

**Grundlagen der Physikalischen Chemie
für Studierende der Mikrosystemtechnik
WS 2013/14**

Prof. Dr. P. Gräber

e-mail: peter.graeber@physchem.uni-freiburg.de

Lehrbuch:

- P.W. Atkins, L. Jones: Chemie, einfach alles, Wiley – VCH

Textverarbeitung: C. Wacker

Zeichnungen: C. Wacker

Inhaltsverzeichnis

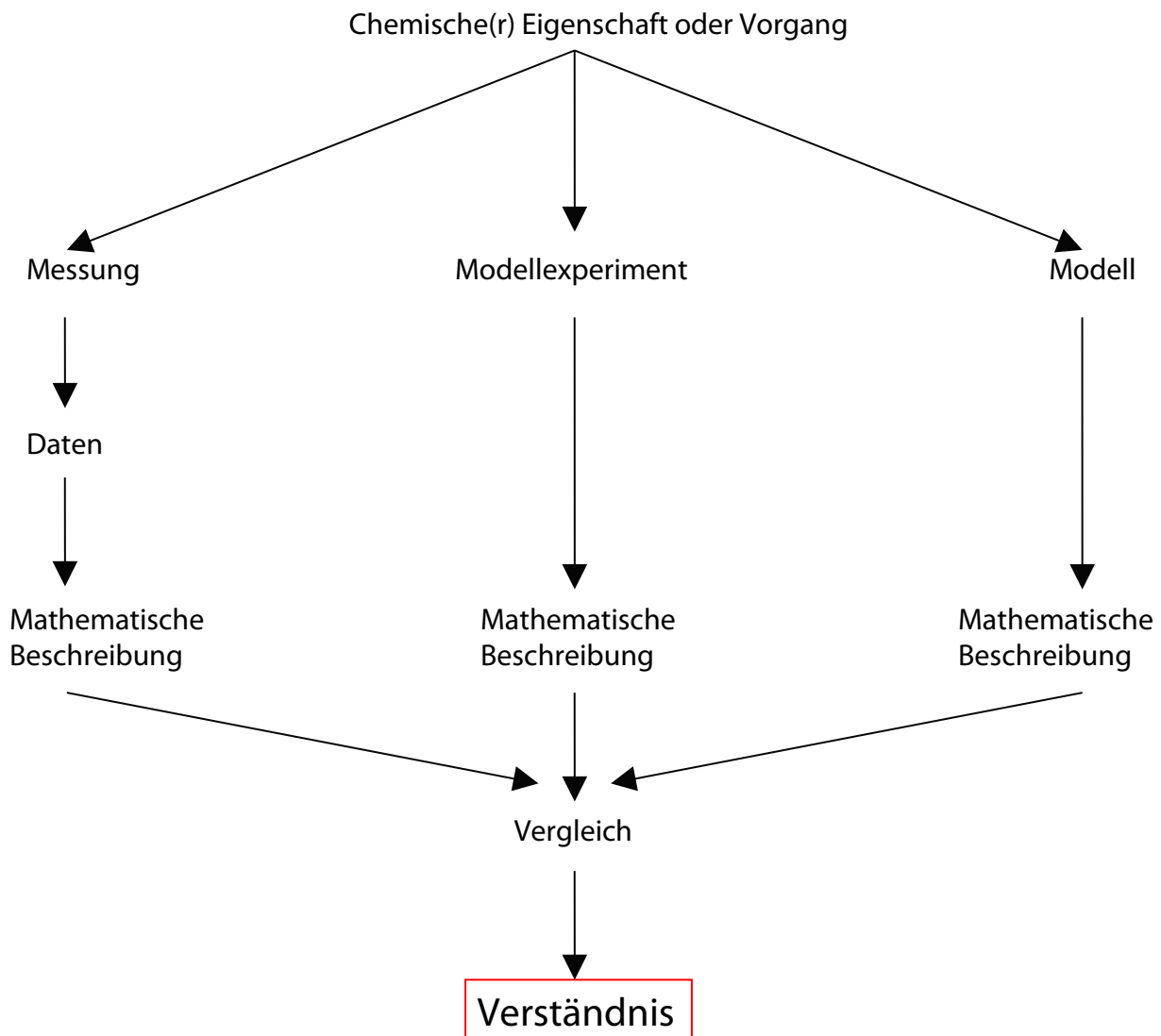
1.	Einleitung	3
2.	Grundbegriffe	6
2.1.	Systeme	6
2.2.	SI Einheiten	6
2.3.	Stoffmenge	8
2.4.	Konzentrationsangaben	9
2.5.	Temperaturmessung	11
2.6.	Energieaustausch System-Umgebung	12
3.	Ideale Gase	21
3.1.	Experimentelle Befunde über Gase	21
3.2.	Kinetische Gastheorie	23
3.3.	Mischung idealer Gase	28
3.4.	Stoßzahlen und mittlere freie Weglänge	28
3.5.	Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Gas	33
4.	Aggregatzustände	39
5.	Reale Gase	41
6.	Energie	44
7.	Extensive und intensive Zustandsgrößen	47
8.	Zusammenhang von U und H mit den Wärmekapazitäten	49
8.1.	Allgemein	49
8.2.	Die innere Energie und Wärmekapazität von Gasen	50
8.3.	Adiabatische Expansion eines idealen Gases	55
8.4.	Verflüssigung und Expansion eines realen Gases (Joule-Thomson-Effekt)	57
9.	Enthalpieänderung	60
9.1.	Phasenumwandlungen	60
9.2.	Chemische Reaktionen	62
10.	Die Richtung natürlicher Prozesse. Der 2. Hauptsatz	71
10.1.	Reversible und irreversible Prozesse	71
10.2.	Die Richtung natürlicher Prozesse	72
10.3.	Die Entropie	73
10.4.	Anschauliche Bedeutung der Entropie	75
10.5.	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Entropie	78
10.6.	Die Mischungsentropie	79
10.7.	Der Absolutwert der Entropie. Der 3. Hauptsatz	81
10.8.	Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen	81
11.	Die Freie Enthalpie	90
11.1.	Die Richtung natürlicher Prozesse bei konstantem p und T	90
11.2.	Die Temperatur- und Druckabhängigkeit von G	91
11.3.	Das Chemische Potential	92
11.4.	Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials	95
11.5.	Das chemische Gleichgewicht	97
11.6.	Berechnung der Freien Standardreaktionsenthalpie	100

11.7.	Die Temperaturabhängigkeit von K^θ	100
11.8.	Das chemische Gleichgewicht und $\Delta_r G$	102
12.	Reaktionskinetik	105
12.1.	Definition der Reaktionsgeschwindigkeit	105
12.2.	Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung	107
12.3.	Experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstanten	110
12.4.	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	112
12.5.	Hin- und Rückreaktion	114
12.6.	Parallelreaktionen	115
12.7.	Folgereaktionen	116
12.8.	Katalyse	118
12.9.	Enzymkatalyse	119
12.10	Aktivierungsenergie bei komplexen Reaktionen	123
13.	Adsorption und heterogene Katalyse	126
13.1.	Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme	126
13.2.	Heterogene Katalyse	129
14.	Grundlagen der Spektroskopie	132
14.1.	Arten der Spektroskopie	135
14.2.	Häufig verwendete Anregungsenergien	138
14.3.	Mikroskopische Interpretation	140
14.4.	Konzentrationsabhängigkeit der Absorption	142
14.5.	Optische Spektroskopie	145
14.6.	Optische Absorption von Biomolekülen	146
15.	Elektrochemie	149
15.1.	Elektrische Größen und Definitionen	149
15.2.	Elektrolyte und Faraday'sche Gesetze	154
15.3.	Leitfähigkeit von Elektrolyten	157
15.4.	Elektroden	159
16.	Phasengleichgewichte	191
16.1.	Dampfdruck von Flüssigkeiten	191
16.2.	Gibbs'sches Phasengesetz	192
16.3.	Zweikomponenten Systeme	193
16.4.	Siedepunkterhöhung	197
16.5.	Gefrierpunktserniedrigung	199
16.6.	Osmotischer Druck	200
16.7.	Verteilungsgleichgewicht	202
16.8.	Der Dampfdruck über Mischungen	204
17.	Anhang	208
	Standardreaktion	208
	Biochemischer Standardzustand	209
	Formelsammlung PC I	210
	Elektrochemische Standardpotentiale	217

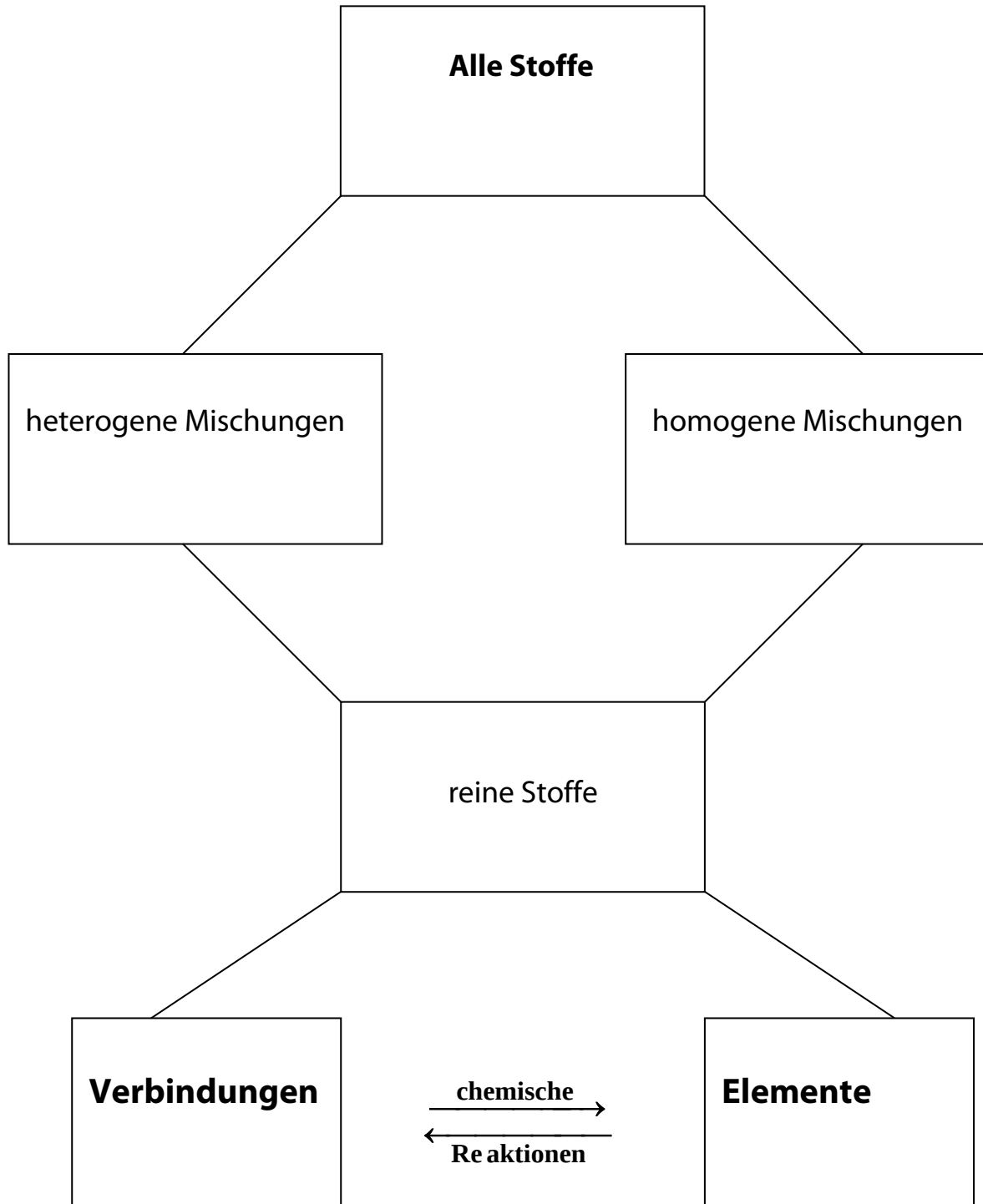
1. Einleitung

Die Physikalische Chemie beschäftigt sich mit der Erfassung und dem Verständnis chemischer Eigenschaften und Vorgänge mit Hilfe physikalischer und chemischer Methoden und der Beschreibung an Hand von Modellen.

Typische Vorgehensweise:



Einteilung der Stoffe

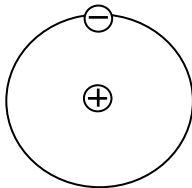


Erfahrung:

Alle Materie besteht aus einzelnen Teilchen, die makroskopischen Eigenschaften ergeben sich aus der Summe der Eigenschaften der einzelnen Teilchen.

- a) Die kleinsten Teilchen der Elemente sind Atome. Atome bestehen aus einem positiv geladenen Kern und einer negativ geladenen Elektronenhülle.

Einfachstes Atom = H (Wasserstoff)



$$\left. \begin{array}{l} \text{Kernradius } r = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ m} \\ \text{Atomradius } r = 53 \cdot 10^{-12} \text{ m} \end{array} \right\} \text{Faktor } 40\,000$$

Bsp.: Kreide 1 cm (= Kern) → Abstand zum Elektron ist
Kreide 1 cm * 40000 = 400m

Die Atome unterscheiden sich in der Zahl der positiven Ladungen im Kern → Anordnung im Periodensystem. Zurzeit kennt man etwa 110 verschiedene Elemente, oberhalb der Kernladungszahl 83 sind alle Atome instabil, d.h. radioaktiv.

Nomenklatur:



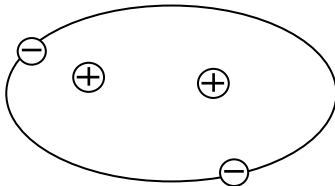
X = Elementsymbol

Z = Zahl der Protonen im Kern = Ordnungszahl

A = Zahl der Protonen und Neutronen = Massenzahl

- b) Die kleinsten Teilchen aller anderen Stoffe sind Moleküle. Moleküle sind Verbindungen aus Atomen.

Einfachstes Molekül: H₂



$$\text{Kern - Kernabstand: } d = 75 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$\text{Bindungslänge zwischen C-Atomen } d = 150 \cdot 10^{-12} \text{ m} \\ (\text{alte Einheit: Angström, } 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

Erfahrung:

Alle Teilchen (Atome und Moleküle) befinden sich dauernd in Bewegung („thermische Bewegung“). Je höher die Temperatur desto stärker die Bewegung.

Alle Stoffe können in drei verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen. Bei tiefen Temperaturen sind alle Stoffe Festkörper, bei hohen Temperaturen sind alle Stoffe Gase, bei mittleren Temperaturen sind sie Flüssigkeiten.

2. Grundbegriffe

2.1. Systeme

Definition: Der Teil des Universums, der uns interessiert, nennen wir *System*, der Rest ist die *Umgebung*.

Einteilung der Systeme nach der Wechselwirkung mit der Umgebung:

abgeschlossen

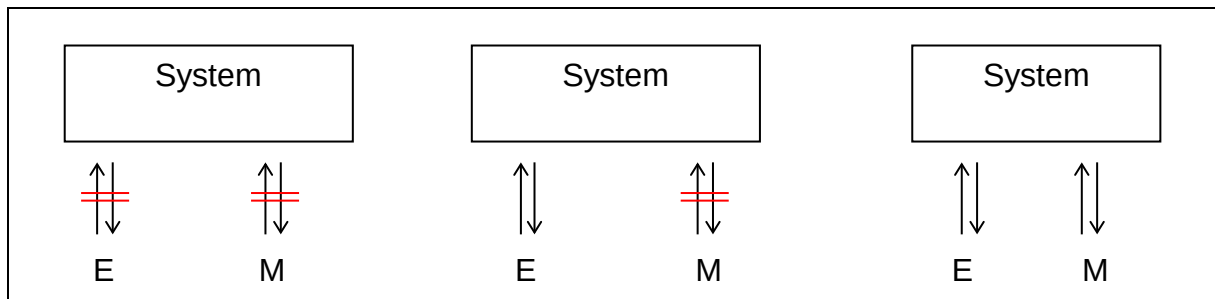
kein Energieaustausch
kein Materieaustausch

geschlossen

Energieaustausch
kein Materieaustausch

offen

Energieaustausch
Materieaustausch



Beispiel: geschlossene
Thermoskanne

Beispiel: Kochtopf auf
Herd

Beispiel: Lebewesen

2.2. SI Einheiten

Standard International

	Einheit:	Name:	Übliches Symbol:
Länge	m	Meter	ℓ
Zeit	s	Sekunde	t
Masse	kg	Kilogramm	m
Stoffmenge	mol	Mol	n
Elektr. Stromstärke	A	Ampere	I
Temperatur	K	Kelvin	T
Lichtstärke	Cd	Candela	I_v

Präfixe:

10^9	10^6	10^3	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}
<u>G</u> iga	<u>M</u> ega	<u>K</u> ilo	<u>m</u> illi	<u>μ</u> mikro	<u>n</u> ano

Definitionen der SI-Basiseinheiten

Das Meter: Das Meter ist die Weglänge, die Licht im Vakuum innerhalb eines Zeitintervalls von $1/299\,792\,458$ einer Sekunde zurücklegt (17. CGPM, 1983).

Das Kilogramm: Das Kilogramm ist die Einheit der Masse; es ist gleich der Masse des internationalen Prototyps des Kilogramms (3. CGPM, 1901).

Die Sekunde: Die Sekunde ist die Dauer von $9\,192\,631\,770$ Perioden der Strahlung, die dem Übergang zwischen den zwei Hyperfein-Niveaus des Grundzustandes des Cäsium-133-Atoms entspricht (13. CGPM, 1967).

Das Ampere: Das Ampere ist der konstante elektrische Strom, der, wenn er in zwei parallelen geraden elektrischen Leitern unendlicher Länge und vernachlässigbarer Kreisquerschnittsfläche im Abstand von einem Meter im Vakuum aufrechterhalten wird, eine Kraft von 2×10^{-7} Newton pro Meter Länge zwischen diesen Leitern produziert würde (9. CGPM, 1948).

Das Kelvin: Das Kelvin, Einheit der thermodynamischen Temperatur, ist der Bruchteil $1/273.16$ der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers (13. CGPM, 1967).

Das Mol: Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, die ebenso viele Elementareinheiten enthält wie Atome in $0,012$ Kilogramm von Kohlenstoff-12 sind. Wenn das Mol benutzt wird, müssen die Elementareinheiten spezifiziert werden. Es können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen, und andere Teilchen oder spezifizierte Gruppen solcher Teilchen sein (14. GCPM, 1971).

Beispiele für den Gebrauch des Mols

1 mol H_2 enthält etwa 6.022×10^{23} H_2 –Moleküle oder 12.044×10^{23} H –Atome.

1 mol HgCl hat eine Masse von 236.04 g.

1 mol Hg_2Cl_2 hat eine Masse von 472.08 g.

1 mol Hg_2^{2+} hat eine Masse von 401.18 g und eine Ladung von 192.97 kC.

1 mol $\text{Fe}_{0.91}\text{S}$ hat eine Masse von 82.88 g.

1 mol e^- hat eine Masse von 548.60 μg und eine Ladung von -96.49 kC.

1 mol Photonen, deren Frequenz 5×10^{14} Hz ist, hat etwa 199.5 kJ Energie.

Die Candela: Die Candela ist die Lichtstärke in einer gegebenen Richtung, die eine Lichtquelle mit monochromatischer Strahlung der Frequenz 540×10^{12} Hertz emittiert und die eine Strahlungsintensität in dieser Richtung von $(1/683)$ Watt pro Steradian hat (16.CGPM, 1979).

2.3 Stoffmenge

Bei der Aufstellung chemischer Reaktionsgleichungen arbeitet man mit den Teilchenzahlen der beteiligten Stoffe. Die üblichen Stoffmengen, mit denen man umgeht, enthalten eine sehr große Zahl von Molekülen oder Atomen. Man führt daher eine Abkürzung für eine große Teilchenzahl ein.

Def.: 1 Mol ist die Zahl von Teilchen in 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C

Die Teilchenzahl wird experimentell bestimmt. Man findet: $1\text{ Mol} = 6 \times 10^{23}$ Teilchen. Diese Größe nennt man die Avogadrokonstante, N_A , (früher Loschmidtzahl N_L).

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Eigentlich hat N_A die Einheit „Teilchen pro mol“, das Wort „Teilchen“ wird aber weggelassen.

Aus der Definition und dem experimentellen Wert von N_A ergibt sich sofort die Masse eines Kohlenstoff-Atoms.

$$\begin{aligned} m(^{12}\text{C} - \text{Atom}) \cdot N_A &= \text{Masse von 1 mol } ^{12}\text{C} - \text{Atomen} = \text{Molmasse} \\ m(^{12}\text{C}) \cdot N_A &= M(\text{C}) \end{aligned}$$

Man nennt $M(\text{C})$ die molare Masse oder Molmasse des Kohlenstoffs (der Ausdruck Molekulargewicht ist veraltet und wird nicht mehr verwendet). Auf Grund unserer Definition oben gilt:

Definition: $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Damit können wir jetzt die Masse eines ^{12}C -Atoms ausrechnen:

$$m(^{12}\text{C}) = \frac{M(\text{C})}{N_A} = \frac{12 \text{ g} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}}}{6 \times 10^{23} \cancel{\text{mol}^{-1}}} = 2 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Häufig verwendet man die sog. atomare Masseneinheit (m_u)

Definition:
$$\begin{aligned} 1 m_u &= \frac{1}{12} \text{ Masse eines } ^{12}\text{C} - \text{Atoms} \\ &= \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) \end{aligned}$$

Gleichung für $m(^{12}\text{C})$ einsetzen:

$$\begin{aligned} 1 m_u &= \frac{1}{12} \frac{M(\text{C})}{N_A} = \frac{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{12 \cdot N_A} = \frac{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ 1 m_u &= 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1\text{Da} \end{aligned}$$

In der Biochemie nennt man diese Größe 'Dalton' $1 m_u = 1\text{Da}$

Im Periodensystem werden die sog. relativen Molmassen angegeben

$$M_r = \frac{m(\text{Atom})}{m_u} = \frac{\text{Masse des Atoms}}{\text{Masse der Masseneinheit}}$$

$$= \frac{m(\text{Atom})}{m_u} \cdot \frac{N_A}{N_A} = \frac{\text{Molmasse des Atoms}}{\text{Molmasse der Masseneinheit}} = \frac{M(\text{Atom})}{M(\text{Masseneinheit})} =$$

→ gleicher Zahlenwert wie die Molmasse aber ohne Einheit.

Üblicherweise rechnet man in der Chemie nicht mit Teilchenzahlen, sondern mit Stoffmengen (Molzahlen).

Definition: $\text{Stoffmenge} = \frac{\text{Zahl der Teilchen}}{\text{Zahl der Teilchen pro Mol}}$

$$n_i = \frac{N_i}{N_A} \quad i = \text{Stoffindex}$$

Die Masse einer Substanz, m_i ist proportional der Zahl der Teilchen, N_i , d.h.

$$\begin{array}{l} m_i = m_i \cdot (1 \text{ Teilchen}) \cdot N_i \\ \text{Entsprechend gilt für die Molmasse} \\ M_i = m_i \cdot (1 \text{ Teilchen}) \cdot N_A \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} m_i = m_i \cdot (1 \text{ Teilchen}) \cdot N_i \\ M_i = m_i \cdot (1 \text{ Teilchen}) \cdot N_A \end{array}} \right\} \text{Dividieren}$$

$$\frac{m_i}{M_i} = \frac{N_i}{N_A} = n_i \quad \text{Berechnung der Stoffmenge (Molzahl)}$$

2.4. Konzentrationsangaben

Wenn man Stoffgemische hat, kann man deren Zusammensetzung auf unterschiedliche Art und Weise angeben:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Massenanteil} \\ \text{Massenbruch} \end{array} \right\} W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m(\text{gesamt})}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Volumenanteil} \\ \text{Volumenbruch} \end{array} \right\} \phi_i = \frac{V_i}{\sum V_i} = \frac{V_i}{V(\text{gesamt})}$$

$$\text{Massenkonzentration: } Y_i = \frac{m_i}{V(\text{gesamt})}$$

Anteile werden häufig auch angegeben in %, ‰, ppm, ppb, ppt.
 In Zehnerpotenzen ausgedrückt bedeutet dies: 10^{-2} 10^{-3} 10^{-6} 10^{-9} 10^{-12}

Stoffmengenanteil (Molenbruch): $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$; $\sum n_i = 1$, $n_i = \text{Molzahl}$

wird häufig bei Mischungen benutzt.

Stoffmengenkonzentration
 (kurz: Konzentration) $c_i = \frac{n_i}{V}$, $n_i = \text{Molzahl}$

Einheit: mol m^{-3} oder mol dm^{-3}

$V = \text{Volumen der Lösung}$

$= \sum V_{m,i} \cdot n_i$ wobei $V_{m,i}$ das Molvolumen des Stoffes i ist.

Abkürzung: „Molar“ $M = \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

Molalität: $m = \frac{n_i}{m_L}$,

$n_i = \text{Molzahl}$

$m_L = \text{Masse Lösungsmittel}$

Einheit: mol kg^{-1}

Abkürzung: „Molal“ $M^* = \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

Dichte:

$$\rho = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} = \frac{m}{V} = \frac{\text{Molmasse}}{\text{Molvolumen}} = \frac{M}{V_m}$$

Das Molvolumen, V_m , ist das Volumen von einem Mol Teilchen

Bsp.: Molvolumen von Fe

$$\text{Molvolumen} = \frac{\text{Molmasse}}{\text{Dichte}}, V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{55,85 \text{ g mol}^{-1}}{7,87 \text{ g cm}^{-1}} = 7,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Bsp.: Volumen eines Atoms (Fe)

$$\text{Molvolumen} = \text{Volumen eines Teilchens} \cdot \text{Avogadrokonstante}$$

$$V_m = V(1 \text{ Teilchen}) \cdot N_A$$

$$V(1 \text{ Teilchen}) = \frac{V_m}{N_A} = \frac{7,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,18 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Bei kugelförmigen Teilchen ist das Volumen $V = \frac{4}{3}\pi r^3$

$$r = \sqrt[3]{\frac{V \cdot 3}{4 \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{1,18 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot 3}{4 \cdot \pi}} = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{Radius eines Eisenatoms})$$

2.5. Temperaturmessung

a) Messverfahren: Erfahrung $V = f(\vartheta)$ mit $\vartheta = \text{Temperatur}$
wenn $p = \text{const}$

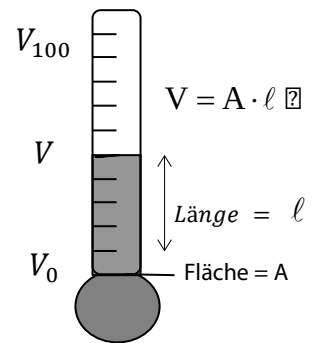
b) Kalibrierung = Definition von Fixpunkten:

1) Siedepunkt H_2O bei $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 100^\circ\text{C}$

2) Schmelzpunkt H_2O bei $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0^\circ\text{C}$

$$\left. \begin{array}{l} \vartheta = V - V_0 \\ 100 = V_{100} - V_0 \end{array} \right\} \text{Dividieren}$$

$$\frac{\vartheta}{100} = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$



Temperaturskala:

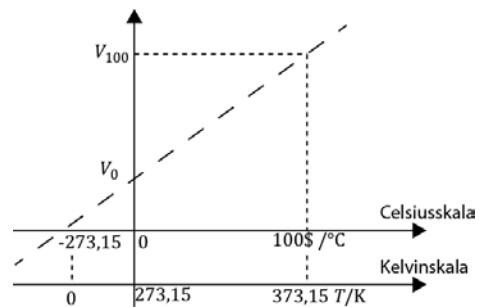
$$\vartheta = 100 \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$

Die Größe $V_{100} - V_0$ ist für jeden Stoff, den man im Thermometer einsetzt, verschieden. Umgeformt ergibt sich:

$$\vartheta = \frac{100V}{(V_{100} - V_0)} - \frac{100V_0}{(V_{100} - V_0)}$$

Man findet experimentell, dass für alle idealen Gase gilt:

$$\frac{100V_0}{(V_{100} - V_0)} = 273,15$$



Setzen wir dies in Gleichung ein, ergibt sich

$$\vartheta + 273,15 = T = \frac{100V}{(V_{100} - V_0)} \text{ oder } V = \frac{V_{100} - V_0}{100} T + V_0$$

Man nennt T die absolute Temperatur, gemessen in Kelvin, K. Die Einteilung der Kelvinskala ist die Gleiche wie bei der Celsiuskala, der Zahlenwert des Schmelzpunktes des Eises ist jetzt aber 273,15 K, Vorteil: die absolute Skala ist *unabhängig* vom Stoff.

2.6. Energieaustausch System - Umgebung

Geschlossene und offene Systeme können mit der Umgebung Energie austauschen in Form von Arbeit W und Wärme Q .

2.6.1. Arbeit

Definition der Arbeit: $Arbeit = Kraft \cdot Weg$

Wir betrachten im Folgenden nur den Fall, dass Kraft und Weg, s , die gleiche Richtung haben. Dann gilt:

$$dW = F \cdot ds \quad \text{oder integriert} \quad W = F \cdot s$$

Die Kraft ist gleich

$$F = m \cdot a \quad (F, \text{force}; a, \text{acceleration})$$

$$= \frac{d(mv)}{dt} \quad (mv = \text{Impuls})$$

Mit der Definition der Beschleunigung $a = \frac{dv}{dt}$ und der Definition

der Geschwindigkeit $v = \frac{ds}{dt}$ ergibt sich $F = m \frac{dv}{dt} = m \frac{d^2s}{dt^2}$

Setzt man in diese Gleichung die SI-Einheiten ein, ergibt sich für die Einheit der Kraft $1 \text{ kg m s}^{-2} = 1 \text{ N} = 1 \text{ Newton}$

Anschaulich: Ein Newton ist die Kraft, mit der eine Tafel Schokolade (100 g) von der Erde angezogen wird ($g = \text{Erdbeschleunigung} = 9,81 \text{ m/s}^2$).

$$F = m \cdot g = 0,1 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 = 0,981 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 \approx 1 \text{ N}$$

Mit der Einheit der Kraft ergibt sich für die Einheit der Arbeit

$$W = F \cdot s$$

$$[1 \text{ Nm} = 1 \text{ kg m s}^{-2} \text{ m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \stackrel{\text{def.}}{=} 1 \text{ J}] \quad \text{J} = \text{Joule}$$

Anschaulich: Ein Joule ist die Arbeit, die man braucht, um eine Tafel Schokolade vom Boden auf den Tisch (1 m Höhe) zu heben.

$$W = 0,1 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 1 \text{ m} = 0,981 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \approx 1 \text{ N m} \approx 1 \text{ J}$$

Einheiten:

m: Masse, [kg]

s: Weg, [m]

t: Zeit, [s]

v: Geschwindigkeit

$$v = \frac{ds}{dt}, \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

a: Beschleunigung

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2v}{dt^2}, \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right]$$

F: Kraft, $F = a \cdot m$

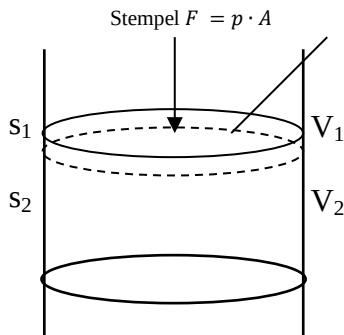
$$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{kg} = 1 \text{ N} \right]$$

N = Newton

Definition: Arbeit, die dem System zugeführt wird, ist positiv.
Arbeit, die vom System geleistet wird, ist negativ.

2.6.2 Volumenarbeit:

Ein Körper mit dem Volumen V_1 wird durch eine Kraft, F , auf das Volumen V_2 komprimiert (Luftpumpe).



$A = \text{Fläche}$

$$W_{vol} = \int_{s_1}^{s_2} \vec{F} d\vec{s}$$

Der Druck ist definiert als:

$$\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}, \quad p = \frac{F}{A} \rightarrow F = p \cdot A$$

Das Volumen des Körpers ist gegeben durch $V = A \cdot s$ bzw. $dV = A \cdot ds$ (wenn $A = \text{konstant}$).

Wir ersetzen also in der Gleichung für die Arbeit $ds = \frac{1}{A} dV$ und $F = pA$

und erhalten: $W_{vol} = \int_{s_1}^{s_2} p \cdot A \cdot \frac{1}{A} dV$

Transformation der Integrationsgrenzen: bei s_1 haben wir das Volumen V_1 , bei s_2 haben wir das Volumen V_2

$$W_{vol} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Vorzeichen: Wenn man dem System Arbeit zuführt (zusammendrückt) wird dV negativ $\rightarrow W_{vol}$ negativ. Zugeführte Arbeit soll aber immer positiv gerechnet werden, daher wird in die Gleichung ein negatives Vorzeichen eingefügt.
Integration:

a) $p = \text{konstant}$

$$W_{vol} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \rightarrow W_{vol} = -pV \Big|_{V_1}^{V_2} = -p(V_2 - V_1)$$

b) $p = \text{variabel} \left(p = \frac{nRT}{V} \right), n = \text{konstant}, T = \text{konstant}$

$$W_{vol} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = -nRT (\ln V_2 - \ln V_1) = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Einheiten: $\left[1 \text{ Pa m}^3 = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{m}^3 = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ J} \right]$

Einheiten

$$p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \right]$$

Pa = Pascal

Luftdruck auf Meereshöhe ist $p_0 = 101325 \text{ Pa}$

Dieser Druck hieß früher

$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

Da die Druckeinheit Pa sehr klein ist, verwendet man häufig

$10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ und

$10^2 \text{ Pa} = 1 \text{ mbar}$

$= 1 \text{ hPa} = 1 \text{ hekto Pascal}$

(bei der Wettervorhersage)

2.6.3 Elektrische Arbeit

Die elektrische Arbeit ist

$$W_{el} = Q U = \text{Ladung} \cdot \text{Spannung}$$

Diese Gleichung kann man auch mit Hilfe der elektrischen Stromstärke I ausdrücken:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{\text{Ladung}}{\text{Zeit}}, \quad Q = I t$$

Damit ergibt sich für die Arbeit

$$W_{el} = U I t = \text{Spannung} \cdot \text{Stromstärke} \cdot \text{Zeit}$$

Beispiel:

Eine Glühbirne leuchtet bei einer Spannung von 220 V und einer Stromstärke von 0,45 A eine Zeit von 5 Stunden. Wie groß ist die elektrische Arbeit?

$$(U = 220 \text{ V}, I = 0,45 \text{ A}, t = 5 \text{ h})$$

$$[1 \text{ h} = 60 \text{ min} = 3600 \text{ s}]$$

$$W_{el} = 220 \text{ V} \cdot 0,45 \text{ A} \cdot 5 \text{ h} = 495 \text{ Wh} = 220 \text{ V} \cdot 0,45 \text{ A} \cdot 5 \cdot 3600 \text{ s} = 1,78 \cdot 10^6 \text{ VAs} \\ = 1,78 \cdot 10^6 \text{Ws}$$

Vom Elektrizitätswerk wird eine Spannung von 220 V geliefert, der Stromzähler im Haus misst die geflossene Ladung $Q = I t$. Daraus wird die gelieferte elektrische Arbeit berechnet. Da die Einheit $1 \text{ J} = 1 \text{ Ws}$ sehr klein ist, verwendet man die Einheit Wh oder üblicherweise kWh. Die elektrische Arbeit, die geleistet wird, wird vom Elektrizitätswerk in Rechnung gestellt

$$1 \text{ kWh} = 10^3 \text{ Wh} = 10^3 \cdot 3600 \text{ Ws} = 3,6 \cdot 10^6 \text{J}.$$

Der Preis für 1 kWh elektrische Arbeit ist etwa 0,20 Euro.

Häufig wird auch der Begriff Leistung verwendet:

$$\text{Leistung} = \frac{\text{Energie}}{\text{Zeit}} \quad P = \frac{dE}{dt}$$

Die Energie kann hier als Arbeit (W) oder als Wärme (Q) auftauchen und man erhält:

$$\text{Arbeitsleistung: } P = \frac{dW}{dt} \\ \text{Wärmeleistung: } P = \frac{dQ}{dt}$$

Einheiten:

$U = \phi_2 - \phi_1 = \text{Spannung, Volt, V}$

$\phi = \text{elektrisches Potential, Volt, V}$

$I = \text{Stromstärke, Ampere, A}$

$t = \text{Zeit, Sekunde, s}$

$Q = \text{Ladung, Coulomb, C}$

$$[1 \text{ V} \cdot 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s} = 1 \text{ VAs} = 1 \text{ Ws} = 1 \text{ J}]$$

$1 \text{ W} = 1 \text{ V} \cdot 1 \text{ A}, \text{ W} = \text{Watt}$

$1 \text{ C} = 1 \text{ As} = 1 \text{ Coulomb}$

Einheit:

$\text{J s}^{-1} = 1 \text{ W}$

$\text{W} = \text{Watt}$

Beispiel: Wir betrachten die Leistung eines Menschen:

Grundumsatzleistung, d.h. der Energieverbrauch pro Zeit im Ruhezustand ist etwa 70 W.

