_{1,rev}}{T_1} = 0$$

Die Gesamtwärme wird wieder abgegeben:

$$\delta q_{1,rev} \equiv \delta q_{2,rev}$$

$$\frac{\delta q_{2,rev}}{T_2} - \frac{\delta q_{2,rev}}{T_1} = \delta q_{2,rev} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$$

4.6.2 Definition von Clausius

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

→ Änderung der Entropie: **Reversibel** ausgetauschte Wärmemenge dividiert durch die Temperatur

Die Entropie ist eine Zustandsgröße. Um Entropieänderungen eines Systems berechnen zu können, muss, unabhängig von der Art und Weise, wie die Zustandsänderung durchgeführt wurde (reversibel oder irreversibel), der Prozess behandelt werden, bei dem die Zustandsänderung reversibel durchgeführt wurde. Anders als bei

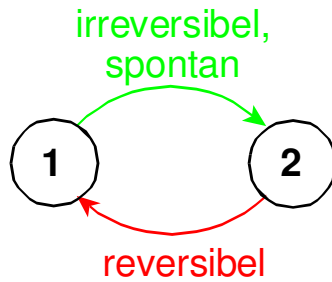
sämtlichen Energien bzw. Enthalpien kann die Entropie auch als Absolutwert angegeben werden.

Wann läuft ein Prozess spontan ab?

Spontaneität = Irreversibilität

Kreisprozess, aber mit irreversiblen Teilschritten

$$\oint \frac{\delta q_{irrev}}{T} < 0 \rightarrow dS < 0$$



$$\oint \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta q_{irrev}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta q_{rev}}{T} < 0$$

$$\int_2^1 \frac{\delta q_{rev}}{T} = -\int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T} = -\int_1^2 dS = -(S_2 - S_1)$$

$$\int_1^2 \frac{\delta q_{irrev}}{T} < (S_2 - S_1)$$

Annahme: Isoliertes System

→ kein Energieaustausch mit der Umgebung

Für dieses isolierte System gilt:

$$\int_1^2 \frac{\delta q_{irrev}}{T} = 0$$

$0 < (S_2 - S_1) \Rightarrow$ spontaner Prozess

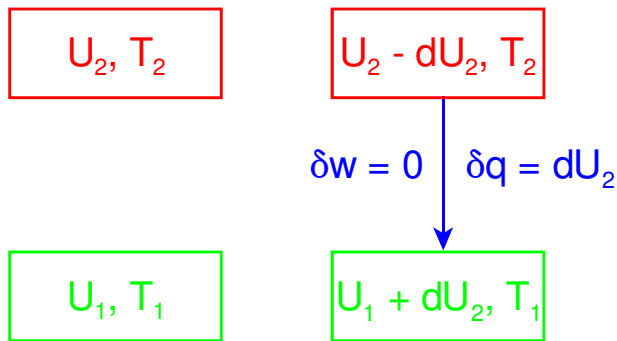
→ findet dann statt, wenn die Entropie des Endzustands des Systems größer ist als die des Anfangszustands.

$$S_1 < S_2$$

→ **Gilt nur für das isolierte System!**

Beispiel der Wärmeübertragung

- zwischen zwei Metallstücken



Vor dem Kontakt:

$$S_{vor} = S_1 + S_2$$

Nach dem Kontakt:

$$S_{nach} = \left(S_1 + \frac{dU_2}{T_1} + S_2 - \frac{dU_2}{T_2} \right)$$

$$dS = S_{nach} - S_{vor} = dU_2 \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Beispiel: Expansion eines Gases ins Vakuum

- isotherm

$$dU = 0 \quad \delta q = 0 \quad \delta w = 0$$

→ notwendig: Suche des reversiblen Ersatzprozesses

→ isotherme, reversible Expansion

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = 0$$

$$\rightarrow \delta q_{rev} = -\delta w_{rev}$$

$$\delta w_{rev} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\delta q_{rev} = +R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$V_2 > V_1 \Rightarrow dS > 0 \quad S_2 > S_1$$

4.7 Die Entropie

$$1 \quad \rightarrow$$

$$S_1 = R \cdot \ln w_1$$

$$S_2 > S_1 \quad \rightarrow$$

$$2$$

$$S_2 = R \cdot \ln w_2$$

$$w_2 > w_1$$

Reversible, isotherme Expansion eines Gases:

- vom Volumen V_1 auf V_2

$$dS = R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Die Entropie ist eine Zustandsfunktion. Dann gelten für die Änderungen, dass sie als totales Differential darstellbar sein müssen.

Für ein Gas gilt dann:

$$S = S(T, p) \quad \text{oder} \quad S = S(T, V)$$

$$S = S(T, V):$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$S = S(T, p):$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

1. Hauptsatz:

$$dU = \delta q_{rev} - p \cdot dV$$

$$\delta q_{rev} = dU + p \cdot dV$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{dU + p \cdot dV}{T} = \frac{1}{T} \cdot (dU + p \cdot dV)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS = \frac{1}{T} \cdot \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p \cdot dV \right)$$

$$dS = \frac{1}{T} \cdot \left(C_V \cdot dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) \cdot dV \right)$$

isochorer Prozess $\rightarrow dV = 0$

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT$$

Fall $S = S(T, p)$

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

$$dU = \delta q_{rev} - p \cdot dV$$

\rightarrow Strategie: Da p als Variable auftritt, Einführung der Enthalpie.

$$H = U + p \cdot V$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

$$dU = dH - p \cdot dV - V \cdot dp$$

$$dU = \delta q_{rev} - p \cdot dV$$

Gleichsetzung:

$$dH - p \cdot dV - V \cdot dp = \delta q_{rev} - p \cdot dV$$

$$dH - V \cdot dp = \delta q_{rev}$$

$$dS = \frac{dH - V \cdot dp}{T} = \frac{1}{T} \cdot (dH - V \cdot dp)$$

dH ist ein totales Differential:

$$dS = \frac{1}{T} \cdot \left(\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp - V \cdot dp \right)$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(C_p \cdot dT + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right) \cdot dp \right)$$

Bei konstantem Druck gilt: $dp = 0$

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

4.7.1 Spezialfall eines idealen Gases

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT + \frac{p}{T} \cdot dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT + \frac{R}{V} \cdot dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT + R \cdot d \ln V$$

T = const.

$$dS = R \cdot d \ln V$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = R \cdot \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

$$S_2 - S_1 = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT - \frac{V}{T} \cdot dp$$

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT - R \cdot d \ln p$$

4.8 Freie Energie und Freie Enthalpie

$$dU = \delta q + \delta w$$

Einschränkung:

$$dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev}$$

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} = dS \Rightarrow \delta q_{rev} = T \cdot dS$$

$$dU = T \cdot dS + \delta w_{rev} \quad \text{für } T = \text{const.}$$

$$T \cdot dS = d(T \cdot S) \quad \text{für } T = \text{const.}$$

$$dU = d(T \cdot S) + \delta w_{rev}$$

$$\delta w_{rev} = dU - d(T \cdot S) \Rightarrow dA = d(U - T \cdot S) \Rightarrow A = U - T \cdot S$$

mit A: Freie Energie

Helmholtz-Funktion:

$$A = U - T \cdot S$$

Maximale Nutzarbeit δw_{rev} kann aufgeteilt werden in Volumenarbeit und irgendeine andere Form der Arbeit: elektrische Arbeit oder Oberflächenarbeit usw.

$$\delta w_{rev} = -p_{ext} \cdot dV + dw_e$$

Bei konstantem Druck gilt:

$$p_{ext} \cdot dV = d(p_{ext} \cdot V) = d(p_{ext} \cdot V)$$

Maximale Nutzarbeit bei konstantem Druck:

$$d(U - T \cdot S) = -d(p_{ext} \cdot V) + \delta w_e$$

$$d(U + p_{ext} \cdot V - T \cdot S) = \delta w_e \quad T = \text{const.}, p = \text{const.}$$

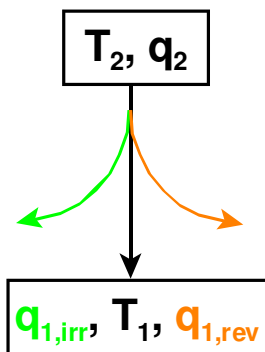
$$d(H - T \cdot S) = \delta w_e$$

Freie Enthalpie oder Gibbs-Funktion:

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

Bei isothermen Prozessen ist die Änderung der Freien Energie bzw. der Freien Enthalpie gleich der maximalen Nutzarbeit.

4.8.1 Freiwilligkeit von Vorgängen ausgedrückt durch die Änderung der Freien Energie bzw. Freien Enthalpie



$$|w_{irrev}| < |w_{rev}|$$

$$|q_{1,irrev}| > |q_{1,rev}|$$

Beim reversiblen Prozess gilt:

$$\oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \text{ bzw. } \frac{q_{1,rev}}{T_2} + \frac{q_{1,rev}}{T_1} = 0$$

Beim irreversiblen Prozess gilt:

$$\oint \frac{\delta q_{irrev}}{T} < 0 \text{ bzw. } \frac{q_{2,irrev}}{T_2} + \frac{q_{1,irrev}}{T_1} < 0$$

Einführung der Entropie:

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} = dS \Rightarrow \delta q_{rev} = T \cdot dS$$

$$\frac{\delta q_{irrev}}{T} < dS \Rightarrow \delta q_{irrev} < T \cdot dS$$

Annahme: Keine Volumenarbeit $\delta w = 0$

$$dU = \delta q$$

Für einen reversiblen Prozess gilt:

$$dU = \delta q_{rev} = T \cdot dS$$

Für einen irreversiblen Prozess gilt:

$$dU = \delta q_{irrev}$$

$$\delta q_{irrev} < T \cdot dS \Rightarrow dU < T \cdot dS$$

Freiwilligkeit von Prozessen:

$$\text{Annahme: } dU = 0 \quad \rightarrow \quad 0 < T \cdot dS \Rightarrow dS > 0$$

→ Entropie strebt einem Maximum zu.

$$dS = 0 \quad \rightarrow \quad dU < 0$$

→ Innere Energie strebt einem Minimum zu.

Änderung der Freien Energie:

$$dA = dU - T \cdot dS \quad \text{da } dU \leq T \cdot dS$$

$$dA \leq 0$$

Bei einem spontanen Prozess ist die Freie Energieänderung negativ.
Im Gleichgewicht gilt:

$$dA = 0$$

Für die Freie Enthalpie gilt: $dG = dH - T \cdot dS$

Im Gleichgewicht gilt:

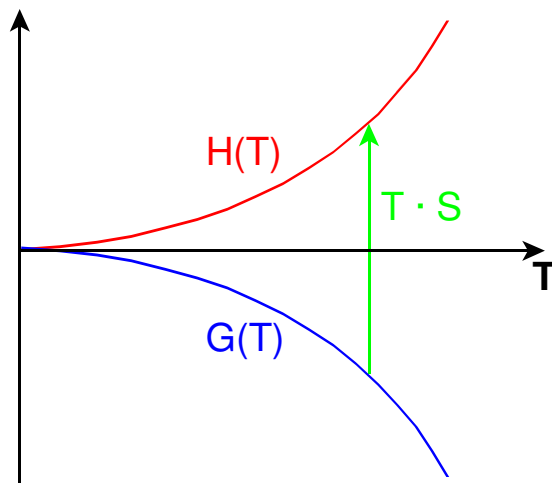
$$dG = 0$$

Ein Prozess läuft freiwillig ab, wenn das System in der Lage ist, Arbeit zu verrichten.

$$\Delta G < 0 \vee \Delta A < 0$$

4.8.2 Eigenschaften der Freien Enthalpie

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



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

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

Frage: Wie hängt G von T und p ab?

