Physikalische Chemie I

Ideale Gase

<u>0. Hauptsatz der Thermodynamik</u>: Wenn A im thermischen Gleichgewicht mit b ist und desgleichen B mit C, so sind auch A und c miteinander im thermischen Gleichgewicht.

Gesetz von Boyle:	$p \cdot V$ = Konstante	bei konstantem n und T
Gesetz von Charles:	V = Konstante $\cdot T$	bei konstantem n und p
Avogadro-Prinzip:	V = Konstante $\cdot n$	bei konstantem T und p

Aus obigen Gesetzten folgt die ideale Gasgleichung mit der allgemeinen Gaskonstante R:

$$\mathbf{p \cdot V = n \cdot R \cdot T} \qquad \frac{p_1 * V_1}{n_1 * T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{n_2 \cdot T_2}$$

für isotherme Prozesse ist $T_1 = T_2$

für isobare Prozesse ist $p_1 = p_2$

für isochore Prozesse ist $V_1 = V_2$

Bei einem adiabatischen Prozess findet Temperaturänderung, Druckänderung und Volumenänderung statt, es wird aber keine Wärme nach außen abgegeben. dq = 0
Bei diabatischen Wände kann dementsprechend Wärme fließen.
Reversible Expansion heißt, dass der Druck dem Außendruck zu jeder Zeit entspricht.
Irreversible Expansion heißt, dass das Gas gegen einen konstanten Druck expandiert.

Standardumgebungsbedingungen (SATP): 25 °C (298,15 K), 10^5 Pa (= 1 bar), V_m = 24, 789 L/mol
Standardbedingungen (STP): 0 °C (273,15 K), 1 atm (=101.325 Pa), V_m = 21,41 L/mol

<u>Partialdruckgesetz von Dalton</u>

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

$$p = \sum_j p_j \qquad \text{Molenbruch: } x_j = \frac{n_j}{n} \quad \rightarrow \quad p_j = x_j \cdot p \quad \rightarrow \quad p_j = \frac{n_j \cdot RT}{V}$$

Reale Gase

<u>Virialgleichungen</u>:

$$pV_m = RT(1 + B' \cdot p + C' \cdot p^2 + ...) \qquad pV_m = RT(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + ...)$$

Z ist der Kompressionsfaktor und beschreibt die Abhängigkeit der zwischenmolekularen Kräfte vom Tielchenabstand.

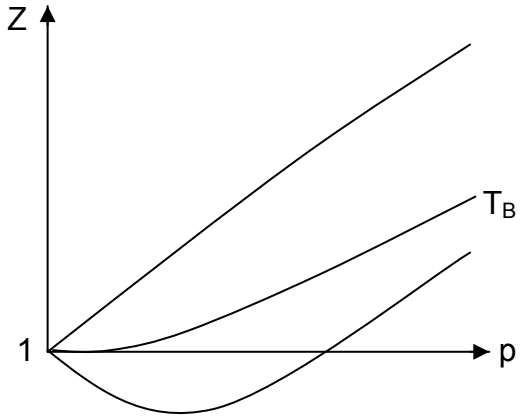
$$Z = \frac{pV_m}{RT} \qquad \frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + ... \qquad \frac{dZ}{dp} = B + 2CV^{-1}_m$$

für $p \rightarrow 0$ $\qquad$ für $V_m \rightarrow \infty$

$\frac{dZ}{dp} \rightarrow B'$ $\qquad$ $\frac{dZ}{dp} \rightarrow B$

Die Virialkoeffizienten (B,C...) hängen von der Temperatur ab. Es kann eine Temperatur geben bei der Z = 1 ist und die Steigung somit Null. Diese ist die Boyle-Temperatur T_B, wo die Eigenschaften des realen Gases mit dem eines idealen übereinstimmen.
Für Helium ist sie beispielsweise 22,64 K (-250,51 °C), für die Luft 346,8 K (73,65 °C).

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht



Die Kurve der Boyle-Temperatur verläuft am Anfang parallel zur p-Achse, wie die des idealen Gases.

<u>Van der Waals'sche Gleichung</u>:

Die ideale Gasgleichung gilt durch umformen zweier Faktoren auch für reale Gase:

$V = V - n \cdot b$ wobei b das Eigenvolumen der Gasteilchen ist

Außerdem hängt der Druck sowohl von der Stoßhäufigkeit als auch von der Stoßkraft auf die Wände ab. Beide Größen werden durch die zwischenmolekularen Anziehungen erniedrigt und zwar proportional zum Volumen:

$$\frac{n}{V} \cdot \frac{n}{V} = \frac{n^2}{V^2}$$

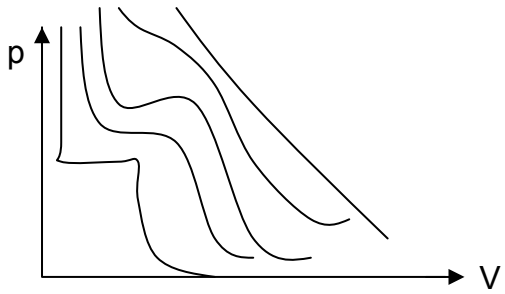
Dieser Faktor wird noch durch eine stoffspezifische positive Konstante a ergänzt.

Aus diesen beiden Faktoren lässt sich die Gasgleichung für reale Gase formen:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \qquad \text{oder} \qquad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V^2_m}$$

Kritische Größen:

Dieses Größen können von der van der Waals'schen Gleichung hergeleitet werden, weil es ein Sattelpunkt im Kurvenverlauf sein muss, d.h. p'=0 und p'' = 0:



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

$$\frac{d^2p}{dV^2_m} = \frac{d}{dV_m}\left(-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V^3_m}\right) = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V^4_m} = 0$$

Wenn die beiden Gleichung gleichgesetzt werden und auf V_m, p und T aufgelöst werden erhält man die kritischen Größen:

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

Durch die kritischen Größen können wir die van der Waals'sche Gleichung in eine reduzierte Form umwandeln:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_{m,r} - 1} - \frac{3}{V^2_{m,r}} \qquad \text{wobei:} \quad p_r = \frac{p}{p_{krit}} \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,krit}} \quad T_r = \frac{T}{T_{krit}}$$

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Kinetische Gastheorie

Druck eines idealen Gases

$p = \frac{n \cdot M}{V} \cdot v^2_x$ wobei n = Stoffmenge, M = molare Masse, V = Volumen und v_x = Geschwindigkeit

Mittlere Geschwindigkeitsquadrat:

$\bar{c}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2$ Daraus folgt: $p \cdot V = {}^1/_3 \cdot n \cdot M \cdot \bar{c}^2 = {}^1/_3 \cdot N \cdot m \cdot \bar{c}^2$

Daraus ergibt sich wiederum: $E = ½ \cdot M\bar{c}^2$ (Kinetische Energie der Translation)

für ein Teilchen: $\bar{\varepsilon} = ½ \cdot m\bar{c}^2$

Durch umformen mit der idealen Gasgleichung erhält man die kinetische Energie eines Teilchens:

$\bar{\varepsilon} = {}^3/_2 \cdot R/N_A \cdot T$ $\bar{\varepsilon} = {}^3/_2 \cdot k \cdot T$ mit k als Boltzmann-Konstante

Die Geschwindigkeit eines Moleküls lässt sich durch die Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrats bestimmen. Man setze voraus das pV/n =RT sei (ideales Gas):

$\sqrt{\bar{c}^2} = \sqrt{3RT/M}$

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung:

Die mittlere Geschwindigkeit ist nicht die wirkliche für reale Gase, weil sich die Geschwindigkeitswerte über einen Bereich verteilen und zusätzlich durch ständige Stoßereignisse umverteilt werden.