Bei Arbeitsleistung wird der Energieverbrauch pro Zeit etwa verdoppelt, d.h. er liegt bei etwa 140 W. Die nach außen abgegebene Dauerleistung eines Menschen ist also etwa 70 W. Arbeitet ein Mensch 8 h, so erhält man für die Arbeit an einem Tag:

$$W = P \cdot t = 70 \text{ W} \cdot 8 \text{ h} = 560 \text{ Wh} = 0,56 \text{ kWh}$$

Die Kosten elektrischer Arbeit betragen: 1 kWh $\hat{=}$ € 0,20.

Daraus folgt, dass der Energiewert der Arbeit eines Menschen pro Tag ca. 10 Cent beträgt.

2.6.3 Arbeit, kinetische Energie, potentielle Energie und innere Energie

Durch Zufuhr von Arbeit können wir die Energie eines Systems erhöhen. Dabei ergeben sich unterschiedliche Effekte:

Energie $\hat{=}$ im System gespeicherte Arbeit (/Wärme)

1. Arbeiten, die eine Beschleunigung des Systems hervorrufen

$$\begin{aligned} dW &= mv dv \\ W &= \frac{1}{2} mv^2 = E_{kin} \end{aligned}$$

erhöhen die Bewegungsenergie (= kinetische Energie) des Systems.

2. Arbeiten gegen Kräfte, die nur eine Funktion des Ortes sind (konservative Kräfte, z.B. Schwerkraft) und eine Änderung der Lage des Systems hervorrufen

$$\begin{aligned} W &= \int_1^2 \vec{F} d\vec{s} \\ E_{pot} &= - \int_1^2 \vec{F} d\vec{s} \end{aligned}$$

erhöhen die potentielle Energie des Systems. (Minuszeichen drückt aus, dass Arbeit gegen die Kraft $\vec{F}$ verrichtet wird.

Beispiel: Anheben gegen Erdanziehung: $E_{pot} = mgh$

3. Arbeiten, die eine Erwärmung und/oder Verformung des Systems hervorrufen

$$\begin{aligned} dW &= dU \\ W &= \Delta U \end{aligned} \quad U = \text{Innere Energie}$$

(ohne dass die Lage und/oder Geschwindigkeit des Systems verändert wird), erhöhen die Innere Energie des Systems.

2.6.4 Wärme und Wärmekapazität

Bringt man einen heißen Körper mit einem kälteren in Kontakt, so erwärmt sich der eine und der andere kühlt sich ab. Es fließt Energie (Wärme) vom heißeren zum kälteren Körper. Man beobachtet eine Temperaturerniedrigung des heißen Körpers, eine Temperaturerhöhung des kalten Körpers. Die Temperaturerhöhung dT ist proportional zur zugeführten Wärme.

$$dQ = C dT$$

C = Proportionalitätsfaktor
= 'Wärmekapazität' Einheit $[JK^{-1}]$

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Ist die Wärmekapazität konstant, lässt sich die Gleichung einfach integrieren:

$$\int_0^Q dQ = C \int_{T_1}^{T_2} dT \text{ daraus folgt } Q = C(T_2 - T_1) = C\Delta T$$

Die Wärmekapazität ist proportional zur Stoffmenge (wird gemessen als Masse m oder als Molzahl n). Man erhält:

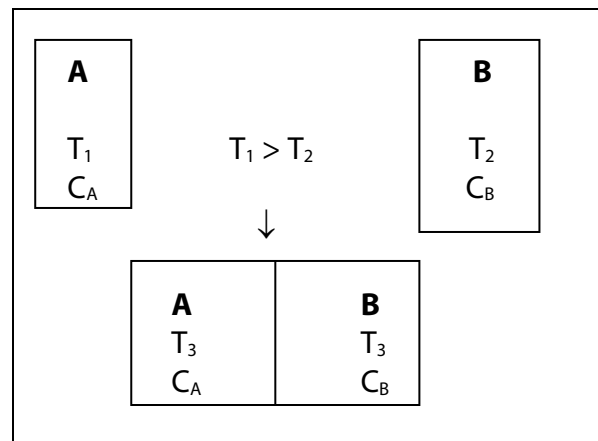
$$c = \frac{C}{m} \quad \text{'spezifische' Wärmekapazität } [JK^{-1}kg^{-1}]$$
$$c = \frac{C}{n} \quad \text{'molare' Wärmekapazität } [JK^{-1}mol^{-1}]$$

Man definiert: Die dem System zugeführte Wärmemenge ist positiv
Die vom System abgeführte Wärmemenge ist negativ.

Wärmeaustausch (Wärmebilanz)

Ein Körper A mit Temperatur T_1 wird mit einem Körper B der Temperatur T_2 in Kontakt gebracht. Wie groß ist die Endtemperatur T_3 ? Wie groß ist die geflossene Wärme?

Abgeschlossenes System: kein Wärmeaustausch mit der Umgebung



Anfangszustand

Endzustand

Wärme fließt von A nach B bis sich eine gemeinsame Endtemperatur eingestellt hat ('thermisches Gleichgewicht'). Da nach außen keine Wärme abgegeben wird, muss die von A abgegebene Wärme gleich der von B aufgenommenen sein, d.h.

$$Q_A + Q_B = 0 \quad \text{also ist} \quad Q_A = -Q_B$$

$$\text{mit } Q_A = C_A(T_3 - T_1) \text{ und } Q_B = C_B(T_3 - T_2)$$

Eingesetzt und aufgelöst nach der Endtemperatur T_3 ergibt sich:

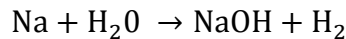
$$T_3 = \frac{C_A T_1 + C_B T_2}{C_A + C_B} = \frac{m_A c_A T_1 + m_B c_B T_2}{m_A c_A + m_B c_B}$$

2.6.5 Chemische Reaktionsgleichungen

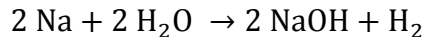
Chemische Reaktionsgleichungen geben an, welche Stoffe bei der Reaktion reagieren.

Allgemein: **Edukte** $\rightarrow$ **Produkte**

Beispiel: Reaktion von Na mit Wasser



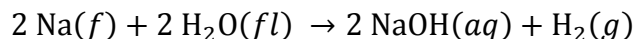
Bei allen chemischen Reaktionen gilt die Erhaltung der Zahl der Atome und der Gesamtmasse, d.h. die obige Gleichung ist erst dann richtig, wenn auf beiden Seiten gleich viele Na, H und O Atome stehen, d.h.



Zusätzlich gibt man noch an, in welchem Zustand sich die reagierenden Substanzen befinden:

f = fest (solid), fl = flüssig (liquid), g = gas (gaseous), aq = aqueous (wässrige Lösung).

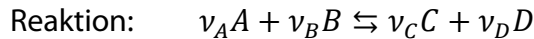
Also lautet die korrekte Gleichung:



Dies bedeutet, dass 2 Atome Na im festen Zustand mit 2 Molekülen Wasser (flüssiger Zustand) zu 2 Molekülen Natriumhydroxid (gelöster Zustand) und einem Molekül Wasserstoff (gasförmiger Zustand) reagieren. Man kann die Reaktionsgleichung mit einem beliebigen Faktor multiplizieren, sie ist dann immer noch korrekt. Multipliziert man mit der Avogadro-Konstante N_A , so ändert sich an der Schreibweise nichts, die Interpretation ist jetzt: 2 mol Na reagieren mit 2 mol H_2O zu 2 mol NaOH und 1 mol H_2 . Mit Hilfe der Zusammenhänge in **Kap. 2.3** können wir mit Hilfe der chemischen Reaktionsgleichungen und den bekannten Molmassen der beteiligten Stoffe die Massen jedes beliebigen Reaktionsteilnehmers berechnen

Bei Ablauf einer chemischen Reaktion verändern sich die Mengen der Edukte und Produkte. Diese Änderungen der einzelnen Stoffe (nicht deren Absolutwerte!) sind über die chemische Reaktionsgleichung miteinander gekoppelt, d.h. man muss eigentlich nur die Änderung eines Stoffes kennen, dann kann man die Änderung aller anderen berechnen. Für solche Berechnungen kann man die „Reaktionsvariable“ verwenden.

Wir betrachten ein System, das aus einer Phase besteht, in dem ein Gemisch verschiedener Stoffe vorhanden ist, zwischen denen eine chemische Reaktion abläuft.



ν_i = stöchiometrische Koeffizienten ↗ positiv für Produkte (ν (griech.) gesprochen: nü)
↘ negativ für Edukte
i = Index für Stoff

Berechnung der Zusammensetzung eines Gemisch bei Ablauf einer chemischen Reaktion mit der Reaktionsvariablen (ξ = griechischer Buchstabe, gesprochen: ksi).

Definition der Reaktionsvariablen: $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ (= Reaktionslaufzahl)

(*i* = Index für Stoff, ν_i stöchiometrischer Koeffizient)
 ξ hängt nicht vom Stoff *i* ab

$\xi = 0$ Reaktionsvariable am Anfang der Reaktion

$n_i(\text{Anfang})$ Molzahl von Stoff *i* am Anfang der Reaktion

Integrierte Form:

$$\int_0^\xi d\xi = \int_{n_i(A)}^{n_i} \frac{dn_i}{\nu_i}, \quad \xi = \frac{n_i - n_i(\text{Anfang})}{\nu_i}$$

$n_i(E)$ Molzahl am Ende der Reaktion

ξ Reaktionsvariable am Ende der Reaktion

oder
$$n_i = n_i(\text{Anfang}) + \nu_i \xi$$

n_i Molzahl zu einer

Integrieren wir bis zum Ende der Reaktion, erhalten wir

beliebigen Zeit der Reaktion

$$\xi = \frac{n_i(\text{Ende}) - n_i(\text{Anfang})}{\nu_i}$$

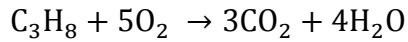
Die Reaktionsvariable wird zu Beginn der Reaktion willkürlich auf Null gesetzt. Für einen Stoff der Reaktion muss $n_i(\text{Anfang})$ und n_i oder $n_i(\text{Ende})$ bei der Reaktion bekannt sein, für die anderen genügt die Angabe der $n_i(\text{Anfang})$.

Beispiel: Verbrennung von Propan mit Luft.

0,02 mol Propan werden mit Luft vollständig verbrannt. Die Luft enthält zu Beginn der Reaktion 0,6 mol O_2 (Luft: $x_{O_2} = 0,2$, $x_{N_2} = 0,8$). Berechnung der Zusammensetzung des Gemisches nach der vollständigen Verbrennung des Propans:

1. Schritt:

Reaktionsgleichung mit korrekten stöchiometrischen Koeffizienten



2. Schritt:

Berechnung der Reaktionslaufzahl aus einer gegebenen Molzahländerung: Propan ist gegeben

($n(\text{Anfang}) = 0,02 \text{ mol}$, $n(\text{Ende}) = 0$ weil vollständig verbrannt):

$$d\xi = \frac{dn(\text{Propan})}{\nu(\text{Propan})} = \frac{-0,02 \text{ mol}}{-1} = 0,02 \text{ mol}$$

oder integrierte Gleichung:

$$\xi = \frac{n_{\text{Propan}}(\text{Ende}) - n_{\text{Propan}}(\text{Anfang})}{\nu_{\text{Propan}}} = \frac{(0 - 0,02) \text{ mol}}{-1} = 0,02 \text{ mol}$$

3. Schritt:

Berechnung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach Ablauf der Reaktion.

Die Reaktionsvariable ist $d\xi = 0,02 \text{ mol}$, $dn_i = \nu_i d\xi$

- 1) $dn_{\text{Propan}} = -0,02 \text{ mol}$
- 2) $dn_{\text{O}_2} = \nu_{\text{O}_2} d\xi = -5 \cdot 0,02 \text{ mol} = -0,1 \text{ mol}$
- 3) $dn_{\text{CO}_2} = \nu_{\text{CO}_2} d\xi = +3 \cdot 0,02 \text{ mol} = 0,06 \text{ mol}$
- 4) $dn_{\text{H}_2\text{O}} = \nu_{\text{H}_2\text{O}} d\xi = +4 \cdot 0,02 \text{ mol} = 0,08 \text{ mol}$
- 5) $dn_{\text{N}_2} = 0$ (nimmt nicht an Reaktion teil)

Stoff	C ₃ H ₈	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂	
Anfang n _i (A)/mol	0,02	0,6	0	0	2,4	Zusammensetzung des Gemisches zu Beginn der Reaktion. Diese Werte sind alle gegeben.
Änderung d n _i /mol	– 0,02	– 0,1	0,06	0,08	0	} Änderung bei der Reaktion, berechnet aus ξ und Stöchiometrie
Ende n _i (E)/ mol	0	0,5	0,06	0,08	2,4	} Zusammensetzung des Gemisches am Ende der Reaktion

4. Schritt: Berechnung der Massen

$$M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$$

Allgemein:
$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \rightarrow m_i = n_i M_i$$

Anfang:

$$m(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,02 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g mol}^{-1} = 0,88 \text{ g}$$

$$m(\text{O}_2) = 0,6 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g mol}^{-1} = 19,2 \text{ g}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0, \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 0; \quad m(\text{N}_2) = 2,4 \text{ mol} \cdot 28 \text{ g mol}^{-1} = 67,2 \text{ g}$$

Analog wird die Berechnung der Massen am Ende der Reaktion durchgeführt.

5. Schritt

Eventuell Umrechnung in Konzentrationsangaben

z.B. Stoffmengenanteile:

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{\sum_i n_i} = \frac{0,5 \text{ mol}}{(0,5 + 0,06 + 0,08 + 2,4) \text{ mol}} = \frac{0,5}{3,04} = 0,164$$

Die Größe $\sum_i n_i$ kann zu Reaktionsbeginn und am Ende verschieden sein.

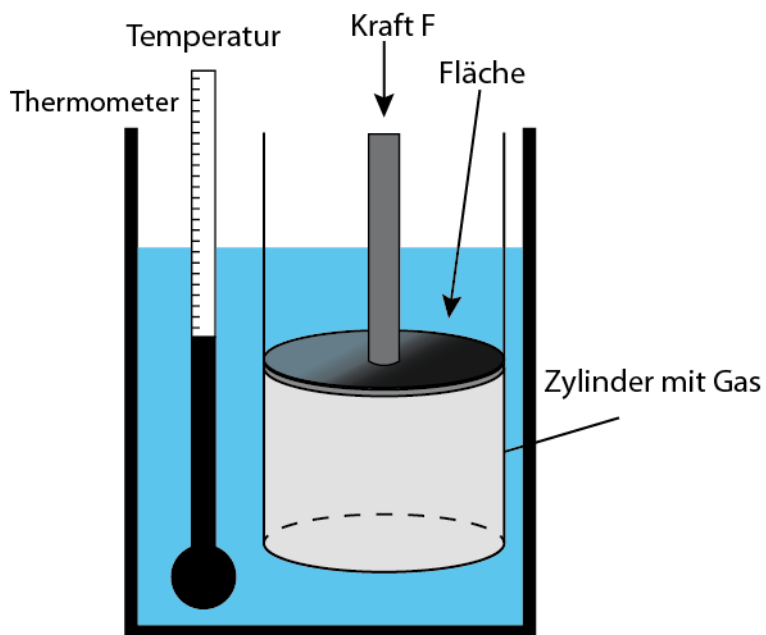
3. Ideale Gase

3.1 Experimentelle Befunde über Gase

Allgemein beobachtet man, dass das Volumen V , eines Stoffes abhängt von der Stoffmenge n , dem Druck p , und der Temperatur T , d.h.. es gibt einen Zusammenhang

$$V = f(n, p, T)$$

wobei f eine Funktion ist, die wir im folgenden experimentell bestimmen wollen.



Thermostat mit Wasserfüllung

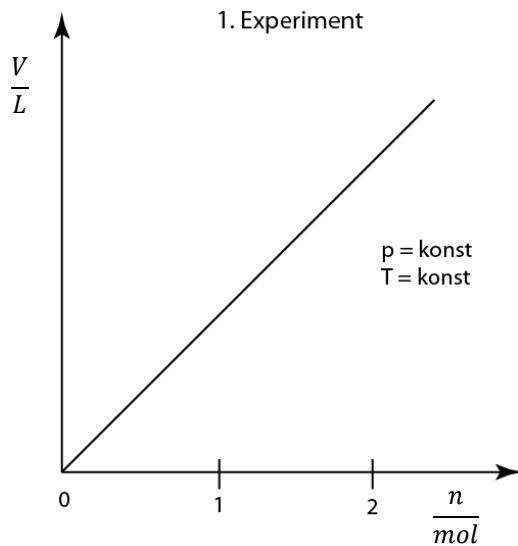
Zur Messung benutzen wir einen Zylinder, der mit einem reibungsfrei beweglichen, aber dicht schließenden Stempel versehen ist. Im Zylinder befindet sich das Gas, der Stempel kann mit verschiedenen Gewichten belastet werden und übt dann einen genau bekannten Druck

$$p_a = \frac{F}{A}$$

aus.

(Index a : Druck von außen)

Das Volumen kann an der Graduierung des Zylinders abgelesen werden. Die Temperatur wird mit einem Thermostaten konstant gehalten und mit einem Thermometer gemessen (wenn man dem Gas Arbeit zuführt $W = F \cdot s$), erwärmt es sich. Diese Wärme wird an den Thermostaten abgeführt und dieser ist so groß, dass er sich praktisch nicht erwärmt.)



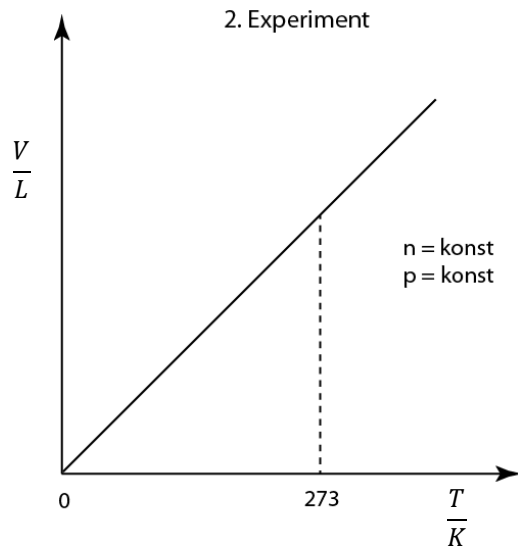
1. Experiment:

Wir halten p und T konstant und ändern die Stoffmenge n .

Beobachtung: Erhöhen wir n , so erhöht sich V (V ist proportional zu n).

Mathematische Formulierung:

$$V = n f(p, T)$$



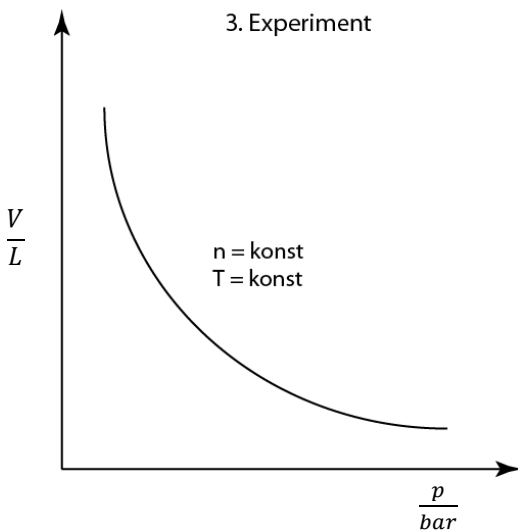
2. Experiment:

Wir halten n und p konstant und ändern die Temperatur T .

Beobachtung: Erhöhen wir T , so erhöht sich V (V ist proportional zu T).

Mathematische Formulierung:

$$V = n f(p, T)$$



3. Experiment:

Wir halten n und T konstant und ändern den Druck p .

Beobachtung: Erhöhen wir p , so verringert sich V (V ist umgekehrt proportional zu p).

Mathematische Formulierung:

$$V = n T \frac{\text{konst}}{p}$$

Die Konstante kann aus einem Satz (V, n, T, p) zusammengehörenden Daten bestimmt werden.

$$konst = \frac{pV}{nT}$$

$$= \frac{101325 \frac{Nm^{-2}}{Pa} \cdot 22,4 \frac{(10^{-1}m)^3}{dm^3}}{273,15 K \cdot 1 mol} =$$

$$= 8,314 N m mol^{-1} K^{-1} =$$

$$= 8,314 J mol^{-1} K^{-1} = R = \text{'allgemeine Gaskonstante'}$$

Normalbedingungen:

$$p_0 = 101325 Pa$$

$$n = 1 mol$$

$$T = 273,15 K$$

$$V = 22,4 dm^3$$

$$(1 L = 1 dm^3)$$

Da man für jedes Gas die gleiche Konstante erhält, nennt man sie die allgemeine Gaskonstante, R . Damit ergibt sich schließlich als Endgleichung

$$pV = nRT$$

Man nennt Gase, deren Verhalten sich mit dieser Gleichung exakt beschreiben lässt, 'ideale Gase', entsprechend ist dies die 'ideale Gasgleichung'.

(Gase, deren Verhalten sich nur angenähert damit beschreiben lässt, heißen 'reale Gase').

Manchmal benutzt man auch das Molvolumen in der idealen Gasgleichung. Mit

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{erhält man dann} \quad pV_m = RT$$

3.2 Kinetische Gastheorie (Modell)

Annahmen: 1) Gas besteht aus einzelnen Teilchen (Atome oder Moleküle)

2) Eigenvolumen der Teilchen $\ll$ gegen Gefäßdimension

3) Teilchen in ungeordneter Bewegung

4) Teilchen verhalten sich wie starre Kugeln, d.h. sie üben keine anziehenden oder abstoßenden Wechselwirkungen aufeinander aus.

5) Energie- und Impulserhaltungssatz gilt für Stöße der Teilchen untereinander und mit der Wand (elastische Stöße).

6) Druck ist sehr klein ($p \rightarrow 0$)

7) Alle Teilchen haben die gleiche mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$.

Berechnung des Druckes durch die Stöße der Teilchen auf die Wand nach diesem Modell

1) Aus der Mechanik:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$$

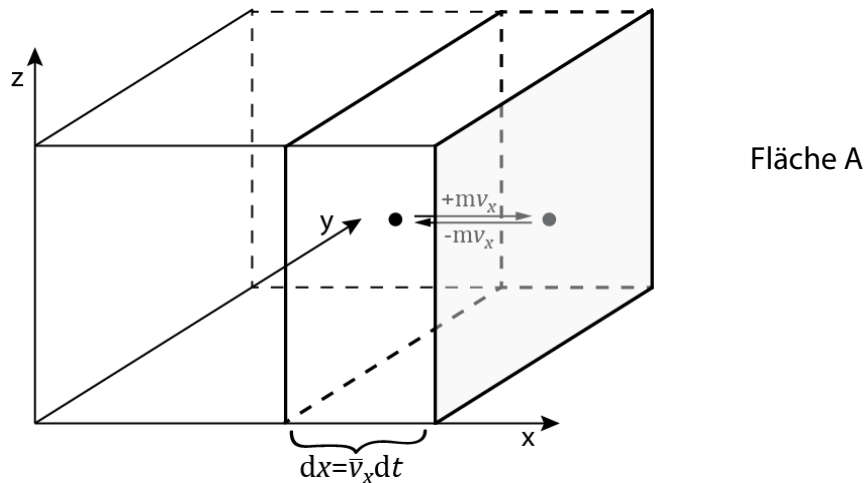
$$F = m \cdot a = m \frac{dv}{dt} = \frac{d(mv)}{dt}$$

mv ist der Impuls eines Teilchens.

2) Die Kraft auf die Wand lässt sich also errechnen nach

$$\text{Kraft} = \frac{\text{Impulsänderung}}{\text{Zeit}} \cdot \text{Zahl der auftreffenden Teilchen}$$
$$F = \frac{d(mv)}{dt} \cdot Z$$

3) Berechnung Impulsänderung:



Ein Teilchen fliegt mit dem Impuls mv_x auf die Wand zu, wird reflektiert (dabei dreht sich das Vorzeichen der Geschwindigkeit um) und fliegt mit dem Impuls $-mv_x$ davon. Impulsänderung des Teilchens ist:

$$\text{Impuls(nachher)} - \text{Impuls(vorher)} = -m\bar{v}_x - m\bar{v}_x = -2m\bar{v}_x$$

Der auf die Wand übertragene Impuls ist wegen der Impulserhaltung genau so groß, aber hat das umgekehrte Vorzeichen, d.h. $d(mv) = 2 m\bar{v}_x$.

4) Berechnung der Zahl der auftreffenden Teilchen.

Im Behälter sind $\frac{N}{V}$ Teilchen pro Volumen enthalten. Zu jedem Zeitpunkt bewegt sich die Hälfte in positiver, die andere Hälfte in negativer x-Richtung, d.h. $\frac{1}{2} \frac{N}{V}$ Teilchen bewegen sich auf die Fläche A zu.

Wie viele treffen in der Zeit dt auf?

Die Teilchen haben die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}_x = \frac{dx}{dt}$. Daraus folgt: Alle Teilchen, die näher als $dx = \bar{v}_x dt$ entfernt sind, treffen in dt auf, alle Teilchen, die weiter als $dx = \bar{v}_x dt$ entfernt sind, treffen nicht auf.

→ Zahl der auftreffenden Teilchen: $Z = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \bar{v}_x dt A$

5) Gesamtgleichung:

$$\text{Kraft} = F = \frac{d(mv)}{dt} Z = \frac{2m\bar{v}_x}{dt} \frac{1}{2} \frac{N}{V} \bar{v}_x dt A$$

und für den Druck erhalten wir:

$$\frac{F}{A} = p = \frac{N}{V} m \bar{v}_x^2$$

Wie hängt die Geschwindigkeit in x-Richtung (v_x) mit der Gesamtgeschwindigkeit v zusammen?

Alle Geschwindigkeitskomponenten sind gleich groß, d.h. $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$

$$\begin{aligned} v^2 &= v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \\ &= 3v_x^2 \rightarrow v_x^2 = \frac{1}{3} v^2 \end{aligned}$$

Im folgenden betrachten wir die sog. „mittlere quadratische Geschwindigkeit“, $\overline{v^2}$, d.h. erst quadrieren, dann mitteln. Es ergibt sich dann

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$$

Umrechnung von Teilchenzahlen auf Molzahlen: Setzen wir die Definition der Molzahl $n = \frac{N}{N_A}$ ein, erhalten wir als Ergebnis der Modellbetrachtung:

$$\rightarrow pV = \frac{1}{3} n N_A m \overline{v^2}$$

Für die kinetische Energie eines Teilchens hatten wir $\varepsilon_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$ (siehe **Kap. 2.6.1**) erhalten. Betrachten wir die Mittelwerte und berücksichtigen wir, dass es sich um eine linear fortschreitende (translatorische) Bewegung handelt, so erhalten wir

$$\bar{\varepsilon}_{kin} = \bar{\varepsilon}_{trans} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \text{oder} \quad 2 \bar{\varepsilon}_{trans} = \overline{m v^2}$$

$\bar{\varepsilon}_{trans}$ = mittlere kinetische Energie der Translation eines Teilchens.

Setzen wir dies ein, erhalten wir

$$pV = n \frac{2}{3} N_A \bar{\epsilon}_{trans}$$
$$pV = n RT$$

Ergebnis Modellbetrachtung

Ergebnis Experiment

Vergleichen wir Modellbetrachtung und Experiment, ergibt sich

$$\bar{\epsilon}_{trans} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

Man nennt

$$\boxed{\frac{R}{N_A} = k_B}$$

‘Boltzmann-Konstante’

Und hat einen Wert von

$$1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Wir erhalten also für die mittlere kinetische Energie pro Teilchen

$$\bar{\epsilon}_{trans} = \bar{\epsilon}_{kin} = \frac{3}{2} k_B T$$

Rechnen wir auf 1 Mol Teilchen um (Multiplikation mit N_A), ergibt sich

$$\bar{\epsilon}_{trans} N_A = \bar{E}_{trans}$$

Setzen wir dies ein, ergibt sich

$$\left. \begin{array}{ll} pV = n \frac{2}{3} \bar{E}_{trans} & \rightarrow \text{Ergebnis der Modellbetrachtung} \\ pV = nRT & \rightarrow \text{Ergebnis der Experimente} \end{array} \right\} \text{Vergleich}$$

Daraus erhalten wir schließlich

$$RT = \frac{2}{3} \bar{E}_{trans} \rightarrow \boxed{\bar{E}_{trans} = \frac{3}{2} RT}$$

Diese Betrachtung zeigt, dass die mittlere kinetische Energie der Translation der einzelnen Teilchen mit der Temperatur verknüpft ist. Der Vergleich zwischen Experiment und Modell ergibt die quantitative Verknüpfung thermodynamischer Größen (z.B. Temperatur) mit mechanischen Größen (z.B. Geschwindigkeit).

Bislang hatten wir die Temperatur empirisch über das Volumen unseres Thermometers gemessen. Unsere Herleitung zeigt, dass die Temperatur mit der mittleren kinetischen Energie von Teilchen verknüpft ist. Der Umrechnungsfaktor von Temperatur in mittlere Energie ist die ‘Boltzmann-Konstante’ (für ein Teilchen) oder die ‘Gaskonstante’ (für ein Mol Teilchen). (Wenn man heute die Temperatur neu einführen würde, würde man vermutlich die

Größe 'RT' als 'Temperatur' definieren. In der Thermodynamik taucht T immer verknüpft mit R als die Größe RT auf).

Die Geschwindigkeit eines Teilchens lässt sich wie folgt errechnen:

$$\bar{\varepsilon}_{trans} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3k_B T N_A}{m N_A}} = \sqrt{\frac{3 RT}{M}} \quad \left\{ \begin{array}{l} k_B N_A = R \\ m N_A = M \end{array} \right.$$

Diesen Ausdruck nennt man die „Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat“

Beispiel: Geschwindigkeit von O_2 – Molekülen bei Raumtemperatur

$$\begin{aligned} \sqrt{\overline{v^2}} &= \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{32 \text{ g mol}^{-1}}} \left[\frac{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{K}}{\text{g mol}^{-1}} = \frac{\text{Nm}}{10^{-3} \text{kg}} = \frac{\text{kg m}^2}{10^{-3} \text{s}^2 \text{kg}} = \frac{\text{m}^2}{10^{-3} \text{s}^2} \right] \\ &= 484 \text{ ms}^{-1} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{10^{-3} \text{km}}{(1/3600)h} = 3,6 \text{ kmh}^{-1} \right] \\ &= 1741 \text{ kmh}^{-1} \end{aligned}$$

Für die mittlere Geschwindigkeit in einer Richtung, z.B. x-Richtung gilt:

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} k_B T \rightarrow \sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

3.3 Mischungen idealer Gase

Mischt man verschiedene, ideale Gase, so verhält sich jedes Gas so, als ob es alleine vorhanden wäre. Dies muss so sein, da bei einem idealen Gas keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten. Entsprechend definiert man einen Partialdruck, p_i .

Def.: Der Partialdruck des Gases i ist der Druck, den man messen würde, wenn dieses Gas im betrachteten Volumen alleine vorhanden wäre.

Der Partialdruck hängt mit dem Molenbruch zusammen. Dies ergibt sich aus folgender Überlegung:

$$p V = n R T \quad (1)$$

Das Gas 2 wird jetzt vollständig entfernt, dabei nimmt der Druck ab von p auf p_1 (da nur noch Gas 1 vorhanden ist).

$$p_1 V = n_1 R T \quad (2)$$

Umgekehrt gilt, wenn Gas 1 vollständig entfernt wird

$$p_2 V = n_2 R T \quad (3)$$

Addieren wir beide Gleichungen ergibt sich:

$$(p_1 + p_2) V = (n_1 + n_2) R T \quad (4) \quad \text{mit } p_1 + p_2 = p \text{ und } n_1 + n_2 = n$$

Dividieren wir Gleichung (2) durch (4) ergibt sich

$$\frac{p_1 V}{(p_1 + p_2) V} = \frac{n_1 R T}{(n_1 + n_2) R T} = x_1, \text{ mit } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \\ (= \text{Stoffmengenanteil oder Molenbruch})$$

Allgemein gilt also: $\sum_i p_i = p$ (= Gesamtdruck) und $\frac{p_i}{\sum p_i} = \frac{n_i}{\sum n_i} = x_i$

3.4 Stoßzahlen und mittlere freie Weglänge

Da sich die Teilchen mit großer Geschwindigkeit bewegen, werden sie auch häufig zusammenstoßen.

Wir schätzen zunächst den mittleren Abstand der Teilchen ab. Hierzu betrachten wir die Zahl der Teilchen pro Volumen in einem Gas (Teilchenzahldichte).

Wir erhalten aus $p V = n R T = \frac{N}{N_A} R T$

$$\frac{N}{V} = \frac{p N_A}{R T} \quad \text{Normalbedingungen: } p_0 = 101325 \text{ Pa, } T_0 = 273 \text{ K}$$

$$= \frac{101523 \text{ Pa} \cdot 6 \cdot 10^{23} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{8,314 \text{ Pa m}^3 \frac{\text{mol}}{\text{K}} \cdot 273 \text{ K}} = 2,65 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} = 2,65 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Im Molvolumen V_m sind N_A Moleküle vorhanden. Daraus können wir das Volumen V_1 berechnen, das einem Molekül zur Verfügung steht.

$$V_m = V_1 N_A \rightarrow V_1 = \frac{V_m}{N_A} = \frac{22415 \text{ cm}^3 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}}{6 \cdot 10^{23} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}} = 3,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$$

Wir nehmen an, dass sich die Moleküle gleichmäßig in alle Richtungen bewegen können und stellen uns das Volumen V_1 als einen kugelförmigen Raum vor. Wir erhalten dann für den Radius dieses Raumes ($V = \frac{4}{3} \pi r^3$)

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3}{4\pi}} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

Der mittlere Abstand zweier Teilchen, die wir uns jeweils im Mittelpunkt der beiden Kugeln denken, ist dann

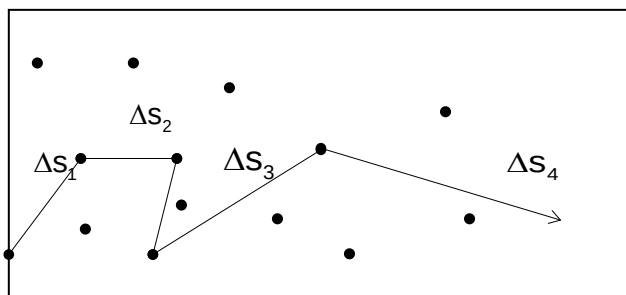
$$d = 2r = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

(Stellen wir uns den Raum V_1 als einen würfelförmigen Raum vor, so erhalten wir als mittleren Abstand der beiden Moleküle $d = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$.)

Den Durchmesser der Teilchen kann man, wie in **Kap. 2.5** beschrieben, abschätzen.

Für N_2 erhält man $d(N_2) \approx 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Die Teilchen fliegen mit großer Geschwindigkeit ($\bar{v} \approx 500 \text{ ms}^{-1}$) umher und können zusammen stoßen.



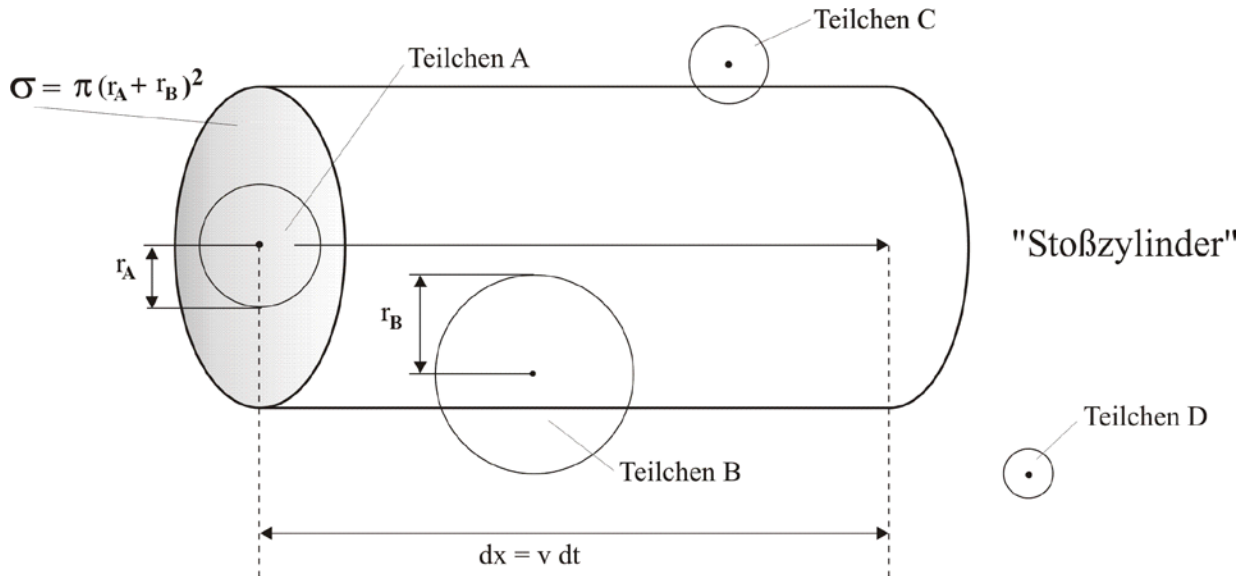
Die Abbildung zeigt die Flugbahn eines Teilchens.