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

$$dG = T \cdot dS - p \cdot dV + p \cdot dV + V \cdot dp - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

Frage: Wie hängt A von V ab?

$$dA = dU - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dA = T \cdot dS - p \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dA = -p \cdot dV - S \cdot dT$$

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad U = f(S, V)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp \quad H = f(S, p)$$

$$dA = -p \cdot dV - S \cdot dT \quad A = f(V, T)$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT \quad G = f(p, T)$$

4.8.3 Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

Trick: Ausgangspunkt $G = H - T \cdot S$

Bildung von $\frac{G}{T}$ (Planck-Funktion) und Ableitung nach der Temperatur

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

4.8.4 Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow dG = V \cdot dp \quad \text{für } T = \text{konstant}$$

$$\int_{p_0}^p dG = \int_{p_0}^p V \cdot dp \Rightarrow G(p) - G(p_0) = V \cdot (p - p_0)$$

→ wenn V unabhängig von p

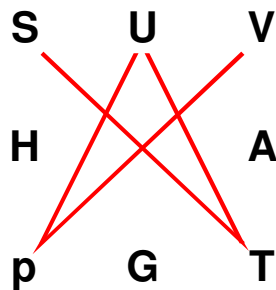
→ **Gilt in etwa für Flüssigkeiten**

Bei idealen Gasen gilt: $V = \frac{R \cdot T}{p}$

$$G(p) - G(p_0) = \int_{p_0}^p \frac{R \cdot T}{p} dp = R \cdot T \cdot \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

4.9 Guggenheim-Schema

Für U:



„Schon unter Varus hatten alle progressiven Germanen Taschenrechner“

Die Größe ist eine Funktion der Variablen die sie flankieren. Daraus folgen die fundamentalen Gleichungen:

$$\begin{aligned} dU &= T \cdot dS - p \cdot dV \\ dG &= -S \cdot dT + V \cdot dp \\ dH &= T \cdot dS + V \cdot dp \\ dA &= -p \cdot dV - S \cdot dT \end{aligned}$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$$

5. Phasengleichgewichte

5.1 Einführung des chemischen Potentials

Homogenes System, eine Phase $\rightarrow p, V, T$

Phase: einheitliche physikalische Größen

Phasengrenze: sprunghafte Änderung von physikalischen Größen

Möglichkeiten der Änderung: Brechungswinkel, Leitfähigkeit etc.

Thermisches Gleichgewicht (beide Stoffe haben die gleiche Temperatur)

Bezeichnung der jeweiligen Phasen mit α, β, \dots :

$$T^\alpha = T^\beta$$

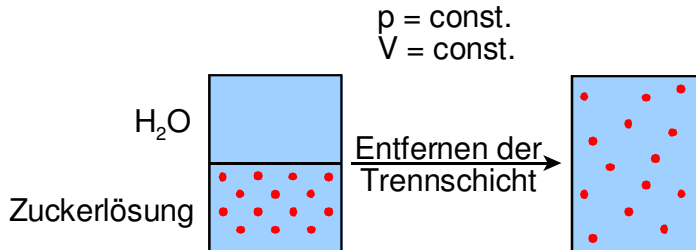
Mechanisches Gleichgewicht (der Druck muss in beiden Phasen gleich sein):

$$\delta w = p^\alpha dV - p^\beta dV = 0 \Rightarrow p^\alpha = p^\beta$$

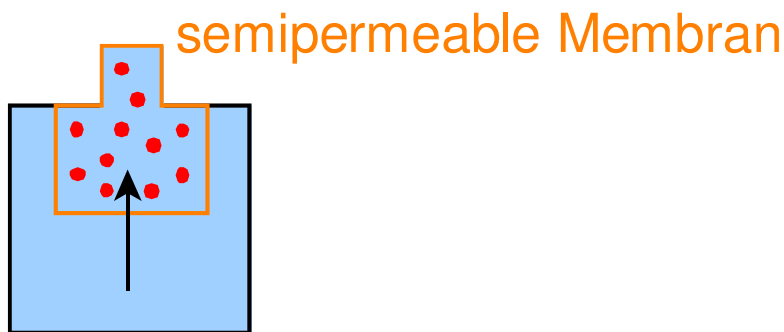
5.1.1 Bedingung für chemisches Gleichgewicht

Beispiel: Osmotische Zelle

Diffusion:



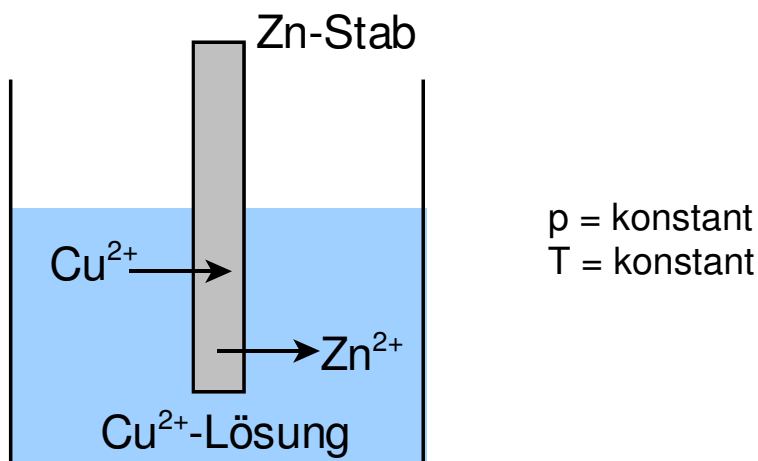
Osmotische Zelle:



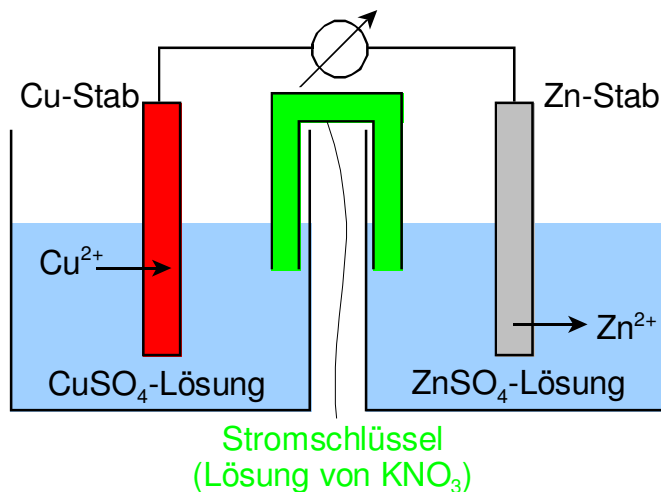
Reversible Verdünnung \rightarrow Nutzarbeit

Das Lösungsmittel kann durch die semipermeable Membran dringen und die Zuckerlösung weiter verdünnen. Durch das zuströmende Lösungsmittel erhöht sich der Druck innerhalb der osmotischen Zelle und die Wassersäule baut einen hydrostatischen Druck auf. Arbeit kann somit verrichtet werden.

Beispiel: Elektrochemische Zelle



Oder das Daniell-Element:



Obwohl $p = \text{konstant}$ und $T = \text{konstant}$ ist, läuft ein Prozess freiwillig ab
 $\rightarrow dG < 0$

Aber:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2; n_3; \dots; T; p}}_{\mu_1} dn_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1; n_3; \dots; T; p}}_{\mu_2} dn_2 + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_3} \right)_{n_2; n_1; \dots; T; p}}_{\mu_3} dn_3$$

Gibbs'sche Fundamental Gleichung:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \text{für } T \text{ und } p = \text{konstant, folgt } dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Das chemische Potential gibt an, wie sich die Freie Enthalpie einer Mischung ändert, wenn bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und unveränderlichen Mengen aller anderen Bestandteile eine infinitesimale Menge einer Substanz hinzugefügt wird.

$$\text{Infinitesimale Menge} = dn_1$$

$$dG = \mu_1 \cdot dn_1$$

5.1.2 Chemisches Potential reiner Phasen

Angenommen, es liegt nur eine Komponente vor d.h. n_1

$$dG = \mu_1 dn_1 \Rightarrow \mu_1 = \frac{dG}{dn_1}$$

(sehr wichtig: Bei Einkomponentensystemen ist das chemische Potential identisch mit der Freien Enthalpie pro mol)

Phasengleichgewicht: $dG = 0$ $dG = -SdT + VdT + \sum_i \mu_i dn_i = 0$

T = konstant; p = konstant

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{eine Phase})$$

- mehrere Phasen, bezeichnet mit α, β, \dots :

$$dG = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots = 0$$

5.2 Bedingung für das Gleichgewicht zwischen Phasen

Annahme: Eine Komponente; zwei Phasen

$$dG = \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta = 0$$

Geschlossenes System:

$$dn_1^\alpha = -dn_1^\beta$$

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha - \mu_1^\beta dn_1^\beta = 0$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, n_3, \dots, n_i, p, T} = \mu_1$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad \mu^\alpha \neq \mu^\beta \Rightarrow \mu^\alpha - \mu^\beta = \frac{dG}{dn}$$

Bei i Komponenten gilt: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

5.3 Gibbs'sche Phasenregel

Beschreibung von Phasengleichgewichten.

Bedingung für Gleichgewicht: Das chemische Potential jeder einzelnen Komponente muss in allen Phasen gleich sein.

→ Achtung: Es gilt nicht $\mu_1^\alpha = \mu_2^\alpha$

Allgemeines System, bestehend aus c Komponenten, indiziert mit 1, 2, 3, ... c und p Phasen, indiziert mit $\alpha, \beta, \gamma, \dots \omega$.

Chemisches Potential der Komponente i muss in allen Phasen gleich sein.

Komponente 1: $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^p$ (p - 1) Gleichungen

Komponente 2: $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots = \mu_2^p$ (p - 1) Gleichungen

Komponente c: $\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \mu_c^\gamma = \dots = \mu_c^p$ (p - 1) Gleichungen

→ c · (p - 1) Gleichungen

Frage: Zahl der Variablen

Phase α : $x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha \dots x_c^\alpha$ Es gilt: $x_1^\alpha + x_2^\alpha + x_3^\alpha + \dots x_c^\alpha = 1$

Phase β : $x_1^\beta, x_2^\beta, x_3^\beta \dots x_c^\beta$ Es gilt: $x_1^\beta + x_2^\beta + x_3^\beta + \dots x_c^\beta = 1$

→ Zusammensetzung: $p \cdot (c - 1) + 2$ (Druck und Temperatur)

Beispiel:

solidus: x_1^s, x_2^s $x_1^s + x_2^s = 1$

liquidus: x_1^l, x_2^l $x_1^l + x_2^l = 1$

Zahl der Variablen – Zahl der Gleichungen = Freiheitsgrade des Systems

$$p \cdot (c - 1) + 2 - c \cdot (p - 1) = f$$

Gibbs'sche Phasenregel:

$$p + f = c + 2$$

5.3.1 Phasendiagramme für Einkomponentensysteme

Bei Einkomponentensystemen ist das chemische Potential identisch mit der Freien Enthalpie pro Mol.