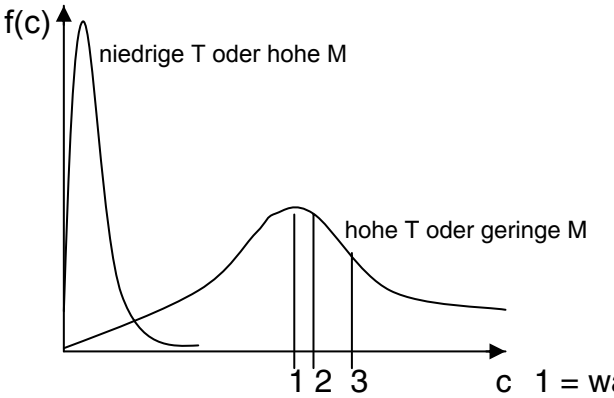
$f(s) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \cdot s^2 \cdot e^{-Ms^2/2RT}$ $\Leftrightarrow$ $f(s) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot s^2 \cdot e^{-ms^2/2kT}$

Die mittlere Geschwindigkeit rechnet sich nun durch ein Integral der Verteilung aus:

$$\bar{c} = \int_0^\infty c \cdot f(c)dc = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

Die wahrscheinliche Geschwindigkeit berechnet sich durch f'(c) = 0, da es das Maximum ist:

$$\bar{c}_{wahr} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$$



1 = wahrscheinliche 2 = mittlere

3 = Wurzel aus dem Geschwindigkeitsquadrat

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Stoßhäufigkeit von Gasteilchen:

$z = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \bar{c} \cdot N/V$ mit d = Durchmesser der Moleküle, N = Anzahl der Moleküle

$z = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \bar{c} \cdot p/(kT)$ mit k der Boltzmann-Konstante

Die mittlere freie Weglänge ist die freie Flugzeit und somit Geschwindigkeit zwischen Stöße:

$$\lambda = \bar{c}/z = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi d^2 p}$$

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

„Die Innere Energie eines isolierten Systems ist konstant!“ 1874, Hermann von Helmholtz

D.h.: $\Delta U = \delta w + \delta q$ wenn $\delta w = 0$ und $\delta q = 0$ ist $\Delta U = 0$

Wenn keine Energie nach außen gelangt und keine Arbeit verrichtet wird, ist die innere Energie konstant.

ΔU ist im Gegensatz zu δw und δq eine totales Differential, eine Zustandsfunktion, δw und δq sind nichttotale Differentiale oder auch Wegefunktionen.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} dn$$

Bei einem geschlossenen System ist der letzte Koeffizient gleich 0, d.h. keine Mengenänderung. Die beiden vorderen Koeffizienten sind der „innere Druck“, Π_T und die Wärmekapazität, C_V.

$dU = \Pi_T\, dV + C_V\, dT$ für ideale Gase ist $\Pi_T = 0$ und $q_V = C_V \Delta T$ für reale $\Pi_T \neq 0$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \Pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha \Pi_T V + C_V \quad \text{denn } \alpha = V^{-1}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

α ist der Koeffizient der thermischen Ausdehnung

Die obige Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Inneren Energie von der Temperatur bei konstantem Druck. Für ideale Gase ($\Pi_T = 0$) ist die Lösung immer C_V.

Für ideale Gase lässt sich C_V durch die Freiheitsgrade (f) der Moleküle bestimmen:

$C_{V,m} = ½ \cdot f \cdot R$

Freiheitsgrade:			
	1-atomig	3 T(ranslationen)	3
	2-atomig	3 T, 2 R(otationen)	5
		[1 S(chwingung)	7]
	3-atomig	3 T, 3 R	6
		3 S	12 (maximal)

Die Freiheitsgrade können auch für nicht ideale Gase verwendet werden, die Lösung muss dann aber als Näherung betrachtet werden.

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

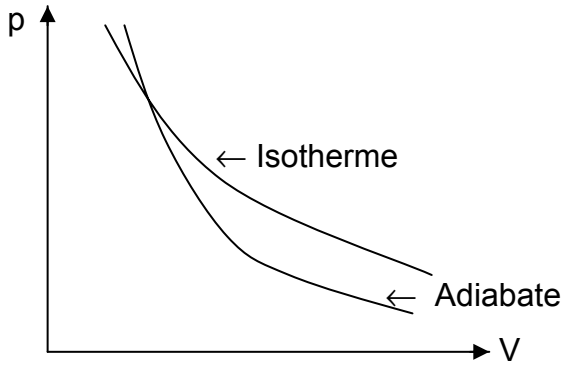
Volumenarbeit

Art der Arbeit	w	q	ΔU	ΔT
Expansion gegen p = 0				
isotherm	0	0^*	0^*	0
adiabatisch	0	0	0	0
Expansion gegen konstanten Druck				
isotherm	$-p_{ex}\Delta V$	$p_{ex}\Delta V^*$	0^*	0
adiabatisch	$-p_{ex}\Delta V$	0	$-p_{ex}\Delta V$	$(-p_{ex}\Delta V)/C_V^*$
Reversible Expansion oder Kompression				
isotherm	$-nRT\cdot\ln(V_E/V_A)^*$	$nRT\cdot\ln(V_E/V_A)^*$	0^*	0
adiabatisch	$C_V\Delta T^*$	0	$C_V\Delta T^*$	$\{(V_A/V_E)^{-c} - 1\}T_A^*$

* gilt nur für ideales Gas $\qquad c = C_{V,m}/R$

Poisson-Gleichung: $p_A V_A^{\gamma} = p_E V_E^{\gamma}$ $\qquad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$ $\qquad$ („Adiabatengesetz“)

Davon abgeleitet: $V_E T_E^c = V_A T_A^c$ $\qquad$ oder $\frac{T_A}{T_E} = \left(\frac{V_E}{V_A}\right)^{-c}$ $\qquad c = \frac{C_{V,m}}{R}$



Man sieht das die Fläche unter der Kurve der Isothermen größer ist als bei der Adiabaten. Die Fläche entspricht der Arbeit bei einer reversiblen Expansion (Kompression).

Enthalpie

$H = U + pV$ $\qquad dH = dU + dpV + pdV$ $\qquad dH = \delta w + \delta q + dpV + pdV$

1. $\delta w = -pdV$ (s.o. Tabelle p = konst.)
2. $\delta q = dq_p$
3. $Vdp = 0$ (p = konst.)

$dH = dq_p \qquad \Delta H = q_p$

Das heißt, die bei konstantem Druck übergangene Wärme entspricht der Änderung der Enthalpie.

H ist eine Zustandsfunktion, die der Temperatur und dem Druck abhängt:

$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ $\qquad$ Wenn p = konst. ist und der erste Koeffizient = $C_{p,m}$ ist:

$\Delta H = C_{p,m}\cdot\Delta T = q_p$ $\qquad C_{p,m}$: molare Wärmekapazität

Es gibt einen Zusammenhang der Kapazitäten:

$H = U + pV = U + nRT \quad \Leftrightarrow \quad C_p\cdot T = C_V\cdot T + nRT \quad \Leftrightarrow \quad C_p - C_V = nR$

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

$(\frac{\partial H}{\partial p})_T$: isothermer Joule-Thomson-Koeffizient ε abgekürzt $\varepsilon = -C_p (\frac{\partial T}{\partial p})_H$ adiabatisch / isenthalpisch

$-V^{-1}(\frac{\partial V}{\partial p})_T$: Koeffizient der isothermen Kopressibilität κ_T $(\frac{\partial T}{\partial p})_H$: Joule-Thomson-Koeffizient μ

Durch obige Koeffizienten lässt sich die Abhängigkeit der Enthalpie von der Temperatur bei konstanten Volumen ausdrücken: $(\frac{\partial H}{\partial T})_V = (1- \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}) \cdot C_p$

Durch den Joule-Thomson-Koeffizient kann man die Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Druckänderung bei adiabatischer Expansion ablesen:

$$\mu = \frac{-1}{C_p} \cdot (\frac{\partial H}{\partial p})_T$$

$\mu < 0$ Erwärmung durch Ausdehnung

$\mu > 0$ Abkühlung durch Ausdehnung

Gase die sich bei einer gegebenen Temperatur durch Expansion erwärmen, können sich unter ihrer Inversionstemperatur T_I durch Ausdehnung abkühlen.

Für ideale Gase ist $\mu = 0$

Thermochemie

$\Delta H = dq_p < 0$ exotherme Reaktion, es wird wärme abgegeben

$\Delta H = dq_p > 0$ endotherme Reaktion, es wird Wärme von außen aufgenommen

ΔH^θ :

Standardenthalpie, die der Standardbildungsenthalpie des Stoffes bei Standardbedingungen, d.h. Standardzustand und Standarddruck von 10^5 Pa entspricht. $\Delta_B H^\theta$: Standardbildungsenthalpie

$\Delta_R H^\theta$: Standardreaktionsenthalpie

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

$\Delta_R H^\theta = c \cdot H^\theta(C) + d \cdot H^\theta(D) - a \cdot H^\theta(A) - b \cdot H^\theta(B)$

D.h. die Standardreaktionsenthalpie ist die Differenz der Standardenthalpien der Produkte und der Edukte mit ihrem jeweiligen stöchometrischen Faktor multipliziert.