Der Mittelwert über alle Strecken Δs_i zwischen den Stößen nennen wir $\overline{\Delta s_i} = \lambda = \text{mittlere freie Weglänge}$

Def.: Man nennt die Zahl der Zusammenstöße, die ein Teilchen pro s erfährt die 'Stoßzahl' (Z).

Def.: Der Weg, den das Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt, ist die 'mittlere freie Weglänge' (λ).

Berechnung der Stoßzahl



Wir stellen uns vor, dass das Molekül A sich bewegt, die anderen Moleküle (B, C, D usw.) sind fixiert. Das Molekül A fliegt mit der Geschwindigkeit v und legt dabei in der Zeit dt den Weg $\left(v = \frac{dx}{dt}\right) \rightarrow dx = v dt$ zurück.

- ⇒ Alle Moleküle, deren Mittelpunkte sich innerhalb des Zylinders befinden, werden gestoßen
- ⇒ C und D nicht, B wird gestoßen.
- ⇒ Die Zahl der Zusammenstöße = Zahl der Moleküle im Zylindervolumen

Der Zylinder hat einen Radius von $r_A + r_B$

r_A	=	Radius von Molekül A	}	Falls A und B gleichartige Moleküle, dann ist Zylinderradius = $2 r_A$
r_B	=	Radius von Molekül B		

Die Grundfläche des Zylinders ist dann: $\pi (r_A + r_B)^2$. Diese Größe nennt man auch den Stoßquerschnitt, σ .

$$\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$$

Das Volumen des Zylinders ist dann $V_{zyl} = \sigma \cdot dx = \sigma \cdot v dt$

Die Zahl der Teilchen (A) pro Volumeneinheit ist $\frac{N(A)}{V}$. Wir erhalten damit für die Zahl der Teilchen im Zylinder (= Zahl der Zusammenstöße, d ZS) :

$$d ZS = \frac{N(A)}{V} V_{zyl} = \frac{N(A)}{V} \sigma v dt$$

Wir nennen

$$\frac{dZ}{dt} = Z = ' \text{Stoßhäufigkeit}' = \frac{N(A)}{V} \sigma v$$

In manchen Büchern wird Z als Stoßzahl bezeichnet. Für v müssen wir eine mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}_A$ einsetzen und wir erhalten schließlich

$$Z_1 = \frac{N(A)}{V} \sigma \bar{v}_A = \text{Zahl der Zusammenstöße, die ein } A\text{-Teilchen erfährt, wenn alle anderen Teilchen sich nicht bewegen. Für } N_2 \text{ findet man}$$

$$\sigma = \pi (3,8 \cdot 10^{-8})^2 = 0,45 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$$

$$Z_{1A} = \frac{N(A)}{V} \sigma_A \bar{v}_{AA} \qquad \bar{v}_{AA} = \bar{v}_A \sqrt{2} = 454 \text{ ms}^{-1} = 642 \text{ ms}^{-1}$$

$$= 2,65 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot 0,45 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot 642 \text{ ms}^{-1}$$

$$= 7,6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} = \text{Zahl der Zusammenstöße, die ein } A\text{-Teilchen erfährt, wenn alle anderen sich auch bewegen}$$

Die Gesamtzahl der Zusammenstöße aller A -Teilchen mit allen anderen A -Teilchen, wenn alle sich bewegen, ist dann Z_{AA} :

$$Z_{AA} = \frac{N(A)}{V} \sigma_A \bar{v}_{AA} \frac{N(A)}{V} \cdot \frac{1}{2}$$

$$= 7,6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot 2,65 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \frac{1}{2} = 10 \cdot 10^{28} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ taucht hier auf um die Stöße zwischen Teilchen gleicher Nummerierung nicht doppelt zu zählen, d.h. Stoß $1 \rightarrow 2$ ist identisch mit Stoß $2 \rightarrow 1$.

Die Gesamtzahl der Zusammenstöße aller Moleküle A mit allen Molekülen B ist schließlich

$Z_{AB} = \frac{N(A)}{V} \sigma_{AB} \bar{v}_{AB} \frac{N(B)}{V}$	(wichtige Größe für chemische Reaktionen)
---	---

Mittlere Freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge λ ist der Weg, den 1 Teilchen zwischen 2 Zusammenstößen zurücklegt. Wenn es mit der Geschwindigkeit v_A fliegt, so ist der zurückgelegte Weg:

$$dx = v_A dt$$

Mit der mittleren Geschwindigkeit ergibt sich entsprechend für den mittleren Weg:

$$\lambda = \bar{v}_A dt$$

Für die Zahl der Zusammenstöße eines Teilchens hatten wir erhalten

$$dZ_{1A} = \frac{N(A)}{V} \sigma \bar{v}_{AA} dt = \frac{N(A)}{V} \sigma \bar{v}_A \sqrt{2} dt$$

Wir lösen nach $\bar{v}_A dt$ auf und setzen in die Gleichung für λ ein: $\lambda = \frac{dZ_{1A}}{\frac{N(A)}{V} \sigma \sqrt{2}}$

Da nach einem Zusammenstoß die freie Weglänge beendet ist ($dZ_{1A} = 1$), ergibt sich:

$$\lambda = \frac{1}{\frac{N(A)}{V} \sigma \sqrt{2}}$$

Bsp. N_2 : $\lambda = \frac{1}{2,65 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot 0,45 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \sqrt{2}} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$

Vergleich

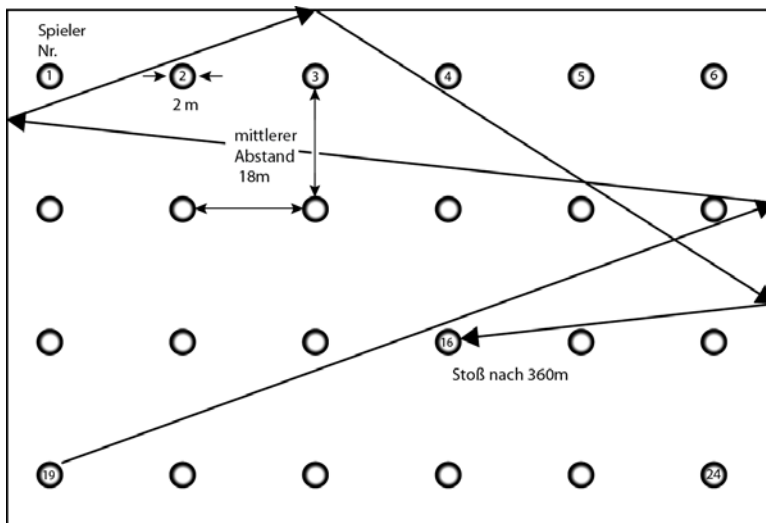
Durchmesser	mittlerer Teilchenabstand	mittlere freie Weglänge
$3,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	$42 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	$590 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
$\uparrow$ Faktor ≈ 10 $\uparrow \uparrow$ Faktor ≈ 10		

Beispiel:

Fußballspiel, Größe des Feldes: 105 m · 70 m, 23 Personen. Wir nehmen eine ideale, kugelförmige Person an, die einen Durchmesser von ca. 2 m (mit ausgestreckten Armen) haben soll. Wenn wir die 23 Personen gleichmäßig auf dem Feld verteilen, so wird ihr mittlerer Abstand (gleiche Überlegung wie der mittlere Abstand der Teilchen, **Kap. 3.4**)

$$a \approx \sqrt{\frac{105 \text{ m} \cdot 70 \text{ m}}{23}} \approx 18 \text{ m}.$$

Wenn diese Personen mit verbundenen Augen (ohne Wechselwirkungen aufeinander) auf dem Feld herumlaufen, dann verhalten sie sich wie Teilchen in einem idealen Gas. Wir nehmen für die Fußballspieler die gleichen Faktoren an wie beim idealen Gas zwischen Durchmesser der Spieler, ihrem mittleren Abstand und ihrer mittleren freien Weglänge. Wir erhalten dann für die mittlere freie Weglänge eines Spielers $18 \text{ m} \cdot 20 = 360 \text{ m}$



Spieler (Durchmesser): 2 m
Abstand der Spieler: 18 m } Faktor ca. 10

mittlere freie Weglänge der Spieler: 360 m } Faktor ca. 20

Der Stoß mit der Spielfeldbegrenzung wird nicht gerechnet. Nach ca. 360 m stößt in diesem Fall Spieler Nr. 19 auf Nr. 16.

3.5 Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Gas

Die Teilchen im Gas haben nicht alle die gleiche (mittlere) Geschwindigkeit. Durch die Stöße untereinander erhalten die Moleküle unterschiedliche Geschwindigkeiten. Die Verteilung wurde zuerst von Maxwell hergeleitet und später von Boltzmann verallgemeinert und heißt daher Maxwell-Boltzmann Verteilung.

Einschub: Mittelwerte und Verteilungen

1) Mittelwertbildung bei einer geringen Zahl von Messungen

Wir führen die gleiche Messung mehrere Male (insgesamt N_{ges}) durch und erhalten als Ergebnis die Messwerte $x_1, x_2, x_3, \dots$. Daraus kann der Mittelwert der Messungen folgendermaßen berechnet werden: $\bar{x} = \frac{\sum_k x_k}{N_{ges}}$ (1)

Zahl aller Messwerte = Anzahl der Summanden: N_{ges}

2) Mittelwertbildung bei einer großen Zahl von Messungen

Wir haben sehr viele Messwerte gemessen, von denen einige gleich sind:

x_1 wurde N_1 mal gemessen

x_2 wurde N_2 mal gemessen

usw.

Wir bilden den Mittelwert nach der folgenden Gleichung: (2)

$$\bar{x} = \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots} = \frac{\sum N_i x_i}{\sum N_i}$$

Wir erhalten durch die Bildung der Gruppen i eine drastische Verringerung der Zahl der Summanden. Der Index i zählt die Zahl der Gruppen, d.h. der Summanden. Mit $\sum_i N_i = N_{ges}$ = Gesamtzahl der Messungen ergibt sich dann (3)

$$\bar{x} = \frac{\sum_i N_i x_i}{N_{ges}} = \sum \frac{N_i}{N_{ges}} x_i = \sum_i h_i x_i \text{ mit } h_i = \frac{N_i}{N_{ges}}$$

Wir nennen $\frac{N_i}{N_{ges}} = h_i$ die Häufigkeit für das Auftreten des Messwertes x_i , und es gilt

$$\sum_i h_i = \frac{\sum_i N_i}{N_{ges}} = 1$$

Wenn N_{ges} sehr groß wird, so wird die Häufigkeit unabhängig von der Zahl der Messwerte N_i und man nennt dann diese Größe die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Messwertes x_i (4)

$$\lim_{N_{ges} \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N_{ges}} = p_i$$

$$\text{Dabei ist } \sum_i p_i = 1 \text{ und } \bar{x} = \sum p_i x_i \quad (5)$$

Beispiele:

a) Die Ergebnisse sind diskrete Zahlen wie z.B. beim Würfeln

Wir berechnen die mittlere Punktzahl beim Würfeln nach Gleichung (5). Die Wahrscheinlichkeit für das Würfeln einer bestimmten Zahl ist gleich, d.h.

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = p_6 = \frac{1}{6}$$

Damit erhalten wir für den Mittelwert der Punktzahl bei einer großen Zahl von Würfeln.

$$\bar{x} = \frac{1}{6} \cdot 1 + \frac{1}{6} \cdot 2 + \frac{1}{6} \cdot 3 + \frac{1}{6} \cdot 4 + \frac{1}{6} \cdot 5 + \frac{1}{6} \cdot 6 = 3,5$$

Zusammenhang zwischen Häufigkeit h_i und Wahrscheinlichkeit p_i :

Wir würfeln mit einem Würfel insgesamt N_{ges} mal, notieren die Ergebnisse und berechnen die Häufigkeit des Auftretens z.B. einer 6

1. Messreihe

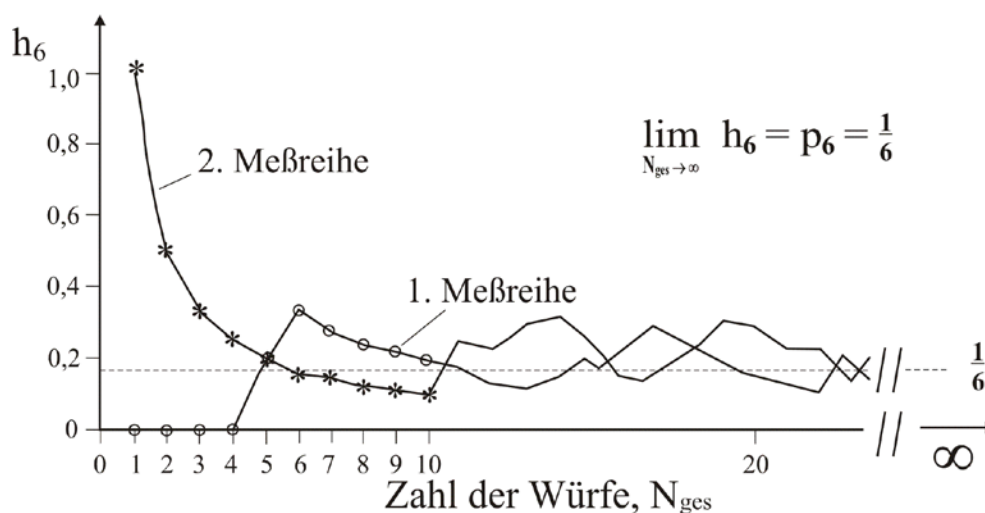
Ergebnis des Würfels: 2, 3, 5, 1, 6, 6, 4, 3, 1, 2, ... usw.

Häufigkeit: $h_6 = \frac{N_6}{N_{ges}}$: $\frac{0}{1}, \frac{0}{2}, \frac{0}{3}, \frac{0}{4}, \frac{1}{5}, \frac{2}{6}, \frac{2}{7}, \frac{2}{8}, \frac{2}{9}, \frac{2}{10}, \dots$ usw.

2. Messreihe

Ergebnis des Würfels: 6, 1, 2, 4, 5, 3, 3, 2, 1, 5, ... usw.

Häufigkeit: $h_6 = \frac{N_6}{N_{ges}}$: $\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}, \frac{1}{6}, \frac{1}{7}, \frac{1}{8}, \frac{1}{9}, \frac{1}{10}, \dots$ usw.

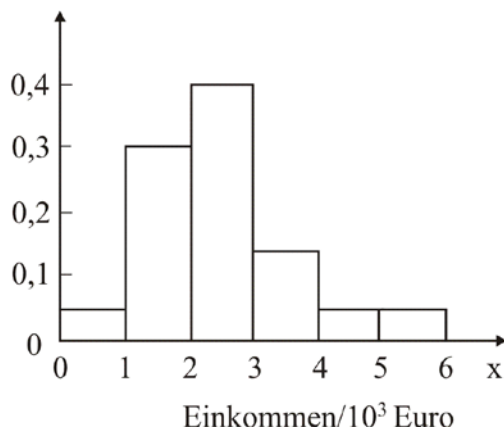


b) Die Ergebnisse bilden eine kontinuierliche Reihe von Zahlen.

In diesem Fall fasst man die Ergebnisse in Gruppen zusammen, deren Größe willkürlich gewählt werden kann wie z.B. bei einer Einkommensverteilung ($N_{ges} = 100$)

Person k	Einkommen $x/€$	Gruppeneinteilung $\Delta x/€$	Gruppen-Nr. i	Zahl der Personen in der Gruppe i N_i	Häufigkeit der Gruppe $h_i = \frac{N_i}{N_{ges}}$
1	103	0-999	1	5	0,05
2	515				
3	823				
4	400				
5	980				
6	1010	1000-1999	2	30	0,3
7	1080				
⋮	⋮				
⋮	⋮				
35	1990				
⋮	⋮	2000-2999	3	40	0,4
⋮	⋮				
⋮	⋮				
75	⋮				
⋮	2990				
⋮	⋮	3000-3999	4	15	0,15
⋮	⋮				
90	⋮				
⋮	3999				
95	⋮				
⋮	⋮	4000-4999	5	5	0,05
⋮	⋮				
100	5800				
⋮	⋮				
⋮	⋮				
⋮	⋮	5000-6000	6	5	0,05
⋮	⋮				
⋮	⋮				
⋮	⋮				
⋮	⋮				

Berechnung des mittleren Einkommens:



$$\sum h_i = 1$$

$$\bar{x} = \sum x_i h_i = 0,05 \cdot 500€ + 0,3 \cdot 1500€ + 0,4 \cdot 2500€ + 0,15 \cdot 3500€ + 0,05 \cdot 4500€ + 0,05 \cdot 5500€ = 2.525€$$

Wir hätten die Gruppenbildung auch anders vornehmen können. Statt $\Delta x = 1000$, hätten wir z.B. $\Delta x = 500$ oder $\Delta x = 100$ wählen können. Dabei ändert sich natürlich die Zahl der Personen in der Gruppe und damit auch die Häufigkeit, d.h. dass die Häufigkeit von der Größe des Intervalls Δx abhängt.

Wenn die Messgröße keine diskreten Werte (wie beim Würfeln) besitzt, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Messgröße einen ganz bestimmten Wert hat, praktisch null d.h.

$$p(x) = \frac{N(x)}{N_{ges}} = 0$$

Bsp: Wie groß ist die Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit) eines Einkommens von exakt 2527,13 €. Es macht dann nur Sinn, nach der Wahrscheinlichkeit $p(x)$ zu fragen, dass die Messgröße in einem bestimmten Intervall Δx liegt.

Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Messwertes, x , sowohl von der Größe von x (z.B. Höhe des Einkommens) als auch von der Größe von Δx (z.B. Breite der Gruppeneinteilung) abhängt. In erster Näherung wird $p(x)$ proportional Δx sein, d.h.

$$\frac{N_i}{N_{ges}} = h_i \rightarrow \frac{dN_x}{N_{ges}} = f(x)dx \quad (6)$$

In unserem Fall ist die Größe x die Geschwindigkeit v und die „Maxwell-Boltzmann-Verteilung“ lautet:

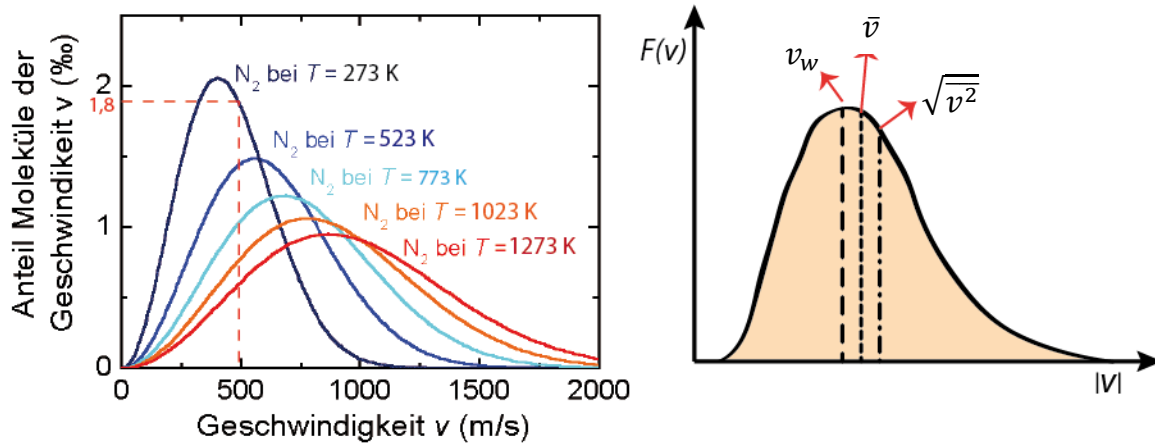
$$\frac{dN_v}{N_{ges}} = f(v)dv$$

$$\underbrace{\frac{dN_v}{N_{ges}}}_{\text{Statistisches Gewicht}} = \underbrace{4 \pi v^2}_{\text{Normierungs-Faktor}} \underbrace{\left(\frac{M}{2 \pi R T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \frac{M v^2}{2 R T} \right) dv}_{\text{Boltzmann-Faktor}} = \frac{\text{Zahl der Moleküle mit Geschwindigkeit } v}{\text{Gesamtzahl der Moleküle}}$$

Bsp: Wie groß ist der Anteil von N_2 -Molekülen, deren Geschwindigkeit bei 273 K zwischen 500 ms^{-1} und 501 ms^{-1} liegt? $v = 500 \text{ ms}^{-1}$, $v + dv = 501 \text{ ms}^{-1}$, $dv = 1 \text{ ms}^{-1}$
 $M = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 273 \text{ K}$, $v = 500 \text{ ms}^{-1}$

$$\frac{dN}{N_{ges}} = 4\pi(500 \text{ ms}^{-1})^2 \left(\frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{2\pi \cdot 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \frac{28 \cdot \text{g mol}^{-1} (500 \text{ ms}^{-1})^2}{2 \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} \right) \cdot 1 \text{ ms}^{-1}$$

$$\frac{dN}{N_{ges}} = 1,85 \cdot 10^{-3}$$



Ablesen der Daten aus Kurve bei 500 ms^{-1} (273 K):

$$\frac{\frac{dN}{N_{ges} dv}}{10^{-3}(\text{ms}^{-1})^{-1}} = 1,8$$

$$\frac{dN}{N_{ges} dv} = 1,8 \cdot 10^{-3}(\text{ms}^{-1})^{-1}$$

$$\frac{dN}{N_{ges}} = 1,8 \cdot 10^{-3}(\text{ms}^{-1})^{-1} dv$$

$$dv = 1 \text{ ms}^{-1}$$

$$\frac{dN}{N_{ges}} = 1,8 \cdot 10^{-3}(\text{ms}^{-1})^{-1} (\text{ms}^{-1})$$

1) Bestimmung der mittleren Geschwindigkeit aus der Verteilung:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv, \quad \boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}$$

2) Bestimmung der mittleren quadratischen Geschwindigkeit aus der Verteilung:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv, \quad \boxed{\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}}$$

3) Bestimmung der häufigsten (wahrscheinlichsten) Geschwindigkeit:

$$v_w = \frac{dN_v}{N_{ges}} = 0, \quad \boxed{v_w = \sqrt{\frac{2RT}{M}}}$$

In der verallgemeinerten Form (Energieverteilung) lautet die Maxwell-Boltzmann Gleichung

$$\frac{N_i}{N_{ges}} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}$$

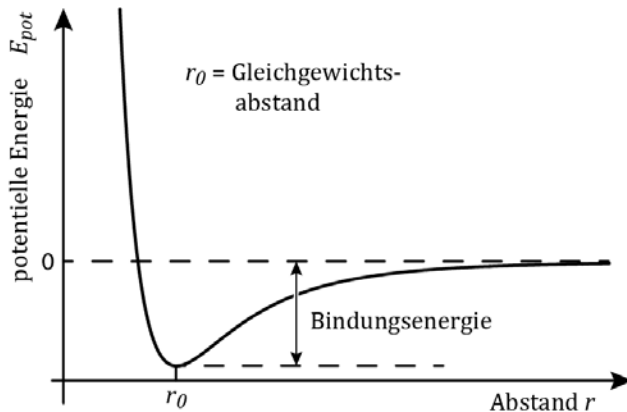
k_B = Boltzmann Konstante
 ε_i = $\varepsilon_i(\text{pot}) + \varepsilon_i(\text{kin})$, Energie der Teilchen
 N_i = Zahl der Teilchen mit Energie ε_i
 N_{ges} = Gesamtzahl der Teilchen
 $\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$ = Zustandssumme

Bildet man das Verhältnis der Häufigkeiten in den Zuständen $i = 2$ und $i = 1$ erhält man:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

4. Aggregatzustände

Bringt man 2 Teilchen (Atome oder Moleküle) aus großer Entfernung immer näher und betrachtet ihre potentielle Energie, so sieht das folgendermaßen aus:



- üblicherweise setzt man die Energie bei $r \rightarrow \infty$, $\epsilon_{\text{pot}} = 0$
- Nähert man Teilchen an, so ziehen sie sich gegenseitig an, ϵ_{pot} nimmt ab
- Bei einem Abstand r_0 erreicht ϵ_{pot} einen Minimalwert → Gleichgewichtsabstand
- Bei kleinen Abständen stoßen die Teilchen sich ab, ϵ_{pot} nimmt stark zu.

Es gibt dementsprechend zwei Kräfte, die die potentielle Energie von zwei wechselwirkenden Teilchen beeinflussen:

1) Zwischenmolekulare Abstoßungskraft

Kraft mit relativ kurzer Reichweite im Vergleich zum Moleküldurchmesser. Die Abstoßungskraft tritt erst dann signifikant in Erscheinung, wenn sich die Moleküle fast berühren.

2) Zwischenmolekulare Anziehungskraft

Kraft mit relativ großer Reichweite im Vergleich zum Moleküldurchmesser. Die Anziehungskraft tritt bei Abständen mittlerer Länge (einige Moleküldurchmesser) signifikant in Erscheinung; bei großer zwischenmolekularer Entfernung spielt sie allerdings keine Rolle mehr.

Diesen Typ von Kurve beobachtet man eigentlich immer, sowohl wenn die Teilchen eine Bindung eingehen (z.B. HCl, H₂) als auch bei ganz schwacher WW (z.B. He...He). Es unterscheiden sich jeweils die Abstandsabhängigkeiten von ϵ_{pot} (hängt von der jeweiligen Kraft ab) und die Größe der Bindungsenergie. Wenn die Bindungsenergie nach außen abgegeben werden kann, kommt es zur chemischen Bindung oder Aggregation (d.h. Bildung der flüssigen oder festen Phase). Umgekehrt kann jeder Stoff durch Zufuhr von thermischer Energie in den flüssigen bzw. gasförmigen Zustand überführt werden. Dann ist $\epsilon_{\text{therm}} \gg \epsilon$ (Wechselwirkung).

Die Materie kann in drei verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen: Fest, flüssig, gasförmig. Die Unterschiede sind auf die verschiedenen Wechselwirkungsenergien zurückzuführen.

Temperatur

$T = 1 \text{ K},$ $\varepsilon = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}$	$T = 300 \text{ K}$ $\varepsilon = 4,16 \cdot 10^{-21} \text{ J}$	$T = 10^3 \text{ K}$ $\varepsilon = 1,38 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$T > 10^4$ $\varepsilon > 1,38 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Festkörper	Flüssigkeit	Gas	Plasma
Atome und Molekül berühren sich, sitzen auf festen Plätzen	Atome und Molekül berühren sich, bewegen sich von Ort zu Ort	Atome und Molekül sind weit voneinander entfernt	Alle Moleküle sind in Atome dissoziiert, Atome sind in Ionen und Elektronen dissoziiert. Die einzelnen Teilchen haben große Abstände voneinander. Sonne hat die Dichte eines Gases.
Starke Wechselwirkung der Teilchen	Mittlere Wechselwirkung der Teilchen	Geringe (keine) Wechselwirkung der Teilchen	

Ob sich Teilchen im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand befinden, hängt nicht nur von der Größe der Wechselwirkungsenergie, sondern auch von der thermischen Energie der Teilchen ab. Die thermische Energie eines Teilchens kann man abschätzen nach $\bar{\varepsilon}_{\text{therm}} \approx k_B T$. Dies gilt sowohl für isolierte Atome (z.B. in Gas) als auch für Atome in Molekülen und in Festkörpern.

5. Reale Gase

Reale Gase erfüllen aufgrund zwischenmolekularer Wechselwirkungen (*Anziehungs- und Abstoßungskräfte*) die Zustandsgleichung idealer Gase ($pV_m = RT$) nicht exakt; die Abweichungen realer Gase vom idealen Verhalten steigen folglich mit zunehmender Teilchendichte ($\frac{N}{V} = \frac{N_A}{V_m}$), das heißt...

- bei gegebener Stoffmenge und konstanter Temperatur mit zunehmendem Druck.
- bei gegebener Stoffmenge und konstantem Druck mit abnehmender Temperatur.

Die signifikantesten Abweichungen lassen sich hierbei am Kondensationspunkt realer Gase beobachten (Gas $\rightarrow$ Flüssigkeit). Ein reales Gas zeigt folglich umso eher ideales Verhalten, je geringer der Einfluss von zwischenmolekularen Anziehungs- und Abstoßungskräften ausfällt, was mit einer abnehmenden Teilchendichte korreliert (s.o.).

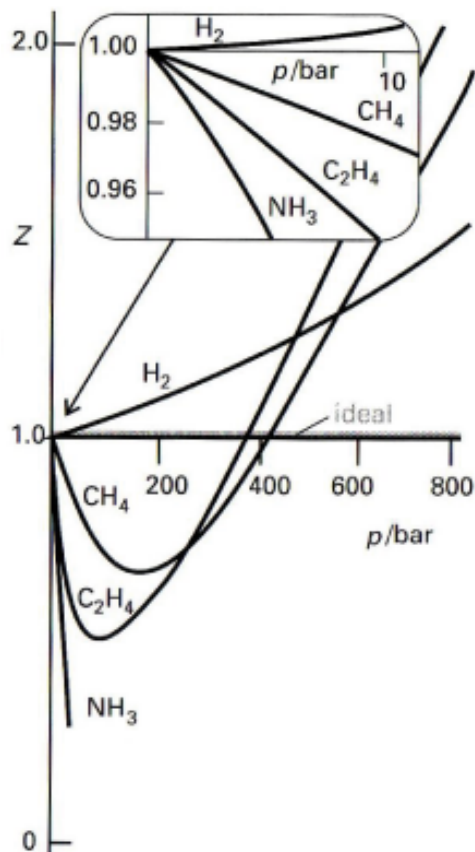
Werden Gase bei verschiedenen Drücken untersucht, so findet man für die Größe pV_m das folgende Verhalten:

Ideales Gas: $pV_m = RT = 8,134 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K} = \text{konst} = 2269 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Reale Gase zeigen je nach Druck und Temperatur Abweichungen davon.

Dies kann mittels des Kompressionsfaktor Z bestimmt werden und beschreibt die

Abweichung eines realen Gases vom idealen Verhalten und ist wie folgt definiert: $Z = \frac{pV_m}{RT}$



Die Abbildung verdeutlicht, dass das Verhalten der Gase nur näherungsweise durch das ideale Gasgesetz beschrieben wird. Es ist vielmehr eine gute Näherung bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen.

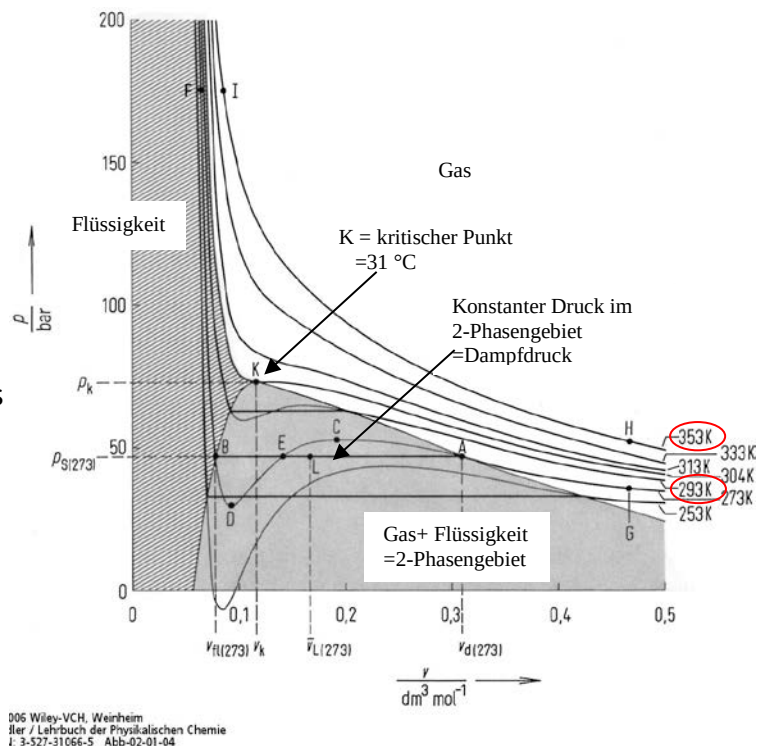
Durch Auftragen von Z gegen p , lässt sich die Abhängigkeit der zwischenmolekularen Kräfte (Anziehung - Abstoßung) vom Druck visualisieren:

- Kleine Drücke: Nahezu keine zwischenmolekularen Kräfte; $Z=1$
- Mäßige Drücke: Anziehungs-kräfte dominieren ($Z < 1$)
- Große Drücke: Abstoßungskräfte dominieren ($Z > 1$)

Man nennt die Gase, die sich nicht nach der idealen Gasgleichung verhalten, die realen Gase. Die wesentliche Änderung gegenüber dem idealen Verhalten ist, dass die realen Gase verflüssigt werden können.

Beispiel: p - V -Isothermen von CO_2

1. Bei 353 K etwa ideales Verhalten
2. Bei 293 K: zunächst ideales Verhalten, bei 60 bar erfolgt ein Abknicken der Isothermen = Beginn der Kondensation. Man hat hier flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht. Man nennt den Druck, bei dem Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht sind, den Dampfdruck. Wenn alles kondensiert ist ($V_m = 0,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) steigt der Druck sehr steil an bei weiterer Kompression: hier haben wir nur noch flüssige Phase.



p , v -Diagramm für Kohlendioxid nach der van der Waals-Gleichung.

Eine der Isothermen besitzt einen Wendepunkt. Bei CO_2 ist das die Isotherme bei 313 K (31° C). Diese Temperatur nennt man die kritische Temperatur T_k , die Werte von p und V_m am Wendepunkt nennt man den kritischen Druck, p_k und das kritische Volumen, $V_{m,k}$. Oberhalb der kritischen Temperatur kann man keinen Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Gas mehr beobachten, d.h. es erfolgt dann eine kontinuierliche Änderung der Eigenschaften ('fluide Phase'). Umgekehrt: Verflüssigung von Gasen nur unterhalb von T_k möglich. Die Ursache hierfür ist, dass bei höheren Temperaturen als der kritischen Temperatur die thermische Energie der Teilchen größer ist als deren Wechselwirkungsenergie und sie daher bei Bindung sofort wieder dissoziieren.

Beschreibung der realen Gase durch verschiedene Gleichungen z.B. Potenzreihenansatz:

$$p V_m = R T \text{ (ideales Gas)}$$

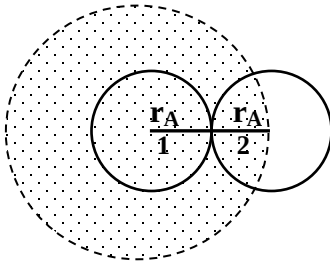
$$p V_m = R T + B p + C p^2 \dots\dots\dots$$

'Virialgleichung'

Die van der Waals'sche Gleichung ist die erste Gleichung gewesen, mit der versucht wurde, das reale Verhalten zu beschreiben. Bei der van der Waals'schen Gleichung werden zwei Effekte berücksichtigt, die bei der idealen Gasgleichung vernachlässigt wurden.

1. Eigenvolumen der Teilchen: Das Volumen, in dem sich die Teilchen frei bewegen können, ist um das Eigenvolumen (genau das 4-fache Eigenvolumen) vermindert.

Das Molekül 2 kann nicht näher als $2 r_A$ an das Molekül 1 heran, d.h. das schraffierte Volumen steht für die Bewegung von 2 nicht mehr zur Verfügung.



$$V(\text{punktiert}) = \frac{4}{3} \pi (2 r_A)^3 = 8 \underbrace{\frac{4}{3} \pi r_A^3}_{V_{\text{molekül}}} = 8 V_{\text{molekül}}$$

Das gleiche gilt umgekehrt für das Molekül 1, so dass für 1 und 2 zusammen dieses Volumen nicht mehr zur Verfügung steht.

$$\begin{aligned} \rightarrow V(\text{ausgeschlossen, 1 Teilchen}) &= 4 V_{\text{molekül}} \\ \rightarrow V(\text{ausgeschlossen, } N_A \text{ Teilchen}) &= 4 V_m = b \end{aligned}$$

In Wirklichkeit wird b nicht aus V_m bestimmt, sondern b ist ein experimenteller Parameter, der sich aus p , V , T -Werten des jeweiligen Gases ergibt.