$$c = 1 \rightarrow p + f = 3$$

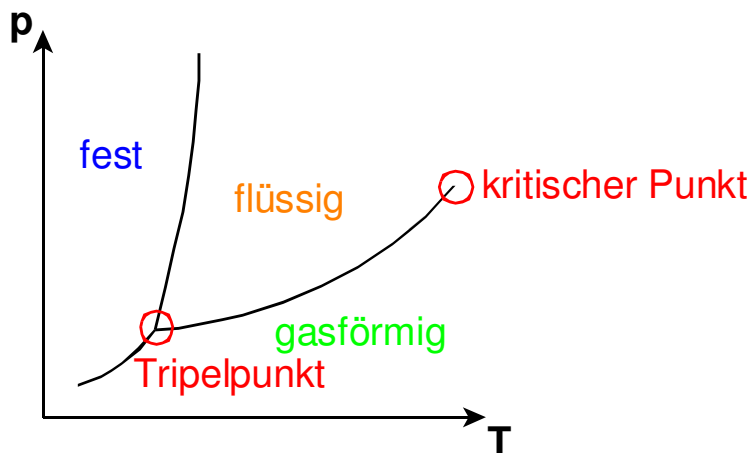
$$p = 1 \rightarrow f = 2 \rightarrow \text{bivariantes System}$$

$$p = 2 \rightarrow f = 1 \rightarrow \text{univariantes System (Druck o. Temperatur frei wählbar)}$$

$$p = 3 \rightarrow f = 0 \rightarrow \text{invariantes System (Druck und Temperatur festgelegt)}$$

Darstellung eines Phasendiagramms

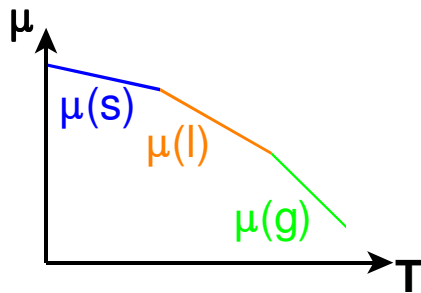
- Darstellung als p,T-Diagramm für konstantes Volumen



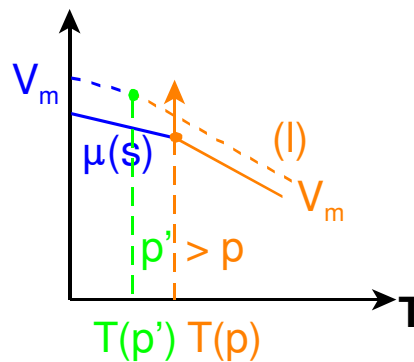
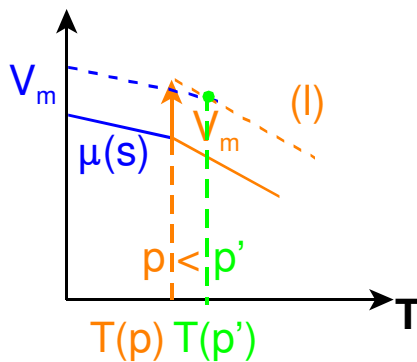
Thermodynamische Berechnung der Grenzlinie flüssig-gasförmig

- Dampfdruckkurve
- Betrachtung von einem Mol: $\mu = G_m$

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



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V_m \quad dn = V_m dp$$



→ abhängig vom molaren Volumen der Phasen
Phasenbedingung:

$$\mu_g = \mu_l$$

$$d\mu_g = d\mu_l$$

$$dG_{m,g} = dG_{m,l} \quad G = f(T, p)$$

$$-S_{m,g} \cdot dT + V_{m,g} \cdot dp = -S_{m,l} \cdot dT + V_{m,l} \cdot dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,g} - S_{m,l}}{V_{m,g} - V_{m,l}} = \frac{\Delta S_{m,V}}{\Delta V_m}$$

$$\Delta S_V = \frac{q_{rev,g} - q_{rev,l}}{T} = \frac{\Delta_V H}{T}$$

mit $\Delta_V H$: Verdampfungsenthalpie

Clapeyron'sche Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{Trans}}{\Delta V} \quad \text{oder} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{Trans}}{T \cdot \Delta V}$$

Betrachtung:

$$V_g - V_l \approx V_g$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V H}{T \cdot V_g} = \frac{\Delta_V H}{T \cdot \frac{R \cdot T}{p}}$$

$$\Rightarrow \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Clausius-Clapeyron'sche Gleichung:

$$\frac{p}{p_0} = e^{\frac{\Delta_V H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Der Dampfdruck nimmt mit der Temperatur exponentiell zu!

Verdampfungsentropie von Flüssigkeiten wird als konstant angenommen:

$$\Delta_V S = \frac{\Delta_V H}{T_V} \approx 85 \frac{J}{K \cdot mol}$$

→ Trouton'sche Regel: gilt für unpolare Systeme

Thermodynamische Grenzlinie fest-flüssig

Ersetze g durch s!

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{Sm} H}{T_{Sm} \cdot \Delta V}$$

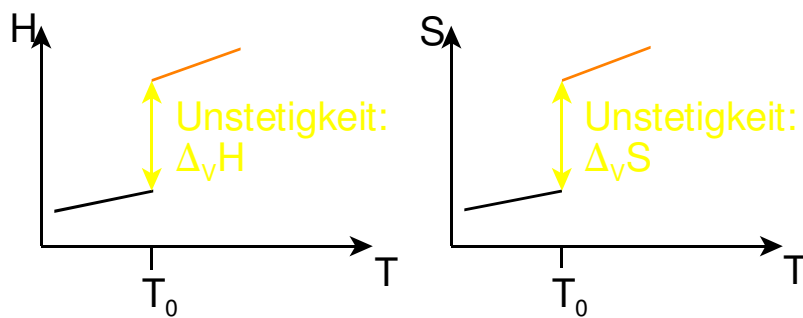
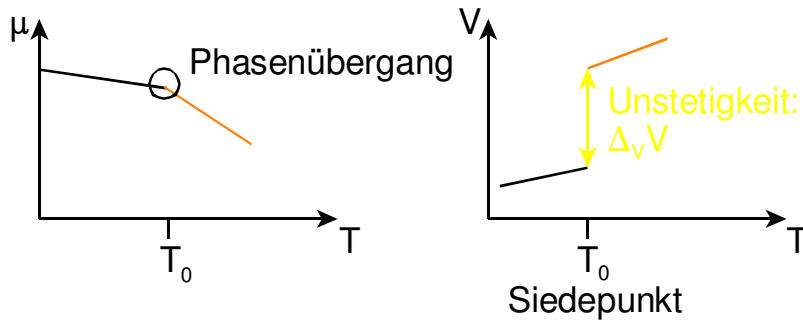
Thermodynamische Berechnung der Grenzlinie fest-gasförmig

Ersetze l durch g!

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{Sub} H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

→ Beruht auf den gleichen Näherungen wie flüssig-gasförmig.

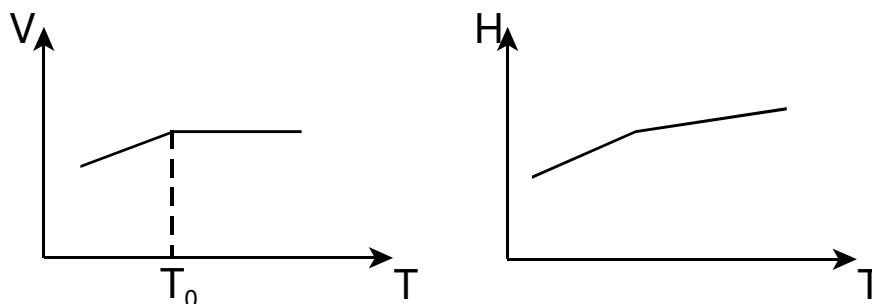
5.4 Klassifikation von Phasenübergängen



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

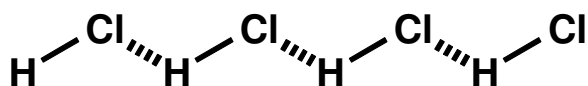
Die erste Ableitung des chemischen Potentials, zeigt einen Sprung, ist also unstetig. Man bezeichnet solche Übergänge als Phasenübergänge 1. Ordnung. Die erste Ableitung des chemischen Potentials ist unstetig.

Phasenübergänge höherer Ordnung:



Bsp.: Übergang von nicht rotierenden zu rotierenden Molekülen im Festkörper.

→ HCl bei tiefen Temperaturen:



- Rotation um die H-Cl-Bindung
- Ordnungs-Unordnungs-Umlagerung

5.5 Mischphasen

5.5.1 Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Zusammensetzung

Druckabhängigkeit der freien Enthalpie (bereits hergeleitet):

$$G(p) = G(p^*) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^*}$$

Für reine Komponenten gilt:

$$G = n \cdot \mu \quad \text{bzw. für } n = 1 \quad G = \mu$$

$$\mu = \mu^* + R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^*}$$

$$\mu(p) = \mu^*(p^*) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^*}$$

Für eine Mischung gilt:

$$\mu_i(p_i) = \mu_i^*(p^*) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_i}{p^*}$$

$$p_i = x_i \cdot p^*$$

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln x_i$$

→ sehr wichtig!

Bei realen Systemen Berücksichtigung der Wechselwirkung. Einführung des Aktivitätskoeffizienten:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

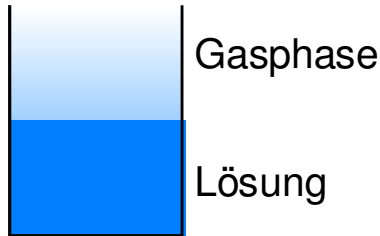
$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln a_i$$

μ_i^* ist das chemische Potential der reinen Phase im gleichen Aggregatzustand, bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur wie in der Mischung.

Achtung: μ_i^* ist also abhängig von Druck und Temperatur!

5.5.2 Gleichgewichte zwischen Lösungen und reinen Phasen des Lösungsmittels

Raoult'sches Gesetz der Dampfdruckerniedrigung



$$\mu_1^g = \mu_1^l$$

Gasphase ist eine reine Phase, nur eine Funktion von p und T

Flüssigphase ist eine Mischphase, also abhängig von a_i bzw. x_i , p und T

→ Da Flüssigkeiten nahezu inkompressibel, nur abhängig von x_i und T

Frage: Wie ändert sich der Dampfdruck in Abhängigkeit von der Konzentration bei konstanter Temperatur?

Annahme $T = \text{const.}$, so gilt:

$$\mu_1^{*g}(p) = \mu_1^l(a_i) = \mu_1^{*l} + R \cdot T \cdot \ln a_1$$

mit *: reine Phase

Wie ändert sich der Druck, wenn die Zusammensetzung geändert wird?

$$d\mu_1^{*g}(p) = d\mu_1^l(a_1)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{*g}(p)}{\partial p} \right) dp = R \cdot T \cdot d(\ln a_1)$$

$$\left(\frac{\partial G_{m,1}^{*g}(p)}{\partial p} \right) dp = R \cdot T \cdot d(\ln a_1)$$

$$V^g \cdot dp = R \cdot T \cdot d(\ln a_1)$$

$$V^g = \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\frac{dp}{p} = d(\ln a_1)$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_1^{a_1} d(\ln a_1)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln a_1$$

Daraus folgt das Raoult'sche Gesetz:

$$p = a_1 \cdot p_0$$

Siedepunktserhöhung

$$\mu_1^{*g} = \mu_1^l$$

$$\mu_1^l = \mu_1^{*l} + R \cdot T \cdot \ln a_1$$

$$\mu_1^{*g} = \mu_1^{*l} + R \cdot T \cdot \ln a_1$$

Frage: Wie ändert sich der Siedepunkt (also T), wenn die Zusammensetzung geändert wird bei konstantem Druck?