$\Delta_{Trans} H^\theta$: Standardschmelz-, Standardverdampfungs- und Standardsublimationsenthalpie .
$\Delta_I H^\theta$: Standardionisierungsenthalpie $\Delta_I H^\theta = E_I + RT\Delta n$
$\Delta_{Ea} H^\theta$: Standardenthalpie der Elektronenaffinität $\Delta_{Ea} H^\theta = -E_{Ea} - RT$
$\Delta_L H^\theta$: Standardlösungsenthalpie, $\Delta_C H^\theta$: Standardverbrennungsenthalpie
Standardhydrierungsenthalpie: Standardreaktionsenthalpie einer Hydrierung

Satz von Hess: Die Reaktionsenthalpie ist die Summe der Enthalpien der Teilreaktionen.

Born-Haber-Kreisprozess: geschlossener thermodynamischer Kreisprozess bei dem die Summe aller Enthalpien Null ergeben muss. So kann eine Unbekannte berechnet werden, wenn alle anderen Enthalpien eines Kreisprozesses bekannt sind.

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Entropie

1. Hauptsatz der Thermodynamik: „Ein Prozess, die dem lediglich Wärme aus einem Reservoir entnommen und vollständig in Arbeit umgewandelt wird, ist unmöglich."

2. Hauptsatz der Thermodynamik: „Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu: $\Delta S_{ges} > 0$."

irreversible Prozesse laufen stets freiwillig ab $\rightarrow$ Entropiezunahme

reversible Prozesse verlaufen in kleinen Teilschritten, wobei das System in jedem Teilschritt im Gleichgewicht steht $\rightarrow$ keine stärkere Verteilung der Energie $\rightarrow$ keine Entropiezunahme

Mikroskopische Interpretation

$S = k \cdot \ln(W)$ k : Boltzmann-Konstante

$= N_A \cdot k \cdot \ln(V/v)$ W : Anzahl der Zustände, die ein System einnehmen kann, $W = (V/v)^{N_A}$ f. 1mol

$= R \cdot \ln(V/v)$ V: Volumen des Behälters v: Eigenvolumen der Moleküle

$\Delta S_m = nR\ln$(**Fehler!**)

Thermodynamische Definition

Reversibel:

$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ dq_{rev}: je größer die Wärme ist um so größer ist die thermische Anregung

T: Wärmeänderungen machen sich bei einem kälteren System mehr bemerkbar

$\Delta S = \frac{dq_{rev}}{T} = \oint dS$ wegunabhängig: Kreisprozess nach Carnot

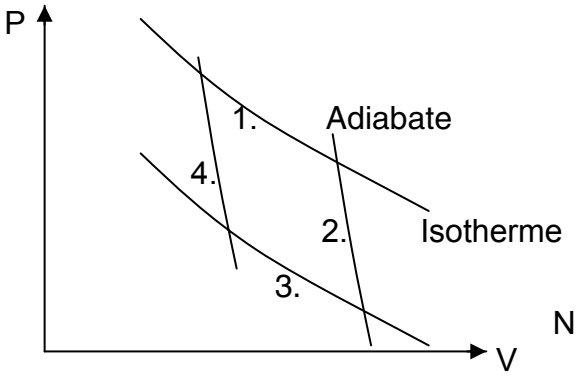
Gesamtentropieänderung in einem Kreisprozess ist: $\Delta S = \frac{|q_w|}{T_w} - \frac{|q_k|}{T_k}$

1. Schritt: reversible isotherme Expansion: bei T_w: $\Delta S = |q_w|/T_w$, denn Volumen steigt
2. Schritt: reversible adiabatische Expansion: $\Delta S = 0$, $T_w \rightarrow T_k$
3. Schritt: reversible isotherme Kompression: bei T_k: $\Delta S = -|q_k|/T_k$, denn Volumen singt
4. Schritt: reversible adiabatische Expansion: $\Delta S = 0$, $T_k \rightarrow T_w$

Wirkungsgrad: $\varepsilon = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{|w|}{|q_w|} = \frac{|q_w| - |q_k|}{|q_w|} = 1 - \frac{|q_k|}{|q_w|}$

Carnot-Wirkungsgrad: $\varepsilon_{rev} = 1 - \frac{Tk}{Tw}$ für eine Wärmekraftmaschine; Kältemaschiene

Durch Gleichsetzten ist $\frac{|q_w|}{T_w} = \frac{|q_k|}{T_k}$ und somit $\underline{\Delta S = 0}$



Zusatz:

Kältemaschine:

$$\varepsilon = \frac{T_k}{T_w - T_k}$$

Wärmepumpe:

$$\varepsilon = \frac{Tw}{Tw - T_k}$$

Numerierung entsprechen obigen Prozessen

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Irreversibel:

Clausiussche Ungleichung:

$\Delta S \geq \frac{dq_{irr}}{T}$ Die Entropieänderung irreversibler Prozesse ist immer größer als der Quotient von der Wärmemengedifferenz und der Temperatur

Berechnung der Entropie:

Isotherme Expansion:
-reversibel

Wenn: $\Delta S_{System} = nR\ln(V_2/V_1)$ Dann: $\Delta S_{Umgebung} = -nR\ln(V_2/V_1)$ $\Delta S_{Gesamt} = 0$

-irreversibel

$\Delta S_{System} = nR\ln(V_2/V_1)$ $\Delta S_{Umgebung} = 0$ $\Delta S_{gesamt} = nR\ln(V_2/V_1) > 0$

Transformationsentropie: $\Delta S = \frac{\Delta_{Trans}H}{T_{Trans}}$

Standardreaktionsentropie: analog zu anderen Werten: $\Delta_R S^\theta = \sum_j \nu_j \cdot S^\theta_m(J)$

Temperaturabhängigkeit der Entropie:

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = S(T_1) + C_p \ln(T_2/T_1)$$ bei Temperaturunabhängigkeit von C_p

Analog gilt die Gleichung auch für C_V mit Temperaturunabhängigkeit von C_V.

Bei Bestimmung der Entropie bei beliebiger Temperatur muss die Entropie am Nullpunkt und die der Phasenübergänge plus des entsprechenden Integrals beachtet werden. Beispiel:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{Sm}} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{Sm}H}{T_{Sm}} + \int_{T_{Sm}}^{T_S} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_V H}{T_S} + \int_{T_S}^{T} \frac{C_p(g)dT}{T}$$

Wenn T gegen Null geht gilt das Debye-Gesetz: $C_p = aT^3$

Nernstsches Wärmetheorem:
Wenn man sich dem Nullpunkt nähert, geht die Entropie der dann aus dem regelmäßig angeordneten Teilchen bestehenden Stoffes gegen Null.

<u>3. Hauptsatz der Thermodynamik</u>: „Die Entropie eines reinen perfektkristallinen Substanz bei T = 0 ist Null.“ → alle Entropiedifferenzen bei chemischen Umwandlungen sind Null bei T = 0.

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Freie Energie und Enthalpie

Bei isothermer Zustandsänderung:

Aus: $dS \geq \frac{dU}{T}$ und $dS \geq \frac{dH}{T}$ für freiwillige Prozesse

folgen diese neuen thermodynamischen Größen:

$dF = dU - TdS$ Freie Energie $dG = dH - TdS$ Freie Enthalpie

dF bzw. dG müssen kleiner Null sein damit ein Prozesse abläuft.
Wenn dF bzw. dG gleich Null ist liegt ein Gleichgewicht vor.

Für reversiblen, isothermen Prozess gilt:

$dF = w_{rev} = w_{max}$

denn:
$dF = dU - TdS$ mit: $dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev}$ und: $\delta q_{rev} = TdS$ ist: $dF = \delta w_{rev} + TdS - TdS = dw_{rev}$

„Die Änderung von F ist die maximale bei einem isothermen Prozess vom System geleistete Arbeit."