2. Anziehungskräfte zwischen den Teilchen: Die Anziehung zwischen den Teilchen wirkt so, als würde das Gas unter einem höheren äußeren Druck stehen, d.h. $p(\text{wirksam}) = p + \pi$. Dabei ist p der Außendruck und π der Binnendruck, der auf die Anziehungskräfte (= van der Waals'sche Kräfte) zurückzuführen ist. Der Binnendruck ist proportional zur (Moleküldichte)², d.h.

$$\pi \sim \left(\frac{N}{V}\right)^2 = \frac{a}{V_m^2}$$

Der Druck u. das Volumen wird folgendermaßen korrigiert:

$$p \cdot V_m = RT \quad (\text{id. Gas})$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT \quad (\text{van der Waals - Gas})$$

Ersetzt man $V_m = \frac{V}{n}$ ergibt sich:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - n b) = nRT$$

Stoff	$\frac{a}{L^2 \text{ bar mol}^{-2}}$	$\frac{b}{L \text{ mol}^{-1}}$
He	0,03457	0,02370
N ₂	1,408	0,03913
H ₂ O	5,545	0,03053
C ₂ H ₆	5,562	0,0638

6. Energie

Unter Energie eines Systems versteht man die darin gespeicherte Arbeit und Wärme. Man kann nicht den Absolutwert der Energie bestimmen, sondern nur die Veränderung des Energieinhalts durch Zufuhr oder Abgabe von Arbeit und Wärme.

$$dW = dE_{kin} + dE_{pot}$$

Wenn sich die äußere Bewegung und die äußere Lage eines Systems nicht ändert, kann trotzdem Arbeit W und Wärme Q im System gespeichert werden. Man nennt diese im System gespeicherte Energie die Innere Energie U des Systems. In diesem Fall gilt für ein geschlossenes System:

$$dU = dW + dQ \quad (6.1)$$

Die Zufuhr von Arbeit oder Wärme führt dazu, dass sich die Atome und Moleküle im System schneller bewegen, d.h. ihre kinetische Energie und ihre potentielle Energie nimmt zu. Die potentielle Energie der Teilchen hängt von der Anordnung (Abstand) der Teilchen und der Art ihrer Wechselwirkung ab, z.B. elektrische Anziehung/Abstoßung.

In einem abgeschlossenen System kann keine Arbeit und Wärme zugeführt werden. Dann gilt immer:

$$dU = 0 \quad (6.2)$$

In einem offenen System gilt:

$$dU = dQ + dW + \sum_i U_i d_a n_i \quad (6.3)$$

Darin ist:

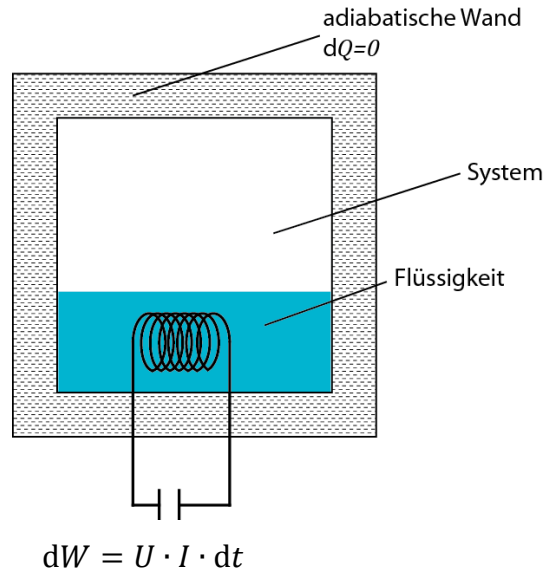
U	=	Innere Energie = Summe der kinetischen und potentiellen Energie aller Moleküle im System
dW	=	Arbeitsaustausch mit der Umgebung = Austausch geordneter Bewegungsenergie, d.h. alle Teilchen, die beteiligt sind, bewegen sich in gleicher Richtung.
dQ	=	Wärmeaustausch mit der Umgebung = Austausch ungeordneter Bewegungsenergie, d.h. die Teilchen bewegen sich in beliebigen Richtungen.
$\sum_i U_i d_a n_i$	=	Term, der den Energieaustausch mit der Umgebung beschreibt, der mit einem Materieaustausch verknüpft ist (z.B. Trinken von heißem Wasser: Dann ist U_i die Innere Energie pro Mol Wasser, $d_a n$ ist die von außen zugeführte Stoffmenge von Wasser)

Die Gleichungen 6.1, 6.2 und 6.3 sagen aus, dass die Innere Energie eines Systems konstant ist ($U = \text{konst}$, $dU = 0$) und nur durch Arbeits- und Wärmeaustausch mit der Umgebung geändert werden kann.

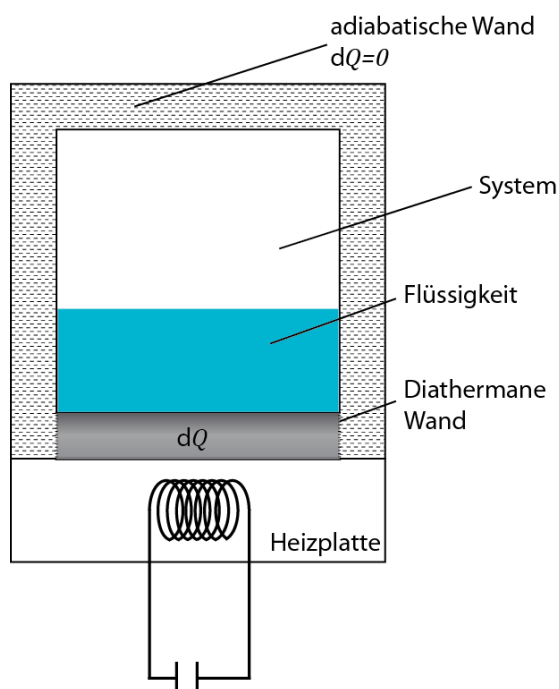
Dieses Gesetz der Energieerhaltung nennt man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik.

Ob man einem System Arbeit oder Wärme zuführt, wird in der Umgebung definiert. Die Auswirkungen im System können in beiden Fällen gleich sein.

(adiabatisch = Wärmeaustausch nicht möglich)



Dem System wird Arbeit zugeführt (alle Elektronen bewegen sich in der gleichen Richtung). Ein Teil ihrer Bewegungsenergie wird auf die Atome des Drahts übertragen. Diese bewegen sich dann schneller aber ihre Bewegung ist ungeordnet. Diese Bewegungsenergie der Atome im Draht wird auf die Moleküle in der Flüssigkeit übertragen.
Folge: Die Flüssigkeit wird erwärmt.



Der Heizplatte wird Arbeit zugeführt und diese erwärmt sich (C_{Platte} = Wärmekapazität der Platte; ΔT_{Platte} = Temperaturerhöhung der Platte). Über die wärmeleitfähige Wand wird Wärme aus der Platte der Flüssigkeit zugeführt (in der Wand und in der Heizplatte befinden sich die Teilchen in ungeordneter Bewegung). Folge: Die Flüssigkeit wird erwärmt ($C_{Flüss}$ = Wärmekapazität der Flüssigkeit, $\Delta T_{Flüss}$ = Temperaturerhöhung der Flüssigkeit).

(diatherman = Wärmeaustausch möglich)

$$dW = U \cdot I \cdot dt = C_{Platte} \cdot \Delta T_{Platte} = C_{Flüss} \cdot \Delta T_{Flüss}$$

Wir betrachten im Folgenden geschlossene Systeme. Die wichtigste Arbeit, die bei chemischen Reaktionen immer auftritt, ist die Druck-Volumen - Arbeit.

$$\rightarrow dU = dQ + dW = dQ - p dV \quad (\text{nur Druck-Volumen-Arbeit})$$

1. Im System sei das Volumen konstant: $V = konst. \rightarrow dV = 0$

$$\rightarrow (dU)_v = dQ \rightarrow \int_I^{II} dU = \int_0^Q dQ \rightarrow U_{II} - U_I = Q$$

d.h. die Änderung der Inneren Energie ist gleich der zugeführten Wärme, wenn $V = \text{konstant}$.
 2. Im System sei der Druck konstant: $p = \text{konstant}$

$$\int_I^{II} dU = \int_0^Q dQ - p \int_I^{II} dV$$

$$\rightarrow (dU)_p = dQ - p dV \rightarrow U_{II} - U_I = Q - p(V_{II} - V_I) = Q - pV_{II} + pV_I$$

$$\text{Umordnen: } \underbrace{(U_{II} + pV_{II})}_{H_{II}} - \underbrace{(U_I + pV_I)}_{H_I} = Q$$

$$H_{II} - H_I = Q$$

Wir nennen zur Abkürzung $U + pV = H$ die 'Enthalpie' oder 'Wärmeinhalt' des Systems, d.h. die Änderung der Enthalpie ist gleich der zugeführten Wärme, wenn $p = \text{konst.}$

$H =$ Enthalpie = Summe der kinetischen und potentiellen Energie aller Moleküle im System und der Energie pV

Wenn $p = 0$ (Vakuum), dann ist $H = U$

Für Änderungen bei konstantem Druck (das sind z.B. alle Vorgänge, die bei Atmosphärendruck ablaufen), muss nur die Änderung des Volumens beachtet werden: $p \Delta V$.

7. Extensive und intensive Zustandsgrößen

Zustandsvariable und Zustandsfunktionen beschreiben den Zustand eines Systems. Man unterscheidet zwei Typen von Zustandsgrößen.

- a) intensive: Unabhängig von der Masse des Systems.
Beispiel: Druck p , Dichte ρ , Temperatur T
Symbole: kleine Buchstaben, Ausnahme: T
- b) extensive: 1. setzen sich additiv aus den Zustandsgrößen der einzelnen Teilsysteme zusammen: $V(\text{gesamt}) = V_1 + V_2$
2. vergrößert man alle Massen des Systems um den Faktor a , so vergrößern sich auch die Extensivgrößen um diesen Faktor: $aV(\text{gesamt}) = aV_1 + aV_2$
Symbole: große Buchstaben, Ausnahme: m

Bezieht man eine extensive Größe auf eine Mengeneinheit (mol) oder Masseneinheit (kg) so erhält man intensive Größen, d.h. alle molaren Größen und spezifische Größen sind Intensivgrößen.

Symbole: $V_m = \frac{V}{n}$, $U_m = \frac{U}{n}$ usw. (manchmal werden diese Größen auch durch Fettdruck oder durch Überstreichen kenntlich gemacht ($\mathbf{V}$ oder $\bar{V}$). Dies ist nicht einheitlich in der Literatur. Für Größen, die auf die Masseneinheit oder Stoffmengeneinheit bezogen sind, werden im Allgemeinen kleine Buchstaben verwendet: $c_V = \frac{C_V}{m}$ (Wärmekapazität pro g oder spezifische Wärmekapazität), $c_V = \frac{C_V}{n}$ (molare Wärmekapazität).

Zustandsfunktionen:

Man findet, dass $V = f(n, p, T)$

Eine solche Gleichung nennt man eine Zustandsfunktion, da ihr Zahlenwert nur von den jeweiligen Werten der Größen n, p, T abhängt und nicht vom Weg, auf welchem dieser Zustand erreicht wird. Das Volumen kann also geändert werden durch Änderung von n, p und T .

Einschub:

Mathematisch beschreibt man das so:

$$\begin{array}{ccccccc} dV & = & \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} dn & + & \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} dp & + & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,p} dT \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ \text{totales} & & & & \text{partielle} & & \\ \text{Differential} & & & & \text{Differentialquotienten} & & \end{array}$$

Größen, die jeweils beim Differenzieren konstant gehalten werden

Das Symbol $\frac{\partial V}{\partial n}$ bedeutet das Volumen nach der Stoffmenge differenziert wird. Wir können dies auch als $\frac{dV}{dn}$ schreiben. Die Verwendung des Buchstabens (Operators) ∂ soll darauf aufmerksam machen, dass bestimmte Größen in der Gleichung konstant gehalten werden. Mathematisch bedeutet ∂ das gleiche wie d.

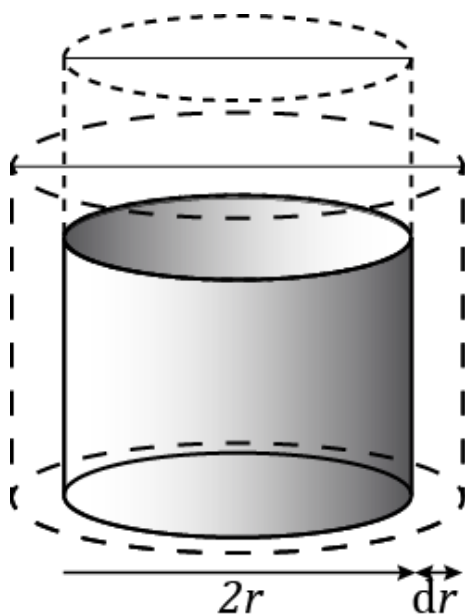
Die Aussage, dass V eine Zustandsfunktion ist, lässt sich mathematisch verschieden ausdrücken:

- 1) dV = totales Differential
- 2) dV = unabhängig vom Weg
- 3) $\oint dV = 0$ Führt man Änderungen durch, die über verschiedene Zwischenzustände zum gleichen Anfangszustand zurücklaufen, so ist das Kreisintegral = 0.

$$4) \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\partial p} \right)_T$$

Die Reihenfolge der Differentiationen ist vertauschbar (Schwartz'scher Satz).

Beispiel:



$$V(\text{Zylinder}) = \pi r^2 \cdot h$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_h dr + \left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)_r dh$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_h = \pi h 2 r$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)_r = \pi r^2$$

$$\text{Eingesetzt: } dV = 2\pi h r dr + \pi r^2 dh$$

Ist dV ein totales Differential? Noch mal differenzieren:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_h}{\partial h} \right)_r = 2 \pi r, \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)_r}{\partial r} \right)_h = 2 \pi r \quad \Rightarrow \quad \text{ja, Reihenfolge der Differentiationen ist vertauschbar.}$$

8. Zusammenhang von U und H mit den Wärmekapazitäten

8.1 Allgemein

Die Enthalpie ist folgendermaßen definiert

$$H = U + p V$$

Wir differenzieren und erhalten

$$dH = dU + d(p V) = dU + p dV + V dp$$

Wir setzen $dU = dQ - p dV$ ein und erhalten für dH

$$dH = dQ + V dp$$

Für Vorgänge bei konstantem Volumen verwenden wir den 1.Hauptsatz in der Form

$$dU = dQ - p dV$$

Für Vorgänge bei konstantem Druck verwenden wir den 1.Hauptsatz in der Form

$$dH = dQ + V dp$$

Wir differenzieren diese Gleichungen nach der Temperatur und erhalten unter Berücksichtigung der Definition der Wärmekapazität (**Kap.2.6.4.**)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V \equiv C_V = nc_V$$

Die Änderung der Inneren Energie mit der Temperatur ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \equiv C_p = nc_p$$

Die Änderung der Enthalpie mit der Temperatur ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck.

Die Temperaturabhängigkeit U erhalten wir durch Integration:

$$dU = C_V dT \rightarrow \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

a) $C_V = \text{konst.} \rightarrow U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1)$

b) $C_V = a + b T + \dots \rightarrow U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} (a + b T) dT$

$$= a (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b (T_2^2 - T_1^2)$$

Die Temperaturabhängigkeit H erhalten wir durch Integration:

$$dH = C_p dT \quad \rightarrow \quad \int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^T C_p dT$$

$$\text{a) } C_p = \text{konst.} \quad \rightarrow \quad H_2 - H_1 = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\text{b) } C_p = a' + b'T + \dots \rightarrow H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} (a' + b'T) dT$$

$$= a'(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b'(T_2^2 - T_1^2)$$

8.2 Die innere Energie und Wärmekapazität von Gasen

8.2.1 Die Bewegung eines Moleküls

Ein Molekül hat verschiedene Bewegungsmöglichkeiten (Freiheitsgrade, F)

- Es kann eine fortschreitende Bewegung (Translation) durchführen. Eine beliebige Translation kann man in die Bewegung in drei Raumrichtungen (x, y, z) zerlegen, die unabhängig voneinander sind. Die Translation hat also immer 3 Freiheitsgrade.

$$F_{trans} = 3$$

- Es kann eine Drehbewegung durchführen (Rotation). Eine beliebige Rotation kann man (analog wie bei der Translation) in die Rotation um drei Hauptachsen zerlegen, die durch den Schwerpunkt des Moleküls gehen und die unabhängig voneinander sind. Die Rotation eines beliebigen mehratomigen Moleküls hat 3 Freiheitsgrade.

Mehratomig gewinkelt, Beispiel H_2O :

$$F_{rot} = 3$$

Mehratomig gestreckt und zweiatomig Bsp. $\text{O} = \text{C} = \text{O}, |\text{N} \equiv \text{N}|$:

$$F_{rot} = 2$$

Einatomig:

$$F_{rot} = 0$$

- Es kann Schwingungen durchführen, d.h. die Atome des Moleküls bewegen sich gegeneinander, wobei der Schwerpunkt sich nicht bewegt. In zweiatomigen Molekülen bewegen sich beide Atome in Richtung der Bindung aufeinander zu und voneinander weg (eindimensionale Oszillation). Bei mehratomigen Molekülen bewegen sich bei einer Schwingung immer alle Atome, so dass es schwierig ist, sich diese Bewegung zu veranschaulichen. Es gibt jedoch eine einfache Möglichkeit, die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade abzuschätzen: Beim Aufbau eines Moleküls aus den Atomen bleibt die Zahl der Freiheitsgrade insgesamt erhalten. Ein Atom hat immer 3 Freiheitsgrade

(die der Translation), d.h. ein Molekül mit N Atomen hat dann insgesamt $F(\text{gesamt}) = 3N$ Freiheitsgrade. Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade (Oszillationen) ist daher

$$F_{\text{osz}} = 3N - F_{\text{trans}} - F_{\text{rot}}$$

Beispiel:

zweiatomiges Molekül $N = 2$ $F_{\text{trans}} = 3$, $F_{\text{rot}} = 2$

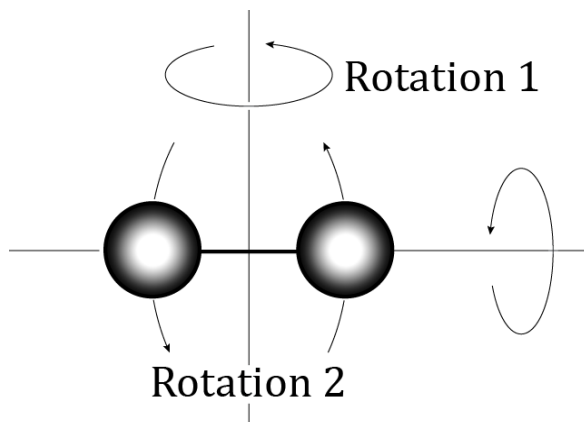
$$F_{\text{osz}} = 3 \cdot 2 - 3 - 2 = 1$$

mehratomiges, gewinkeltes Molekül (Beispiel: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $N = 9$, $F_{\text{trans}} = 3$, $F_{\text{rot}} = 3$)

$$F_{\text{osz}} = 3 \cdot 9 - 3 - 3 = 21$$

Anschauliche Beschreibung:

Rotation von zweiatomigen Molekülen (N_2 , O_2 usw.)



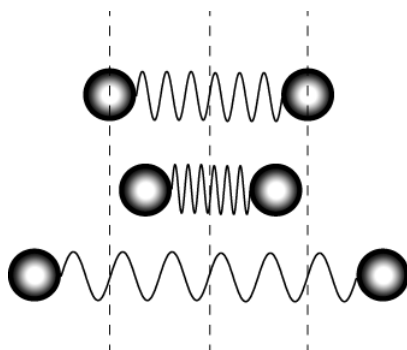
Die Rotation um die Bindungsachse geht nicht, weil sie nicht angeregt werden kann (Trägheitsmoment zu klein)

$$\text{Trägheitsmoment } J = \sum m_i r_i^2$$

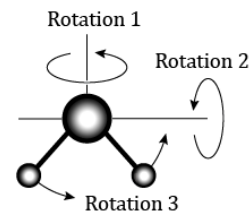
Schwingungen

Wir betrachten eine Schwingung

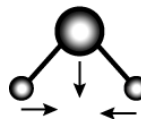
Beispiel zweiatomiges Molekül, O_2



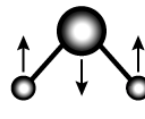
Schwingungen und Rotationen in einem 3-atomigen gewinkelten Molekül, Bsp. H_2O



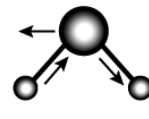
Schwingung 1



Schwingung 2



Schwingung 3

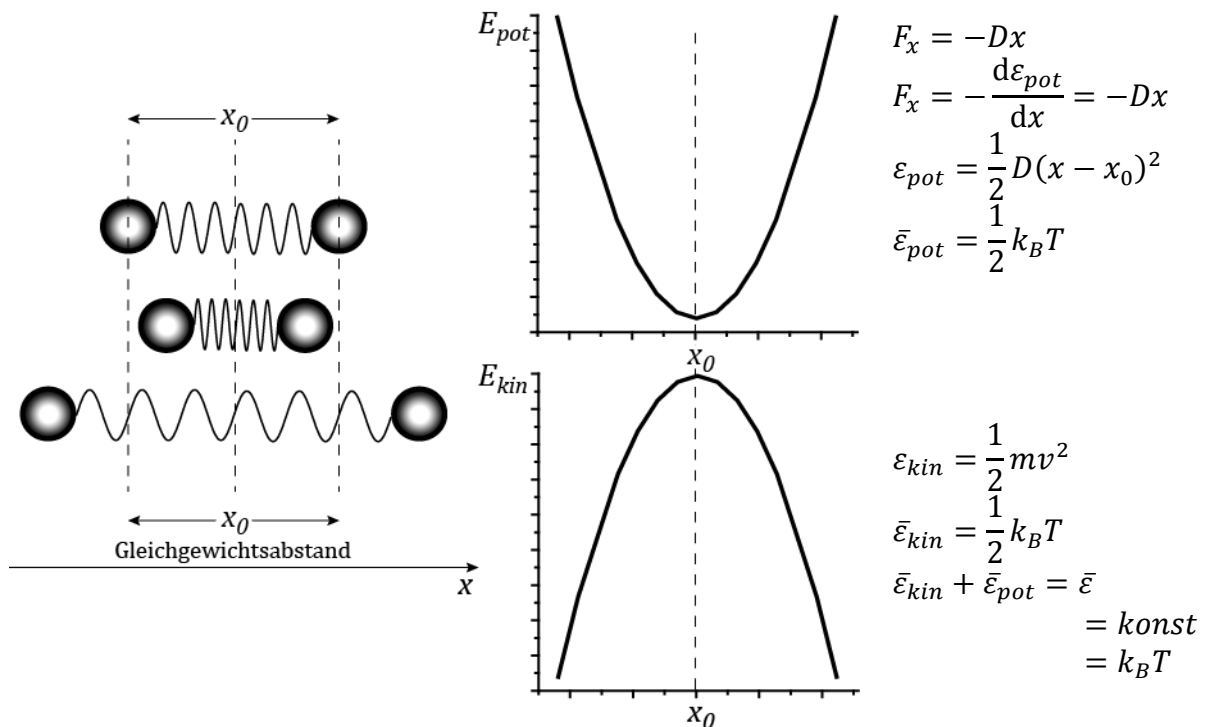


8.2.2 Die Energie eines Moleküls

Bei der Behandlung des idealen Gas hatten wir gefunden, dass die Atome nur kinetische Energie besitzen und dass für die Energie pro Freiheitsgrad gilt

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} k_B T \quad \text{oder für 1 mol Teilchen } \bar{E} = \frac{1}{2} RT$$

Auf Grund der vielen Stöße zwischen den Teilchen verteilt sich die Energie im Mittel gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade („Gleichverteilungssatz“). Damit können wir für die Translation und die Rotation die Energie leicht berechnen. Für die Schwingung muss man sich noch überlegen, dass in einer Schwingung sowohl kinetische als auch potentielle Energie gespeichert ist. Dies ist hier gezeigt:



Eine Schwingung kann also Energie in Form potentieller und kinetischer Energie aufnehmen, d.h. für die Berechnung der Energie müssen die Freiheitsgrade der Schwingung doppelt gezählt werden. Wir erhalten also für den Faktor F zur Berechnung der Energie $F = F_{trans} + F_{rot} + 2F_{osz}$.

Die Energie eines Moleküls ist also:

$$\bar{\varepsilon} = F \frac{1}{2} k_B T$$

Für 1 mol Teilchen gilt entsprechend

$$\bar{E} = F \frac{1}{2} RT$$

Die thermische Energie $\bar{E}$ ist die Innere Energie des Gases, d.h. $\bar{E} = U - U_0$, wobei U_0 die Innere Energie am absoluten Nullpunkt ist,

$$\bar{E} = U - U_0 = F \frac{1}{2} RT$$

Beispiel: einatomiges Gas, z.B. He ($F = 3$)

$$U - U_0 = \bar{E} = \frac{3}{2} RT$$

zweiatomiges Gas, z.B. N_2 ($F = 7$)

$$U - U_0 = \bar{E} = \frac{7}{2} RT$$

8.2.3 Die Enthalpie und Wärmekapazität des Gases

Die Enthalpie ist wie folgt definiert: $H = U + pV$

Wir subtrahieren U_0 auf beiden Seiten und betrachten 1 mol eines idealen Gases

$$H - U_0 = U - U_0 + pV_m$$

Mit $pV_m = RT$ erhalten wir

$$H - U_0 = U - U_0 + RT = \bar{E} + RT$$

Für ein einatomiges Gas, z.B. He ($F = 3$) ergibt sich:

$$H - U_0 = \bar{E} + RT = \frac{1}{2} F RT + RT$$

Setzen wir das Ergebnis für F für die verschiedenen Moleküle ein, ergibt sich

einatomig: $H - U_0 = \frac{5}{2} RT$

zweiatomig: $H - U_0 = \frac{9}{2} RT$ usw.

Für die molaren Wärmekapazitäten erhalten wir:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_v = c_v, \quad U = U_0 + F \frac{1}{2} RT$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_v = \left(\frac{dU_0}{dT}\right)_v + F \frac{1}{2} R \frac{dT}{dT}$$

$$c_v = 0 + F \frac{1}{2} R$$

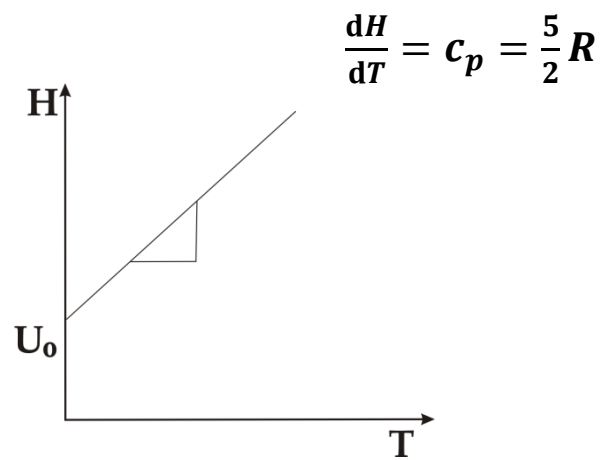
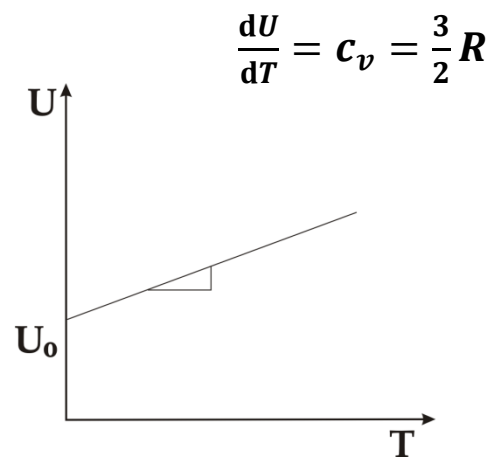
einatomig: $c_v = \frac{3}{2} R$, zweiatomig: $c_v = \frac{5}{2} R$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dH}{dT}\right)_p &= c_p, \quad H = U_0 + F \frac{1}{2} RT + RT \\
 \left(\frac{dH}{dT}\right)_p &= \left(\frac{dU_0}{dT}\right)_p + F \frac{1}{2} R \frac{dT}{dT} + R \frac{dT}{dT} \\
 &= 0 + F \frac{1}{2} R + R \\
 &= c_v + R
 \end{aligned}$$

einatomig: $c_p = \frac{5}{2}R$, zweiatomig: $c_p = \frac{7}{2}R$ usw.

Es gilt für alle idealen Gase:

$c_p - c_v = R$



8.2.4 Energie, Enthalpie und Wärmekapazitäten von Festkörpern

In Festkörpern führen Atome keine Translation- und Rotationsbewegungen durch, d.h. es gibt nur Schwingungen in die drei Raumrichtungen ($F_{trans} = 0$, $F_{rot} = 0$, $F_{osz} = 3$).

Wir erhalten dann für die Energie eines Festkörpers mit 1 mol Atomen:

$$U - U_0 = F \frac{1}{2} RT = 2F_{osz} \cdot \frac{1}{2} RT = 2 \cdot 3 \frac{1}{2} RT = 3RT$$

Für die Wärmekapazität ergibt sich:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_v = c_v = 3R$$

Für Festkörper (und Flüssigkeiten) gilt:

$U \approx H$, da das Produkt pV_m sehr klein ist.

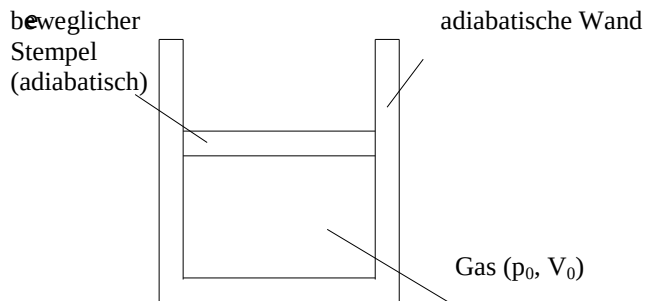
$$V_m(Gas) \approx 22,4 \text{ L mol}^{-1}, V_m(Festkörper) \approx 20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Daher gilt:

$$c_p \approx c_v = 3R = 3 \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Dieser Wert wurde zuerst experimentell für viele Festkörper gefunden. Diese Beobachtung heißt in der Literatur „Dulong-Petit’sche Regel.“

8.3 Adiabatische Expansion eines idealen Gases



Das Gas expandiert und leistet Arbeit. Dabei ist das Gas gegen die Umgebung wärmeisoliert, d.h. es gibt keinen Wärmeaustausch mit der Umgebung.

- Wie groß ist die Arbeit?
- Wie lautet die Zustandsgleichung?

p_0, V_0 sind Druck und Temperatur vor Beginn der Expansion

Thermodynamische Beschreibung:

$$dU = \underbrace{dQ + dW}_{WW \text{ (Umgebung)}} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT}_{System (=Gas)}$$

1 $dQ = 0$, da adiabatisch

2 $dW = -p dV$ nur Druck - Volumen - Arbeit.

3 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ da ideales Gas

4 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = n c_V$

Man erhält damit:

$$dU = dW = -p dV = n c_V dT$$

a) Volumenarbeit:

$$\int_0^W dW = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT$$

$$W = n c_V (T_2 - T_1) \quad \text{wenn } c_V = \text{konst.}$$

b) Zustandsgleichung:

$$dW = -p dV = n c_V dT$$

ideales Gasgesetz einsetzen

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

Variablentrennung

$$-n R T \frac{dV}{V} = n c_V dT,$$

$$-R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = c_V \int_{T_0}^T \frac{dT}{T}$$

$$-R \ln \frac{V}{V_0} = c_V \ln \frac{T}{T_0} \rightarrow \frac{R}{c_V} \ln \frac{V_0}{V} = \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{R}{c_V}} = \frac{T}{T_0}$$

$$\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\kappa-1} = \frac{T}{T_0}$$

Wir setzen ein:

$$R = c_p - c_V$$

→

$$\frac{R}{c_V} = \frac{c_p - c_V}{c_V} = \frac{c_p}{c_V} - 1$$

$$\text{mit } \kappa = \frac{c_p}{c_V}$$

$$\frac{R}{c_V} = \kappa - 1$$

$$TV^{\kappa-1} = T_0 V_0^{\kappa-1} = \text{konst.}$$

Wir setzen die ideale Gasgleichung ein $T = \frac{pV}{nR}$ und erhalten

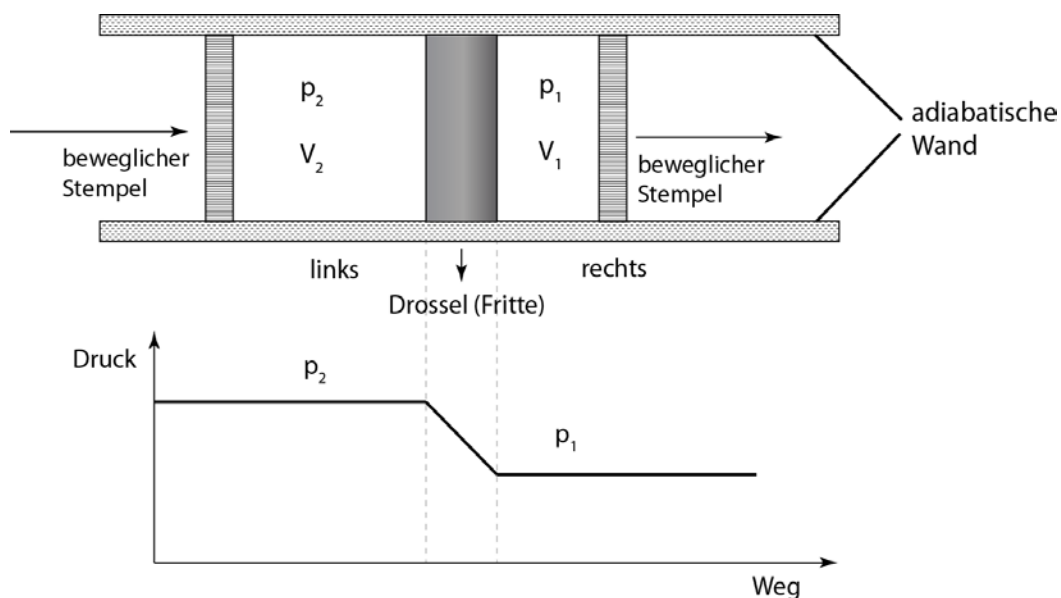
$$\frac{pV}{nR} V^{\kappa-1} = T_0 V_0^{\kappa-1}$$

oder

$$p V^{\kappa} = T_0 V_0^{\kappa-1} n R = p_0 V_0^{\kappa} = \text{konst.}$$

Diesen beiden Gleichungen nennt man 'Poisson'-Gleichung oder Adiabaten-Gleichung.

8.4 Verflüssigung und Expansion eines realen Gases (Joule-Thomson-Effekt)



Bei Druck auf den Kolben links wird das Gas bei konstantem Druck p_2 durch die Fritte hindurchgedrückt, der gesamte Druckabfall erfolgt in der Fritte. Auf der rechten Seite expandiert das Gas bei konstantem Druck p_1 und schiebt dabei den Kolben rechts zurück.

Thermodynamische Beschreibung: Wechselwirkung mit Umgebung

links

$$dU_2 = dQ_2 - p_2 dV_2$$

$$\int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} dU_2 + p_2 \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} dV_2 = \int_0^{Q_2} dQ_2$$

$$\underbrace{U_2(E) - U_2(A)}_{\Delta U_2} + p_2 \underbrace{(V_2(E) - V_2(A))}_{\Delta V_2} = Q_2$$

rechts

$$dU_1 = dQ - p_1 dV_1$$

$$\int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} dU_1 + p_1 \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} dV_1 = \int_0^{Q_1} dQ_1$$

$$\underbrace{U_1(E) - U_1(A)}_{\Delta U_1} + p_1 \underbrace{(V_1(E) - V_1(A))}_{\Delta V_1} = Q_1$$

Wenn das System adiabatisch ist, gilt $Q_2 = Q_1 = 0$

oder

$$\Delta U_2 + p_2 \Delta V_2 = \Delta U_1 + p_1 \Delta V_1$$

$\Delta H_2 = \Delta H_1 \rightarrow$ die Enthalpie des Gases ändert sich bei der Expansion nicht

Was passiert im Gas?

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

$\rightarrow$ aus der Betrachtung der WW mit Umgebung ergab sich:

$$dH = 0$$

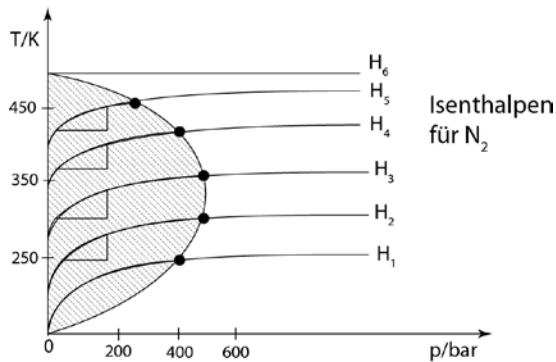
Auflösen der Gleichung: Umrechnung auf molare Größen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{c_p} = -\frac{\left(\frac{\partial H_m \cdot n}{\partial p}\right)}{n \cdot c_p} = -\frac{\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T}{c_p}$$

Wir benutzen die folgende Beziehung:

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{c_p} = \text{'Joule - Thomson - Koeffizient'}$$



Man erhält für N_2

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0.142 \text{ K bar}^{-1} \text{ wobei}$$

dieser Wert natürlich von p und T abhängt.