Trick: Temperaturabhängige Terme auf eine Gleichungsseite bringen!

$$\frac{\mu_1^{*g} - \mu_1^{*l}}{T} = R \cdot \ln a_1$$

$$\frac{G_{m,1}^{*g} - G_{m,1}^{*l}}{T} = R \cdot \ln a_1$$

$$\frac{\partial \left(\frac{G_{m,1}^{*g} - G_{m,1}^{*l}}{T} \right)}{\partial T} \cdot dT = R \cdot d(\ln a_1)$$

$$\rightarrow \frac{d \left(\frac{G_m}{T} \right)}{dT} = \frac{T \cdot \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right) - G_m}{T^2} = - \frac{T \cdot S_m - G_m}{T^2}$$

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

$$- \frac{(H_{m,1}^g - H_{m,1}^l)}{T^2} \cdot dT = R \cdot d(\ln a_1)$$

$$- \frac{\Delta_V H_m}{T^2} \cdot dT = R \cdot d(\ln a_1)$$

Verdampfungsenthalpie sei temperaturunabhängig:

$$- \frac{\Delta_V H_m}{R} \cdot \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} = \int_1^{a_1} d(\ln a_1) \Rightarrow - \frac{\Delta_V H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \ln a_1$$

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta_V H_m}{R} \cdot \left(\frac{T - T_0}{T \cdot T_0} \right) \quad T - T_0 > 0 \rightarrow T > T_0$$

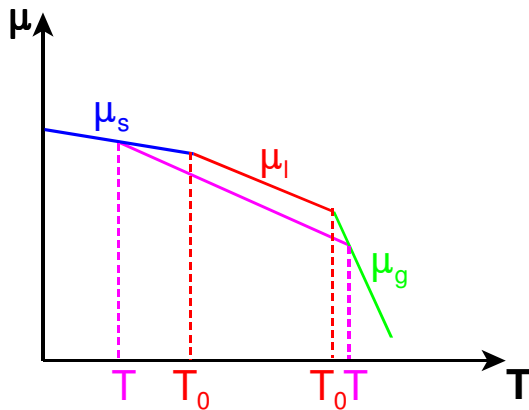
→ Daraus folgt eine Siedepunktserhöhung

Siedepunktserhöhung kann direkt aus dem Verlauf des chemischen Potentials abgeleitet werden.

$$\mu_M = \mu_l + R \cdot T \cdot \ln a_1$$

$$a_1 < 1 \quad a_1 \equiv x_1$$

Verlauf des chemischen Potentials:



Weitere Umformung:

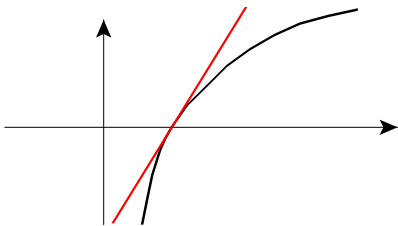
$$-\frac{\Delta_V H_m}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T \cdot T_0} = \ln x_1$$

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2)$$

mit x_2 : Molenbruch des gelösten Stoffes

$$\ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

Oder Taylor-Entwicklung:



$$\frac{\Delta_V H_m}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T \cdot T_0} = x_2$$

$$T \approx T_0:$$

$$\frac{\Delta_V H_m}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} = x_2$$

Umformung von x_2 :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

n_1 und n_2 : die Zahl der Mole oder Stoffmenge:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

mit m_1 : Einwaage des Lösungsmittels; M_1 : Molare Masse des Lösungsmittels

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

mit m_2 : Einwaage gelöster Substanz; M_2 : Molare Masse gelöster Substanz

Bezogen auf 1.000 g Lösungsmittel:

$$m_1 = 1.000 \text{ g}$$

$$\frac{\Delta_v H}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} = \frac{m_2 \cdot M_1}{1.000 \text{ g} \cdot M_2} \Rightarrow \Delta T = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_1}{1.000 \text{ g} \cdot \Delta_v H}$$

$$\rightarrow \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_1}{1.000 \text{ g} \cdot \Delta_v H} : \text{Ebullioskopische Konstante} - \text{besteht aus nur}$$

vom Lösungsmittel abhängigen Größen

Möglichkeit der Molmassenbestimmung bei bekannter Einwaage an gelöster Substanz.

Typische Werte für die ebullioskopische Konstante:

H ₂ O	0,514 K · kg · mol ⁻¹
Benzol	2,67 K · kg · mol ⁻¹
Aceton	1,67 K · kg · mol ⁻¹

Achtung: Die Siedepunktserhöhung hängt nur von der Zahl der gelösten Teilchen ab (zumindest gilt dies für verdünnte Lösungen). Es liegt eine kolligative Eigenschaft vor.

Gefrierpunktserniedrigung (Kryoskopie)

Rechnung analog zu Ebullioskopie

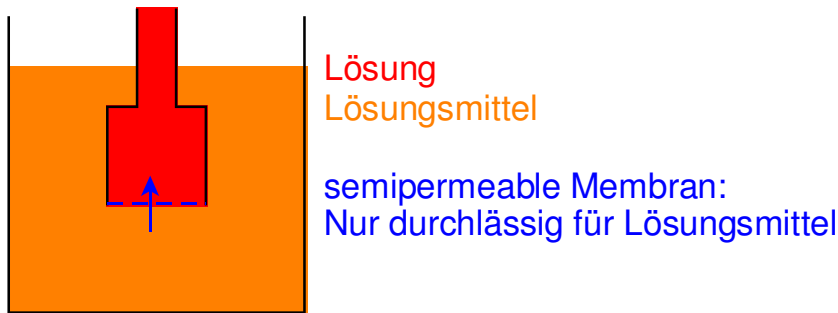
→ aber: Verdampfungsenthalpie durch Schmelzenthalpie ersetzen!

$$\Delta T = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_1}{1.000 \text{ g} \cdot \Delta_{sm} H}$$

Typische Werte für die kryoskopische Konstante:

H ₂ O	- 1,855 K · kg · mol ⁻¹ (etwa - 2 °C pro mol)
Benzol	- 5,12 K · kg · mol ⁻¹
Campher	- 40,00 K · kg · mol ⁻¹

Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel: Osmotischer Druck



$$\mu_1^* = \mu_1$$

reine Phase Mischphase

In der Mischphase wird das chemische Potential kleiner sein als das der reinen Phase gemäß: $\mu_1 = \mu_1^* + R \cdot T \cdot \ln x_1$. Dies kann nur kompensiert werden durch Druckänderung:

$$\mu_1^*(p) = \mu_1(p + \pi, a_1)$$

$$\mu_1(p + \pi, a_1) = \mu_1^*(p + \pi) + R \cdot T \cdot \ln a_1$$

$$\mu_1^*(p + \pi) = \mu_1^*(p) + \int_p^{p+\pi} V_1 dp$$

$$\mu_1^*(p) = \mu_1^*(p) + \int_{ii}^{p+\pi} V_1 dp + R \cdot T \cdot \ln a_1 \Rightarrow -R \cdot T \cdot \ln a_1 = V_1 \cdot \pi$$

$$\ln a_1 \approx -a_2$$

$$\Rightarrow V_1 \cdot \pi = a_2 \cdot R \cdot T \qquad a_2 \approx x_2 \approx \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\Rightarrow V_1 \cdot n_1 = V$$

Osmotischer Druck:

$$V \cdot \pi = n_2 \cdot R \cdot T$$

mit V: Volumen der Flüssigkeit

$$\pi = \frac{n_2}{V} \cdot R \cdot T \qquad \frac{n_2}{V} = c \text{ molare Konzentration (Volumenmolalität)}$$

Molmassenbestimmung:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

$$\pi = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

Messung des osmotischen Drucks π für eine bestimmte Konzentration

$$\frac{m_2}{V}$$

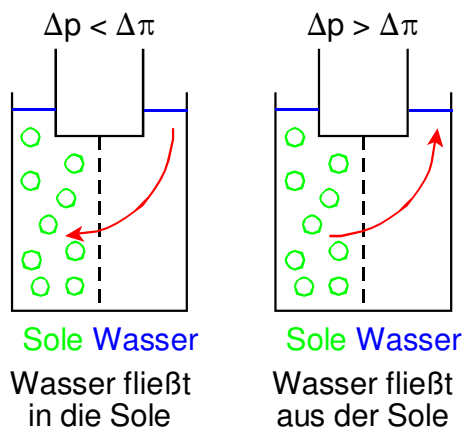
→ M_2 (üblich in der makromolekularen Chemie)

Größe des Effektes:

Für eine einmolale Lösung bei 300 K ist der osmotische Druck $\pi \approx 25$ bar.

Anwendungen:

- Dialyse
- alkoholfreies Bier
- Plasmolyse
- isotonische Lösung



Sole Wasser

Wasser fließt
in die Sole

Sole Wasser

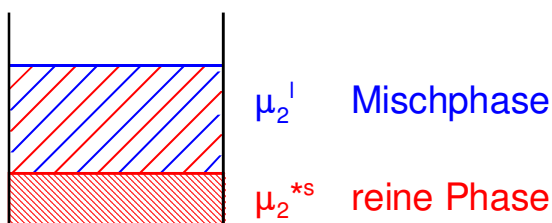
Wasser fließt
aus der Sole

Osmose

Umkehrosmose
(Meerwasser-
entsalzung)

Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel

Beispiel für die Betrachtung des chemischen Potentials des gelösten Stoffes und nicht das des Lösungsmittels.



$$\mu_2^{*s} = \mu_2^l$$

$$\mu_2^{*s} = \mu_2^{*l} + R \cdot T \cdot \ln x_i$$

Trennung der Variablen:

$$\frac{\mu_2^{*s} - \mu_2^{*l}}{R \cdot T} = \ln x_2$$

Für ein Mol und reine Phase gilt: $\mu \equiv G$

$$\frac{G_{m,2}^s - G_{m,2}^l}{R \cdot T} = \ln x_2$$

$$\frac{\partial \left(\frac{G_2^s - G_2^l}{R \cdot T} \right)}{\partial T} dT = d \ln x_2$$

Ganz analog zur Gefrierpunktserniedrigung:

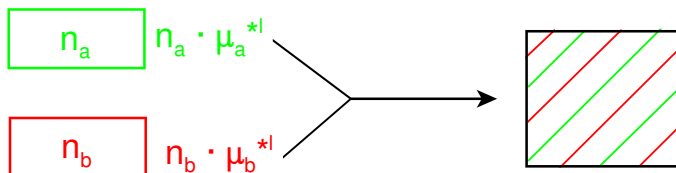
$$-\frac{\Delta_{Sm} H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \ln x_2$$

Möglichkeit der Berechnung der idealen Löslichkeit aus der Schmelzwärme und dem Schmelzpunkt.

5.5.3 Beliebige Zweistoffsysteme

Bisher wurden Systeme betrachtet, bei denen eine Komponente keinen Dampfdruck besitzt. Jetzt wird diese Einschränkung fallen gelassen.