Für reversiblen, isothermen und isobaren Prozess gilt:

$dG = w_{rev,e} = w_{extra}$

denn:
$G = H - TS = U + pV - TS \rightarrow dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$ $Vdp, SdT = 0$ isotherm,bar
mit: $dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev}$ und: $\delta q_{rev} = TdS$ und: $\delta w_{rev} = -pdV + dw_{extra}$ ist: $dG = w_{extra}$

<u>Freie Standardreaktionsenthalpie</u>

$\Delta_R G^\theta = \sum_j \nu_j \cdot G^\theta_B(J)$ $\Delta_R G^\theta = \Delta_R H^\theta - T\Delta_R S^\theta$

Fundamentalgleichungen

1.HS: $dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev}$
2.HS: $dq < TdS$ bei lediglich Volumenarbeit: $dU = TdS - pdV$ 1. Gibbs'sche F.Gl.

$dH = dU + dpV + pdV = TdS - Vdp$ 2. F.Gl.

$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV$ 3. F.Gl.

$dG = dH - TdS - SdT = Vdp - SdT$ 4. F.Gl.

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Aus den Fundamentalgleichungen können die folgenden Relationen hergeleitet werden:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ und } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$dH = TdS - Vdp \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \text{ und } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$dF = -SdT - pdV \rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \text{ und } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$dG = Vdp - SdT \rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ und } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Zum Merken das magische Viereck:

S **H** p
U **G**
V **A** T

Fett: extensive Größen
schmal: intensive Größen

A := F denn so ist es leichter zu merken: von oben nach unten gelesen: S*c*HpUGVAT

Wie funktionierst?

1. Neben den Größen H, U, G und A stehen die Variablen von welchen sie abhängen: H(S,p), U (S,V), G(p,T) und A(V,T)
2. Wenn eine Abhängigkeit gesucht wird startet man bei der Variable, die beim Differential im Zähler steht und geht zu der Variable die im Nenner steht. Die nun im Viereck gegenüberliegende Variable ist die entsprechende Größe. Das Vorzeichen hängt davon ab, ob man der Diagonale im Viereck mit dem Pfeil, +, oder gegen den Pfeil, –, gefolgt ist:

U nach S gegenüber ist T, mit dem Pfeil = + $\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$

G nach T gegenüber ist S, gegen den Pfeil = – $\rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

<u>Mawellschen Relationen</u>

Der Satz von Schwarz gilt für totale Differentiale $\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right)_y$

Wenn wir diesen auf unsere Fundamentalgleichungen anwenden erhalten wir die Maxwellschen Relationen. Anhand eines Beispieles wird eine hergeleitet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V \text{ mit: } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ und: } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

1. Maxwellsche Relation: $\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

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

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

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

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

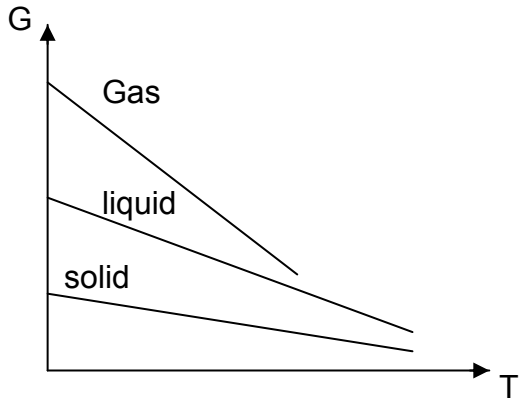
Beispiel für die Anwendung:

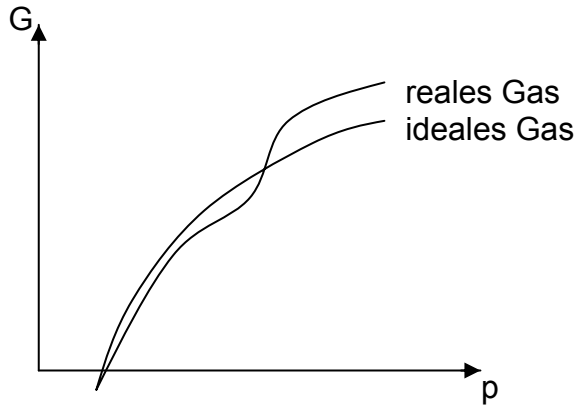
„innerer Druck“: $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = Tp\beta_V - p$

β_V ist der isochore Spannungskoeffizient und ist durch $\beta_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ gegeben.

<u>Die Eigenschaften der Freie Enthalpie</u>

$dG = Vdp - SdT$ also $G(p,T)$ graphisch:





$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ mit $G = H - TS \rightarrow S = \frac{H - G}{T}$ ist: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}$

Aus diesem Ausdruck lässt sich die Gibbs-Helmholtz-Gleichung herleiten:

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$ Es lässt sich mathematisch herleiten, dass $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right\}$$

$T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2}$ eine weitere Anwendung: $\Delta_R G^\theta = -RT\ln K$

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = V$ durch Umstellen: $dG = Vdp$ bei isothermen Prozessen

durch integrieren: $G(p_E) = G(p_A) + \int_{p_A}^{p_E} Vdp$

für flüssige und feste Stoffe mit konstantem Volumen gilt: $G_{m,E} = G_{m,A} + V_m(p_E - p_A)$

für ideale Gase gilt: $G_E = G_A + nRT\cdot\ln\frac{p_E}{p_A}$

für reale Gase muss ein „Schummelfaktor“ eingefügt werden. Die Fugazität: $f = \phi p$

$G_E = G_A + nRT\cdot\ln\frac{p_E}{p_A} + nRT\ln\phi$ G_A: Gas ohne Wechselwirkungen

$G = G^\theta + nRT\ln\frac{p}{p^\theta} + nRT\ln\phi$ $\frac{p_E}{p_A}$: ideales Gas ϕ: Abweichung vom idealen Gas

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Chemisches Potential

Das chemische Potential ist ein maß für die Fähigkeit einer Substanz physikalische oder chemische Prozesse auszulösen

Änderung der Freien Enthalpie bei Änderung seiner Zusammensetzung:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_j} dn_2 \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \mu_i \quad \text{„chemisches Potential“}$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots \rightarrow Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$$

Für isotherme und isobare Prozesse gilt:

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j = dw_{extra} \quad \text{s.o.}$$

Das heißt, wenn dT=0 und dp=0 und somit dG = 0, kann durch Änderung der Zusammensetzt und noch zusätzliche Arbeit als Volumenarbeit auftreten.

Für eine Komponente gilt: $G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$ und somit: $G = n \cdot G_m$ G_m ist die molare freie Enthalpie

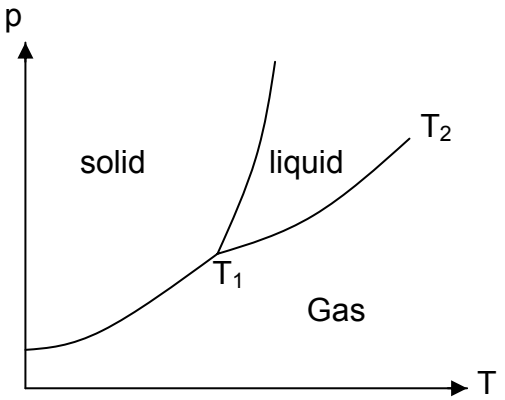
Druckabhängigkeit des chemischen Potentials:

Für Gas: $\mu = \mu^\theta + nRT\ln\frac{p}{p^\theta} + nRT\ln\phi$ Für s/l: $\mu \approx \mu^\theta + V_m(p - p^\theta)$

Das chemische Potential kann auch von anderen Größen hergeleitet werden:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \mu_i \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \mu_i \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} = \mu_i$$

Phasengleichgewicht



T_2: kritische Temperatur: Dichtes des Dampfes ist gleich der Dichte der flüssigen Phase, die Phasengrenzflächen verschwinden Oberhalb T_{krit} gibt es keine flüssige Phase

T_1 : Trippelpunkt: alle drei Phasen koexistieren nur bei bestimmten T und p

Wenn zwei Phasen im Gleichgewicht bestehen sollen müssen die chemischen Potentiale der jeweiligen Phase im Gleichgewicht sein:

$\mu_\alpha(p,T) = \mu_\beta(p,T)$ für die Phasen α und β

Die Lösung dieser Beziehung ist die Gleichung der Phasengrenzlinie in Form einer Funktion p(T). Das charakteristischste Merkmal einer jeden Funktion ist die Steigung:

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

$d\mu = G_m = V_m dp - S_m dT$ also gilt: $V_{m,\alpha}dp - S_{m,\alpha}dT = V_{m,\beta}dp - S_{m,\beta}dT$

durch Umstellen: $(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})dp = (S_{m,\beta} - S_{m,\alpha})dT \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$ Clapeyronsche Gleichung

<u>Phasengrenzlinie fest/flüssig</u>

$\Delta_{Sm}S = \frac{\Delta_{Sm}H}{T} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{Sm}H}{T\Delta_{Sm}V}$ $\Delta_{Sm}H > 0$ $\frac{dp}{dT}$ hängt von $\Delta_{Sm}V$ ab, das meist größer 0 ist

$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{Sm}H}{\Delta_{Sm}V}\cdot\ln(\frac{T_2}{T_1})$ Die Gleichung ist eine Näherung, weil die Enthalpie und das Volumen nur wenig von der Temperatur abhängen.