In der Abbildung sind Isenthalpen aufgetragen. Die Punkte geben das jeweilige Maximum dieser Kurven, d.h. die Inversionstemperatur an. Im schraffierten Bereich nimmt mit abnehmendem Druck (Entspannung) die Temperatur ab (Abkühlung). Nur in diesem Bereich lässt sich das Gas mit dem Joule-Thomson Effekt verflüssigen.

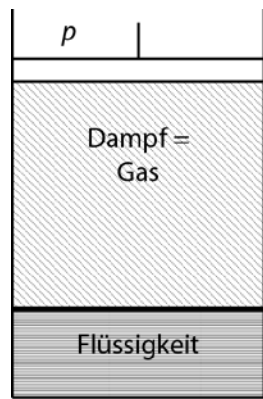
Der Koeffizient ist temperaturabhängig und druckabhängig.

Die Temperatur, bei der $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ nennt man die Inversionstemperatur. Will man ein Gas durch diesen Effekt abkühlen (und schließlich verflüssigen) muss Druck und Temperatur des Gases unter der Inversionstemperatur T_i liegen, oberhalb dieser Temperatur erwärmt sich das Gas bei der Expansion.

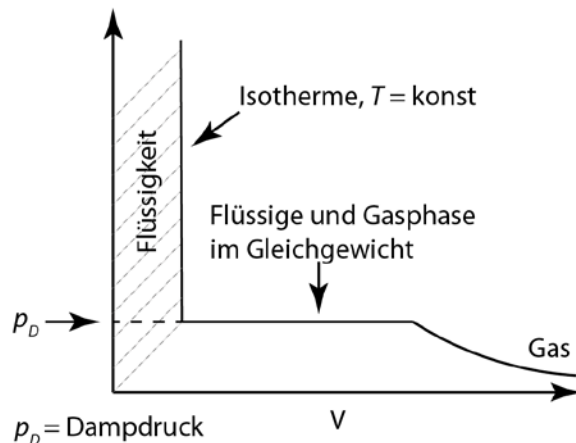
9. Enthalpieänderung

9.1 Phasenumwandlungen

Wir betrachten folgendes System. Es besteht aus einer flüssigen Phase und ihrer Dampf-(Gas)-phase. Die Flüssigkeit ist im Gleichgewicht mit ihrer Gasphase. Dabei stellt sich ein konstanter Druck über der Flüssigkeit ein, den man den Dampfdruck nennt. Dieser ist unabhängig von den Volumina der beiden Phasen und hängt nur von der Temperatur ab, d.h. der Dampfdruck über 1 mL Wasser im Reagenzglas ist gleich groß wie über einer Wasserpfütze und über dem Bodensee. Hat man über der Flüssigkeit ein zweites Gas (wie z.B. Luft), so ist der Partialdruck des Wassers im Gas gleich seinem Dampfdruck. (Hinweis: Wenn man das genauer berechnet, findet man, dass der Dampfdruck leicht erhöht ist. Dies spielt bei Drucken bis 1 bar aber keine signifikante Rolle.) Ist der Partialdruck in der Luft kleiner als der Dampfdruck, so verdampft die Flüssigkeit vollständig, ist er größer so kondensiert das Gas vollständig.



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



$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_g, n_{fl}} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_g, n_{fl}} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial n_g} \right)_{p, T, n_{fl}} dn_g + \left(\frac{\partial H}{\partial n_{fl}} \right)_{p, T, n_g} dn_{fl}$$

Voraussetzungen:

1. $dT = 0$
2. $dp = 0$
3. kein Stoffaustausch mit Umgebung: $n_g + n_{fl} = n(\text{gesamt}) = \text{konst.}$
($\triangle$ Massenerhaltung)
 $\rightarrow dn_g + dn_{fl} = 0 \rightarrow dn_g = -dn_{fl}$

Zur Abkürzung nennt man

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T} = H_i = \text{' partielle molare Enthalpie'}$$

Für reine Stoffe (wie bei dem hier betrachteten System) gilt:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T} = \frac{H}{n_i} = H_i = \text{' molare Enthalpie'}$$

H_g = molare Enthalpie des Gases

H_{fl} = molare Enthalpie der Flüssigkeit

H_f = molare Enthalpie des festen Stoffes

Werde die Größen eingesetzt, so erhält man

$$dH = (H_g - H_{fl})dn_g,$$

$H_g - H_{fl}$ = Änderung der Enthalpie, wenn bei $p, T = \text{konst.}$ 1 mol Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand übergeht.

Soll nun berechnet werden, wie viel Energie zugeführt werden muss, wenn z.B. 1 kg Wasser verdampft, wird die Gleichung um die Wechselwirkung mit der Umgebung ergänzt, d.h.

$$dH = \Delta_{ver}H dn_g = dQ + dW$$

Es kann nun entweder Wärme (Herdplatte) oder Arbeit zugeführt werden (Tauchsieder). Wir betrachten ein adiabatisches ($dQ = 0$) und isobares System ($dp = 0$).

Mit der elektrischen Arbeit $dW = UI dt$ und $n = \frac{m}{M}$ ergibt sich dann

$$\Delta_{ver}H dn_g = \Delta_{ver}H \frac{dm(H_2O)}{M(H_2O)} = UI dt$$

Definitionen (Vorzeichen ist immer positiv):

$$H_g - H_{fl} \equiv \Delta_{ver}H \quad \text{'Verdampfungsenthalpie'}$$

$$H_g - H_f \equiv \Delta_{sub}H \quad \text{'Sublimationsenthalpie'}$$

$$H_{fl} - H_f \equiv \Delta_{sch}H \quad \text{'Schmelzenthalpie'}$$

Beispiel: Schematischer Verlauf der Enthalpie von Wasser bei $p = \text{konst.} = 1 \text{ bar}$

Allgemein: $\frac{dH}{dt} = c_p$

$$\Delta_{sch}H = 6 \text{ kJmol}^{-1}$$

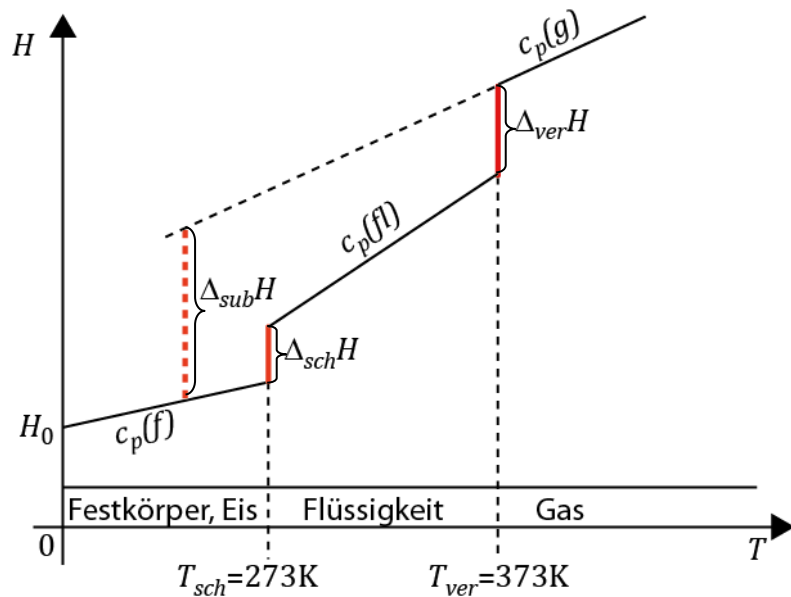
$$\Delta_{ver}H = 40,7 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_{sub}H = 46,7 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$c_p(f) = 37,8 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

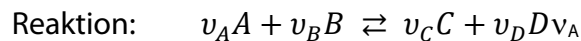
$$c_p(fl) = 75,3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$c_p(g) = 33,6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$



9.2 Chemische Reaktionen

Wir betrachten eine chemische Reaktion, die in einer Phase abläuft.



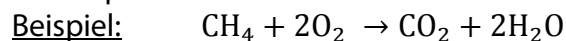
v_i = stöchiometrische Koeffizienten ↗ positiv für Produkte
↘ negativ für Edukte
 i = Index für Stoff

Die Enthalpie hängt jetzt von den Molzahlen aller vorhandenen Stoffe ab:

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{p, T, n_j \neq A} dn_A + \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{p, T, n_j \neq B} dn_B + \left(\frac{\partial H}{\partial n_C}\right)_{p, T, n_j \neq C} dn_C + \left(\frac{\partial H}{\partial n_D}\right)_{p, T, n_j \neq D} dn_D}_{\text{Kurzschreibweise: } \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j \neq i} dn_i}$$

Die Änderungen der Stoffmengen beim Ablauf einer chemischen Reaktion sind nicht unabhängig voneinander, sondern durch die stöchiometrische Gleichung miteinander verknüpft.



Werden nun 0,01 mol CH₄ (d.h. $dn_{\text{CH}_4} = -0,01 \text{ mol}$) verbrannt, so gilt notwendigerweise $dn_{\text{O}_2} = -2 \cdot 0,01 \text{ mol}$, $dn_{\text{CO}_2} = 1 \cdot 0,01 \text{ mol}$, $dn_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 0,01 \text{ mol}$

Wir beschreiben dies durch die Verwendung der "Reaktionsvariable" (siehe **Kap. 2.6.5**)

Man erhält dann für die Summe:

$$\sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i v_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} d\xi = \sum_i v_i H_i d\xi$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \equiv H_i$ = die molare Enthalpie bzw. die partielle molare Enthalpie des Stoffes i

$$\sum_i v_i H_i = \Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

Die Größe wird die 'Reaktionsenthalpie' (Einheit: Jmol⁻¹) genannt.

Statt die Stoffe als Indizes zu schreiben, setzen wir sie in Klammern hinter das Symbol H und wir erhalten für die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_r H = \sum_i v_i H_i = \underbrace{2H(\text{H}_2\text{O}) + 1H(\text{CO}_2)}_{\text{Produkte}} - \underbrace{2H(\text{O}_2) + 1H(\text{CH}_4)}_{\text{Edukte}}$$

Zur Interpretation der Größe $\Delta_r H$ betrachten wir die Wechselwirkung des Systems mit der Umgebung. Da der Druck konstant ist, verwenden wir den 1. Hauptsatz in der Form $dH = dQ + V dp$ und erhalten:

$$dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi}_{\text{Systemeigenschaften}} = \underbrace{dQ + V dp}_{\text{WW mit Umgebung}}$$

Wir halten Druck und Temperatur konstant, d.h. $dp = 0$ und $dT = 0$.

Daraus folgt $dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi = \Delta_r H d\xi$

Daraus ergibt sich:

Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ ist die Wärmemenge, die beim Ablauf der chemischen Reaktion frei wird (genauer formuliert: wenn 1 mol chemische Umsetzungen der Art, wie sie in der stöchiometrischen Gleichung beschrieben sind, stattgefunden haben). Um die

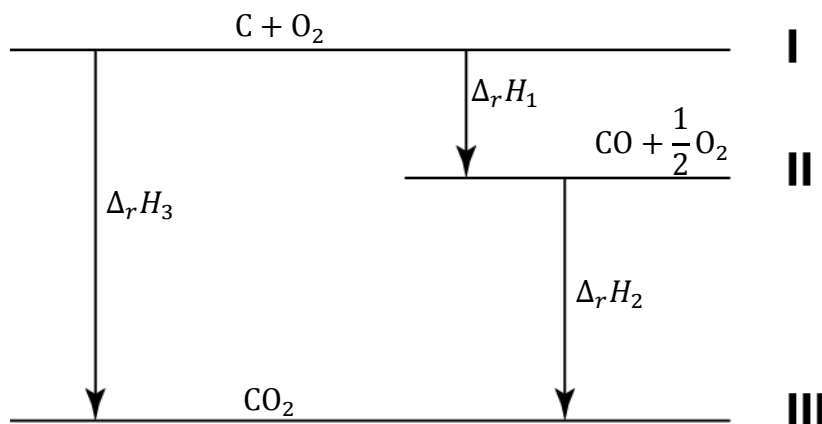
Temperatur konstant zu halten, muss die Reaktionsenthalpie abgeführt werden (oder zugeführt werden, wenn die Wärme verbraucht wird).

Def.: Wenn Wärme abgegeben wird bei der chemischen Reaktion ($\Delta_r H < 0$), wird die Reaktion exotherm genannt, wenn Wärme aufgenommen wird ($\Delta_r H > 0$), endotherm.

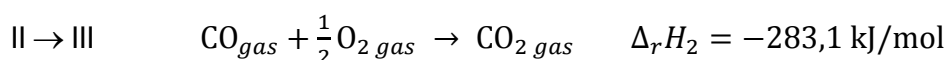
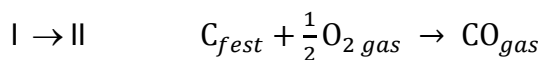
9.2.1 Die Reaktionsenthalpie als Zustandsfunktion: Der Heß'sche Satz

U und H sind Zustandsfunktionen, ebenso $\Delta_r U$ und $\Delta_r H$. Das bedeutet, dass ihr Wert nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt, (d.h. Angabe von p, T und den Stoffmengen n_i) nicht vom Weg. Für chemische Reaktionen, die über Zwischenstufen verlaufen, setzt sich die Reaktionsenthalpie dann additiv aus den $\Delta_r H'$ s der einzelnen Schritte zusammen.

Beispiel: Wir betrachten folgende Reaktionen:



Die Enthalpieänderung auf dem Weg I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III muss gleich sein der Enthalpieänderung auf dem Weg I $\rightarrow$ III



$\Delta_r H_1$ ist nicht messbar, da CO sofort weiter reagiert. Es kann aber berechnet werden:

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_3 - \Delta_r H_2 = -110,6 \text{ kJ/mol}$$

Man bezeichnet diesen Befund als den "Heß'schen Satz". Er beschreibt die Anwendung des 1. Hauptsatzes auf die Energieumsätze bei chemischen Reaktionen und er wurde vor der Formulierung des 1. Hauptsatzes gefunden.

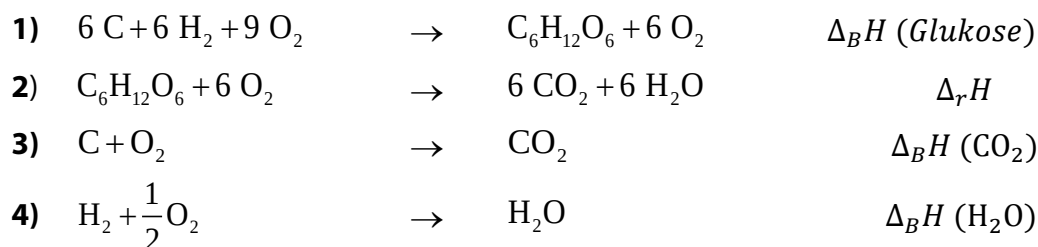
Die Innere Energie (und die Enthalpie) eines Stoffes kann nicht absolut bestimmt werden, sondern man misst immer nur Änderungen. Daher kann (willkürlich) nur ein Nullpunkt gewählt und alle Enthalpien relativ zu diesem Nullpunkt angegeben werden (analog werden Höhen auf der Erdoberfläche relativ zur Meereshöhe angegeben (= NN)).

9.2.2 Bildungsenthalpien ($\Delta_B H$)

Es ist nicht notwendig, für alle möglichen chemischen Reaktionen $\Delta_r H$ zu messen. Auf Grund des 1. Hauptsatzes (bzw. des Heß'schen Satzes) kann $\Delta_r H$ einer Reaktion berechnet werden, wenn die jeweilige Reaktion durch eine Folge anderer Reaktionen ersetzt werden kann.

Bei einer chemischen Reaktion sind alle Elemente, die in den Edukten enthalten sind, auch in den Produkten enthalten. Wir betrachten eine Reaktion, die von den Elementen zu den Edukten führt (Bildungsenthalpie der Edukte) und dann eine Reaktion, die von den Elementen zu den Produkten (Bildungsenthalpie der Produkte) führt. Nach dem 1. Hauptsatz muss dann die Differenz der Energieumsätze auf beiden Wegen die Reaktionsenthalpie der Reaktionen sein.

Beispiele:



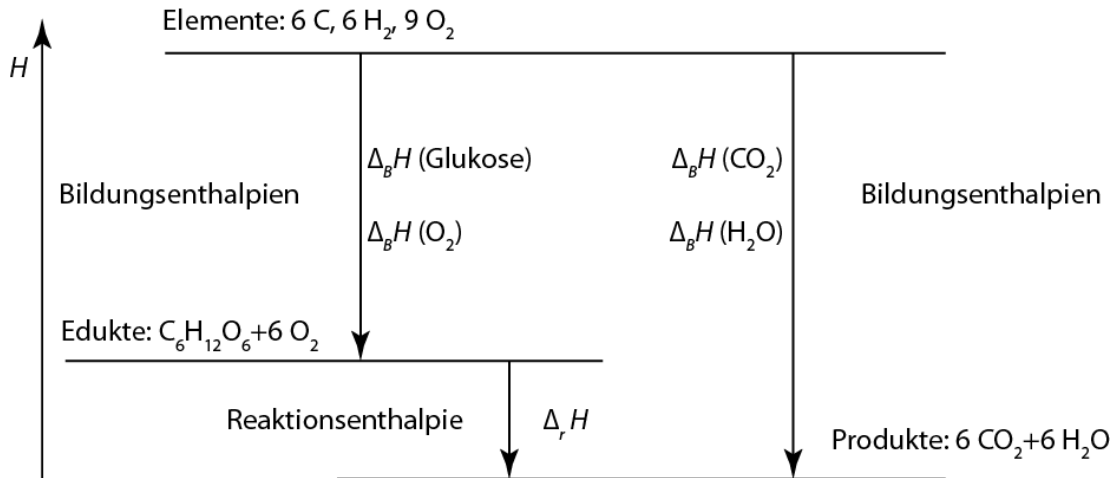
Werden die Reaktionen **1)** und **2)** nacheinander durchgeführt und werden dann sechsmal die Reaktionen **3)** und **4)** durchgeführt, entstehen beide Male aus den gleichen Edukten die gleichen Produkte. Nach dem 1. Hauptsatz bzw. dem Heß'schen Satz sind die Energieumsätze auf beiden Wegen gleich.

Daraus ergibt sich sofort:

$$\Delta_B H \text{ (Glu)} + 6 \Delta_B H \text{ (O}_2\text{)} + \Delta_r H = 6 \Delta_B H \text{ (CO}_2\text{)} + 6 \Delta_B H \text{ (H}_2\text{O)}$$

$$\Delta_r H = \underbrace{6 \Delta_B H \text{ (CO}_2\text{)} + 6 \Delta_B H \text{ (H}_2\text{O)}}_{H \text{ (Produkte)}} - \underbrace{\Delta_B H \text{ (Glu)} + 6 \Delta_B H \text{ (O}_2\text{)}}_{H \text{ (Edukte)}}$$

Anschaulich ist dies in dem Enthalpieschema gezeigt:



Def.: Die Bildung einer Verbindung aus den Elementen wird die 'Bildungsreaktion' genannt.

Die dazugehörige Reaktionsenthalpie ist die 'Bildungsenthalpie' ('enthalpy of formation'). Index: B oder f (engl.).

Die Reaktionsenthalpie einer beliebigen chemischen Reaktion lässt sich aus der Differenz der Bildungsenthalpien von Produkten und Edukten berechnen.

Es werden nun die Bildungsenthalpien aller chemischen Verbindungen tabelliert. Dabei muss beachtet werden, dass die Zahlenwerte von den Zuständen der Stoffe, die beteiligt sind, abhängen (z.B. ob flüssiges oder gasförmiges Wasser, oder ob eine Verbindung in reiner oder gelöster Form entsteht). Man verwendet daher „Standardzustände“, die folgendermaßen festgelegt sind:

Standardzustände

1. Der Standardzustand einer gasförmigen Substanz bei beliebiger Temperatur ist der eines reinen idealen Gases bei $p = 1\text{ bar}$ (Index: g (gasförmig)).
2. Der Standardzustand einer flüssigen Substanz bei beliebiger Temperatur ist der einer reinen Flüssigkeit bei $p = 1\text{ bar}$ (Index: l (liquid) oder fl (flüssig)).
3. Der Standardzustand einer festen Substanz bei beliebiger Temperatur ist der einer reinen festen Substanz bei $p = 1\text{ bar}$ (Index: s (solid) oder f (fest)).
4. Der Standardzustand einer Substanz in einer Lösung bei beliebiger Temperatur ist der einer idealen Lösung mit der Standardkonzentration ($m = 1\text{ mol kg}^{-1}$) bei $p = 1\text{ bar}$ (Index: aq)).

Anmerkungen:

Bei der Festlegung des Druckes hat man früher (vor 1982) die Festlegung $p = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$ getroffen. Heute wird $p = 1 \text{ bar}$ verwendet. Zahlenmäßig kann man diesen Unterschied vernachlässigen.

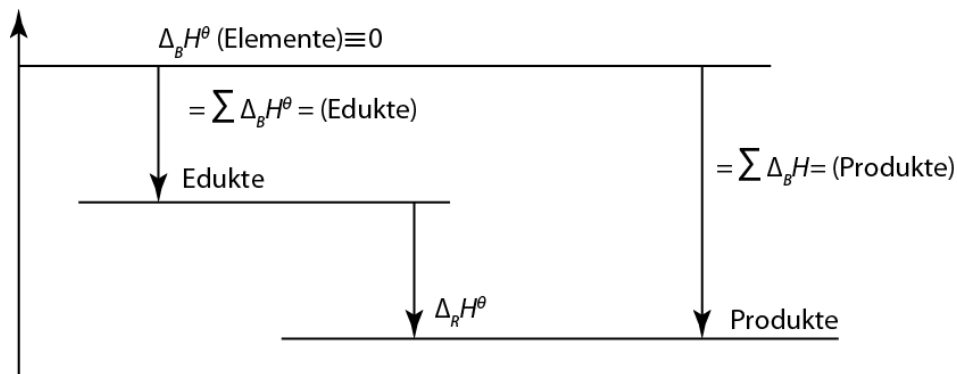
Größen, die sich auf die Standardzustände beziehen, werden durch den *Index*^θ gekennzeichnet, z.B. ΔH^θ . Da ΔH^θ auch von der Temperatur abhängt, wählt man als Temperatur für die Tabellierung der Daten $T = 298 \text{ K}$. Nomenklatur:

$$\Delta H_{298}^\theta \text{ oder } \Delta H^\theta(298)$$

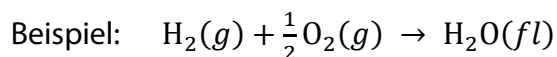
In der statistischen Thermodynamik wird als Standardzustand der der isolierten Atome in unendlicher Entfernung verwendet.

Def.: Die Bildungsenthalpie aller Elemente in ihrem stabilsten Zustand (= Standardzustand) ist Null.

Die Wahl des Standardzustandes der Elemente spielt keine Rolle bei der Berechnung der Reaktionsenthalpien, da für die Bildung der Edukte und die der Produkte der gleiche Standardzustand verwendet wird und dieser bei der Differenzbildung heraus fällt.



Def.: Unter der Enthalpie einer Verbindung versteht man die Bildungsenthalpie dieser Verbindung, wobei die Enthalpien der Elemente im Standardzustand und unter Standardbedingungen willkürlich auf Null gesetzt sind.



Enthalpie des Wassers $\equiv$ Bildungsenthalpie des Wassers = Reaktionsenthalpie der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff:

$$\Delta_r H^\theta (\text{H}_2\text{O}) = \Delta_B H^\theta (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_B H^\theta (\text{H}_2) - \frac{1}{2} \Delta_B H^\theta (\text{O}_2) = \Delta_B H^\theta (\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{Allgemein: } \Delta_r H^\theta = \sum_i \nu_i H_i^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_B H_i^\theta$$

Beispiel: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (f) + 6 \text{O}_2 (g) \rightarrow 6 \text{CO}_2 (g) + 6 \text{H}_2\text{O} (fl)$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\theta &= 6 \Delta_B H^\theta(\text{CO}_2) + 6 \Delta_B H^\theta(\text{H}_2\text{O}) - 6 \Delta_B H^\theta(\text{O}_2) - \Delta_B H^\theta(\text{Glu}) \\ &= 6(-393,51) \text{ kJmol}^{-1} + 6 \cdot (-285,83) \text{ kJmol}^{-1} - 6(0) - (-1274) \text{ kJmol}^{-1} \\ &= -2802,04 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Verwendet man die Tabellenwerte der Bildungsenthalpien, die bei 298 K aufgelistet sind, erhält man die Reaktionsenthalpie natürlich auch bei 298 K.

Diese Reaktionsenthalpien können dann auf beliebige andere Temperaturen und Drücke umgerechnet werden.

9.2.3 Häufig benutzte Enthalpien:

1. Bildungsenthalpien
2. Verbrennungsenthalpien
3. Phasenumwandlungsenthalpien
4. Dissoziationsenthalpien von Bindungen: $(\text{A-B} (g) \rightarrow \text{A} (g) + \text{B} (g))$

Bindungsdissoziationsenthalpie $\Delta_{BD} H (A - B) / \text{kJmol}^{-1}$ bei 298 K

H-H	436
H-Cl	431
H-O	428
H-OH	492
H-CH ₃	435
H ₃ C-CH ₃	368

5. Mittlere Dissoziationsenthalpie von Bindungen aus verschiedenen Verbindungen (Mittelwert):

Mittlere Bindungsdissoziationsenthalpien $\Delta_{BD} H (A - B) / \text{kJmol}^{-1}$

	H	C	N	O
H	436			
C	413	348		
N	388	305	163	
O	460	360	157	146

Bsp.: $\text{H-O} \rightarrow \text{H} + \text{O}, \quad \Delta H = 428 \text{ kJmol}^{-1}$
 $\text{H-OH} \rightarrow \text{H} + \text{OH}, \quad \Delta H = 492 \text{ kJmol}^{-1}$

$$\text{Mittelwert: } \overline{\Delta_{BD} H} = \frac{1}{2} (428 - 492) = 460 \text{ kJmol}^{-1}$$

6. Atomisierungsenthalpie:

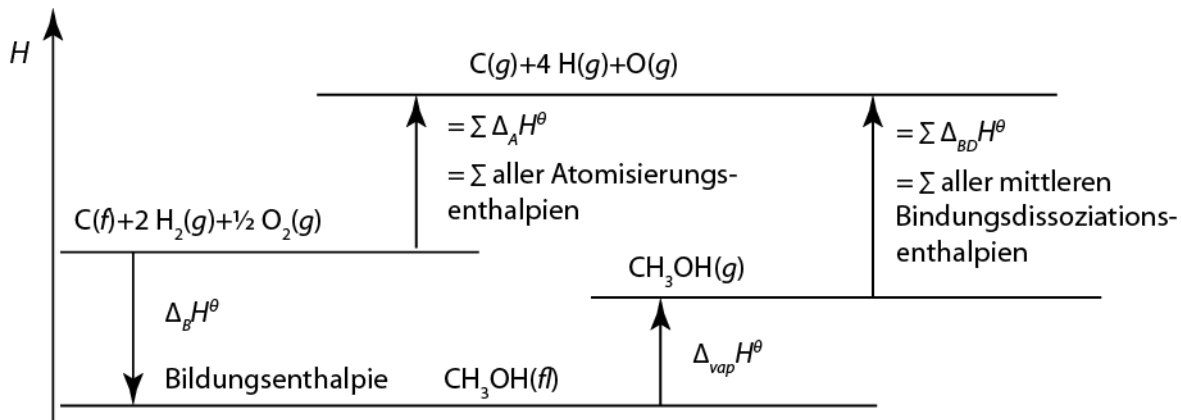
$\Delta_A H$ Zerlegung eines Moleküls in Atome. Dies ist im Fall $\text{H} - \text{H} \rightarrow$ gleich der Bindungsdissoziationsenthalpie, im Fall von Na (fest) ist das gleich der Sublimationsenthalpie: $\text{Na} (f) \rightarrow \text{Na} (gas)$.

Standard-Atomisierungsenthalpien $\Delta_A H^\theta$ /kJmol⁻¹

C (s)	716.68
Na (s)	108.4
K (s)	89.8
Cu (s)	339.3

Diese Größen sind sehr nützlich bei der Berechnung (Abschätzung) von Bildungsenthalpien von Stoffen, deren Struktur bekannt ist, aber keine Daten über die Bildungsenthalpie vorliegen.

Beispiel: Abschätzung der Bildungsenthalpie von Methanol. Die Pfeilrichtungen im Diagramm zeigen, in welcher Richtung die jeweiligen Enthalpienänderungen definiert sind.



$$\Delta_B H^\theta + \Delta_{vap} H^\theta + \sum \overline{\Delta_{BD} H^\theta} - \sum \overline{\Delta_A H^\theta} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta_B H^\theta &= -\Delta_{vap} H^\theta - \left\{ 3\overline{\Delta_{BD} H^\theta}(\text{C} - \text{H}) + \overline{\Delta_{BD} H^\theta}(\text{C} - \text{O}) + \overline{\Delta_{BD} H^\theta}(\text{O} - \text{H}) \right\} + \\ &\quad \left\{ \overline{\Delta_A H^\theta}(\text{C}) + 2\overline{\Delta_A H^\theta}(\text{H} - \text{H}) + \frac{1}{2}\overline{\Delta_A H^\theta}(\text{O} - \text{O}) \right\} \\ &= [-38 - \{3 \cdot 413 + 1 \cdot 360 + 1 \cdot 463\} + \{717 + 2 \cdot 436 + 497\}] \text{kJmol}^{-1} \\ &= [-38 - 2062 + 1838] \text{kJmol}^{-1} = -262 \text{kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

↑

$\Delta_B H^\theta$ (experimentell) = -239 kJmol⁻¹ → Unterschied durch Verwendung mittlerer Bindungsdissoziationsenthalpien

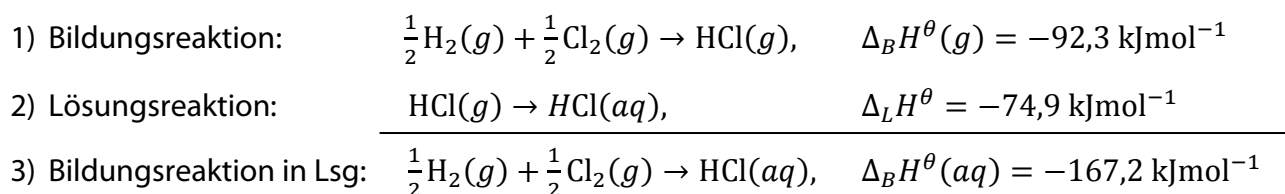
7. Lösungsenthalpie

Löst man eine Substanz in Wasser, so ist dies mit einer Enthalpieänderung verbunden. Wenn man wenig Substanz in viel Wasser löst, nennt man diese Größe 'Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung' $\Delta_L H$. Anschaulich bedeutet dies, dass keine Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen stattfinden sondern nur

Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Wasser (= ideale Lösung).
 Index = *aq*.



Bestimmung der Bildungsenthalpie in Lösung:



Die Bildungsenthalpie in Lösung kann als Summe der Bildungsenthalpien von $\text{H}^+(aq)$ und $\text{Cl}^-(aq)$ aufgefasst werden. Man kann diese beiden Größen aber nicht getrennt messen. Daher wird willkürlich $\frac{1}{2} \text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq), \quad \Delta_B H^\theta(\text{H}^+(aq)) = 0$ gesetzt.

→ Daraus ergibt sich dann sofort $\Delta_B H^\theta$ für Cl^- und durch Messung der Bildungsenthalpie von $\text{NaCl}(aq)$ die für $\text{Na}^+(aq)$ usw.

Standardbildungsenthalpien von gelösten Ionen in unendlicher Verdünnung $\Delta_B H^\theta / \text{kJmol}^{-1}$.

Kationen	$\Delta_B H^\theta$	Anionen	$\Delta_B H^\theta$
H^+	0	OH^-	– 230.0
Na^+	– 240.1	Cl^-	– 167.2
Cu^{2+}	+ 64.8	SO_4^{2-}	– 909.3
Al^{3+}	– 524.7	PO_4^{3-}	– 1277.4

10. Die Richtung natürlicher Prozesse. Der 2. Hauptsatz

10.1 Reversible und irreversible Prozesse

Der erste Hauptsatz besagt, dass bei allen Vorgängen die Gesamtenergie erhalten bleibt. Das bedeutet, dass Vorgänge, bei denen Energie erzeugt oder vernichtet wird, nicht stattfinden können. Die Erfahrung zeigt nun, dass nicht alle Prozesse, die von der Energieerhaltung her erlaubt sind, auch tatsächlich in der Natur stattfinden. Man beobachtet, dass natürliche Prozesse in einer bestimmten Richtung ablaufen.

Beispiel: Wir heben einen Stein hoch und lassen ihn zu Boden fallen. Beschreibung der Energetik: In der (h) Höhe hat der Stein die potentielle Energie ($m \cdot g \cdot h$), die während des Herunterfallens in kinetische Energie ($\frac{1}{2}mv^2$) verwandelt wird. Beim Auftreffen auf dem Boden wird sie in Wärme (Q) umgewandelt, d.h. man misst eine geringe Temperaturerhöhung von Stein und Boden. Der umgekehrte Prozess, Abkühlung und Emporsteigen des Steins ist energetisch auch erlaubt, aber diese Richtung des Vorgangs wurde bislang nicht beobachtet. Solche Prozesse nennt man „irreversibel“.

Es gibt auch Prozesse, die in beiden Richtungen ablaufen können.

Beispiel: Wir binden den Stein an einen Faden und halten ihn fest, so dass er in einer bestimmten Höhe über dem Boden schwebt. Dann ist die Kraft, die wir ausüben, gleich der Erdanziehungskraft ($F(\text{Hand}) = F(\text{Schwerkraft})$) und wir haben ein Gleichgewicht der Kräfte. Üben wir eine etwas größere Kraft als die Schwerkraft aus, steigt der Stein höher, üben wir eine etwas geringere Kraft aus, sinkt der Stein. Die Geschwindigkeit des Steigens oder Sinkens hängt von Größe der Abweichung vom Gleichgewichtszustand ab: Je größer die Abweichung, desto größer die Geschwindigkeit. Beschreibung der Energetik: Wenn wir den Stein anheben, leisten wir die Arbeit ($F(\text{Heben}) = \text{Kraft beim Heben}$):

$$dW = -(F(\text{Heben}) - F(\text{Glgew}))dh$$

Wenn wir den Stein sinken lassen, gewinnen wir die Arbeit ($F(\text{Sinken}) = \text{Kraft beim Sinken}$):

$$dW = -(F(\text{Sinken}) - F(\text{Glgew}))dh$$

Wir können nun die Abweichung vom Gleichgewicht ($F(\text{Sinken}) - F(\text{Glgew})$) beliebig klein machen, d.h. $\Delta F \rightarrow dF \rightarrow 0$. Dann wird der Prozess unendlich langsam, aber wir verwenden beim Heben und Senken fast die gleiche Kraft, nämlich $F(\text{Glgew})$. Wir erhalten dann für die Arbeit

$$dW(\text{Heben}) = -dW(\text{Senken}) = F(\text{Glgew})dh$$

d.h. die Arbeit ist in beiden Richtungen gleich groß, nur das Vorzeichen ist geändert. Solche Prozesse nennt man „reversibel“.

Verallgemeinerung:

Alle von allein ablaufenden Vorgänge (Prozesse), d.h. alle „natürlichen Prozesse“ oder „spontanen Prozesse“ sind irreversibel.

Läuft ein Prozess so ab, dass zu jedem Zeitpunkt der entsprechende Kraftparameter des Systems mit der äußeren Kraft im Gleichgewicht ist, ist der Prozess „reversibel“.

Für reversible Prozesse gilt:

- Eine sehr kleine Änderung der antreibenden Kraft kann die Richtung des Prozesses umkehren.
- Für Hin- und Rückrichtung wird gleich viel Arbeit aufgewendet bzw. gewonnen.
- Ein reversibler Prozess kann nur näherungsweise realisiert werden, da eine Geschwindigkeit des Prozesses >0 immer eine Abweichung vom Gleichgewicht erfordert.
- In der Thermodynamik werden häufig reversible Prozesse betrachtet, da diese sich einfach berechnen lassen. Der berechnete Energiewert ist jedoch ein Grenzfall. Er ist die Arbeit, die man maximal bei dem Prozess gewinnen kann und gleichzeitig die Arbeit, die man minimal aufwenden muss, um den Prozess durchführen zu können.