Freie Mischungsenthalpie



Überlegung:

$$\mu = \mu^* + R \cdot T \cdot \ln x$$

$$G_{\text{Anfang}} = n_a \cdot \mu_a^{*l} + n_b \cdot \mu_b^{*l}$$

$$G_{\text{Ende}} = n_a \cdot (\mu_a^{*l} + R \cdot T \cdot \ln x_a) + n_b \cdot (\mu_b^{*l} + R \cdot T \cdot \ln x_b)$$

$$\Delta G_M = G_{\text{Ende}} - G_{\text{Anfang}}$$

$$\Delta G_M = n_a \cdot R \cdot T \cdot \ln x_a + n_b \cdot R \cdot T \cdot \ln x_b$$

Bezug auf Gesamtstoffmenge $n_a + n_b$:

$$\Delta G_M = (n_a + n_b) \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{n_a}{n_a + n_b} \ln x_a + \frac{n_b}{n_a + n_b} \ln x_b \right)$$

$$\frac{\Delta G_M}{n_a + n_b} = R \cdot T \cdot (x_a \cdot \ln x_a + x_b \cdot \ln x_b)$$

Bezogen auf ein Mol: $n_a + n_b = 1$

Molare Freie Mischungsenthalpie:

$$\Delta_M G_m = R \cdot T \cdot (x_a \cdot \ln x_a + x_b \cdot \ln x_b)$$

Allgemein:

$$\Delta_M G_m = R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i$$

Da $x_i < 1 \Rightarrow \ln x_i < 0 \Rightarrow \Delta_M G < 0$

Für eine ideale Mischung gilt:

$$\Delta_M H = 0$$

$$\Delta_M G_m = \Delta_M H_m - T \cdot \Delta_M S_m \rightarrow \text{ideale Mischungsentropie}$$

$$\Delta_M G_m = -T \cdot \Delta_M S_m$$

$$\Delta_M S_m = -R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i$$

Für ideale Mischungen:

$$\Delta_M S > 0$$

Reale Systeme: Wechselwirkung zwischen Teilchen

$$\Delta_M H \neq 0$$

Kriterien für Mischbarkeit:

$$\Delta_M H - T \cdot \Delta_M S < 0$$

- $\Delta_M H > 0$ endotherm $\Delta_M H < T \cdot \Delta_M S$

→ $\Delta_M S > 0$, die Entropie muss zunehmen

- $\Delta_M H < 0$ exotherm $\Delta_M H < T \cdot \Delta_M S$

→ $\Delta_M S$ kann positiv sein, aber auch abnehmen, aber nur bis Ungleichung noch erfüllt ist

Exzess-Funktionen:

$$\Delta_M G^{Ex} = \Delta_M G^{real} - \Delta_M G^{ideal}$$

→ Abweichung von der Idealität

- Begriff der regulären Mischung:

→ Definition: $\Delta_M S^{Ex} = 0$

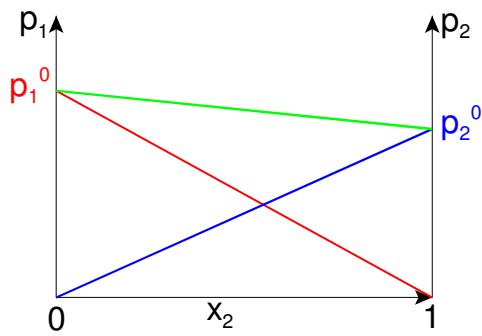
$$\Delta_M H^{Ex} \neq 0$$

Mischung von flüchtigen Flüssigkeiten

Beide Komponenten sind flüchtig.

Unbegrenzt mischbare Flüssigkeiten - ideale Systeme:

- Raoult'sches Gesetz: $p_1 = x_1 \cdot p_1^0$ $p_2 = x_2 \cdot p_2^0$



Darstellung einer p, x_i -Isothermen
 $T = \text{const.}$

Unbegrenzt mischbare Flüssigkeiten - reale Systeme:

$$p_1 = a_1 \cdot p_1^0 \quad p_2 = a_2 \cdot p_2^0$$

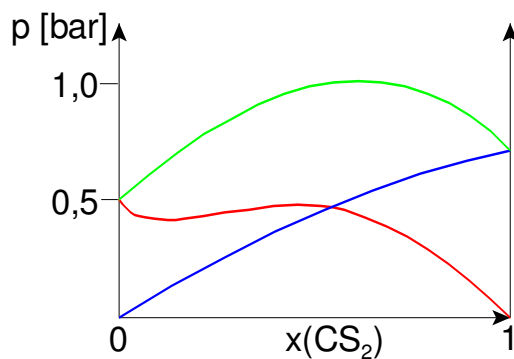
$$a_1 = f_1 \cdot x_1 \quad a_2 = f_2 \cdot x_2$$

f_1 und f_2 sind die Aktivitätskoeffizienten.

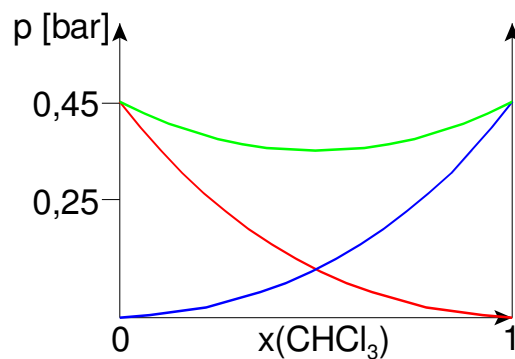
$f_1 > 1 \rightarrow$ positive Abweichung

$f_2 < 1 \rightarrow$ negative Abweichung von Idealität

Charakteristische Beispiele:

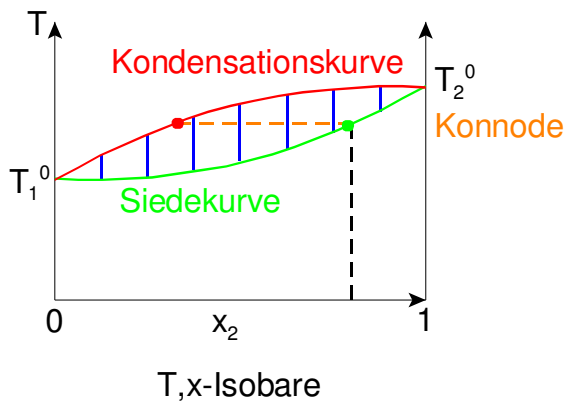


Mischung CS_2 -Aceton
 $T = 352 \text{ }^\circ\text{C}$
 $f > 1$



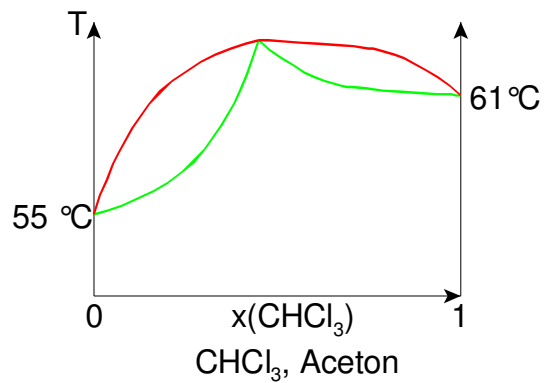
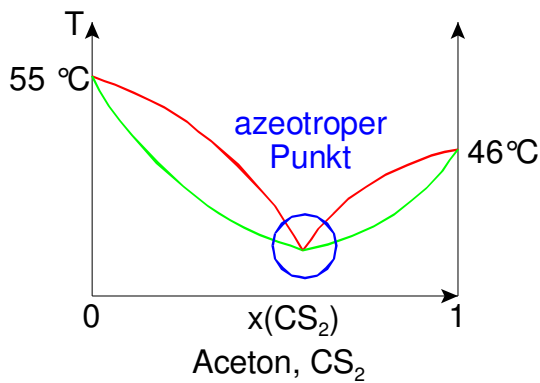
Mischung CHCl_3 -Aceton
 $T = 35,2 \text{ }^\circ\text{C}$
 $f < 1$

Ideale Mischung:



Konnode ist die Linie im Phasendiagramm einer Mischung, die ein Paar koexistenter Phasen miteinander verbindet.

Beispiele:

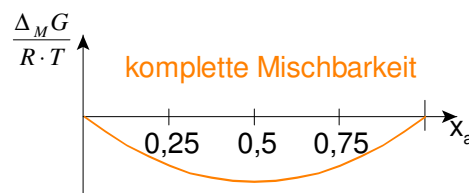
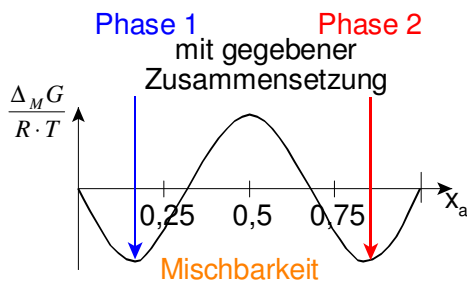


Begrenzt mischbare Flüssigkeiten, Mischungen und Mischungslücken:

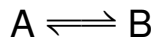
Mischbarkeit: $\Delta_M G < 0$

Keine Mischbarkeit: $\Delta_M G > 0$

Begrenzte Mischbarkeit:



6. Chemische Reaktionen



Differentielle Menge von A reagiere zu B

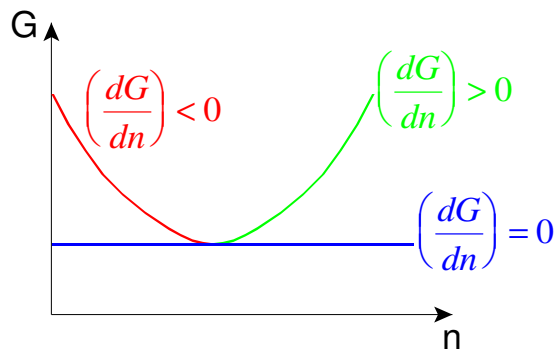
$$-dn_a = dn_b$$

Bei p und T = const., Berechnung von:

$$dG = \mu_a \cdot dn_a + \mu_b \cdot dn_b$$

$$dn_a = -dn \quad dn_b = dn$$

$$dG = -\mu_a \cdot dn + \mu_b \cdot dn$$



Zunahme von B:

$$\left(\frac{dG}{dn}\right) = -\mu_a + \mu_b \quad \mu_a > \mu_b$$

$$\left(\frac{dG}{dn}\right) = -\mu_a + \mu_b \quad \mu_a < \mu_b$$

Im Gleichgewicht gilt:

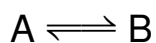
$$\mu_a = \mu_b$$

$$\Delta_R G = \mu_b - \mu_a \quad \rightarrow \text{Gleichgewichtsbedingung: } \Delta_R G = 0!!!$$

$$\Delta_R G < 0 \quad \text{exergonischer Prozess; spontane Reaktion}$$

$$\Delta_R G > 0 \quad \text{endergonischer Prozess; nicht-spontane Reaktion}$$

6.1 Gleichgewicht zwischen idealen Gasen



A und B sind perfekte Gase

$$\mu = \mu^* + R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^*}$$

mit μ^* : chemisches Potential beim Druck p^* und T^*

Standardzustand: $p^* = 1\text{bar}$ und eine Standardtemperatur

$$\mu^* = \mu^\circ$$

mit \circ : Standardbedingungen

$$\mu = \mu^\circ + R \cdot T \cdot \ln p$$

$$\Delta_R G = \mu_b^\circ + R \cdot T \cdot \ln p_b - \mu_a^\circ - R \cdot T \cdot \ln p_a$$

$$\Delta_R G = \mu_b^\circ - \mu_a^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_b}{p_a}$$

$$\Delta_R G = (G_b^\circ - G_a^\circ) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_b}{p_a}$$

$$\Delta_R G = \underline{\Delta_R G^\circ} + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_b}{p_a}$$

Die Freien Standardreaktionsenthalpien sind tabelliert.