$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{Sm}H}{\Delta_{Sm}V}(T_2 - T_1)$ Ist genau für kleine Temperaturdifferenzen.

<u>Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig</u>
(Dampfdruckkurve)

$\Delta_V S = \frac{\Delta_V H}{T} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V H}{T\Delta_V V}$ für ideale Gase: $\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_V H}{RT^2}$ Clausius-Clapeyronsche Gleichung

die Gleichung gilt für alle Gase als Näherung

Die Gleichung kann auf p aufgelöst werden:

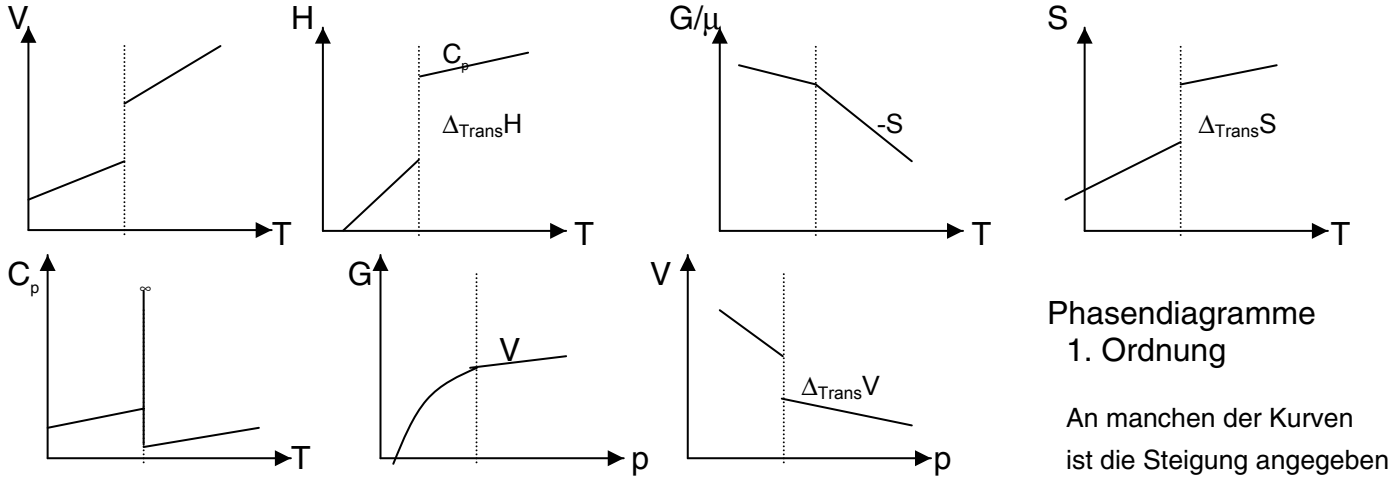
$$p_2 = p_1\cdot\exp\left(-\frac{\Delta_V H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

Es muss eine Temperatur T_1 mit dem Druck p_1 auf der Kurve bekannt sein damit p_2 in Abhängigkeit einer Temperatur T_2 in der Nähe der ersten Temperatur berechnet werden kann. Üblicherweise nimmt man dafür die Siedetemperatur bei dem Normaldruck.

<u>Phasengrenzlinie fest/gasförmig</u>

$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{Sub}H}{RT^2}$ $p_2 = p_1\cdot\exp\left(-\frac{\Delta_{Sub}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$ $\Delta_{sub}H > \Delta_V H \rightarrow$ Sub.-Kurve ist steiler

<u>Klassifikation der Phasenübergänge nach Ehrenfest</u>

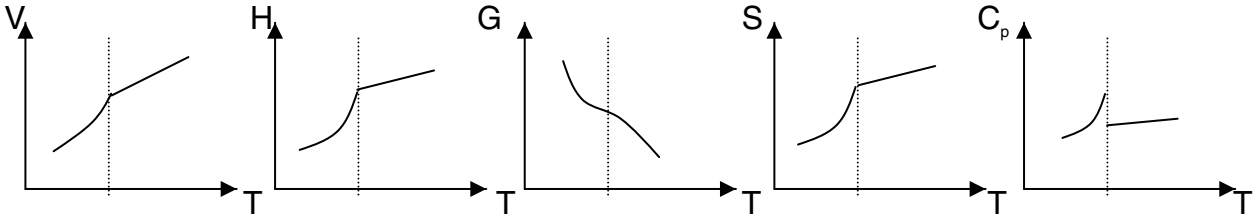


Phasendiagramme
1. Ordnung

An manchen der Kurven ist die Steigung angegeben

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Phasenübergänge 2. Ordnung:



An der gestrichelten Linie findet eine Transformation statt: T_{Trans} oder p_{Trans}

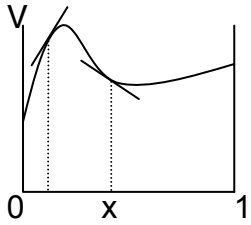
Phasenübergänge zweiter Ordnung findet z.B. von leitende zu supraleitende Phasen statt oder zwischen verschiedenen Modifikationen von Festkörpern.

Mischungen

Partielles molares Volumen:

$\left(\frac{\partial V}{\partial n_j}\right)_{p,T,n'} = V_j$ $\qquad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B$

$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$ $\qquad V = V_A n_A + V_B n_B$



Je nach dem wie die Zusammensetzung ist kann das partielle Volumen eines Stoffes eine negative oder positive Steigung haben. Das partielle molare Volumen sagt aus wie sich das Volumen verändert, wenn der entsprechende Stoff zugegeben wird. Es kann also auch bei null Mol eines Stoffes ein partielles Volumen geben.

Partielle freie Enthalpie:

$\left(\frac{\partial G}{\partial \mu_j}\right)_{p,T,n'} = \mu_j$ $\qquad G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$ wobei μ_x das chemische Potential der Komponente x in der betreffenden Mischung ist

Freie Mischungsenthalpie:

$\Delta_M G = n_A RT(p_A/p) + n_B RT(p_B/p)$ $\qquad = nRT(x_A \ln + x_B \ln x_B)$ gilt für ideale Gase

$\ln < 0 \rightarrow \Delta_M G < 0 \rightarrow$ Mischung ist freiwillig, spontan

Mischungsentropie:

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$ $\qquad \rightarrow \Delta_M S = -nR\,(x_A \ln + x_B \ln x_B)$

Mischungsenthalpie:

Für isotherme Prozesse muss die Mischungsenthalpie Null sein, denn:

$\Delta_M H = \Delta_M G - T\Delta S = 0$ wenn obiger Zusammenhang gilt.