10.2 Die Richtung natürlicher Prozesse

Diese Analyse kann man für alle Prozesse in der Natur durchführen. Dabei ergibt sich:

Alle natürlichen Prozesse laufen in einer bestimmten Richtung ab; sie sind 'irreversibel'. Bei allen natürlichen Prozessen wird Arbeit oder Arbeitsfähigkeit 'dissipiert'.

Dissipation: **Umwandlung gerichteter Bewegungsenergie (= Arbeit)
in ungerichtete Bewegungsenergie (= Wärme).**

Dissipierte Arbeit oder Arbeitsfähigkeit führt zu einer Erhöhung der inneren Energie des Systems ($dW_{(irrev)} > 0$). Der umgekehrte Prozess, die Erniedrigung der inneren Energie und Erzeugung von Arbeit ist nicht ohne weiteres möglich. Wir betrachten den 1. Hauptsatz und unterscheiden zwischen reversibler und irreversibler Arbeit:

$$dU = dQ + dW = dQ + dW(rev) + dW(irrev)$$

Zur Vereinfachung betrachten wir ein adiabatisches System, d.h. $dQ = 0$,
und wir betrachten nur p-V-Arbeit, d.h. $dW(rev) = -p dV$

Damit ergibt sich: $dU + p dV = dW(irrev) > 0$

Die Vorzeichenaussage folgt aus unserem Befund, dass dissipierte Arbeit immer zu einer Erhöhung der inneren Energie, d.h. zu einer Temperaturerhöhung führt.

10.3 Die Entropie

Diese Ungleichung gibt uns die Richtung eines natürlichen Prozesses an: Jeder natürliche Prozess (d.h. jeder Vorgang, der ohne Eingriff von außen von alleine abläuft), läuft in der Richtung ab, die diese Ungleichung angibt.

Division dieser Gleichung durch T ändert nichts an der Vorzeichenaussage, da $T > 0$ ist und wir erhalten:

$$\frac{dU + pdV}{T} = \frac{dW(irrev)}{T} > 0$$

Historisch wurde die Richtung natürlicher Prozesse von Clausius auf andere Art hergeleitet. Clausius hat eine neue Zustandsfunktion, die Entropie, S , eingeführt. Die Entropie hat folgende Eigenschaften:

Abgeschlossene Systeme:

S nimmt immer zu für alle natürlichen (irreversiblen) Prozesse $\rightarrow dS > 0$ (irreversibel)

S bleibt konstant für alle reversiblen Prozesse $\rightarrow dS = 0$ (reversibel)

Geschlossene Systeme:

Die Entropie des Systems ändert sich durch Wärmeaustausch mit der Umgebung. Wenn der Wärmeaustausch reversibel erfolgt, lässt sich die Entropieänderung berechnen nach

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Je nach Vorzeichen von Q_{rev} ist dS positiv (Wärmezufuhr) oder negativ (Wärmeabgabe), da T immer größer als 0 ist.

Wir verwenden den 1. Hauptsatz und betrachten nur Druck-Volumenarbeit

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV$$

Auflösen nach dQ ergibt:

$$dQ = dU + pdV$$

Dies setzen wir in die Definitionsgleichung ein und erhalten

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

in Übereinstimmung mit unserer vorherigen Betrachtung.

Betrachtet man ein System und die Umgebung (d.h. ein insgesamt abgeschlossenes System), so kann man die Entropieänderung aufteilen:

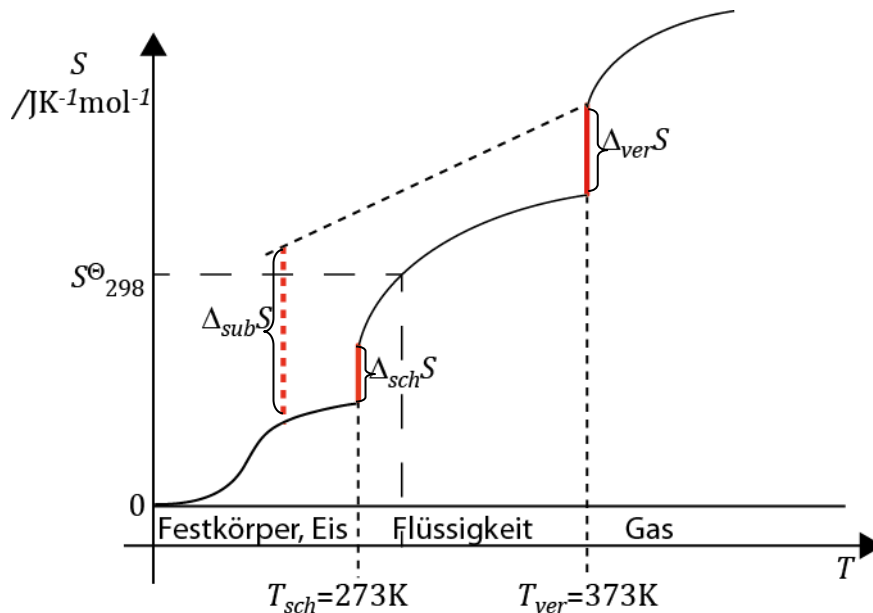
$$dS_{ges} = dS_{syst} + dS_{Umg}$$

Es gilt für:	reversible Prozesse:	$dS_{ges} = 0 \rightarrow dS_{syst} = -dS_{Umg}$
	irreversible Prozesse:	$dS_{ges} > 0$

Die Entropie ist eine Zustandsfunktion, d.h. ihr Wert hängt nur vom Anfangs- und Endzustand ab. Man kann daher die Entropieänderung auf einem (gedachten) reversiblen Weg berechnen. Der Zahlenwert, der sich für die Entropieänderung des Systems ergibt, muss aber unabhängig vom Weg sein. Benutzt man einen irreversiblen Weg, um das System in den gleichen Endzustand zu bringen, so macht das für das System keinen Unterschied. Es ergibt sich immer der gleiche Wert der Entropieänderung, für die Umgebung ist die Änderung aber unterschiedlich und umso größer je irreversibler der Vorgang ist. Es gilt immer $dS_{ges} > 0$. Der 2. Hauptsatz kann folgendermaßen formuliert werden:

$dS_{ges} = \frac{dQ_{rev}}{T}$	$dS_{ges} = dS_{syst} + dS_{umgebung}$	$= 0 \text{ reversibel}$ $> 0 \text{ irreversibel}$
---------------------------------	--	--

Beispiel: Schematischer Verlauf der Entropie von Wasser bei $p = konst. = 1 \text{ bar}$



Die Entropie hat die Einheit $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\frac{S}{n} = S = \text{molare Entropie } [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ oder $\frac{S}{m} = S = \text{spezifische Entropie } [\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

Die Abbildung zeigt schematisch den Verlauf der Entropie mit der Temperatur.

In den Tabellen werden die Absolutentropien unter Standardbedingungen angegeben $S^\ominus_{298}$ (siehe Abbildung).

10.4 Anschauliche Bedeutung der Entropie

1. Aus der Definition der Entropie ist klar, dass eine bestimmte Energiezufuhr dQ im System ganz verschiedene Änderungen hervorrufen kann, je nachdem, wie hoch die Temperatur ist:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

Zur Vereinfachung betrachten wir ein System, bei dem $V = konst.$ und erhalten:

$$dS = \frac{dU}{T} \quad \text{Division durch } k_B \text{ ergibt}$$

$$\frac{dS}{k_B} = \frac{dU}{k_B T} \quad \text{d.h.} \quad \frac{\text{Entropieänderung}}{\text{in Einheiten von } k_B} = \frac{\text{Energieänderung}}{\text{mittlere thermische Energie}}$$

Die Entropie wird in dieser Gleichung in den Einheiten von k_B gemessen (JK^{-1}), die Größe $k_B T$ ist die mittlere thermische Energie des Systems. Wir betrachten zwei Systeme, eines bei einer niedrigen Temperatur und eines bei einer hohen Temperatur und führen beiden jeweils die gleiche Energiemenge $dU = 1 \text{ J}$ zu. Bei dem System mit der niedrigen mittleren Energie bewirkt dies eine große Änderung, bei dem mit der hohen Energie ist die Änderung sehr viel kleiner.

Analogbeispiel: Wir betrachten die Änderung der Lebensumstände (dLU) von zwei Personen, denen wir jeweils 10 € geben (dG). Die eine Person besitzt $\bar{G} = 100 \text{ €}$, die andere $\bar{G} = 1000 \text{ €}$. Wir erhalten analog zur Entropieänderung für die Änderung der Lebensumstände

$$dLU = \frac{dG}{\bar{G}} \quad \begin{array}{ll} \text{1 Person :} & \frac{10 \text{ €}}{100 \text{ €}} = 0,1 \\ \text{2 Person :} & \frac{10 \text{ €}}{1000 \text{ €}} = 0,01 \end{array}$$

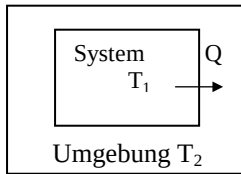
Obwohl also das gleiche gemacht wurde, sind die Auswirkungen für beide Personen ganz verschieden.

2. In der Mechanik können alle Prozesse vorwärts und rückwärts ablaufen. In der Thermodynamik (Natur) gibt es für natürliche Prozesse nur eine Richtung, nämlich die, bei der sich die Entropie vergrößert.

Man kann daher sagen, dass die positive Zeitrichtung mit einer Zunahme der Entropie verknüpft ist.

Beispiel: Planetenbewegung und Diffusion.

3. Wir berechnen als Beispiel die Entropieänderung beim Wärmeübergang:



$$dS_{ges} = dS_{sys} + dS_{umg}$$

Annahme: Das System gibt 1000 J ab ($\rightarrow$ die Umgebung nimmt 1000 J auf), die Wärmekapazitäten von System und Umgebung sind so groß, dass sich bei dieser Wärmeübertragung die jeweiligen Temperaturen von System und Umgebung nicht ändern ($T_1 = 293 \text{ K}$, $T_2 = 277 \text{ K}$).

$$\begin{aligned} dS_{ges} &= \frac{dQ_{sys}}{T_1} + \frac{dQ_{umg}}{T_2} = \frac{-1000 \text{ J}}{T_1} + \frac{1000 \text{ J}}{T_2} \\ &= -\frac{1000 \text{ J}}{293 \text{ K}} + \frac{1000 \text{ J}}{277 \text{ K}} = -3,41 \text{ JK}^{-1} + 3,61 \text{ JK}^{-1} \\ &= 0,2 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

Wenn man die Richtung des Wärmetransports umkehrt, d.h. die Umgebung gibt Wärme an das System ab, ändern sich die Vorzeichen der beiden Q und wir erhalten eine Entropieabnahme. Dieser Prozess findet nicht statt.

Annahme: Beim Wärmeübergang stellt sich eine gemeinsame Endtemperatur ein. Dann muss man zuerst die Endtemperatur T_E berechnen.

$$\begin{aligned} dS_{ges} &= \frac{dQ_{sys}}{T} + \frac{dQ_{umg}}{T} \rightarrow \int_{S_A}^{S_E} dS_{ges} = \int_{T_1}^{T_E} \frac{C_p(Sys)dT}{T} + \int_{T_2}^{T_E} \frac{C_p(Umg)dT}{T} \\ S_E - S_A &= C_p(Sys) \ln \frac{T_E}{T_1} + C_p(Umg) \ln \frac{T_E}{T_2} \end{aligned}$$

Man kann diese Betrachtungen verallgemeinern und kommt zu dem Schluss, dass positive Entropieänderungen mit dem Ausgleich von Differenzen zusammenhängen (Druckdifferenzen, Konzentrationsdifferenzen, Temperaturdifferenzen usw.).

4. Die molekulare Interpretation der Bedeutung der Entropie wurde von L. Boltzmann (1844-1906) gegeben. Er analysierte die Stoßprozesse in einem idealen Gas. Unabhängig davon, welche Anfangsbedingungen er wählte, fand er, dass ein molekular geordneter Zustand immer in einen ungeordneten Zustand übergeht. Wenn der Zustand größter Unordnung erreicht ist, ändert sich dieser nicht mehr. Dieser Zustand wird durch die Maxwell-Boltzmann-Gleichung „Verteilung der Geschwindigkeiten im Gas“ (siehe **Kapitel 3.5**)

beschrieben. Da auch ein Zustand geringer Entropie immer in einen Zustand großer Entropie übergeht und sich danach nicht mehr verändert, schloss er daraus, dass beides miteinander verknüpft ist.

Betrachtet man ein System während und nach Ablauf eines Prozesses, so findet man es natürlich häufiger in dem Zustand nach Ablauf (da es sich von da an nicht mehr ändert), d.h. die Wahrscheinlichkeit das System im Zustand größter Unordnung (und größter Entropie) zu finden, ist am größten.

Boltzmann machte also folgende Zuordnung für die Richtung natürlicher Prozesse:

geringe Entropie	→	große Entropie
molekular geordnet	→	molekular ungeordnet
geringe Wahrscheinlichkeit	→	große Wahrscheinlichkeit

Da die Entropie zweier unabhängiger Systeme additiv ist und die Wahrscheinlichkeit, zwei unabhängige Systeme in einem bestimmten Zustand zu finden multiplikativ ist, ergibt sich die berühmte Boltzmann-Gleichung für die Entropie (siehe PC IV):

$$S = k_B \ln \Omega$$

Darin ist:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \text{Boltzmannkonstante}$$

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!} = \text{Thermodynamische Wahrscheinlichkeit}$$

(= Zahl der unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten).

Beispiel Lotto: Zahl der unterschiedlichen Möglichkeiten, 6 richtige Zahlen aus 49 Zahlen auszuwählen:

$$\Omega = \frac{49!}{6!43!} = \frac{49 \cdot 48 \cdot 47 \cdot 46 \cdot 45 \cdot 44 \cdot \cancel{43!}}{6! \cdot \cancel{43!}} = 13983816$$

d.h. wenn man 1 mal 6 Zahlen ankreuzt, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass dies die 6 Richtigen sind:

$$W = \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{13983816}$$

10.5 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Entropie

Die Entropie eines Systems hängt bei konstanter Stoffmenge von Druck und Temperatur ab. Zustandsfunktion $S = f(p, T)$

Aus der Gleichung $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dH - Vdp}{T}$ können wir die Druckabhängigkeit und die Temperaturunabhängigkeit von S berechnen.

Wir erhalten für die **Druckabhängigkeit der Entropie von Gasen**:

$$S_2 - S_1 = -n R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Für feste und flüssige Stoffe kann die Druckabhängigkeit im Allgemeinen vernachlässigt werden.

Für die **Temperaturabhängigkeit der Entropie** erhalten wir:

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Umwandlungsentropie

Bei Phasenumwandlungen (Sublimation, Verdampfung, Schmelzen) ändert sich auch die Entropie. Dies geschieht im Allgemeinen isobar ($dp = 0$) und isotherm ($dT = 0$).

Durch eine analoge Betrachtung wie bei der Verdampfungsenthalpie erhalten wir die **molare Verdampfungsentropie**

$$\Delta_{vap} S = \frac{\Delta_{vap} H}{T_{vap}}$$

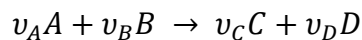
Allgemein ist die Beziehung zwischen der Phasenumwandlungsenthalpie und Phasenumwandlungsentropie

$$\Delta_U S = \frac{\Delta_U H}{T_U}$$

U = Phasenumwandlung (Verdampfung, Sublimation, Schmelzen)

Die Reaktionsentropie

Liegt eine chemische Reaktion vor



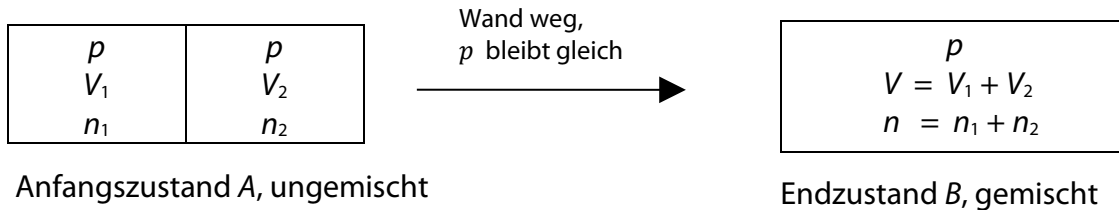
so ergibt sich für die Reaktionsentropie in Analogie zur Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r S = \sum_i v_i S_i \quad v_i = \text{stöchiometrische Koeffizienten}$$

10.6 Die Mischungsentropie

Bringen wir zwei reine Stoffe in Kontakt (Gas, Flüssigkeiten oder Festkörper), so vermischen sich diese von alleine, wobei p und T konstant bleiben. Dies ist ein irreversibler Vorgang und wir wollen die Mischungsentropie berechnen.

Wir mischen n_1 Mole des idealen Gases 1, V_1 , (He) mit n_2 Molen des idealen Gases 2, V_2 , (H_2) bei konstanter Temperatur. Die Drücke in beiden Gasen p sind gleich.



Um diesen Vorgang berechnen zu können, wählen wir einen reversiblen Ersatzprozess, der vom gleichen Anfangszustand zum Endzustand führt.

Beim Mischen *expandiert* das Gas 1 von V_1 auf V , das Gas 2 von V_2 auf V . Wir berechnen die Entropieänderung zunächst für Gas 1:

Allgemein gilt:

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

Als Nebenbedingung haben wir $dT = 0$ und $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, da wir ein ideales Gas betrachten.

Damit erhalten wir:

$$dS = \frac{pdV}{T}$$

Wir integrieren vom Anfangs(A)- bis zum Endzustand (E) und setzen $p = \frac{nRT}{V}$ ein:

$$\int_{S_{1A}}^{S_{1E}} dS_1 = \int_{V_{1A}}^{V_{1E}} n_1 \frac{RdV}{V} = n_1 R \int_{V_{1A}}^{V_{1E}} \frac{dV}{V}$$

Wir erhalten

$$S_{1E} - S_{1A} = n_1 R \ln \left(\frac{V_{1E}}{V_{1A}} \right) = \Delta S_1$$

Wir setzen ein:

$$V_{1E} = V_1 + V_2$$

Und

$$V_{1A} = V_1$$

Für die Entropieänderung von Gas 1 ergibt sich:

$$n_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) = \Delta S_1$$

Eine entsprechende Rechnung können wir auch für das Gas 2 durchführen

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Für die *gesamte* Mischungsentropie (Gas 1 und Gas 2 zusammen) ergibt sich:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Man kann die beiden Gleichungen durch folgende Überlegung noch etwas vereinfachen:
p und T sind am Anfang und Ende des Versuchs gleich. Also gilt nach der idealen Gasgleichung:

$$\frac{RT}{p} = \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2}$$

$$\text{oder} \quad V_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} (V_1 + V_2) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} V$$

$$\text{analog} \quad V_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} (V_1 + V_2) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} V$$

Der Stoffmengenanteil ist definiert als $x_1 = \frac{n_1}{\sum_i n_i}$. Damit ergibt sich $V_1 = x_1 V$ und $V_2 = x_2 V$.

Setzen wir dies in die Gleichungen für ΔS_1 und ΔS_2 ein, so erhalten wir:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \left(\frac{V}{x_1 V} \right) = -n_1 R \ln x_1$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \left(\frac{V}{x_2 V} \right) = -n_2 R \ln x_2$$

Die gesamte Mischungsentropie ist schließlich $\Delta S = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2$

Dividiert man diese Gleichung durch $(n_1 + n_2)$ ergibt sich:

$$\frac{\Delta S}{n_1 + n_2} = -\frac{n_1}{n_1 + n_2} R \ln x_1 - \frac{n_2}{n_1 + n_2} R \ln x_2$$

$$= -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2$$

Diese Größe nennt man die mittlere molare Mischungsentropie $\overline{\Delta S} = \frac{\Delta S}{n_1 + n_2}$.

Allgemein gilt für i verschiedene Gase:

Mittlere molare Mischungsentropie:

$$\overline{\Delta S} = -R \sum_i x_i \cdot \ln x_i$$

Mischungsentropie:

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \cdot \ln x_i$$

Diese Gleichungen gelten nicht nur für ideale Gase, sondern auch für alle idealen festen und flüssigen Mischungen. Da x_i immer kleiner als 1 sind, sind ΔS und $\overline{\Delta S}$ immer positiv.

10.7 Der Absolutwert der Entropie. Der 3. Hauptsatz

Der Absolutwert der Entropie wird durch den 3. Hauptsatz festgelegt.

‘Die Entropie jedes reinen, idealen Kristalls im inneren Gleichgewicht ist am absoluten Nullpunkt Null’.

$$S_o(\text{Kristall, inneres Gleichgewicht, } T = 0) = 0$$

Im Gegensatz zu der willkürlichen Festlegung des Nullpunktes von H ist diese Festlegung experimentell und theoretisch begründet. Aufgrund dieser Festlegung kann man die Entropie für beliebige andere Zustände berechnen. Für die Absolutentropie eines Gases bei der Temperatur T erhält man mit

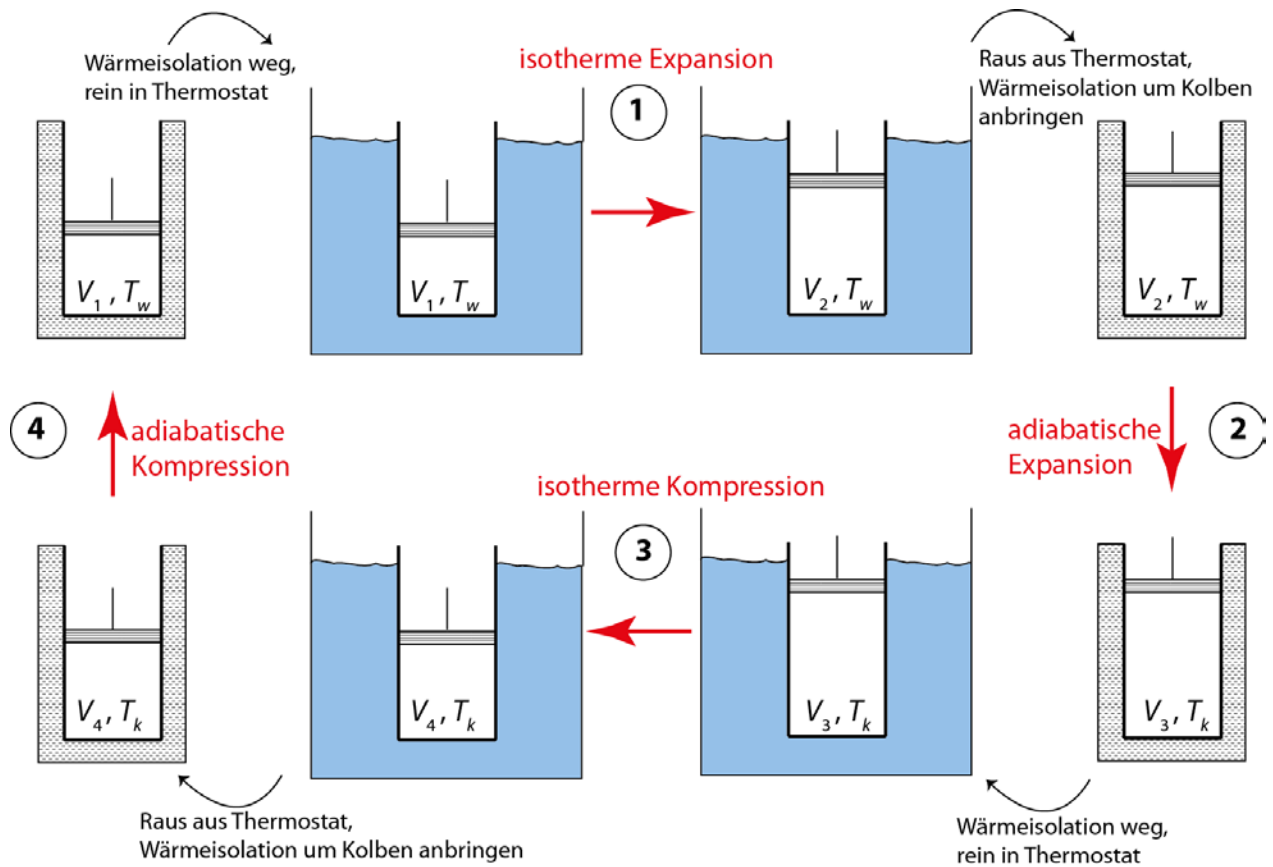
$$dS = \frac{c_p}{T} dT \text{ und } \Delta_U S = \frac{\Delta_U H}{T_U} \quad (U = \text{Umwandlung}):$$

$$\int_0^S dS = \int_{T=0}^{T_{sch}} \frac{c_p(fest)}{T} dT + \frac{\Delta_{sch} H}{T_{sch}} + \int_{T_{sch}}^{T_{ver}} \frac{c_p(fl)}{T} dT + \frac{\Delta_{ver} H}{T_{ver}} + \int_{T_{ver}}^T \frac{c_p(gas)}{T} dT = S_{gas}$$

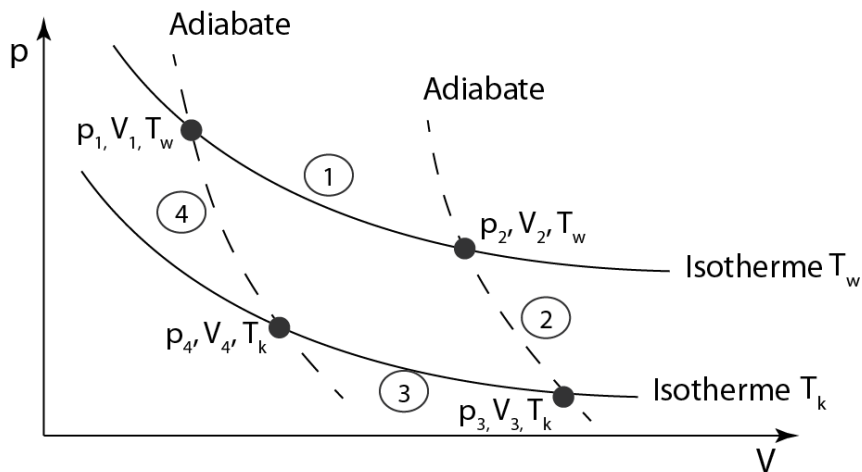
In den Tabellen thermodynamischer Größen wird daher der Absolutwert der Entropie unter Standardbedingungen bei 298 K angegeben: S_{298}^θ .

10.8 Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen

Historisch wurde der 2. Hauptsatz – vor dem 1. Hauptsatz – im Zusammenhang mit dem Wirkungsgrad von Dampfmaschinen entwickelt. S. Carnot hat hierzu als erster den Wirkungsgrad einer idealen Maschine (d.h. einer Maschine, die ohne Reibungsverluste arbeitet) berechnet. Diese nimmt Energie aus einem Speicher mit hoher Temperatur (T_w) auf, wandelt einen Teil der Energie in Arbeit (W) um und gibt den Rest dieser Energie an einen Speicher mit geringeren Temperaturen (T_k) ab (meist ist dies die Umgebung). Er hat hierzu den folgenden Kreisprozess („Carnot’scher Kreisprozess“) betrachtet, der in der Abbildung anschaulich dargestellt ist.



Beschreibung dieses Prozesses in einem pV-Diagramm:



Berechnung der einzelnen Schritte:

Schritt 1: isotherme Expansion:

$$\begin{aligned}dW &= -pdV \\&= -nRT_w \frac{dV}{V} \\ \int_0^W dW &= -nRT_w \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ W &= -nRT_w \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

$V_2 > V_1 \rightarrow W < 0 \rightarrow$ Arbeitsabgabe des Gases
→ Der Wärmespeicher (T_w) gibt die Wärme Q_{T_w} ab
→ Der Arbeitsspeicher nimmt die Arbeit W auf

Schritt 2: adiabatische Expansion:

$$\begin{aligned}dW &= nc_v dT \\ \int_0^W dW &= nc_v \int_{T_w}^{T_k} dT \\ W &= nc_v (T_k - T_w)\end{aligned}$$

$T_k > T_w \rightarrow dW < 0 \rightarrow$ Arbeitsabgabe des Gases
→ Arbeitszunahme im Arbeitsspeicher

Schritt 3: isotherme Kompression:

$$\begin{aligned}dW &= -pdV \\ \int dW &= -nRT_k \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} \\ W &= -nRT_k \ln \frac{V_4}{V_3}\end{aligned}$$

$V_4 < V_3 \rightarrow dW > 0 \rightarrow$ Der Wärmespeicher (T_k) nimmt die Wärme Q_{T_k} auf
→ Der Arbeitsspeicher gibt die Arbeit W ab, das Gas nimmt diese auf

Schritt 4: adiabatische Kompression:

$$dW = nc_v dT$$

$T_w > T_k \rightarrow W > 0 \rightarrow$ Arbeitszufuhr beim Gas
→ Arbeitsabgabe aus dem Arbeitsspeicher

Wir fassen die Ergebnisse in einer Tabelle zusammen, wobei wir die Energieänderungen im Gas, im Wärmespeicher T_w , Wärmespeicher T_k und dem Arbeitsspeicher aufschreiben (Arbeitsspeicher = Vorrichtung, in der Arbeit gespeichert werden kann, z.B. Heben einer Masse).

Tabelle I:

Schritt	Gas	Wärmebad T_w	Wärmebad T_k	Arbeitsspeicher
① Isotherme Expansion	$W_1 + Q_{T_w} = 0$ $W_1 = -nRT_w \ln(V_2/V_1)$	Q_{T_w} Abgabe	---	$+nRT_w \ln(V_2/V_1)$
② adiabatische Expansion	$nc_v(T_k - T_w)$	---	---	$-nc_v(T_k - T_w)$
③ isotherme Kompression	$W_3 + Q_{T_k} = 0$ $W_3 = -nRT_k \ln(V_4/V_3)$	---	Q_{T_k} Aufnahme	$+nRT_k \ln(V_4/V_3)$ oder $-nRT_k \ln(V_3/V_4)$
④ adiabatische Kompression	$+nc_v(T_w - T_k)$	---	---	$-nc_v(T_w - T_k)$
Σ Kreisprozess	0	$-Q_{T_w}$	$+Q_{T_k}$	$+nRT_w \ln(V_2/V_1)$ $-nRT_k \ln(V_3/V_4)$

Die Bilanz für den Kreisprozess ergibt sich durch Aufsummierung der jeweiligen Energieumsätze: Im Gas ändert sich nichts, da es wieder in seinen Ausgangszustand zurückgekehrt ist. Dem Thermostaten T_w wird die Wärme Q_{T_w} entnommen, dem Thermostaten T_k die Wärme Q_{T_k} zugeführt und im Arbeitsspeicher ist die Arbeit $RT_w \ln(V_2/V_1) - RT_k \ln(V_3/V_4)$ gespeichert. Um diesen Ausdruck noch etwas zu vereinfachen, überlegen wir uns folgendes:

Für den Schritt ② gilt die Adiabaten-Gleichung

$$T_w V_2^{\kappa-1} = T_k V_3^{\kappa-1} \rightarrow T_k/T_w = V_2^{\kappa-1}/(V_3^{\kappa-1})$$

ebenso gilt für den Schritt ④:

$$T_w V_1^{\kappa-1} = T_k V_4^{\kappa-1} \rightarrow T_k/T_w = V_1^{\kappa-1}/(V_4^{\kappa-1})$$

Daraus folgt:

$$V_2^{\kappa-1}/(V_3^{\kappa-1}) = V_1^{\kappa-1}/(V_4^{\kappa-1}) \text{ man zieht die } (\kappa - 1)\text{te Wurzel aus der Gleichung}$$

$$V_2/V_3 = V_1/V_4 \rightarrow V_2/V_1 = V_3/V_4$$

Für die Arbeit im Arbeitsspeicher erhalten wir also:

$$W = nRT_w \ln(V_2/V_1) - nRT_k \ln(V_3/V_4)$$

$$= nRT_w \ln(V_2/V_1) - nRT_k \ln(V_2/V_1) = nR(T_w - T_k) \ln(V_2/V_1)$$

Wir können jetzt den Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses berechnen:

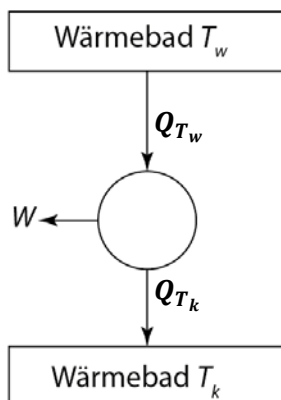
Der Wirkungsgrad ist definiert:

$$\eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\text{Nutzenergie}}{\text{aufgewandte Energie}} \text{ oder } \frac{\text{Nutzleistung}}{\text{aufgewandte Leistung}}$$

Bei der Wärmekraftmaschine ist der Nutzen die im Arbeitsspeicher gespeicherte Arbeit W . Der Aufwand ist die dem Wärmebad T_w entnommene Wärme Q_{T_w} . Die Abbildung zeigt schematisch die einzelnen Prozesse. Aus der Definition und den Gleichungen für W und Q_{T_w} aus der Tabelle erhalten wir:

$T_w > T_k$

Wärmekraftmaschine



$$\eta(\text{Wärmekraftmaschine}) \equiv \frac{|W|}{Q_{T_w}} = \frac{nR(T_w - T_k) \ln(V_2/V_1)}{nRT_w \ln(V_2/V_1)}$$

$$= \frac{T_w - T_k}{T_w} = 1 - \frac{T_k}{T_w} = \frac{\Delta T}{T_w}$$

Der Carnot'sche Wirkungsgrad ist für alle technisch realisierten Wärmekraftmaschinen relevant (Dampfmaschine, Otto-, Diesel- und Wankelmotor, Öl-, Gas- Kohle- und Kernkraftwerk). Er wurde berechnet unter der Annahme, dass alle Prozesse reversibel sind (und dass kein Reibungsverluste auftreten). Da alle irreversiblen Prozesse mit mehr Arbeitsaufwand und weniger Arbeitabgabe als die reversiblen Prozesse verbunden sind, ist

der Carnot'sche Wirkungsgrad der höchste erreichbare Wirkungsgrad überhaupt. Auf Grund seiner Definition gilt auch $\eta(\text{Carnot}) < 1$.

Wir betrachten als Beispiel die Wirkungsgrade von Kohle- und Kernkraftwerken:

$$\eta = \frac{\text{Nutzenergie}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{\text{Nutzleistung}}{\text{Wärmeleistung}}$$

$$= \frac{W}{Q_{T_w}} = \frac{\frac{dW}{dt}}{\frac{dQ_{T_w}}{dt}} = \frac{T_w - T_k}{T_w}$$

Kohlekraftwerk (modern):

$$T_w = 600^\circ\text{C} = 873 \text{ K}$$

$$T_k = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$$

$$\eta = \frac{(873 - 373) \text{ K}}{873 \text{ K}} = 0,57 \text{ (maximal)}$$

$$\approx 0,45 \text{ (real)}$$

Kernkraftwerk:

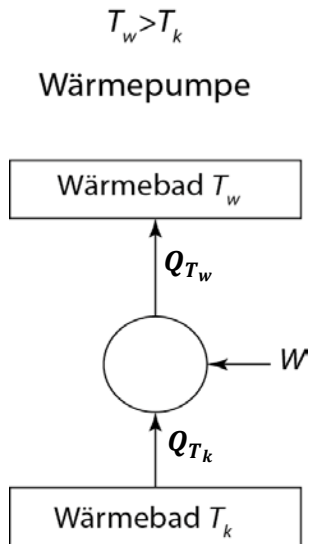
$$T_w = 350^\circ\text{C} = 623 \text{ K}$$

$$T_k = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$$

$$\eta = \frac{(623 - 373) \text{ K}}{623 \text{ K}} = 0,40 \text{ (maximal)}$$

$$\approx 0,34 \text{ (real)}$$

Das gleiche Schema wie bei der Wärmekraftmaschine können wir auch für die Beschreibung der Wärmepumpe verwenden. Bei einer Wärmepumpe wird Arbeit verwendet, um eine Wärmemenge Q_{T_w} von einer niedrigen Temperatur T_k auf eine höhere Temperatur T_w zu pumpen. Bei der Wärmepumpe ist der Nutzen, die bei der hohen Temperatur abgegebene Wärmemenge C , der Aufwand die Arbeit W . Man erhält für den Wirkungsgrad:



$$\eta(\text{Wärmepumpe}) = \frac{Q_{T_w}}{|W|} = \frac{T_w}{T_w - T_k}$$

$$\eta(\text{Wärmepumpe}) = \frac{1}{\eta(\text{Carnot})}$$

Wärmepumpe:

Heizungsvorlauf $T_w = 60^\circ\text{C} = 333\text{ K}$

Außentemperatur (Luft, See, Boden) $T_k = 0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$

$$\eta(\text{Wärmepumpe}) = \frac{333\text{ K}}{(333 - 273)\text{ K}} = 5,55 \text{ (maximal)}$$

Wirkungsgrade von technisch realisierten Wärmepumpen liegen bei $\eta(WP, \text{real}) \approx 1,5 - 3$.