Im Gleichgewicht:

$$\Delta_R G = 0$$

$$0 = \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{b,eq}}{p_{a,eq}}$$

mit $p_{i,eq}$: Partialdruck **im Gleichgewicht!!**

$\Delta_R G^\circ$ ist konzentrationsunabhängig

$\rightarrow \ln \frac{p_{b,eq}}{p_{a,eq}}$ ist auch konzentrationsunabhängig $\rightarrow K_p$

$$K_p = \frac{p_{b,eq}}{p_{a,eq}}$$

mit K_p : Gleichgewichtskonstante

$$0 = \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

\rightarrow wichtig: Bezug auf die Freie **Standard**reaktionsenthalpie

Umformung:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_R G^\circ}{R \cdot T}}$$

6.1.1 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$$\frac{\Delta_R G^\circ}{T} = -R \cdot \ln K_p$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta_R G^\circ}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_R H^\circ}{T^2} \qquad \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} = \frac{T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) - G}{T^2} = \frac{-T \cdot S - G}{T^2}$$

$$\frac{\Delta_R G^\circ}{T} = -R \cdot \ln K_p \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) = \frac{\Delta_R H^\circ}{R \cdot T^2}$$

→ van't Hoff'sche Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) = \frac{\Delta_R H^\circ}{R \cdot T^2}$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta_R H^\circ}{R \cdot T^2} dT$$

$$\int_{K_p}^{K_p'} d \ln K_p = \int_T^{T'} \frac{\Delta_R H^\circ}{R \cdot T^2} dT$$

$$\begin{aligned} \ln K_p' - \ln K_p &= -\frac{\Delta_R H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_R H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{T' - T}{T' \cdot T} \right) \\ &= \frac{\Delta_R H^\circ}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T \cdot T'} \end{aligned}$$

- endotherm: K nimmt mit steigendem T zu

- exotherm: K nimmt mit steigendem T ab

→ Prinzip von Le Chatelier

Für das Gleichgewicht gilt:

$$K = \prod_i a_i^{v_i}$$

→ die stöchiometrischen Faktoren für Edukte sind negativ, die für die Produkte positiv

$$\ln K = -\frac{\Delta_R G^\circ}{R \cdot T}$$

$$\Delta_R G = -R \cdot T \cdot \ln K + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_C^{|v_C|} \cdot a_D^{|v_D|}}{a_A^{|v_A|} \cdot a_B^{|v_B|}}$$

→ Dabei ist der erste Summand die Standardreaktionsarbeit. Der zweite Summand steht für die Restreaktionsarbeit.

6.1.2 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Für Flüssigkeiten:

$$\ln K = -\frac{\Delta_R G^\circ}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{R \cdot T} \left(\frac{\partial \Delta_R G^\circ}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \Delta_R V^\circ$$

mit $\Delta_R V^\circ$: Standardreaktionsvolumenänderung

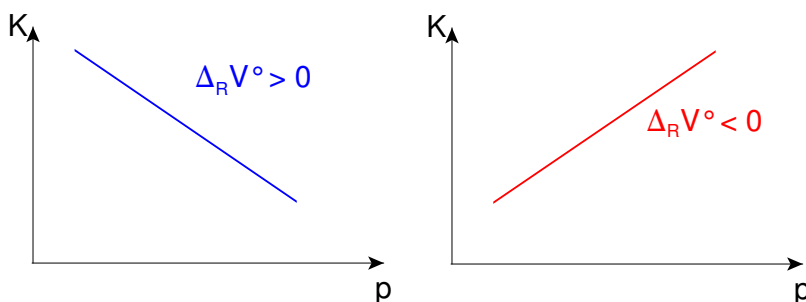
- gilt allgemein für den Fall, dass Standardzustände nicht auf Standarddruck bezogen sind
- gilt immer für kondensierte Phasen
- in kondensierten Phasen: bei Druckänderung von 1 bar ändert sich $\ln K$ um $10^{-2} \%$
- bei Gasphasen: Druckabhängigkeit bei K_x

$$K_x = p^{-\sum v_i} \cdot K_p \rightarrow \ln K_x = -\sum v_i \cdot \ln p + \ln K_p$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\sum v_i \left(\frac{1}{p}\right) + \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p}\right)_T$$

$$\text{mit } \frac{\Delta_R V^\circ}{R \cdot T} = \frac{1}{p} \cdot \sum v_i \text{ (mit idealem Gasgesetz)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_R V^\circ}{R \cdot T} \text{ (für die Gasphase)}$$



→ Prinzip von Le Chatelier

$$\ln K_p' - \ln K_p = \frac{\Delta_R H^\circ}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T \cdot T'}$$

Berechnung von $\Delta_R H^\circ$:

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

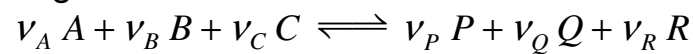
$$\frac{dH}{dT} = C_p \Rightarrow dH = C_p \cdot dT$$

Molwärmern werden als Polynom in T angesetzt:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + \dots$$

mit a, b, c, d, ...: Konstanten, die im interessierenden Bereich experimentell bestimmt werden.

Allgemeine Reaktion:



$$\Delta_R H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{Edukte}) = \sum_k \nu_k \cdot \Delta_f H^\circ_k$$

$$\int_H^{H'} d\Delta_R H^\circ = \int_T^{T'} \left(\sum_k \nu_k \cdot \Delta_f H^\circ_k \right) dT = \int_T^{T'} (A' + B' \cdot T + C' \cdot T^2 + D' \cdot T^3 + \dots) dT$$

6.1.3 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p \qquad \Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \cdot \Delta_R S^\circ$$

Berechnung von $\Delta_R S^\circ$:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \qquad \delta q_{rev} = C_p dT$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

Die Kenntnis der Molwärmern C_p über die gesamte Temperatur ergibt $\Delta_R H^\circ$, $\Delta_R S^\circ$ und damit $\Delta_R G^\circ$.

Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei Gasreaktionen:

$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$\Delta_R G^\circ$ ist bei Gasreaktionen nur eine Funktion der Temperatur und nicht des Druckes.

6.1.4 Homogene Gasgleichgewichte

$$a_i = \frac{f_i}{p^\circ} = \frac{p_i \cdot \phi_i(p_i, T)}{p^\circ}$$

mit p_i : Partialdruck; f : Fugazität; ϕ : Fugazitätskoeffizient

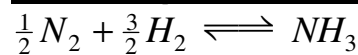
$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i}{p_i} = \phi_i = 1$$

Einsetzen in K (unter Gleichgewichtsbedingungen):

$$K = \prod_i p_i^{\nu_i} \cdot \prod_i \phi_i^{\nu_i} \cdot p^{\circ - \sum \nu_i}$$

$$K = \prod_i \phi_i^{\nu_i} \cdot p^{\circ - \sum \nu_i} \cdot K_p \quad \text{mit } K_p = \prod_i p_i^{\nu_i}$$

Am Beispiel des Ammoniaks



$$K_p = \frac{p(NH_3)}{p(N_2)^{\frac{1}{2}} \cdot p(H_2)^{\frac{3}{2}}}$$

$$\text{hier: } [K_p] = 1 \frac{1}{\text{bar}}$$

Ausdruck über Molenbrüche

$$x_i = \frac{p_i}{p}$$

$$\frac{K}{\prod_i p^{\nu_i}} = \prod_i x_i^{\nu_i} \cdot \prod_i \phi_i^{\nu_i} \cdot p^{\circ - \sum \nu_i}$$

mit

$$K_x = \prod_i x_i^{\nu_i}$$

$$K = \prod_i \phi_i^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \cdot K_x$$

$$K_p = p^{\sum \nu_i} \cdot K_x \quad [K_p] = 1$$

Ausdruck über Konzentrationen

$$p_i = c_i \cdot R \cdot T \quad (\text{aus idealem Gasgesetz})$$

$$K_c = \prod_i c_i^{\nu_i}$$

$$K = \prod_i \phi_i^{\nu_i} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \cdot K_c$$

Zusammenhänge

$$K_p = (R \cdot T)^{\sum \nu_i} \cdot K_c$$

$$K_x = \left(\frac{R \cdot T}{p} \right)^{\sum \nu_i} \cdot K_c$$

bei idealen Gasmischungen im Gleichgewicht: $\phi_i = 1$

- K , K_p sind druckabhängig (da bezogen auf Standarddruck)
- K_x ist druckabhängig (nur für $\sum \nu_i = 0$ druckunabhängig)

6.2 Gleichgewichte in nicht-idealen Systemen von Gasen

Einführung der **Fugazität: f**

$$f \sim p \Rightarrow f = \gamma \cdot p$$

mit γ : Fugazitätskoeffizient

$$K_p \rightarrow K_f$$

6.3 Gleichgewichte für Mischphasen

K_x : K ausgedrückt in Molenbrüchen

K_a : K ausgedrückt in Aktivitäten

$$a = \gamma \cdot x$$

Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei Reaktionen zwischen kondensierten Stoffen.

$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_a$$

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

$\Delta_R V^\circ$ ist das Volumen pro Formelumsatz der Produkte minus dem Volumen pro Formelumsatz der Edukte, also die Volumenänderung bei der Reaktion.

Typische Werte: $\Delta_R V^\circ \approx 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$

→ dass heißt ln K ändert sich um etwa 0,01 % bei einer Druckänderung von einem Bar.

$$a_i = x_i \cdot \gamma_{x,i} \quad (\text{Molenbruch})$$

$$a_i = \frac{c_i \cdot \gamma_{c,i}}{c_i^\circ} \quad (\text{Molarität})$$

$$a_i = \frac{m_i \cdot \gamma_{m,i}}{m_i^\circ} \quad (\text{Molalität})$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_{x,i} = 1 \quad \lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma_{c,i} = 1 \quad \lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_{m,i} = 1 \quad (\text{bei ideal verdünnten Lösungen})$$

$$K_x = \prod_i x_i^{v_i} \quad K_c = \prod_i c_i^{v_i} \quad K_m = \prod_i m_i^{v_i}$$

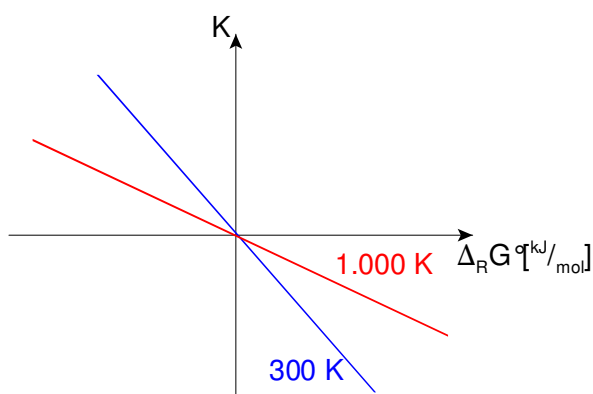
$$K = K_x \cdot \prod_i \gamma_{x,i}^{v_i}$$

$$K = K_c \cdot \prod_i \gamma_{c,i}^{v_i} \cdot c_i^{\circ - \sum v_i}$$

$$K = K_m \cdot \prod_i \gamma_{m,i}^{v_i} \cdot m_i^{\circ - \sum v_i}$$

6.4 Qualitative Diskussion des chemischen Gleichgewichts

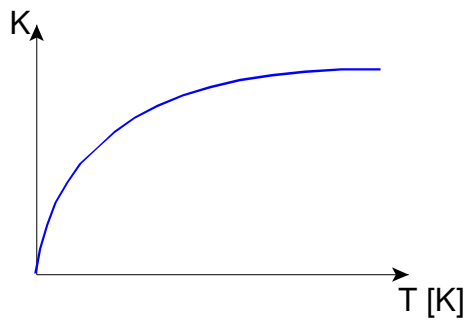
$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$



$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \cdot \Delta_R S^\circ$$

- bei tiefen Temperaturen → $\Delta_R H^\circ$ dominant
- bei hohen Temperaturen → $\Delta_R S^\circ$ wird wichtiger

Für $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$

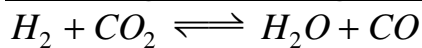


$\Delta_R H^\circ \gg 0 \text{ kJ/mol} \rightarrow$ endotherme Reaktion

6.5 Anwendung des chemischen Gleichgewichts

6.5.1 Berechnung der Ausbeute

Wassergas-Gleichgewicht



Welche Ausgangskonzentrationen liegen vor?