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Allgemeine Ideale Mischungen:

Ideales Gas: $\mu = \mu_i^\theta + RT\ln\frac{p_i}{p^\theta}$ nach Dalton: $p_i = x_i p \rightarrow \mu = \mu_i^\theta + RT\ln\frac{p}{p^\theta} + RT\ln x_i$

$\mu_i^\theta + RT\ln\frac{p}{p^\theta}$ ist das chemische Potential eines reinen Gases und wird mit μ_i^* abgekürzt

$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i$ gilt nicht nur für ideale Gase sondern auch für andere Phasen die sich ideal verhalten
Bedingung: $\Delta_M H = 0$

Für reale Mischungen gibt es wieder einen Schummelfaktor:

$a_i = \gamma_i x_i$ a_i: Aktivität und γ_i: Aktivitätskoeffizient

Die Aktivität ist eine Art effektiver Molenbruch, so wie die Fugazität f der effektive Druck ist.
Man setzt für x_i a_i ein und erhält:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i + RT\ln\gamma_i$$

μ_i^*: Standardzusatnd $RT\ln x_i$: ideale Mischung $RT\ln\gamma_i$: Abweichung vom idealen Verhalten

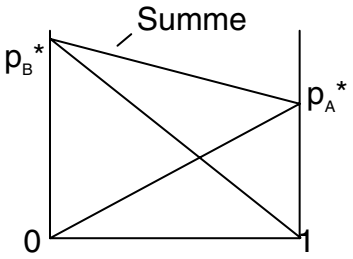
Dampfdrücke:

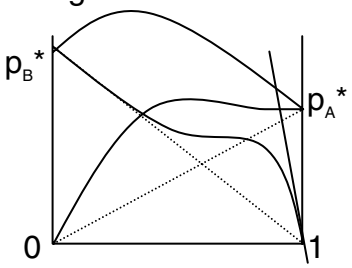
Nach Raoult:

$p_i = x_i p_i^*$ Raoultsches Gesetz für ideale Lösungen
oder für großen Überschuss von der gesuchten Substanz

Nach Henry:

$p_i = x_i K_i$ Henrysches Gesetz für ideal verdünnte Lösungen
oder bei sehr großen Überschuss der anderen Substanz





K_B eine Tangente im Punkt $x_B = 0$

Für ideal verdünnte Lösungen kann das Potential nun wie folgt definiert werden:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln\frac{p_i}{p_i^*} = \mu_i^* + RT\ln\frac{K_i}{p_i^*} + RT\ln x_i \quad \text{mit } p_i = K_i x_i$$

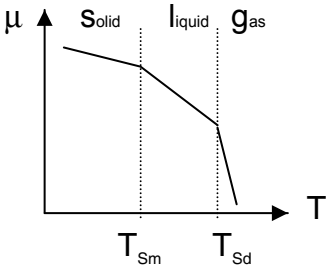
$$\mu_i^+ = \mu_i^* + RT\ln\frac{K_i}{p_i^*} \rightarrow \mu_i = \mu_i^+ + RT\ln x_i$$

Durch das Verwenden der Aktivität ist die Gleichung für alle Lösungen verwendbar, denn Abweichungen vom idealen Verhalten sind durch a kompensiert:

$$\mu_i = \mu_i^+ + RT\ln a_i \quad \text{mit } a_i = \frac{p_i}{K_i} = \gamma_i x_i$$

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Eigenschaften von Mischungen



$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i$ Abnahme des chem. Potentials mit der Temperatur hängt mit x_i zusammen, denn $\ln x_i < 0$

Die Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung, Osmose und Löslichkeit sind somit kolligative Eigenschaften, weil sie nur von der Zusammensetzung der Lösung abhängen:

1. Siedepunktserhöhung

Lösungsmittel: A; Gelöster Stoff: B

$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT\ln x_A$

$$\ln(1-x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_V G_m}{RT} \quad \text{mit } \frac{\Delta_V G_m}{RT} = \frac{\Delta_V H}{RT} - \frac{\Delta_V S}{R}$$

Für reines A gilt: $\ln(1) = 0 = \frac{\Delta_V H}{RT} - \frac{\Delta_V S}{R} \rightarrow \frac{\Delta_V H}{RT} = \frac{\Delta_V S}{R}$ mit $T = T_{Sd}$, weil reines A bei T_{Sd} siedet

Mit wenig x_B gilt: $\ln(1-x_B) = -x_B = \frac{\Delta_V H}{RT} - \frac{\Delta_V H}{RT_{Sd}} \Leftrightarrow x_B = \frac{\Delta_V H}{R}\left(\frac{1}{T_{Sd}} - \frac{1}{T}\right)$

Mit $T_{Sd} \approx T$ gilt: $x_B = \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T^2_{Sd}} \rightarrow \Delta T = \frac{T^2_{Sd} R}{\Delta_V H} \cdot x_B$

Es gilt auch: $\Delta T = K_e m_B$ mit K_e: ebullioskopische Konstante des Lösungsmittels und m_B als Molalität der Lösung

Achtung: Die Molalität ist proportional zur Anzahl der gelösten Teilchen. D.h. wenn z.B. NaCl gelöst wird ist die Molalität doppelt so hoch wie die Stoffmenge pro Kilogramm Lösungsmittel.

2. Gefrierpunktserniedrigung

Analog zu 1: $\Delta T = \frac{T^2_{Sm} R}{\Delta_{Sm} H} \cdot x_B$

Auch hier gilt: $\Delta T = K_k m_B$ mit K_k: kryoskopischer Konstante

3. Osmose

$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p,\Pi) + RT\ln x_A$

$\mu_A^*(p,\Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp$ Einfluss des Druckes wie bei der freien Enthalpie

Durch Zusammenfassen: $-RT\ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m dp$ auch hier gilt $\ln(x_A) = \ln(1-x_B) = -x_B$

$RTx_B = V_m(p + \Pi - p)$ Prozess verläuft isochor

Van't Hoffsche Gleichung: $V\Pi = n_B RT$

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

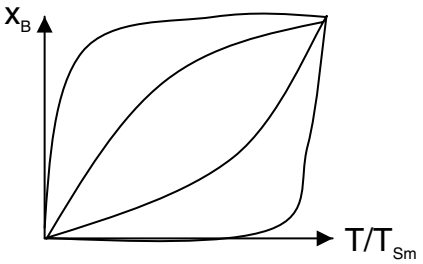
4. Löslichkeit

Das chemische Potential des gelösten Stoffes B ist gegeben durch:

$\mu_B^* = \mu_B^*(l) + RT\ln x_B$ Der gelöste Stoff ist im Gleichgewicht mit dem ungelösten:

$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT\ln x_B \quad \rightarrow \quad \ln x_B = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{Sm}G}{RT}$

analog zu 1: $\ln x_B = \frac{\Delta_{Sm}H}{R}\left(\frac{1}{T_{Sm}} - \frac{1}{T}\right)$



Die Steigung der Exponetialfunktionen ist $\Delta_{Sm}H/R$
Bei großer Schmelzenthalpie oder bei hohem Schmelzpunkt ist eine Substanz schwerer löslich

Gibbs'sche Phasenregel

$F = C - P + 2$ wobei C die Zahl der Komponenten ist und P die Zahl der Phasen

Beispiel:
$NH_4Cl(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
Wenn beide Komponenten Ammoniak und Chlorwasserstoff im richtigen stöchometrischen Verhältnis vorkommen, dann zählen sie nur als eine Komponente. Wenn ein Bestandteil mehr vorkommt, dann Zählen sie als zwei Komponenten.

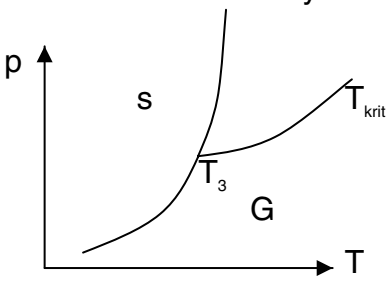
$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
Wenn zusätzlich noch ein Bodenkörper von NH_4Cl vorkommt, dann gibt es zwei Phasen.
Bei der oberen Gleichung geht Gasform in Gasform über ist gibt nur eine Phase.

Der resultierende Faktor F gibt uns die Zahl der Freiheitsgrade eines Systems.