Bei der Betrachtung einer Gesamtenergiebilanz beim Einsatz von Wärmepumpen muss man berücksichtigen, dass die für die Wärmepumpe eingesetzte elektrische Energie zunächst in einem Kraftwerk erzeugt werden muss. Der Gesamtwirkungsgrad ergibt sich aus dem Produkt der Wirkungsgrade der einzelnen Prozesse. Wir erhalten für die Heizung mit Wärmepumpe:

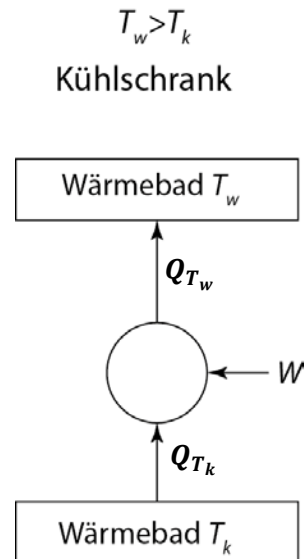
$$\begin{aligned} \eta(\text{gesamt}) &= \eta(\text{Kraftwerk, real}) \eta(\text{Wärmepumpe, real}) \\ &\approx 0,34 \cdot 2,5 \approx 0,85 \end{aligned}$$

Diesen Wirkungsgrad kann man vergleichen durch den Wirkungsgrad einer Heizung bei der direkten Verbrennung von Öl, Gas oder Kohle (die fehlende Energie wird hier durch die heißen Abgase an die Umgebung abgegeben).

$$\eta(\text{direkt}) \approx 0,7 - 0,92$$

Heute versucht man durch die Kraft-Wärmekopplung die Effizienz der Energieausnutzung von Brennstoffen zu steigern. Bei der Kraft-Wärmekopplung erzeugt die Maschine elektrische Arbeit (W), die Abwärme (Q_{T_k}) wird zur Heizung genutzt.

Auch ein Kühlschrank (Klimagerät) ist eine Wärmepumpe, nur ist hier der Nutzen die bei der tieferen Temperatur abtransportierte Wärme Q_{T_k} , der Aufwand die zugeführte Arbeit. Wir erhalten für den Wirkungsgrad:



$$\eta(\text{Kühlschrank}) = \frac{Q_{T_k}}{|W|} = \frac{T_k}{T_w - T_k} = \frac{T_k}{\Delta T}$$

Beispiel: Die Temperatur im Kühlschrank ist $T_k = 277 \text{ K}$, die Temperatur bei der Wärmeabgabe außen ist $T_w = 323 \text{ K}$.

$$\eta(\text{Kühlschrank}) = \frac{277 \text{ K}}{(323 - 277) \text{ K}} \approx 6$$

Zusammenfassung:

Man erhält bei der Berechnung des Wirkungsgrades (Carnot) die folgenden Beziehungen:

$\begin{aligned} \eta(\text{Wärmekraftmaschine}) &= \frac{ W }{Q_{T_w}} \\ &= \frac{nR(T_w - T_k) \ln(V_2/V_1)}{nRT_w \ln(V_2/V_1)} \\ &= \frac{T_w - T_k}{T_w} = \frac{\Delta T}{T_w} \end{aligned}$	$\begin{aligned} \eta(\text{Wärmepumpe}) &= \frac{Q_{T_w}}{ W } = \\ &= \frac{T_w}{T_w - T_k} = \frac{T_w}{\Delta T} = \frac{1}{\eta(\text{Carnot})} \end{aligned}$	$\begin{aligned} \eta(\text{Kühlschrank}) &= \frac{Q_{T_k}}{ W } \\ &= \\ &= \frac{T_k}{T_w - T_k} = \frac{T_k}{\Delta T} \end{aligned}$
---	---	--

Bei der **Wärmekraftmaschine** ist der Nutzen die abgegebene Arbeit W . Der Aufwand ist die dem Wärmebad T_w entnommene Wärme Q_{T_w} .

Bei einer **Wärmepumpe** wird die Arbeit W verwendet, um eine Wärmemenge Q_{T_k} von einer niedrigen Temperatur T_k auf eine höhere Temperatur T_w zu pumpen. Bei der Wärmepumpe

ist der Nutzen, die bei der hohen Temperatur abgegebene Wärmemenge Q_{T_w} , der Aufwand die Arbeit W .

Kühlschränke und Klimageräte sind Wärmepumpen, nur ist hier der Nutzen die bei der tieferen Temperatur abtransportierte Wärme Q_{T_k} , der Aufwand die zugeführte Arbeit.

Um den Zusammenhang dieses reversiblen Kreisprozesses mit der Entropie herzuleiten, betrachten wir die beim Carnot-Prozess ausgetauschten Wärmen. Es gilt für das Gas:

$$\text{Schritt 1: } W_1 + Q_{T_w} = 0, \quad Q_{T_w} = -W_1 = nRT_w \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{dividieren durch } T_w$$

$$\text{Schritt 3: } W_3 + Q_{T_k} = 0, \quad Q_{T_k} = -W_3 = -nRT_k \ln \frac{V_3}{V_4} = -nRT_k \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{dividieren durch } T_k$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Schritt 1: } \frac{Q_{T_w}}{T_w} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \text{Schritt 2: } \frac{Q_{T_k}}{T_k} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{array} \right\} \quad \text{Addition der Gleichung führt zu:}$$

$$\frac{Q_{T_w}}{T_w} + \frac{Q_{T_k}}{T_k} = 0$$

Offenbar ändert sich die Größe $\sum \frac{Q_T}{T}$ bei einem reversiblen Kreisprozess nicht. Wir können dies für Kreisprozesse mit vielen Schritten verallgemeinern und erhalten

$$\sum \frac{Q_{T_i}(\text{rev})}{T_i} = 0 \quad \xrightarrow{\text{kleine } Q_{T_i}} \quad \int \frac{dQ(\text{rev})}{T} = 0$$

Die Größe $\frac{Q(\text{rev})}{T}$ ändert sich bei einem Kreisprozess nicht, d.h. sie ist eine Zustandsfunktion und man führt zur Abkürzung für diesen Ausdruck die Größe S ein:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Auf diese Art und Weise wurde die Entropie von Clausius 1864 eingeführt.

11. Die Freie Enthalpie

11.1 Die Richtung natürlicher Prozesse bei konstantem p und T

Wir hatten gefunden, dass für alle natürlichen Prozesse in *abgeschlossenen* Systemen gilt: $dS > 0$. Im Labor arbeiten wir mit *geschlossenen* Systemen (d.h. wir haben Wechselwirkung mit der Umgebung), häufig bei **$T = \text{konst.}$ und $p = \text{konst.}$**

Wir betrachten System und Umgebung:

$$dS = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{umg}} \geq 0$$

Beispiel: Im System findet eine chemische Reaktion statt und eine bestimmte Wärmemenge wird an die Umgebung abgegeben. Die Wärmekapazität der Umgebung ist so groß, dass sich die Temperatur der Umgebung nicht ändert, wenn dQ aufgenommen oder abgegeben wird.

Es gilt:

$$dS_{\text{umg}} = \frac{dQ}{T}$$

Wir setzen dies ein und erhalten

$$dS = dS_{\text{sys}} + \frac{dQ_{\text{umg}}}{T} \geq 0$$

Die von der Umgebung aufgenommene Wärme ist gleich der vom System abgegebenen.

$$dQ_{\text{umg}} = -dQ_{\text{sys}}$$

Zusätzlich hat System und Umgebung die gleiche Temperatur, da $T = \text{konstant}$ ist

$$T_{\text{umg}} = T_{\text{sys}}$$

Wir setzen dies ein und erhalten

$$dS = dS_{\text{sys}} - \frac{dQ_{\text{sys}}}{T} \geq 0$$

Mit dieser Beziehung rechnen wir jetzt $dS(\text{gesamt})$ aus, obwohl auf der rechten Seite nur noch Größen des Systems auftauchen, und das System Wärme mit der Umgebung austauscht. Wir können die Wärme nach dem ersten Hauptsatz entweder durch die Innere Energie oder die Enthalpie ersetzen.

$$dU = dQ + dW = dQ - p dV$$

$$dH = dQ + dW = dQ + V dp$$

Wir erhalten (den Index Sys lassen wir weg, da wir jetzt nur noch vom System reden):

$$dp = 0, \quad dT = 0$$

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

multiplizieren mit T

$$T dS - dH \geq 0$$

multiplizieren mit (-1)

$$dH - T dS \leq 0$$

Wir führen eine neue Funktion ein:

Die Freie Enthalpie (Gibbs)

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS$$

Das totale Differential ist:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Für $dT = 0$ fällt das letzte Glied der Gleichung weg und man erhält:

$$dG = dH - TdS \leq 0$$

Für alle natürlichen Prozesse in Systemen, die im Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen, so dass die Temperatur konstant ist und für die $dp = 0$ ist, gilt

$$dG \leq 0$$

Dabei gilt $<$ für irreversible Prozesse, und $=$ für reversible Prozesse.

Prozesse in isothermen, isobaren Systemen laufen so ab, dass das System in einen Zustand möglichst geringer Enthalpie und möglichst großer Entropie übergehen will. Aus der Definition $G \equiv H - TS$ folgt dann sofort, dass G beim Ablauf eines Prozesses immer kleiner werden muss (d.h. dG ist negativ). Der Prozess ist dann zu Ende, wenn $dG = 0$, oder wenn G ein Minimum erreicht hat.

Für alle chemischen/biologischen Prozesse ist die Freie Enthalpie von besonderer Bedeutung, da sie:

- a) die Richtung des Ablaufs natürlicher (irreversibler) Prozesse unter den üblichen Umweltbedingungen ($p = \text{konst}$, $T = \text{konst}$) beschreibt und
- b) den erreichbaren Endzustand (Gleichgewichtszustand) beschreibt.

11.2 Die Temperatur- und Druckabhängigkeit von G

Wir verwenden die Definition von $G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT$

Mit dem ersten und zweiten Hauptsatz erhalten wir

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dH - Vdp}{T} \rightarrow TdS = dH - Vdp$$

Wir setzen dies ein und erhalten:

$$dG = dH - dH + Vdp - SdT = Vdp - SdT$$

Da $G = f(p, T)$ ist, erhalten wir für das totale Differential:

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

Wir erhalten: $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ und $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

11.3 Das Chemische Potential

Die Freie Enthalpie hängt (wie auch U, H, S usw.) von der Molzahl der Stoffe ab, d.h. für ein System, das aus mehreren Stoffen besteht, gilt: $G = f(p, T, n_i)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Man führt als Abkürzung ein: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}}$

und nennt diese Größe 'partielle molare Freie Enthalpie' oder 'chemisches Potential'.

Für reine Stoffe gilt:

$$\boxed{\frac{G}{n_i} = \mu_i}$$

Das chemische Potential ist die molare Freie Enthalpie eines Stoffes

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Für einen Stoff gilt also

$$d\left(\frac{G}{n}\right) = d\mu = V_m dp - S_m dT$$

wobei der Index m anzeigt, dass es sich um molare Größen (intensive Größen) handelt.

Das chemische Potential ist eine sehr wichtige Größe in der Thermodynamik.

- Die Richtung natürlicher Prozesse ist so, dass sie zu einem Ausgleich vorhandener Differenzen des chemischen Potentials führt.
- Im Gleichgewicht ändern sich die chemischen Potentiale nicht mehr.
- Durch Differentiation können aus μ die anderen thermodynamischen Funktionen erzeugt werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials:

Wir betrachten zunächst die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials:

11.3.1. Reines, ideales Gas

Es gilt bei $T = \text{konst.}$ $d\mu = V_m dp$

Einsetzen der idealen Gasgleichung $pV_m = RT$ ergibt $d\mu = RT \frac{dp}{p}$

Integration vom Druck p^θ (Standarddruck $p^\theta = 1 \text{ bar}$) bis zum Druck p und entsprechend vom Standardpotential μ^θ bis μ ergibt:

$$\int_{\mu^\theta}^{\mu} d\mu = RT \int_{p^\theta}^p \frac{dp}{p}$$

$$\mu = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

wobei $\mu^\theta(T)$ von der Temperatur, aber nicht vom Druck (der ist ja $p^\theta = 1 \text{ bar}$) abhängt.

11.3.2. Mischung idealer Gase

Im idealen Gas gibt es keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, d.h. die Teilchensorte i verhält sich so, als wären die anderen nicht vorhanden. Den Druck der Teilchensorte i beschreibt man durch den Partialdruck p_i und man erhält damit für das chemische Potential μ_i in der Mischung:

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta}$$

$\mu_i^\theta(T)$ ist das Standardpotential des Stoffes i , wenn $p_i = p^\theta = 1 \text{ bar}$ ist.

Der Partialdruck ist mit dem Stoffmengenanteil verknüpft

$$p_i = x_i p \quad p = \text{Gesamtdruck}$$

Setzen wir dies ein, ergibt sich

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{x_i p}{p^\theta} = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} + RT \ln x_i$$

Man verwendet jetzt einen neuen Standardzustand, den wir mit dem Index 0 bezeichnen

$$\mu_i^0(p, T) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

der jetzt sowohl von p und T abhängt.

Wir erhalten

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln x_i$$

In dieser Gleichung wird die Zusammensetzung der Mischung durch den Stoffmengenanteil x_i beschrieben. Die Gleichung gilt in dieser Form für alle idealen Mischungen auch für flüssige (Benzol/Toluol) und für feste (Ag/Au) Mischungen.

11.3.3. Ideale Lösungen

In Lösungen verwendet man als Konzentrationsvariable häufig die Stoffmengenkonzentration. In Analogie zur vorigen Gleichung erhält man dann

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln \frac{m_i}{m^0}$$

darin ist μ_i^0 das chemische Standardpotential, das man erhält, wenn $m_i = m_i^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ ist. μ_i^0 hängt von p und T ab und ist verschieden von μ_i^0 , das in der Gleichung mit x_i definiert wurde. In manchen Büchern werden die verschiedenen μ^0 durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet.

Zusammenfassung:

Für ideale Systeme verwendet man die folgenden Gleichungen, um die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials zu beschreiben.

	$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta}$	ideale Gase
	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$	ideale Mischungen
	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{m_i}{m_i^0}$	ideale Lösungen
oder	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0}$	ideale Lösungen

Standardzustände:

Wir verwenden im Folgenden den Index θ , wenn der Druck festgelegt ist $p^\theta = 1 \text{ bar}$ wie in den Tabellen der thermodynamischen Funktionen. Wir verwenden den Index 0, wenn der Druck nicht festgelegt ist.

Das Wort „ideal“ hat unterschiedliche Bedeutungen:

Ideales Gas: Keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen A , d.h. die Wechselwirkungsenergie $\varepsilon(AA) = 0$.

Ideale Mischung (gasförmig, flüssig, fest):

Die Energie der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilchen A und B ist gleich groß, d.h. $\varepsilon(AA) \approx \varepsilon(BB) \approx \varepsilon(AB)$. Dies gilt z.B. für eine Mischung aus Benzol und Toluol (flüssig) oder Silber und Gold (fest). Ideale Gase bilden immer ideale Mischungen, da in diesem Fall $\varepsilon(AA) = \varepsilon(BB) = \varepsilon(AB) = 0$ ist.

Ideale Lösung:

Die Energie der Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen A und dem Lösungsmittel B ist groß. Beispiel: Beim Auflösen von Zucker in Wasser gibt es starke Wechselwirkungen zwischen Zucker und Wassermolekülen, die zur Solvation führen. Zwischen den gelösten Teilchen gibt es keine Wechselwirkungen. Dies kann man dadurch realisieren, dass man den mittleren Abstand zwischen den gelösten Molekülen sehr groß macht, d.h. sehr verdünnte Lösungen betrachtet.

Für die Wechselwirkungsenergie gilt $\varepsilon(AA) = 0$, $\varepsilon(BB) \neq 0$, $\varepsilon(AB) \neq 0$.

11.3.4. Reale Systeme

Bei realen Systemen wird die Form der Gleichung für das Chemische Potential beibehalten, aber die Konzentration wird durch die Aktivität ersetzt. Unter der Aktivität versteht man eine korrigierte Konzentration, wobei der Korrekturfaktor („Aktivitätskoeffizient“) experimentell so bestimmt wird, dass das Ergebnis der Gleichung mit dem Experiment übereinstimmt.

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad a_i = \text{Aktivität}$$

Wir betrachten im Folgenden nur ideale Systeme und verwenden für die auf die Standardwerte bezogene Größe die folgende Schreibweise:

$$\frac{p_i}{p^\theta} = \{p_i\}, \frac{c_i}{c^0} = \{c_i\}, \frac{m_i}{m^0} = \{m_i\}$$

Die Wahl der Standardzustände für das chemische Potential ist weitgehend identisch mit den Standardzuständen, die wir bei den Enthalpien verwendet haben. Man muss beachten, dass für die Standardzustände mit dem Index c^0 die Drücke noch nicht festgelegt sind. Wenn die Größen tabelliert sind, wird zusätzlich $p = 1 \text{ bar}$ gewählt.

11.4 Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie ist durch die Gleichung $dG = -SdT$ beschrieben. Wir erhalten daraus durch Division durch die Stoffmengen

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -S_m$$

wobei der Index m andeutet, dass S die molare (exakt: die partielle molare) Entropie ist. Integration ergibt:

$$\int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu = - \int_{T_1}^{T_2} S_m dT, \text{ falls } S_m = \text{konstant ist, ergibt sich } \mu_2 = -\mu_1 - S_m(T_2 - T_1)$$

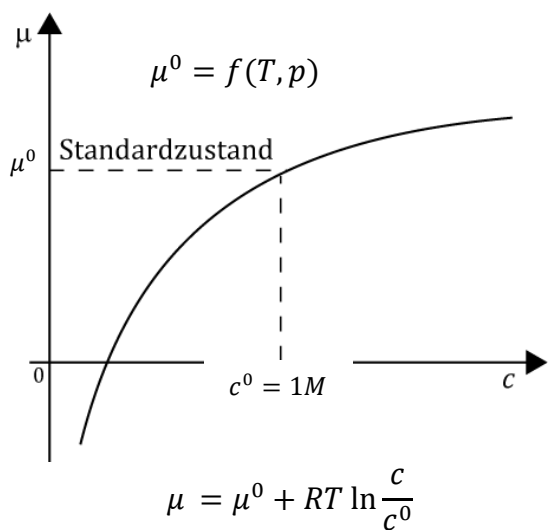
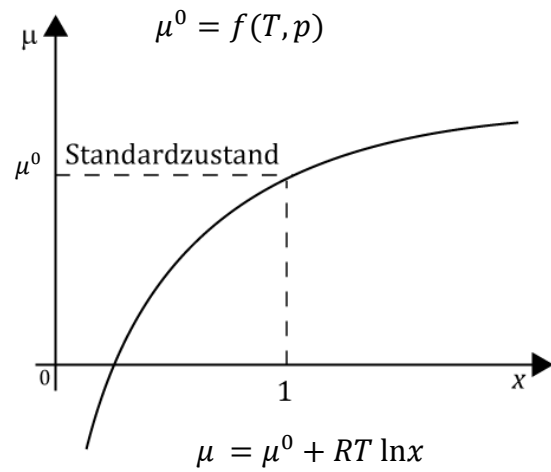
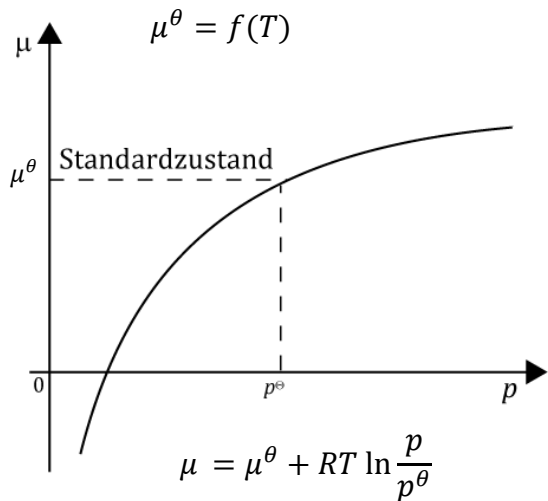
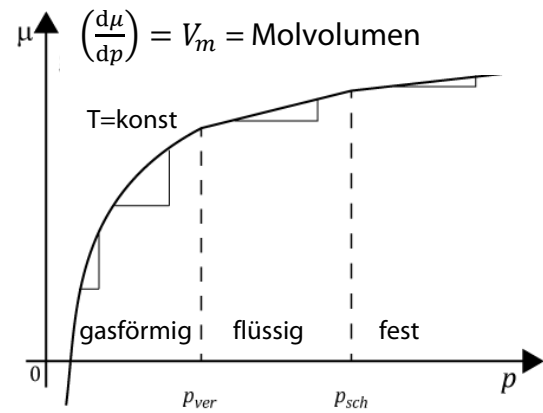
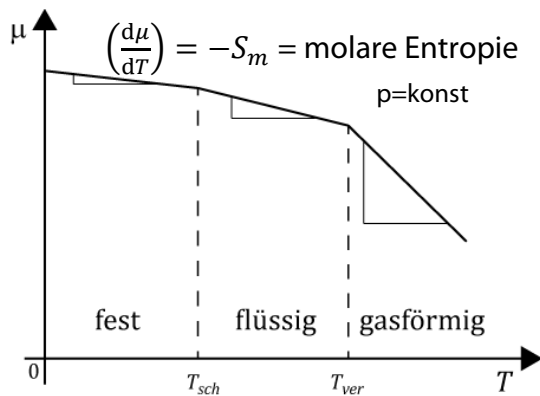
Wir benötigen häufig die Temperaturabhängigkeit der Größe $\frac{\mu}{T}$. Mit der Quotientenregel für die Differentiation erhalten wir:

$$\left(\frac{d\left(\frac{\mu}{T}\right)}{dT}\right)_p = \frac{T\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p - \mu}{T^2} = \frac{T(-S_m) - \mu}{T^2}$$

Aus $G = H - TS$ bzw. aus $\mu = H_m - TS_m$ erhalten wir $-\mu - TS_m = -H_m$ (H_m ist die molare Enthalpie). Setzen wir dies ein, ergibt sich:

$$\left(\frac{d\left(\frac{\mu}{T}\right)}{dT}\right)_p = -\frac{H_m}{T^2}$$

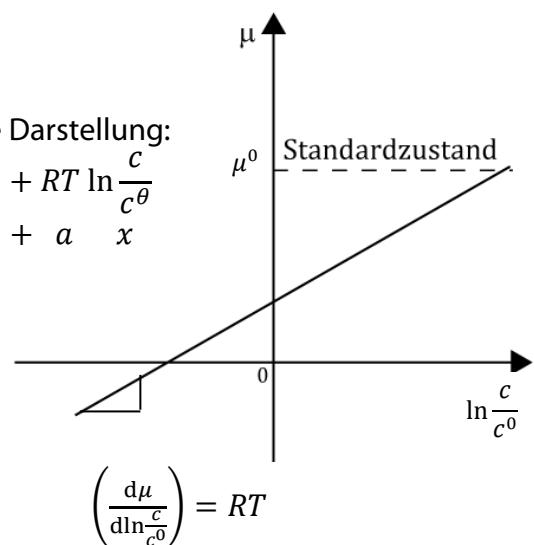
Druck-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials



Lineare Darstellung:

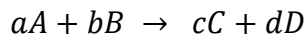
$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{c}{c^\theta}$$

$$y = b + a \cdot x$$



11.5 Das chemische Gleichgewicht

Wir betrachten die folgende chemische Reaktion



Für die Änderung der Freien Enthalpie gilt:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Die Stoffmengenänderungen dn_i sind nicht unabhängig voneinander und wir führen die Reaktionsvariable ein:

$$n_i = n_{iA} + v_i \xi \quad \text{oder} \quad dn_i = v_i d\xi$$

Wir erhalten:

$$dG = Vdp - SdT + \left(\sum v_i \mu_i \right) d\xi$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ($dp = 0, dT = 0$) ergibt sich:

$$dG = \left(\sum v_i \mu_i \right) d\xi$$

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} = \sum_i v_i \mu_i = \Delta_r G$$

Darin ist $\Delta_r G$ die Freie Reaktionsenthalpie. Alle Prozesse laufen so ab, dass G immer kleiner wird und wenn G sein Minimum erreicht hat ($dG = 0$) ist der Prozess zu Ende, d.h. der Gleichgewichtszustand ist erreicht.

Im chemischen Gleichgewicht gilt also:

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T,(G1)} = \left(\sum_i v_i \mu_i \right)_{G1} = \Delta_r G_{G1} = 0$$

Wir betrachten eine Reaktion zwischen idealen Gasen und setzen deren chemisches Potential in die Gleichung ein:

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta} = \mu_i^\theta + RT \ln \{p_i\}$$

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i v_i \mu_i^\theta + \sum_i v_i RT \ln \{p_i\} \\ &= \Delta_r G^\theta + \sum_i RT \ln \{p_i\}^{v_i} = \Delta_r G^\theta + RT \ln \prod_i \{p_i\}^{v_i} \end{aligned}$$

Wir nennen:

$$\Delta_r G^\theta = \sum_i v_i \mu_i^\theta = \text{Freie Standardreaktionsenthalpie}$$

$$Q = \prod_i \{p_i\}^{v_i} = \text{stöchiometrisches Produkt}$$

Im Gleichgewicht ist $\Delta_r G = 0$ und wir erhalten:

$$0 = \Delta_r G^\theta + RT \ln \prod_i \{p_i\}_{G1}^{v_i}$$

Dabei zeigt der Index $G1$ an, dass es sich in dieser Gleichung um die Gleichgewichtspartialdrucke handelt, während es sich im Allgemeinen um beliebige (durch die Einwaage vorgegebene) Partialdrucke handelt.

Das stöchiometrische Produkt im Gleichgewicht nennen wir Gleichgewichtskonstante.

$$K^\theta = \prod_i \{p_i\}_{G1}^{v_i}$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist dimensionslos. Sie ist nur eine Funktion der Temperatur, aber keine Funktion des Druckes (da μ_i^θ bei 1 bar definiert ist).

Aus den letzten beiden Gleichungen erhalten wir

$$\Delta_r G^\theta = -RT \ln K^\theta$$

Diese Gleichung erlaubt die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus der Freien Standardreaktionsenthalpie. Betrachten wir Reaktion in flüssigen und festen Phasen oder in Lösung, müssen wir bei der Herleitung nur die entsprechenden Gleichungen für die chemischen Potentiale verwenden.

Wir erhalten:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

$$K_x^0 = \prod_i x_{iG1}^{v_i} \quad (\text{feste und flüssige Phasen})$$

$$K_m^0 = \prod_i \{m_i\}_{G1}^{v_i} \quad (\text{Lösungen})$$

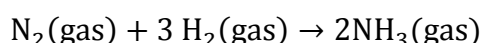
$$K_c^0 = \prod_i \{c_i\}_{G1}^{v_i} \quad (\text{Lösungen})$$

$$K^0 = \prod_i \{a_i\}_{G1}^{v_i} \quad (\text{reale Systeme})$$

Es gilt: Der Index 0 in diesen Gleichungen bedeutet, dass $\Delta_r G^0 = f(p, T)$ ist, während in der Gleichung für ideale Gase der Index θ verwendet wird, d.h. $\Delta_r G^\theta = f(T)$ und hängt nicht vom Druck ab.

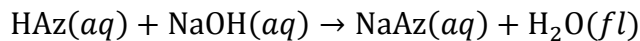
Beispiele:

1. Homogene Reaktion in der Gasphase:



$$K^\theta = \prod_i \{p_i\}^{v_i} = \frac{\left(\frac{p(\text{NH}_3)}{p^\theta}\right)^2}{\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p^\theta}\right)^3 \left(\frac{p(\text{N}_2)}{p^\theta}\right)} = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2)p(\text{N}_2)} (p^\theta)^2$$

2. Homogene Reaktion in Lösung: ($Az = CH_3COO$)



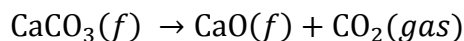
$$K^0 = \prod_i \{c_i\}^{v_i} = \frac{\frac{c(NaAz) \cdot c(H_2O)}{c^0 \cdot c^0}}{\frac{c(HAz)}{c^0} \cdot \frac{c(NaOH)}{c^0}} = \frac{[NaA][H_2O]}{[HAz][NaOH]}$$

Für H_2O wählt man als Konzentrationsvariable nicht die Stoffmengenkonzentration ($c_i = \frac{n_i}{V}$), sondern den Stoffmengenanteil ($x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$). Da Wasser in sehr großem Überschuss vorhanden ist, gilt $x_{H_2O} \approx 1$ und wir erhalten in dieser Näherung den Ausdruck

$$K^0 = \frac{[NaAz]c^0}{[HAz][NaOH]}$$

3. Heterogene Reaktionen:

Bei heterogenen Reaktionen befinden sich die Reaktanten in verschiedenen Phasen. Die chemische Reaktion findet dann an der Phasengrenze statt. Die Herleitung der Gleichgewichts-konstanten ist aber völlig analog zur Herleitung für Reaktionen. Man muss nur die entsprechenden Gleichungen für μ einsetzen.



$$K^0 = \frac{x(CaO)\{p(CO_2)\}}{x(CaCO_3)}$$

Da CaO und $CaCO_3$ reine Phasen sind, gilt $x(CaO) = 1$, $x(CaCO_3) = 1$ und wir erhalten

$$K^0 = \frac{p(CO_2)}{p^0}$$

In der Chemie werden manchmal dimensionsbehaftete Gleichgewichtskonstante verwendet. Die in der Thermodynamik verwendeten Gleichgewichtskonstanten sind dimensionslos. Als Konzentrationsvariable wird immer die für den jeweiligen Standardzustand verwendete Variable eingesetzt.

Aus dem Zusammenhang zwischen $\Delta_r G$ und dem stöchiometrischen Produkt kann man auch berechnen, in welcher Richtung eine chemische Reaktion abläuft. Damit sie abläuft, muss $\Delta_r G < 0$ sein. Kennt man also $\Delta_r G^0$, so kann man beliebige Konzentrationen vorgeben und ausrechnen, unter welchen Bedingungen $\Delta_r G < 0$ ist.

11.6 Berechnung der Freien Standardreaktionsenthalpie

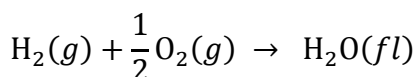
Wie bei den Reaktionsenthalpien muss man nicht $\Delta_r G^\theta$ für jede beliebige Reaktion messen. Wir definieren die Freie Bildungsenthalpie analog wie die Bildungsenthalpie einer Verbindung und können dann aus der Differenz zwischen Produkten und Edukten die Freie Reaktionsenthalpie errechnen. Auch die Standardzustände für gasförmige, flüssige und feste Stoffe und Lösungen definiert man in gleicher Weise. Wir haben diese Standardzustände auch schon bei den chemischen Potentialen verwendet. Auch hier definiert man als Nullpunkt der Skala, dass die Freie Standardbildungsenthalpie der Elemente in ihrem stabilsten Zustand gleich Null ist. Man macht also folgende Festlegungen:

1. Die Freie Enthalpie einer Verbindung ist gleich ihrer Freien Bildungsenthalpie aus den Elementen.
2. Bei der Bildungsreaktion befinden sich Produkte (= Verbindung) und Edukte (=Elemente) in ihren Standardzuständen.
3. Die Freie Bildungsenthalpie der Elemente in ihren Standardzuständen wird Null gesetzt
 $\Delta_B G^\theta (\text{Elemente}) = 0$
Für die Freie Standardreaktionsenthalpie ergibt sich damit

$$\Delta_r G^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_B G_i^\theta = \sum_i \nu_i \mu_i^\theta$$

4. In den Tabellen sind die Werte der Standardbildungsenthalpien $\Delta_B G^\theta$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$ aufgeführt.

Beispiel:



Üblicherweise setzt man die molare freie Standardbildungsenthalpie einer Verbindung gleich ihrem chemischen Potential.

$$\frac{G^\theta(\text{H}_2\text{O})}{n} = \mu^\theta(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_B G^\theta(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_B G^\theta(\text{H}_2) - \frac{1}{2} \Delta_B G^\theta(\text{O}_2)$$

11.7 Die Temperaturabhängigkeit von K^θ

Wir berechnen jetzt für den einfachsten Fall die Temperaturabhängigkeit von K . Wir hatten bei $p = \text{konst}$ und $T = \text{konst}$ gefunden:

$$\ln K^\theta = -\frac{1}{R} \frac{\Delta_r G^\theta}{T}$$

Ändern wir die Temperatur, so gilt ($p = \text{konst}$)

$$\left(\frac{d\ln K^\theta}{dT}\right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\theta}{T}\right)}{dT} \right)_p$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\frac{G}{T}$ bzw. $\frac{\mu}{T}$ hatten wir bereits berechnet und wir erhalten damit für die Reaktionsenthalpie:

$$\boxed{\left(\frac{d\ln K^\theta}{dT}\right)_p = \frac{\Delta_r H^\theta}{RT^2}}$$

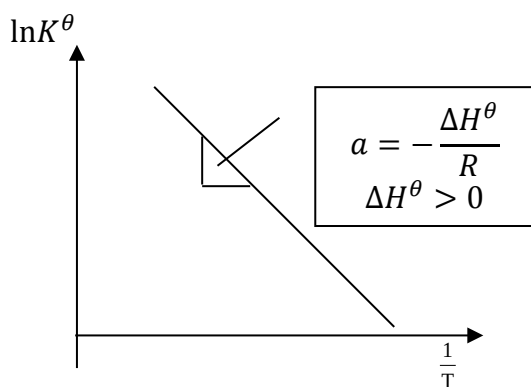
Diese Gleichung nennt man die van't Hoff'sche Gleichung. Wir integrieren unbestimmt, unter der Annahme, dass $\Delta_r H^\theta$ konstant ist.

$$\int d\ln K^\theta = \int \frac{\Delta_r H^\theta}{RT^2} dT$$

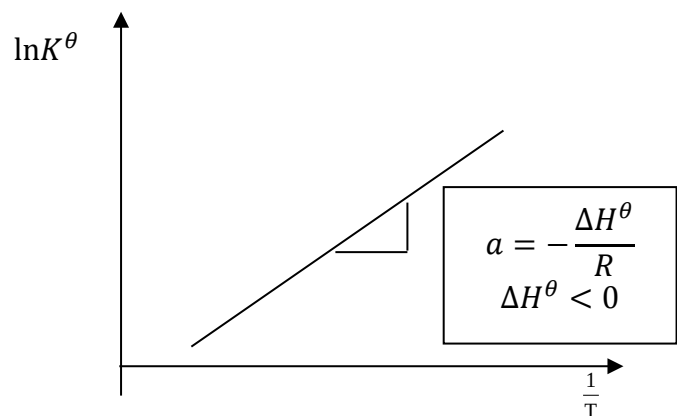
$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H^\theta}{R} \frac{1}{T} + C \quad C = \text{Integrationskonstante}$$

$$y = a x + b$$

Dies ist eine Geradengleichung, d.h. die Auftragung von $\ln K^\theta$ gegen $\frac{1}{T}$ sollte eine Gerade liefern.



$\Delta_r H^\theta > 0$ Wärme wird aufgenommen vom System: endotherm. K wird größer mit steigendem T



$\Delta_r H^\theta < 0$ Wärme wird abgegeben vom System: exotherm. K fällt mit steigendem T

Im Allgemeinen hängt $\Delta_r H^\theta$ von der Temperatur ab, so dass wir dies bei der Integration berücksichtigen müssen.

11.8. Das chemische Gleichgewicht und $\Delta_r G$

Die Freie Reaktionsenthalpie setzt sich aus der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie zusammen.

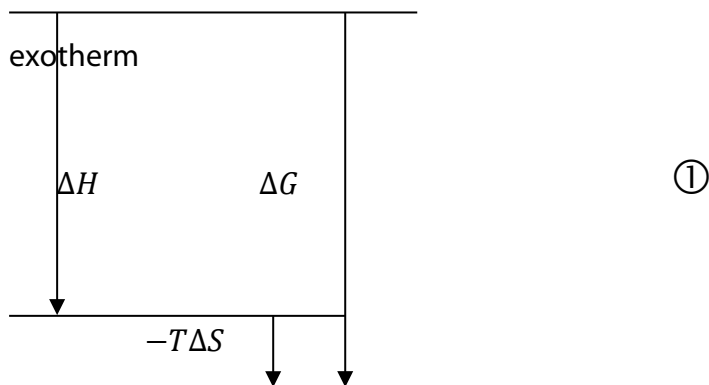
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

Setzen wir für $\Delta_r S$ die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_r G$ ein, ergibt sich

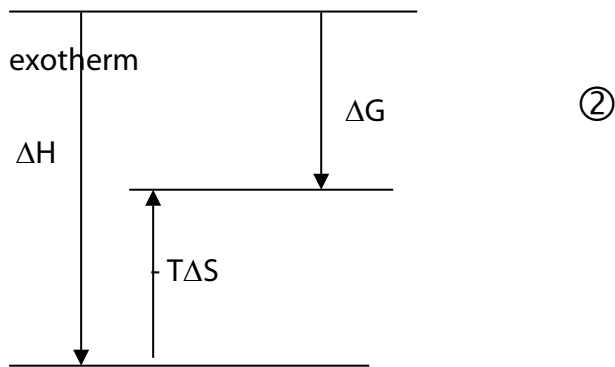
$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \left(\frac{d\Delta_r G}{dT} \right)_p$$

Man nennt diese beiden Gleichungen auch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung.