$t = 0$: $n(H_2)_0, n(CO_2)_0, n(H_2O) = 0, n(CO) = 0$

$t \rightarrow \infty$: $n(H_2)_{eq}, n(CO_2)_{eq}, n(H_2O)_{eq}, n(CO)_{eq}$

mit eq: Gleichgewicht

Im Gleichgewicht gilt:

$$n(H_2O)_{eq} = n(CO)_{eq}$$

$$n(H_2)_{eq} = n(H_2)_0 - n(H_2O)_{eq}$$

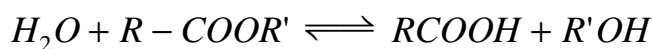
$$n(CO_2)_{eq} = n(CO_2)_0 - n(H_2O)_{eq}$$

$$K_n = \frac{n(H_2O)_{eq}^2}{\left(n(H_2)_0 - n(H_2O)_{eq}\right) \cdot \left(n(CO_2)_0 - n(H_2O)_{eq}\right)} = \frac{y^2}{(a-y) \cdot (b-y)}$$

mit $n(H_2O)_{eq} = y$

Beispiel

$$K = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$



$$K = \frac{[RCOOH] \cdot [R'OH]}{[RCOOR'] \cdot [H_2O]}$$

\rightarrow Wasser im Überschuss

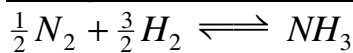
$$K' = \frac{[RCOOH] \cdot [R'OH]}{[RCOOR']}$$

$$RCOOR' = 1 \frac{mol}{l}$$

$$4 = \frac{[RCOOH]^2}{1}$$

→ Das ist Nonsens. Aus einem Mol Ester kann man nicht 2 Mol Säure aus dem Nichts gewinnen. **Es sind immer die Gleichgewichtskonzentrationen in die Gleichgewichtsberechnungen einzusetzen!**

Beispiel: Ammoniak



- Annahme: stöchiometrisches Gemisch: $n_0(H_2) = 3n_0(N_2)$

$$n(N_2) = n_0(N_2) - \frac{1}{2} \gamma$$

$$n(H_2) = n_0(H_2) - \frac{3}{2} \gamma$$

$$n(NH_3) = \gamma$$

$$\sum n = 4n_0(N_2) - \gamma$$

$$K_x = \frac{x(NH_3)}{x(N_2)^{\frac{1}{2}} \cdot x(H_2)^{\frac{3}{2}}}$$

$$K_x = \frac{\gamma \cdot (4n_0(N_2) - \gamma)}{(n_0(N_2) - \frac{1}{2} \gamma)^{\frac{1}{2}} \cdot (3n_0(N_2) - \frac{3}{2} \gamma)^{\frac{3}{2}}}$$

- mit $z = \frac{\gamma}{n_0(N_2)} \Rightarrow K_x = \frac{4z(4-z)}{3^{\frac{3}{2}}(2-z)^2}$

$$K_p = \frac{K_x}{p} = \frac{4 \cdot z \cdot (4-z)}{p \cdot 3^{\frac{3}{2}} \cdot (2-z)^2}$$

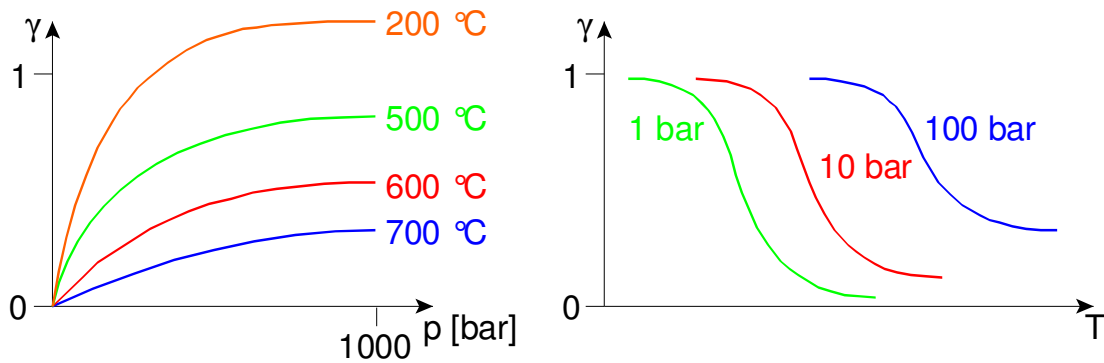
wobei: $\sum \nu_i = -1$

→ Druckabhängigkeit

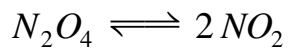
- Vereinfachung für $z \ll 1$:

$$K_p = \frac{4 \cdot z}{p \cdot 3^{\frac{3}{2}}}$$

→ z (Ausbeute) steigt bei höherem Druck



6.5.2 Dissoziationsgrad eines Stoffes



$$n(N_2O_4) = n_0(N_2O_4) \cdot (1 - \alpha)$$

$$n(NO_2) = 2n_0(N_2O_4) \cdot \alpha$$

$$\sum n = n_0(N_2O_4) \cdot (1 + \alpha)$$

mit α : Bruchteil der Stoffmenge an N_2O_4 , die zerfallen ist

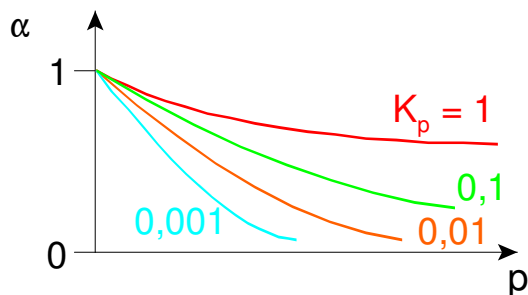
→ Molenbrüche:

$$x(N_2O_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad x(NO_2) = \frac{2 \cdot \alpha}{1 + \alpha} \quad \sum v_i = 1$$

$$K_p = p \cdot K_x = p \cdot \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot p$$

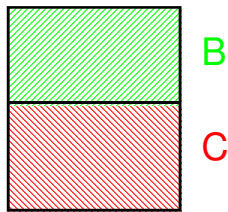
$$\alpha = \left(\frac{K_p}{4 \cdot p + K_p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

→ α ist druckabhängig!



6.6 Chemisches Gleichgewicht in Mehrphasensystemen

Verteilungsgleichgewicht:



$$\mu_A^B = \mu_A^C$$

$$\mu_A = \mu_A^* + R \cdot T \cdot \ln a_A$$

$$\mu_A^* + R \cdot T \cdot \ln a_A^B = \mu_A^* + R \cdot T \cdot \ln a_A^C$$

mit μ_A^* : chemisches Potential des reinen Stoffes A.

$$\frac{a_A^C}{a_A^B} = 1$$

$$a_A = \gamma \cdot x_A$$

$$\frac{\gamma_A^C \cdot x_A^C}{\gamma_A^B \cdot x_A^B} = 1$$

$$\frac{x_A^C}{x_A^B} = \frac{\gamma_A^B}{\gamma_A^C}$$

$$\frac{x_A^C}{x_A^B} = \text{const.}$$

Nernst'scher Verteilungssatz

→ Wahl eines anderen Standardzustandes: der Stoff, gelöst bei unendlicher Verdünnung

$$\begin{aligned} \mu_A^B &= \mu_A^{\infty B} + R \cdot T \cdot \ln x_A^B \\ \mu_A^C &= \mu_A^{\infty C} + R \cdot T \cdot \ln x_A^C \end{aligned} \quad \rightarrow \quad e^{\left(\frac{\mu_A^{\infty B} - \mu_A^{\infty C}}{R \cdot T} \right)} = \frac{x_A^C}{x_A^B} = \text{const.}$$

6.6.1 Lösung von Gasen in Flüssigkeiten



$\mu(p, a, T)$

$$\mu^g = \mu^l$$

$$\mu^g = \mu(p, T)$$

$$\mu^l = \mu(a, T)$$

$$\mu^g = \mu^{*g}(T) + R \cdot T \cdot \ln p$$

$$\mu^l = \mu^{*l}(T) + R \cdot T \cdot \ln a_l$$

$$\frac{a_l}{p} = e^{\frac{-\mu^{*l}(T) - \mu^{*g}(T)}{R \cdot T}}$$

$$a_l = c_l$$

$$\frac{c_l}{p} = k \Rightarrow c_l = k \cdot p$$

$$p = c_g \cdot R \cdot T$$

→ Henry-Dalton-Gesetz:

$$\frac{c_l}{c_g} = \text{const.} = \lambda(T)$$

Gaslöslichkeit in H₂O, in mg auf 1.000 cm³ Wasser

T [°C]	N ₂	O ₂	CO ₂
0	28,8	69,5	3.350
20	18,6	43,4	1.690

Anwendung des Henry-Dalton-Gesetzes

Löslichkeit von H₂ in Metallen:

$c_l = c_{Me}$ Konzentration des H₂ im Metall

Auf das Metall wirke der Druck $p(H_2)$. Dann müsste gelten:

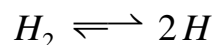
$$\frac{p(H_2)}{c_{Me}} = \lambda(T)$$

→ wird aber nicht erfüllt!

Experimentell wird gefunden:

$$\sqrt{p(H_2)} = \lambda'(T) c_{Me}$$

→ linearer Zusammenhang zwischen $\sqrt{p(H_2)}$ und c_{Me}



$$K_p = \frac{p(H)^2}{p(H_2)} \Rightarrow p(H) = \sqrt{p(H_2)} \cdot \sqrt{K_p}$$

$$\frac{p(H)}{\sqrt{K_p}} = \lambda'(T) \cdot c_{Me} \Rightarrow p(H) = \lambda'(T) \cdot \sqrt{K_p} \cdot c_{Me}$$

→ Es liegt im Gleichgewicht vor. H₂ wird atomar im Metall gelöst.

7. Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad \text{bzw.} \quad dS = \frac{C_v}{T} \cdot dT$$

Änderung über einen größeren Temperaturbereich:

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

Ideal: Temperaturverlauf der Entropie über die gesamte Temperatur, also bis $T = 0$ K.

Frage: Welche Entropie herrscht am absoluten Nullpunkt?

$$S(T_2) - S(0) = \int_0^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

7.1 Untersuchung von Festkörperreaktionen von Nernst

- bestimmte: ΔG , ΔH und ΔS bis zu tiefen Temperaturen

- fand heraus: $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = \Delta H$

→ Folgerung: Der Unterschied zwischen ΔG und ΔH wird mit der Annäherung an den absoluten Nullpunkt immer kleiner.

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

Daraus ergibt sich:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

→ Nernst'sches Wärmetheorem

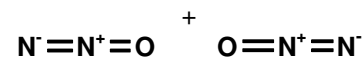
→ Einschränkung: gilt für ideale Festkörper

7.2 Formulierung des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik

Die Entropie eines idealen Festkörpers ist am absoluten Nullpunkt gleich Null.