<u>Im Einkomponetensytem</u>:

$F = 3 - P$

Wenn F = 2 ist kann p und T unabhängig von einander variiert werden.
Wenn F = 1 kann nur Druck oder Temperatur verändern und findet einen festen dazugehörigen Wert
Wenn F = 0 ist das System nonvariant und man befindet sich auf dem Tripelpunkt



Auf den Phasengrenzlinien ist F = 1
Überall dazwischen ist F = 2

T_3: Tripelpunkt F = 0

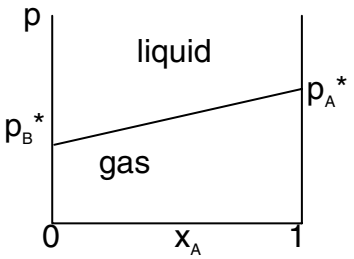
© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Mehrkomponentensystem:

$F = 4 - P$

Ein intensive Variable muss immer konstant gehalten werden, daraus resultieren:

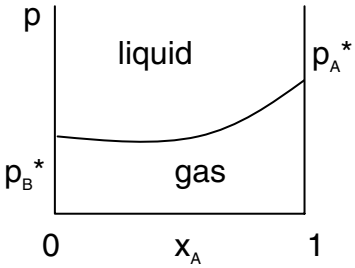
Dampfdruckdiagramm
ausgehend von der flüssigen Phase



$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A$$

Gerade beschreibt die Grenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase in Abhängigkeit von x_i.

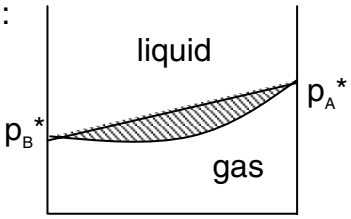
ausgehend von der Gasphase



$$p = p_A + p_B = \gamma_A p + \gamma_B p$$

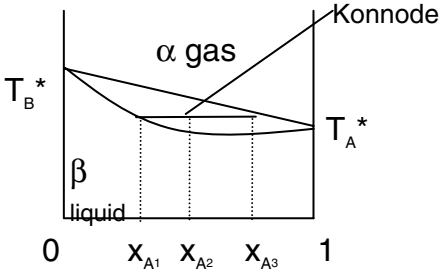
durch Umformen: $p = \dfrac{p_A^* \cdot p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)\gamma_A}$

resultierend:



Im schraffierten Bereich ist F = 2
bei konstanter Temperatur F = 1
d.h. wenn $p = p_1$ gewählt wird ist γ_{A1} und x_{A1} bestimmt

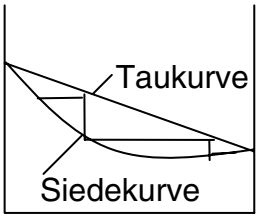
Siedediagramm:



Die Zusammensetzung im Zweiphasengebiet geht daraus hervor, wo man sich auf der Konnode befindet. Es gilt das Hebelgesetz: Die Strecke x_{A1}-x_{A2} sei l_β, weil sie näher der Phase β ist, die Strecke x_{A2}-x_{A3} sei dementsprechend l_α. Die Zusammensetzung ist dann:

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$$

Rektifikation:



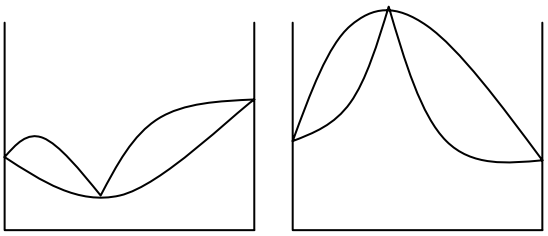
Durch mehrmaliges Verdampfen und Kondensieren wird eine Substanz von der andern getrennt → fraktioniertes Destillieren

Rechnerisch kann bei gegebenen Kurvengleichungen T(x) immer die Siedetemperatur über den Molenbruch ausgerechnet werden. In einem Zweiten Schritt dann die Zusammensetzung nach dem Kondensieren über die gegebene Temperatur und die Funkton der Taukurve.

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Reale Systeme

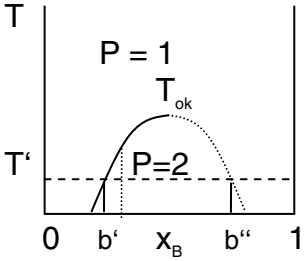
Siedediagramm



Links Diagramm mit Siedepunktsminimum:
Die Mischung ist wegen zwischenmolekularen Abstoßungskräften destabilisiert
Rechts mit Siedepunktsmaxiumum:
Die Mischung ist stabilisiert und der Dampfdruck fällt Unter den idealen Wert

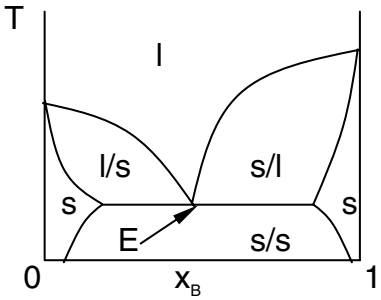
Ein fraktioniertes Destillieren ist nur bis zu einer bestimmten Zusammensetzung möglich. Man spricht von einem Azeotrop der beiden Komponenten.

Flüssig/Flüssig-Phasediagramm



T_{ok}: obere kritische Mischungstemperatur. Über dieser Temperatur sind die Komponenten in jedem Verhältnis mischbar.
In dem abgegrenzten Bereich entstehen zwei Phasen. Diese sind durch die durchgezogene und gestrichelte Linie verdeutlicht:
Bei der Temperatur T‘ wurde bis zur senkrechten gestrichelten Linie B zugegeben. Es entstehen zwei Phasen. Die Verhältnisse der Phasen sind durch den Abschnitt auf der waagrechten gestrichelten Linie und das Hebelgesetz gegeben. Die linke Phase ist also <u>größer</u> und die rechte <u>kleiner</u>.
Der Abschnitt von b‘ aus ist die größere Phase mit B gesättigt in A. Die kleiner Phase ist der Abschnitt bis b“ und hier ist A gesättigt in B. Bei weiterer Zugabe drehen sich die Verhältnisse um bis wieder eine Phase entsteht wo sich A komplett in B löst.

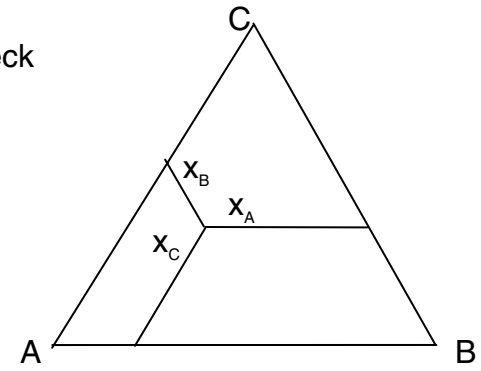
Flüssig/Fest-Phasediagramm



Der Punkt E ist der Eutektische Punkt, wenn bei dieser Zusammensetzung abgekühlt wird bleibt die Lösung in einer Phase bis beide Stoffe neben einander in zwei Phasen auskristallisieren. Wenn ein Verhältnis von $x_B < E$ vorliegt kristallisiert zuerst A aus (l/s) und bei $x_B > E$ zuerst B (s/l).

Dreikomponentensystem

Gibb’sche Dreieck



Das Mischungsverhältnis ist durch ein Punkt in einem gleichseitigen Dreieck bestimmt. Die Kantenlänge ist jeweils 1 und die Menge eines Stoffes hängt von der Länge der Linie x_i ab. Wenn z.B. nur nur ein Gemisch von A und B vorliegt ist x_C null.