7.3 Nullpunktsentropie

N_2O kann wie folgt vorliegen:



$$S = R \cdot \ln 2$$

Anhang I: Formelsammlung

Thermodynamik

(I) Eigenschaften der wichtigsten Zustandsänderungen

	Isotherme T = const.	Isobare p = const.	Isochore V = const.
Beziehung zwischen den Zuständen 1 und 2	$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$
p, V	$p = \frac{p_1 \cdot V_1}{V}$	$p = p_1$	$V = V_1$
p, T	$T = T_1$	$p = p_1$	$V = \frac{V_1 \cdot T}{T_1}$
V, T	$T = T_1$	$V = \frac{V_1 \cdot T}{T_1}$	$V = V_1$
q₁₂	$q_{12} = -w_{12}$	$q_{12} = C_p \cdot dT$	$q_{12} = C_V \cdot dT$
w₁₂	$w_{12} = -p_{ext} \cdot dV$	$w_{12} = -p_{ext} \cdot dV$	$w_{12} = 0$

mit p: Druck; V: Volumen; T: Temperatur; q: Wärme; w: Arbeit; m: Masse; C_p: Molwärme (bei konstantem Druck); C_v: Molwärme (bei konstantem Volumen)

	Adiabate $\delta q = \text{const.}$	Polytrope $p \cdot V^n = \text{const.}$
Beziehung zwischen Zuständen 1 und 2	$p_1 \cdot V_1^\kappa = p_2 \cdot V_2^\kappa$ $T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_2^{\kappa-1}$ $\frac{T_1^{\kappa/(\kappa-1)}}{p_1} = \frac{T_2^{\kappa/(\kappa-1)}}{p_2}$	$p_1 \cdot V_1^n = p_2 \cdot V_2^n$ $T_1 \cdot V_1^{n-1} = T_2 \cdot V_2^{n-1}$ $\frac{T_1^{n/(n-1)}}{p_1} = \frac{T_2^{n/(n-1)}}{p_2}$
p, V	$p = \frac{p_1 \cdot V_1^\kappa}{V^\kappa}$	$p = \frac{p_1 \cdot V_1^n}{V^n}$
p, T	$p = \frac{p_1 \cdot T^{\kappa/(\kappa-1)}}{T_1^{\kappa/(\kappa-1)}}$	$p = \frac{p_1 \cdot T^{n/(n-1)}}{T_1^{n/(n-1)}}$
V, T	$T = \frac{T_1 \cdot V_1^{\kappa-1}}{V^{\kappa-1}}$	$T = \frac{T_1 \cdot V_1^{n-1}}{V^{n-1}}$
q₁₂	$q_{12} = 0$	$q_{12} = m \cdot C_V \cdot \frac{n - \kappa}{n - 1} \cdot (T_2 - T_1)$
w₁₂	$w_{12} = \frac{p_1 \cdot V_1}{\kappa - 1} \cdot \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} - 1 \right)$	$w_{12} = \frac{p_1 \cdot V_1}{n - 1} \cdot \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right)$

mit κ : Adiabatenkoeffizient (auch χ); n: Polytropenkoeffizient

(II) Ideales Gasgesetz

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

mit n: Stoffmenge; R: universelle Gaskonstante (8,314472 J/mol · K)

(III) Virialentwicklung, zweiter Virialkoeffizient

$$\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 1 + B \cdot p + C \cdot p^2 + D \cdot p^3$$

mit B: zweiter Virialkoeffizient

$$B = -2 \cdot \frac{\pi}{k \cdot T} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{k \cdot T}} - 1 \right) \cdot r^2 \cdot dr$$

mit k: Boltzmann-Konstante (1,3806505 · 10⁻²³ J/K)

$$u(r) = 0 \Rightarrow r > \sigma$$

$$u(r) = \infty \Rightarrow r \leq \sigma$$

$$B = 2 \cdot \frac{\pi}{k \cdot T} \cdot \frac{\sigma^3}{3} \quad \text{oder} \quad B = \frac{1}{k \cdot T} \cdot 4 \cdot V_{\text{Kugel}}$$

(IV) Van-der-Waals-Gleichung

$$\left(p + a \cdot \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

mit a: Van-der-Waals-Koeffizient des Binnendrucks; b: Van-der-Waals-Koeffizient des molaren Kovolumens

Kritische Größen:

$$b = \frac{V_k}{3}$$

mit k: kritisch

$$a = \frac{9}{8} \cdot R \cdot V_k \cdot T_k$$

$$\frac{p_k \cdot V_k}{R \cdot T_k} = \frac{3}{8}$$

(V) Theorem der übereinstimmenden Zustände

$$0,25 \leq \frac{p_k \cdot V_k}{R \cdot T_k} \leq 0,30$$

(VI) Andere Zustandsgleichungen

Nach Berthelot:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{T \cdot V_m^2}$$

Nach Dieterici:

$$p = \frac{R \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{a}{R \cdot T \cdot V_m}\right)}{V_m - b}$$

Virialentwicklung nach Kammerlingh-Onnes:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right)$$

(VII) Arbeit

$$w = - \int_{V_a}^{V_e} p_{ext} dV$$

mit p_{ext} : externer Druck

Reversible Expansion:

$$w = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_e}{V_a}\right)$$

(VIII) Wärme

$$\delta q = C_M \cdot dT$$

(IX) Erster Hauptsatz der Thermodynamik für geschlossene Systeme

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p \cdot dV$$

mit U: innere Energie

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

mit H: Enthalpie

V = const. → innere Energie

p = const. → Enthalpie

(X) Die Molwärmern

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

$$C_p = C_v + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Berechnung von C_v bei mittleren Temperaturen:

$$C_v = f(R/2)$$

mit f: Zahl der Freiheitsgrade

Für ein ideales Gas gilt:

$$C_p - C_v = R$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \wedge \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

(XI) Isenthalpische Entspannung eines Gases

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T < 0 \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T > 0$$

→ Abkühlung → Erwärmung

mit $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$: Joule-Thomson-Koeffizient

(XII) Adiabatenkoeffizient

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

(XIII) Reaktionsenergie/-enthalpie

$$\Delta_R U = \sum \Delta_f U(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f U(\text{Edukte})$$

$$\Delta_R H = \sum \Delta_f H(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H(\text{Edukte}) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H(i)$$

mit f: Bildungsenergie bzw. -enthalpie; ν_i : Reaktionskoeffizienten (für Produkte positiv, für Edukte negativ)

(XIV) Kirchhoff'sches Gesetz

$$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p dT$$

$$\Delta_R C_p = \sum_i \nu_i \cdot C_{p,m}(i)$$

(XV) Carnot-Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

(XVI) Wirkungsgrad einer Wärmepumpe β /Kältemaschine β'

$$\beta = \frac{T_2}{T_2 - T_1} \qquad \beta' = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

(XVII) Entropie

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

mit δq_{rev} : reversibel ausgetauschte Wärme

Spontaneitätsbedingung für das isolierte System:

$$S_1 < S_2$$

Isochorer Prozess:

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT$$

Isobarer Prozess:

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

Beim idealen Gas:

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT - R \cdot d \ln p$$

Temperaturabhängigkeit:

$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

Reaktionsentropie:

$$\Delta_R S^\circ = \sum_i \nu_i \cdot S_m^\circ(i)$$

(XVIII) Freie Energie und Enthalpie

Helmholtz: $A = U - T \cdot S$

Gibbs: $G = H - T \cdot S$

Bei einem spontanen Prozess ist die Freie Energieänderung negativ.

Im Gleichgewicht gilt:

$$dA = 0$$

Für die Freie Enthalpie gilt: $dG = dH - T \cdot dS$

Im Gleichgewicht gilt:

$$dG = 0$$

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad U = f(S, V)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp \quad H = f(S, p)$$

$$dA = -p \cdot dV - S \cdot dT \quad A = f(V, T)$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT \quad G = f(p, T)$$

Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie:

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

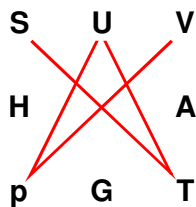
Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie:

$$dG = V \cdot dp \quad \text{für } T = \text{konstant}$$

Für Gase:

$$dG = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

(XIX) Guggenheim-Schema



(XX) Gibbs'sche Fundamentalgleichung

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \Rightarrow \text{für } T \text{ und } p = \text{konstant, folgt}$$

$$dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

mit μ : chemisches Potential

(XXI) Chemisches Potential reiner Phasen

Ein-Phasen-Systeme:

$$dG = \mu_1 \cdot dn_1 \Rightarrow \mu_1 = \frac{dG}{dn_1}$$

Mehr-Phasen-Systeme:

$$dG = \sum_i \mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta \cdot dn_i^\beta + \dots = 0$$

Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

(XXII) Gibbs'sche Phasenregel

$$p + f = c + 2$$

mit p: Anzahl der Phasen; f: Freiheitsgrade; c: Anzahl der Komponenten

(XXIII) Phasenübergangsentropie

$$\Delta_{\text{Trans}}S = \frac{q_{\text{rev},1} - q_{\text{rev},2}}{T} = \frac{\Delta_{\text{Trans}}H}{T}$$

$\Delta_{\text{Trans}}H$: Phasenübergangsenthalpie

Trouton'sche Regel für Verdampfungsentropien:

$$\Delta_{\text{V}}S \approx 85 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

(XXIV) Das p-T-Diagramm

Clapeyron'sche Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Grenzlinie flüssig-gasförmig (Clausius-Clapeyron'sche Gleichung):

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{V}}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Grenzlinie fest-flüssig:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Sm}}H}{T_{\text{Sm}} \cdot \Delta V}$$

Grenzlinie fest-gasförmig:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{Sub}}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

(XXV) Das chemische Potential in Mischphasen

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln x_i$$

mit μ_i^* : chemisches Potential der reinen Phase; x_i : Molenbruch

(XXVI) Das Raoult'sche Gesetz

$$p = a_i \cdot p_0$$

(XXVII) Siedepunktserhöhung

$$\ln a_i = -\frac{\Delta_{\text{V}}H}{R} \cdot \left(\frac{T - T_0}{T \cdot T_0} \right)$$

(XXVIII) Gefrierpunktserniedrigung

$$\ln a_i = -\frac{\Delta_{\text{Sm}}H}{R} \cdot \left(\frac{T - T_0}{T \cdot T_0} \right)$$

(XXIX) Osmotischer Druck

$$V \cdot \pi = n_2 \cdot R \cdot T$$

mit π : osmotischer Druck; n_2 : Stoffmenge der gelösten Komponente

(XXX) Ideale Mischungen

$$\Delta_M H = 0$$

$$\Delta_M G = \Delta_M H - T \cdot \Delta_M S \rightarrow \text{ideale Mischungsentropie}$$

$$\Delta_M G = -T \cdot \Delta_M S$$

$$\Delta_M S = -R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i \rightarrow \Delta_M S > 0$$

(XXXI) Reale Mischungen

$$\Delta_M G^{Ex} = \Delta_M G^{real} - \Delta_M G^{ideal}$$

mit Ex: Exzess

$$\Delta_M S^{Ex} = 0 \quad \Delta_M H^{Ex} \neq 0$$

Mischbarkeitskriterien:

$$\Delta_M H > 0 \quad \Delta_M H < T \cdot \Delta_M S \rightarrow \Delta_M S > 0$$

$$\Delta_M H < 0 \quad \Delta_M H < T \cdot \Delta_M S$$

(XXXII) Freie Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

mit K_p : Gleichgewichtskonstante des Drucks

van't-Hoff (Temperaturabhängigkeit):

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) = \frac{\Delta_R H^\circ}{R \cdot T^2}$$

Druckabhängigkeit:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_R V^\circ}{RT}$$

mit K_x : Gleichgewichtskonstante; $\Delta_R V^\circ$: Standardreaktionsvolumenänderung

(XXXIII) Homogenes Gasgleichgewicht

$$K = \prod_i \phi_i^{v_i} p^{\circ - \sum v_i} \cdot K_p$$

mit ϕ : Fugazität; p° : Partialdruck

(XXXIV) Reaktionsquotient

$$Q = \prod_i a_i^{v_i}$$

mit a_i : Aktivität

(XXXV) Gleichgewicht für Mischphasen

$$K = K_x \cdot \prod_i \gamma_{x,i}^{v_i}$$

$$K = K_c \cdot \prod_i \gamma_{c,i}^{v_i} \cdot c_i^{\circ - \sum v_i}$$

$$K = K_m \cdot \prod_i \gamma_{m,i}^{v_i} \cdot m_i^{\circ - \sum v_i}$$

(XXXVI) Dissoziationsgrad eines Stoffes

$$K_p = p \cdot K_x = p \cdot \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot p \quad \alpha = \left(\frac{K_p}{4 \cdot p + K_p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(XXXVII) Henry-Dalton-Gesetz (Lösung von Gasen in Flüssigkeiten)

$$\frac{c_l}{c_g} = \text{const.} = \lambda(T)$$

Anhang II: Übungen mit Lösungen