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

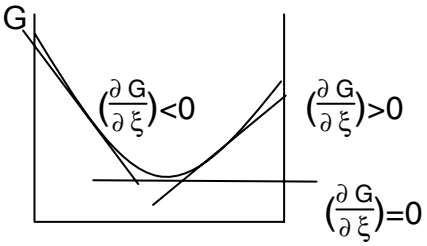
Gleichgewichte

Reaktionslaufzahl:

$d\xi$ gibt an um wieviel die Reaktion von A nach B vorangeschritten ist. $d\xi$ kann zwischen 1 und 0 liegen und ist für die Änderung der einen Stoffmenge positiv und der anderen negativ:

$\xi = 0$ es liegt nur A vor $\quad dn_A = -\xi$
$\xi = 1$ es liegt nur B vor $\quad dn_B = +\xi$

Aus:	wird:	daraus folgt:
$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$	$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$	$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$



Es wird diese Reaktion betrachtet:

$$A \rightleftarrows B$$

Wenn:

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) < 0$	ist : $\mu_B < \mu_A$	Reaktion läuft freiwillig: <u>exergonisch</u>
$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = 0$	ist : $\mu_B = \mu_A$	Reaktion ist im Gleichgewicht
$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) > 0$	ist : $\mu_B > \mu_A$	Reaktion läuft nicht freiwillig: <u>endergonisch</u>
		(läuft aber in die entgegengesetzte Richtung freiwillig)

$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ ist die Freie Reaktionsenthalpie

$\Delta_R G = \mu_B - \mu_A \qquad \Delta_R G^\theta = \mu^\theta{}_B - \mu^\theta{}_A = \Delta_B G^\theta(B) - \Delta_B G^\theta(A)$

<u>Für ideale Gase gilt</u>:

$$\Delta_R G = \mu_B - \mu_A = \mu_B{}^\theta + RT\ln\frac{p_B}{p^\theta} - \mu_A{}^\theta - RT\ln\frac{p_A}{p^\theta} = \mu_B{}^\theta - \mu_A{}^\theta + RT\ln\frac{p_B}{p_A}$$

mit: $\Delta_R G^\theta = \mu_B{}^\theta - \mu_A{}^\theta$ und $Q = \frac{p_B}{p_A}$ $\qquad \Delta_R G = \Delta_R G^\theta + RT\ln Q$

Im Gleichgewicht ist $\Delta_R G = 0 \quad \rightarrow -\Delta_R G^\theta = RT\ln Q = RT\ln K$ mit K als Gleichgewichtskonstante

Wenn:

$\Delta_R G^\theta > 0$	ist:	$RT\ln K < 0$	$K < 1$	also: $p_A > p_B$	GG bei den Edukten
$\Delta_R G^\theta < 0$	ist:	$RT\ln K > 0$	$K > 1$	also: $p_A < p_B$	GG bei den Produkten
$\Delta_R G^\theta = 0$	ist:	$RT\ln K = 0$	$K = 1$	also: $p_A = p_B$	Reaktion im GG

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

<u>Für allgemeine Reaktion gilt</u>:

$\Delta_R G = \sum_j \nu_j \mu_j$ mit: $\mu_j = \mu_j^\theta + RT\ln(a_j)$ a: Aktivität

$\Delta_R G = \sum_j \mu_j^\theta + RT \cdot \sum_j \ln(a_j^{\nu j}) = \Delta_R G^\theta + RT\ln \cdot \prod_j (a_j^{\nu j}) = \Delta_R G^\theta + RT\ln Q$ mit: $Q = \prod_j (a_j^{\nu j})$

Im GG: $-\Delta_R G^\theta = RT\ln Q \quad \Leftrightarrow \quad -\Delta_R G^\theta = RT\ln K$ mit K als thermodyn. GG-Konstante

$$K_p = \prod_j \left(\frac{p_i}{p^\theta}\right)^{\nu j} = \prod_j x_i^{\nu j} \cdot \prod_j \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\nu j} = K_x \cdot \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\nu j}$$

<u>Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante</u>:

$\left(\frac{d(\ln K)}{dT}\right) = \frac{\Delta_R H^\theta}{RT^2}$ van't Hoffsche Reaktionsisobare

Wenn $\Delta_R H^\theta < 0$ exotherme Reaktion $\rightarrow \frac{d(\ln K)}{dT} < 0 \rightarrow \frac{d(K)}{dT} < 0$

Eine negative Steigung heißt, dass mit Steigender Temperatur K kleiner wird, bzw. das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben wird. Das entspricht dem Le-Chatelier-Prinzip. Analog gilt:

Wenn $\Delta_R H^\theta > 0$ endotherme Reaktion $\rightarrow \frac{d(\ln K)}{dT} > 0 \rightarrow \frac{d(K)}{dT} > 0$

Das Gleichgewicht wird auf die Seite der Produkte verschoben wenn die Temperatur steigt.

Die van't Hoffsche Reaktionsisobare wird mit dT multipliziert und integriert:

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d(\ln K) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_R H^\theta}{RT^2} dT \quad \Leftrightarrow \quad \ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_R H^\theta}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Wenn so gerechnet wird gibt es bei für große Temperaturänderungen Abweichungen, denn es gilt das „Kirchhoff'sche Gesetz":

$$\Delta_R H^\theta(T_2) = \Delta_R H^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\theta dT$$

Damit wird aus ober Gleichung:

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d(\ln K) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_R H^\theta(T)}{RT^2} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_R H^\theta(T_1) + \Delta C_p^\theta (T_2 - T_1)}{RT^2} dT$$

$$= \frac{\Delta_R H^\theta(T_1)}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{\Delta C_p^\theta}{R} \ln\frac{T_2}{T_1} - \frac{T_1 \Delta C_p^\theta}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante:

$$\left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta_R G^\theta}{\partial p}\right)_T \qquad \text{mit } \left(\frac{\partial \Delta_R G^\theta}{\partial p}\right)_T = V \qquad \rightarrow \left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Zusammenhang von Reaktionslaufzahl und Molenbruch:

$n_A = \xi$ und $n_B = 2(\xi - 1)$

$$K_x = \frac{x_A}{x_B^2} = \frac{n_A/n_{ges}}{(n_A/n_{ges})^2} = \frac{\xi/(\xi + 2(\xi - 1))}{(2(\xi - 1)/(\xi + 2(\xi - 1)))^2} = \frac{3\xi^2 - 2\xi}{2(\xi - 1)}$$

Beispiel für Reaktion $2B \rightarrow A$

Prinzip von Le Chatelier:
„Prinzip des kleinsten Zwangs“

Eine Störung auf das Gleichgewicht wird durch das System so beantwortet,
dass die Wirkung dieser Störung minimal ist.

Temperaturerhöhung:	exotherme Reaktion:	Gleichgewicht verschiebt sich zu den Edukten
	endotherme Reaktion:	Gleichgewicht verschiebt sich zu den Produkten
Druckerhöhung:	$\Delta V > 0$	Gleichgewicht verschiebt sich zu den Edukten
	$\Delta V < 0$	Gleichgewicht verschiebt sich zu den Produkten

Volumenänderung ist mit der Anzahl der Gasmoleküle vor und nach der Reaktion zu vergleichen.

Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante vom Dissoziationsgrad:

$$K = \frac{\alpha^2 C_0^2}{(1-\alpha)C_0} \qquad \text{für } HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Auszüge aus der Elektrochemie

1.Faraday’sches Gesetz:

$Q = I \cdot t \sim m$ Die transportierte Stoffmenge ist proportional zum Produkt von Strom und Zeit

2.Faraday’sches Gesetz:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 z_1}{M_2 z_2}$$

Kohlrausche Gesetze:

1. $\Lambda = \sum_i \nu_i \Lambda_i$ Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen
2. 2. $\Lambda_c = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c}$ Leitfähigkeit bei starker Verdünnung

Waldausche Regel:

$$\Lambda_i \eta = \frac{F z_i^2 e_i}{6\pi r} = \text{konst.}$$

mit F: Faradaykonstante, z: Ladung der Ionen,

r: Ionenradius, η: Viskosität

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht

Elekrochemische Gleichgewichtsbedingung:

$\Delta G + \Delta E_{el} = 0$ $\rightarrow$ mit: $\Delta E_{el,\,m} = z \cdot F \cdot E$: $\Delta G = -z \cdot F \cdot E$

Wenn : $\Delta G + z \cdot F \cdot E < 0$ galvanische Zelle
$\Delta G + z \cdot F \cdot E > 0$ elektolytische Zelle

Nernst'sche Geleichung:

$\Delta_R G = \Delta_R G^\theta + RT\ln\prod_j (a_j^{\nu j})$ und: $\Delta_R G = -z \cdot F \cdot E$

$\rightarrow -z \cdot F \cdot E = \Delta_R G^\theta + RT\ln\prod_j (a_j^{\nu j})$ oder: $E = -\frac{\Delta_R G^\theta}{z \cdot F} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F}\ln\prod_j (a_j^{\nu j})$

mit: $E^0 = -\frac{\Delta_R G^\theta}{z \cdot F}$ $\rightarrow E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F}\ln\prod_j (a_j^{\nu j})$

Temperaturabhängigkeit von E^0:

$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ $\rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = (zF)^{-1} \cdot \Delta S$

© m.demele@web.de
Verbesserungsvorschläge sind sehr erwünscht