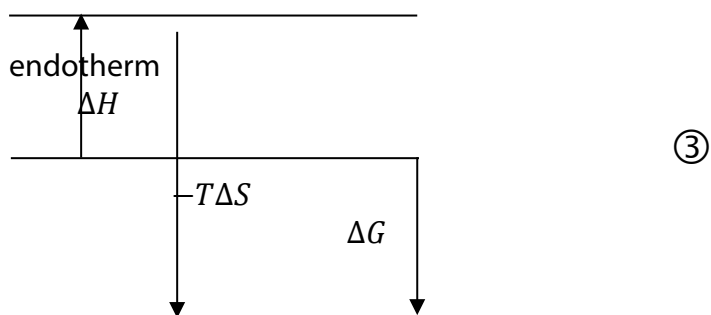
$\Delta_r H$ und $\Delta_r S$ können unterschiedliche Vorzeichen haben und beeinflussen daher das Gleichgewicht und seine Temperaturabhängigkeit, wie dies mit den folgenden Beispielen gezeigt wird.



Reaktion:	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$			$\sum_i v_i X_i$
$\Delta_B H_{298}^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$	0	0	2 (-92,4)	$\Delta_r H^\theta = -184,8$
$S_{298}^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$	130,6	223,0	2 (186,7)	$\Delta_r S^\theta = + 19,8$
$\Delta_B G_{298}^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$	0	0	2(-95,4)	$\Delta_r G^\theta = -190,8$
$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta = -184,8 \text{ kJmol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 19,8 \text{ kJmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ $= -190,8 \text{ kJmol}^{-1}$				



Reaktion:	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(fl) + 3 \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(fl)$	$\sum_i v_i X_i$
$\Delta_B H_{298}^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$		$\Delta_r H^\theta = -1366,1$
$S_{298}^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$		$\Delta_r S^\theta = -138,8$
$\Delta_B G_{298}^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$		$\Delta_r G^\theta = -1325,6$
$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta = -1366,1 \text{ kJmol}^{-1} - 298 \text{ K} (-138,8) \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1} = -\mathbf{1324,7 \text{ kJmol}^{-1}}$		



Reaktion:	$\text{N}_2\text{O}_5(f) \rightarrow 2 \text{NO}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g)$	$\sum_i v_i X_i$
$\Delta_B H_{298}^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$		$\Delta_r H^\theta = 109,4$
$S_{298}^\theta / (\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$		$\Delta_r S^\theta = 470,1$
$\Delta_B G_{298}^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$		$\Delta_r G^\theta = -30,3$
$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta = 109,4 \text{ kJmol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 470,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = -\mathbf{30,3 \text{ kJmol}^{-1}}$		

Damit eine chemische Reaktion in einer bestimmten Richtung ablaufen kann, muss $\Delta_r G < 0$ sein. Da sich $\Delta_r G$ aus $\Delta_r H$ und $T\Delta_r S$ zusammensetzt, können die folgenden Fälle auftreten, damit $\Delta_r G < 0$ wird:

1. $\Delta_r H < 0$ (exotherm) und $\Delta_r S > 0$ (d.h. $-T\Delta_r S < 0$)
2. $\Delta_r H < 0$ (exotherm) und $\Delta_r S < 0$ (d.h. $-T\Delta_r S > 0$)
dann muss gelten, dass $|\Delta_r H| > |T\Delta_r S|$ ist.
3. $\Delta_r H > 0$ (endotherm) und $\Delta_r S > 0$ (d.h. $-T\Delta_r S < 0$)
dann muss gelten, dass $|\Delta_r H| < |T\Delta_r S|$ ist.
4. Der vierte Fall $\Delta_r H > 0$ und $\Delta_r S < 0$ kann nicht auftreten, da $\Delta_r G$ dabei nie negativ werden kann.

Beispiele für die ersten 3 Fälle sind in den Abbildungen ① - ③ dargestellt.

Wir können auch den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht ($\Delta_r G$) an Hand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung qualitativ diskutieren. Annahme: $\Delta_r H$ und $\Delta_r S$ seien konstant. Wir erhöhen die Temperatur. Dann ergibt sich:

Fall 1: Erhöhung der Temperatur ändert die Gleichgewichtslage nicht, d.h. $\Delta_r G$ bleibt immer negativ.

Fall 2: Erhöhung der Temperatur ändert die Gleichgewichtslage, da mit Vergrößern von $(-T\Delta_r S)$ $\Delta_r G$ positiv wird, d.h. die Reaktionsrichtung umgekehrt wird.

Fall 3: Erhöhung der Temperatur ändert die Gleichgewichtslage nicht, $\Delta_r G$ bleibt immer negativ.

Grundsätzlich gilt also, dass je höher die Temperatur ist, desto stärker bestimmt das Vorzeichen der Entropieänderung die Reaktionsrichtung. Typische Beispiele sind Dissoziationreaktionen. Dabei entstehen aus einem Teilchen mindestens zwei Teilchen. Mehrere Einzelteilchen haben immer eine größere Entropie als das Teilchen, aus dem sie entstehen. Daraus folgt, dass je höher die Temperatur, desto stärker die Dissoziation.

Beispiel:



Diese Überlegungen sind sehr allgemein. Sie zeigen, dass bei hinreichend hohen Temperaturen alle Moleküle in die einzelnen Atome zerlegt werden. Bei noch höherer Temperatur erfolgt als weitere Dissoziation die Ionisierung aller Elemente, z.B.



12. Reaktionskinetik

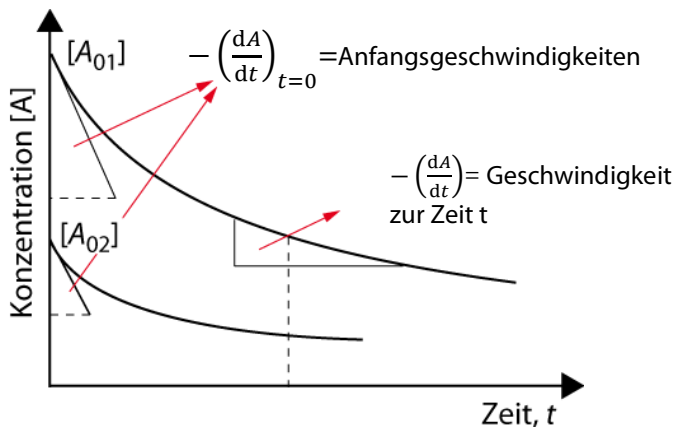
Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit der zeitlichen Veränderung der Konzentrationen in chemisch reagierenden Systemen.

Die Thermodynamik beschreibt Gleichgewichtszustände. Die Kinetik beschreibt wie schnell die Gleichgewichtszustände erreicht werden, d.h. zusätzlich zu den üblichen Parametern der Thermodynamik tritt hier noch die Zeit, t , auf.

12.1. Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Wir betrachten eine Reaktion $A \rightarrow B$

Am Anfang sei $[A] = [A]_0 \rightarrow$ Anfangskonzentration
 $[B] = 0 \rightarrow$ kein B vorhanden



Man definiert als Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{\text{Änderung der Konzentration von A}}{\text{Zeit}}$$

Da man die Reaktionsgeschwindigkeit als positive Zahl angibt, multipliziert man bei verschwindenden Stoffen mit -1 .

Bestimmt man die Geschwindigkeit bei $t = 0$, so erhält man die "Anfangsgeschwindigkeit", die zur Konzentration $[A]_0$ gehört.

Untersucht man die Geschwindigkeit bei verschiedenen Anfangskonzentrationen, findet man, dass die Geschwindigkeit von der Konzentration abhängt.

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

Aus der chemischen Reaktionsgleichung (1) ergibt sich, dass aus 1 A jeweils 1 B gebildet wird, d.h. die Konzentration von A nimmt ab, die von B nimmt zu.

$$-\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann also sowohl durch Messung von A als auch durch Messung von B ermittelt werden.

Verallgemeinerung: $v_A A + v_B B \rightarrow v_C C + v_D D$

Wir hatten die Größe ξ als Reaktionsvariable eingeführt:

$$dn_i = v_i d\xi$$

Differenzieren wir nach t , so erhalten wir:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \frac{d\xi}{dt}$$

Dividiert man durch das Volumen in dem die Reaktion abläuft (V soll konstant bleiben bei der Reaktion), so erhält man:

$$\frac{dn_i}{V dt} = v_i \frac{d\xi}{V dt} = \frac{dc_i}{dt} \quad \text{Einheit: } [\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{M s}^{-1}]$$

Allgemeine Definition der Reaktionsgeschwindigkeit:

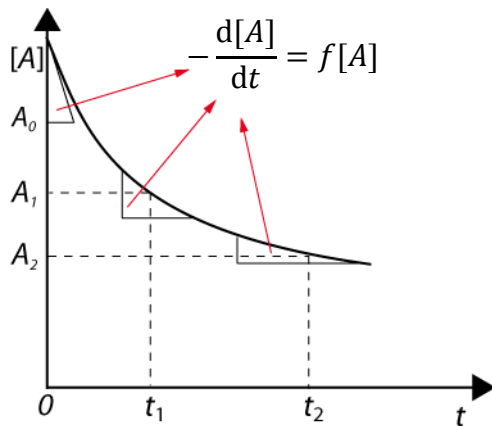
$\frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{d\xi}{V dt} \quad \text{Abkürzung} = \frac{dx}{dt} \quad \text{oder Abkürzung} = v$
--

Beispiel: $5 A + 2 B \rightarrow C + 3 D$

$$-\frac{1}{5} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[D]}{dt}$$

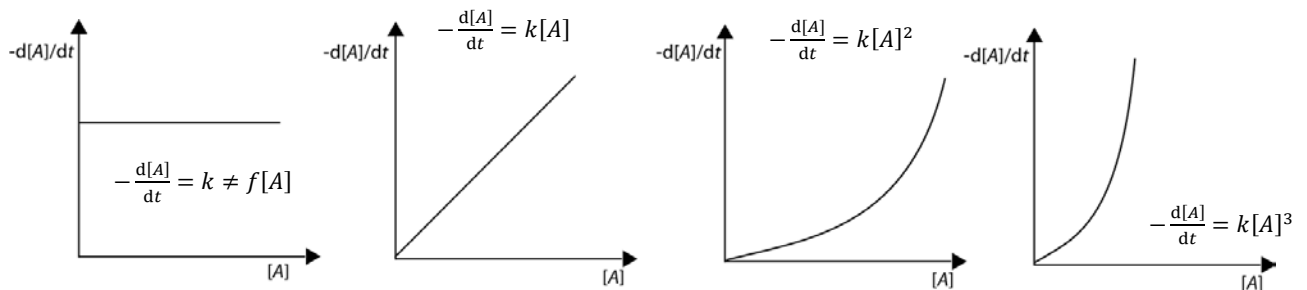
Entsprechend dieser Definition kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen beliebigen Stoff i gemessen werden. Division durch v_i (Vorzeichen beachten) ergibt immer den gleichen Zahlenwert.

12.2. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung



Man findet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit bzw. von der Konzentration abhängt. Trägt man z.B.

$-\frac{dA}{dt}$ gegen die Konzentration von A auf, findet man je nach der betrachteten Reaktion verschiedene Zusammenhänge:



Diese verschiedenen Abhängigkeiten von $\frac{dA}{dt}$ von A benutzt man zur Klassifikation der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen. Man nennt

$-\frac{dA}{dt} = k$	Reaktion 0. Ordnung	} Reaktionsordnungen
$-\frac{dA}{dt} = kA$	Reaktion 1. Ordnung	
$-\frac{dA}{dt} = kA^2$	Reaktion 2. Ordnung	
$-\frac{dA}{dt} = kA^3$	Reaktion 3. Ordnung	

Definition: Die Reaktionsordnung ist die Summe der Exponenten der Konzentrationen in der Geschwindigkeitsgleichung.

Beispiele:

Reaktion 0. Ordnung: $-\frac{dA}{dt} = kA^0 = k$

Reaktion $(a + b)$ ter Ordnung:

Hat man verschiedene Reaktionspartner A und B , so findet man allgemein:

$-\frac{dA}{dt} = kA^aB^b$ Die Ordnung der Reaktion ist dann $(a + b)$

Reaktion mit gebrochener Ordnung:

$-\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}}B$ Die Ordnung der Reaktion ist 1,5

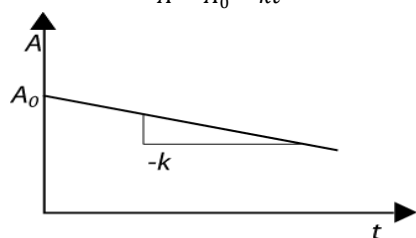
0. Ordnung

$$-\frac{dA}{dt} = k$$

$$-\int_{A_0}^A dA = k \int_0^t dt$$

$$-A \Big|_{A_0}^A = kt = -A + A_0$$

$$A = A_0 - kt$$



1. Ordnung (Elementarreaktion)

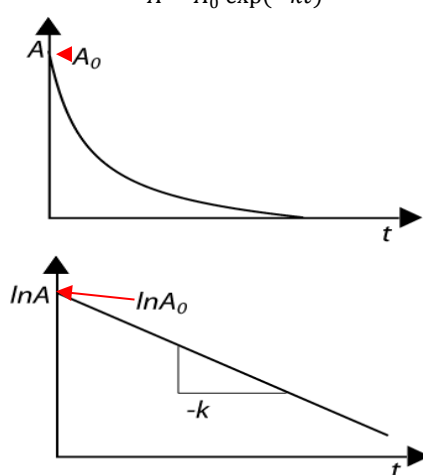
$$-\frac{dA}{dt} = kA$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = k \int_0^t dt$$

$$-\ln A \Big|_{A_0}^A = kt$$

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt$$

$$A = A_0 \exp(-kt)$$



2. Ordnung (Elementarreaktion)

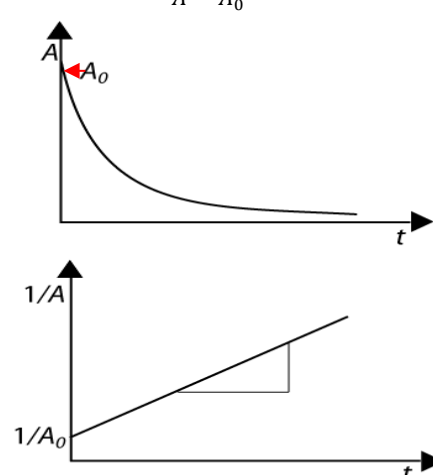
$$-\frac{dA}{dt} = kA^2$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^2} = k \int_0^t dt$$

$$-\left(-\frac{1}{A}\right) \Big|_{A_0}^A = kt$$

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = kt$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + kt$$



3. Ordnung

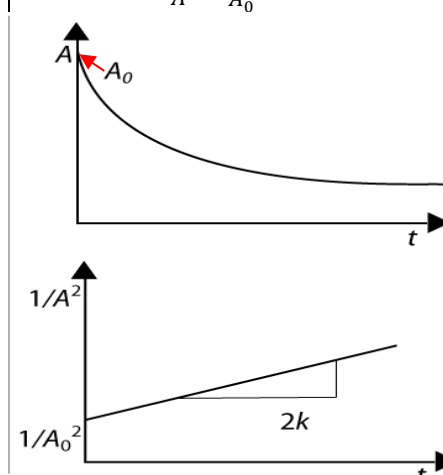
$$-\frac{dA}{dt} = kA^3$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^3} = k \int_0^t dt$$

$$-\left(-\frac{1}{2A^2}\right) \Big|_{A_0}^A = kt$$

$$\frac{1}{2A^2} - \frac{1}{2A_0^2} = kt$$

$$\frac{1}{A^2} = \frac{1}{A_0^2} + 2kt$$



Zusammenhang zwischen Halbwertszeit und Geschwindigkeitskonstante: Integration wird durchgeführt von A_0 bis $\frac{1}{2}A_0$ und entsprechend von $t = 0$ bis τ (Halbwertszeit)

$$\frac{1}{2}A_0 = A_0 - k\tau_{1/2}$$

$$k = \frac{A_0}{2\tau_{1/2}}$$

Beispiele: Heterogene Katalyse
Enzymkinetik → keine
Elementarreaktion

$$\ln \frac{1}{2}A_0 = -k\tau_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -k\tau_{1/2}$$

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

Beispiele: radioaktiver Zerfall
 $^{32}\text{P} \rightarrow ^{32}\text{S} + e$
 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

$$\frac{1}{\frac{A_0}{2}} = \frac{1}{A_0} + k\tau_{1/2}$$

$$\frac{2}{A_0} - \frac{1}{A_0} = k\tau_{1/2}$$

$$k = \frac{1}{A_0\tau_{1/2}}$$

Beispiele: Esterverseifung
 $\text{J}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HJ}$

$$\frac{1}{\left(\frac{A_0}{2}\right)^2} = \frac{1}{A_0^2} + 2k\tau_{1/2}$$

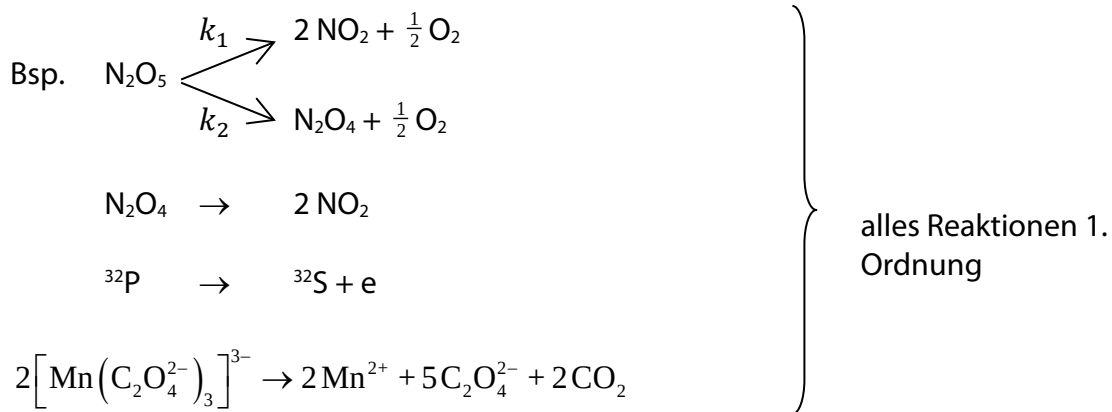
$$\frac{4}{A_0^2} - \frac{1}{A_0^2} = 2k\tau_{1/2}$$

$$\frac{3}{A_0^2} = 2k\tau_{1/2}$$

$$k = \frac{3}{2A_0^2\tau_{1/2}}$$

Beispiel: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

Die Reaktionsordnung erlaubt die Einordnung in einen mathematischen Formalismus, d.h. alle Reaktionen, die die gleiche Reaktionsordnung haben, gehorchen den gleichen Gleichungen (siehe Tabelle S. 3). Die Kenntnis der Reaktionsordnung erlaubt im Allgemeinen keine Aussage über den Mechanismus.

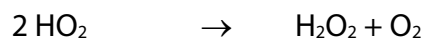
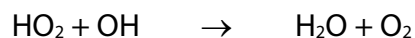
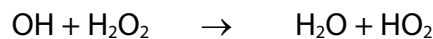
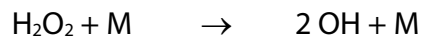


Komplizierte Reaktionen laufen immer über eine Zahl von einfachen Teilschritten (z.B. Verbrennung von Benzin)



Bei 'einfachen Teilschritten' ist die stöchiometrische Gleichung identisch mit dem molekularen Mechanismus. Man nennt dies 'Elementarreaktion'. Elementarreaktionen sind immer 1. oder 2. Ordnung in seltenen Fällen 3. Ordnung. Der Grund hierfür ist, dass der gleichzeitige Zusammenstoß von 3 Molekülen sehr unwahrscheinlich ist.

Def.: Der Reaktionsmechanismus ist die Gesamtheit aller Elementarreaktionen einer Reaktion.



(M ist ein beliebiger Stoßpartner)

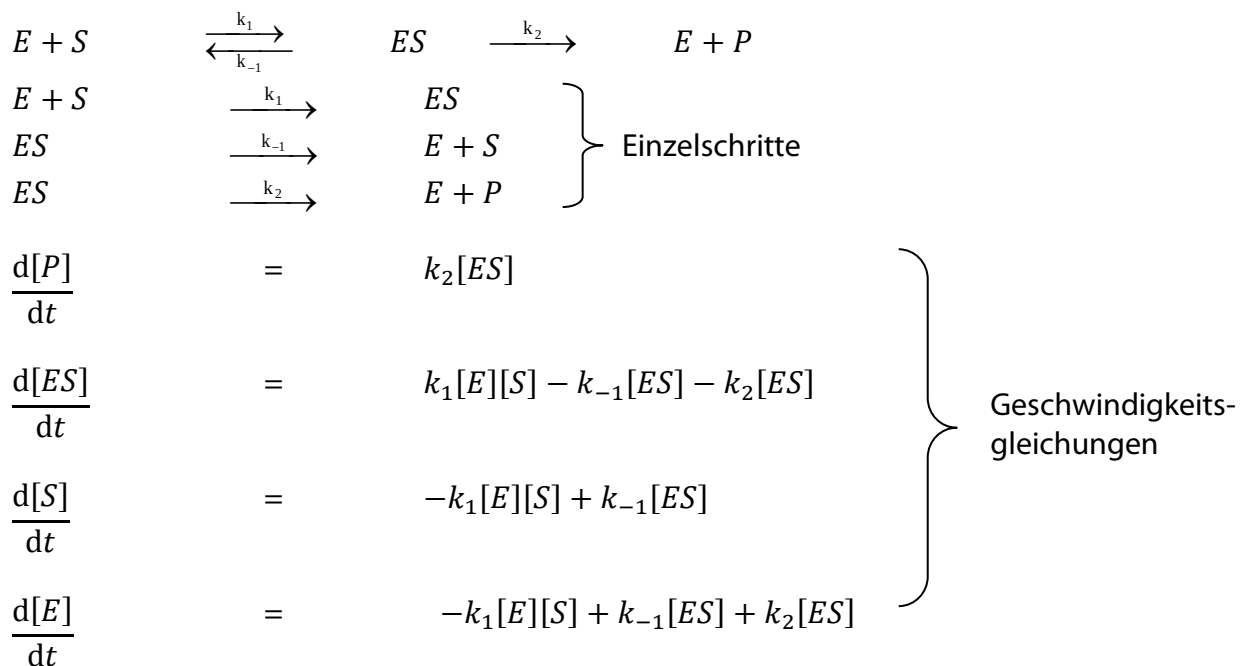
Bsp. Aufstellen der Differentialgleichungen für Mechanismus einer Enzymreaktion:

(S = Substrat, P = Produkt, E = Enzym)

Gesamtreaktion $S \rightarrow P$

Mechanismus (Michaelis-Menten-Kinetik)

- 1) Alle Teilschritte sind entweder 1. oder 2. Ordnung.
- 2) Alle Wege, die zu einer Substanz führen, müssen berücksichtigt werden; Zunahme positiv, Abnahme negativ.
- 3) Lösung des Differentialgleichungssystems
 - a) analytisch mit Hilfe von Vereinfachungen
 - b) numerische Integration (Rechner)



12.3. Experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten

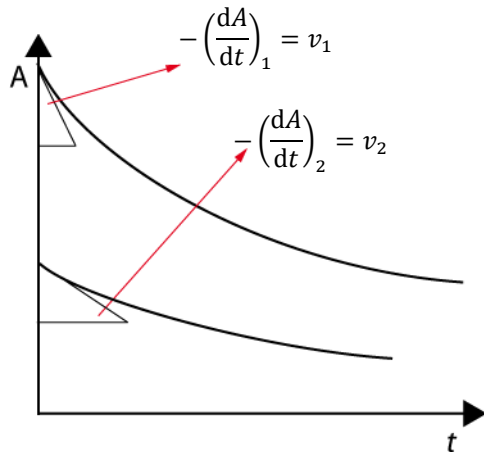
- a) Grafisch: Auftragung, so dass Gerade entsteht (siehe Grafik S. 99).
 Die Auftragung, die zu einer Geraden führt, ergibt die Reaktionsordnung. Aus der Steigung dieser Geraden entnimmt man die Geschwindigkeitskonstante.

0. Ordnung	A gegen t	}	Ausprobieren
1. Ordnung	$\ln A$ gegen t		
2. Ordnung	$\frac{1}{A}$ gegen t		

- b) Halbwertszeiten = $f(A_0)$? $\longrightarrow$ siehe Tabelle Seite 99

c) Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^a[B]^b = v$$



Für die Anfangsbedingungen 1: $v_1 = k[A_1]^a[B_1]^b$

Für die Anfangsbedingungen 2: $v_2 = k[A_2]^a[B_2]^b$

Division beider Gleichungen:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[A_1]^a[B_1]^b}{k[A_2]^a[B_2]^b}$$

Die experimentellen Bedingungen werden so gewählt, dass in Versuch 1 und 2 sich nur A unterscheidet, dass aber B gleich ist $[B_1] = [B_2]$. Man erhält dann

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{[A_1]^a}{[A_2]^a} = \left(\frac{[A_1]}{[A_2]}\right)^a \rightarrow \lg \frac{v_1}{v_2} = a \lg \frac{[A_1]}{[A_2]} \rightarrow a = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2}}{\lg \frac{[A_1]}{[A_2]}}$$

In zwei anderen Experimenten werden die Bedingungen so gewählt, dass B verschieden ist, aber A jeweils gleich ist $[A_3] = [A_4]$.

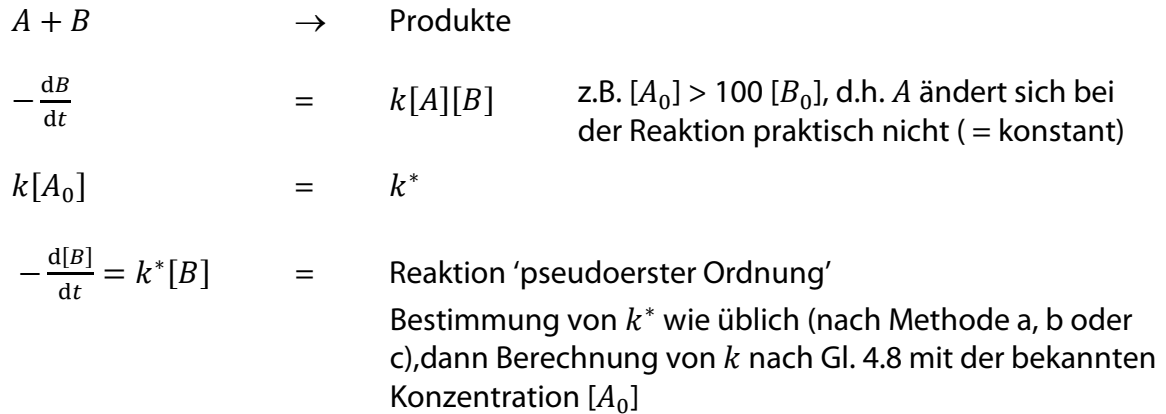
Man erhält

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{k[A_3]^a[B_3]^b}{k[A_4]^a[B_4]^b} = \left(\frac{[B_3]}{[B_4]}\right)^b \rightarrow \lg \frac{v_3}{v_4} = b \lg \frac{[B_3]}{[B_4]} \rightarrow b = \frac{\lg \frac{v_3}{v_4}}{\lg \frac{[B_3]}{[B_4]}}$$

Wenn a und b bekannt sind, kann k aus jeder dieser Gleichungen bestimmt werden z.B.:

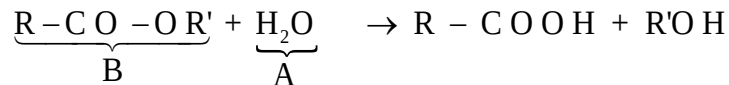
$$k = \frac{v_2}{[A_2]^a[B_2]^b} = \frac{v_3}{[A_3]^a[B_3]^b} = \text{usw.}$$

d) Wenn einer der reagierenden Stoffe im großen Überschuss vorhanden ist, kann man folgende Vereinfachungen machen:



$$\begin{aligned}
 \frac{dB}{dr} &= k[B][A] \\
 &= k[A][B] = k^*[B]
 \end{aligned}$$

Bsp.: Hydrolyse eines Esters



Die Konzentration des Esters (B) liegt üblicherweise zwischen ($10^{-3} - 10^{-1}$) M, die des Wassers ist 55,5 M, d.h. die Wasserkonzentration ändert sich auch bei vollständigem Umsatz praktisch nicht. Betrachten wir eine Lösung von 10^{-1} M Ester in Wasser, so ist die Wasserkonzentration darin etwa 55 M (nachrechnen und vergleichen mit der Wasserkonzentration in reinem Wasser).

12.4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Empirisch wurde von Arrhenius gefunden:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

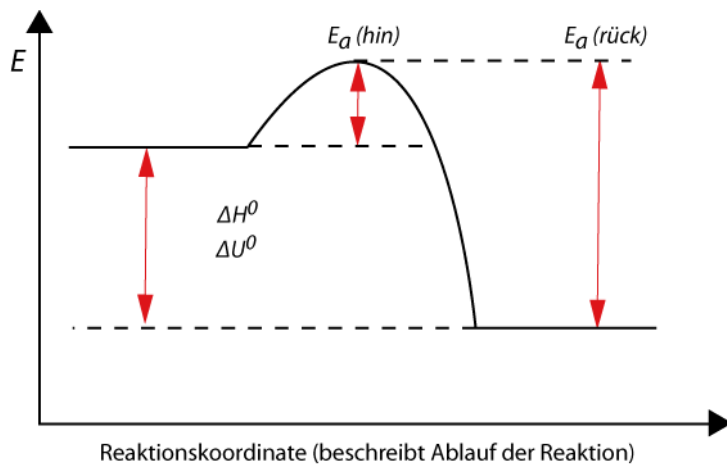
k	=	Geschwindigkeitskonstante
k_0	=	Geschwindigkeitskonstante bei $T \rightarrow \infty$
	=	maximale Geschwindigkeitskonstante
E_a	=	Aktivierungsenergie

Für eine Reaktion müssen zunächst zwei Moleküle zusammenstoßen, d.h. die maximale Reaktionsgeschwindigkeit, die man messen kann ist gleich der Stoßzahl (= Zahl der Zusammenstöße zwischen allen A- und B-Molekülen). Diese Zahl ist sehr groß (PC I, Thermodynamik Kap. 3.4); die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind viel kleiner.

Daraus folgt, dass nicht alle Zusammenstöße zur Reaktion führen. Der Grund liegt in der unterschiedlichen Geschwindigkeit der Moleküle, wodurch die Zusammenstöße unterschiedlich heftig (mit verschiedenen Energien) erfolgen. Um jedoch reagieren zu können, müssen die Elektronenwolken der Moleküle soweit deformiert werden, dass sie sich neu ordnen können, d.h. man benötigt dazu beim Stoß eine gewisse Mindestenergie. Diese Energie nennt man die **Aktivierungsenergie** (da sie das Molekül für die Reaktion 'aktiviert').

Interpretation: $\frac{k}{k_0} \stackrel{\Delta}{=} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \stackrel{\Delta}{=} \text{Bruchteil der Zusammenstöße, die eine Energie } E \geq E_a \text{ besitzen}$

In einem Energiediagramm sieht der Reaktionsverlauf wie folgt aus:

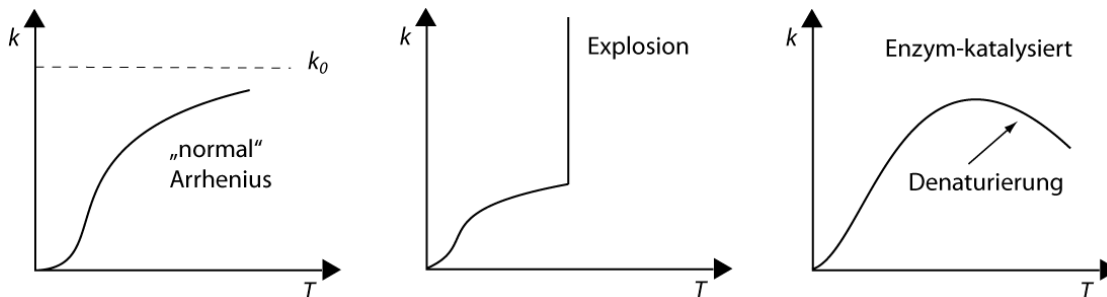


$$\Delta_r H^0 = \sum v_i H_i^0 = \text{Reaktionsenthalpie}$$

$$\Delta_r U^0 = \sum v_i U_i^0 = \text{Reaktionsenergie}$$

Aus dem Diagramm liest man direkt ab:

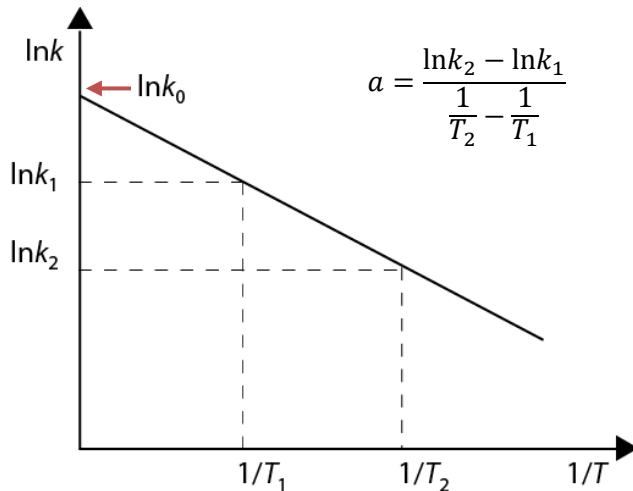
$$\Delta H^0 \text{ (bzw. } \Delta U^0) = E_a(\text{hin}) - E_a(\text{rück})$$



Verschiedene Temperaturabhängigkeiten von k

Bestimmung von E_a :

- 1) Bestimmung der Reaktionsordnung und k
- 2) Durchführung dieser Messungen bei verschiedenen Temperaturen
- 3) Auftragung $\ln k$ gegen $\frac{1}{T}$
- 4) Steigung im Diagramm ist $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$



$$a = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

$$y = b + a x$$

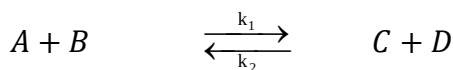
Differenziert man die Gleichung, erhält man:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

(analog zur van't Hoff'schen Gleichung).

12.5. Hin- und Rückreaktion

Chemische Reaktionen können sowohl in Hin- als auch in Rückrichtung ablaufen (bis jeweils zum Gleichgewichtszustand).



$$\left. \begin{array}{l} \frac{dA}{dt} = -k_1[A][B] \\ \frac{dA}{dt} = k_2[C][D] \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Hin} \\ \text{Rück} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \frac{dA}{dt} = -k_1[A][B] \\ \frac{dA}{dt} = k_2[C][D] \end{array}} \right\} \text{Gesamt: } \frac{dA}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[C][D]$$

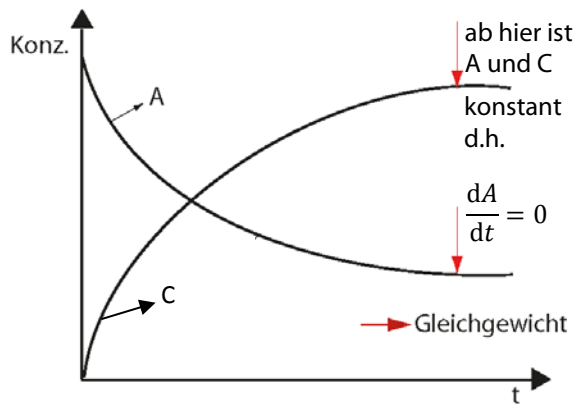
Wenn sich die Konzentration von A nicht mehr ändert (Gleichgewicht) gilt:

$$\frac{dA}{dt} = 0 = -k_1[A]_{Gl}[B]_{Gl} + k_2[C]_{Gl}[D]_{Gl}$$

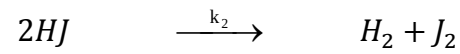
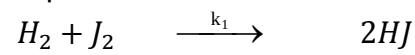
Oder

$$\frac{[C]_{Gl}[D]_{Gl}}{[A]_{Gl}[B]_{Gl}} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 hängen nicht von den Konzentrationen ab, ihr Verhältnis ist die Gleichgewichtskonstante.



Bsp.:



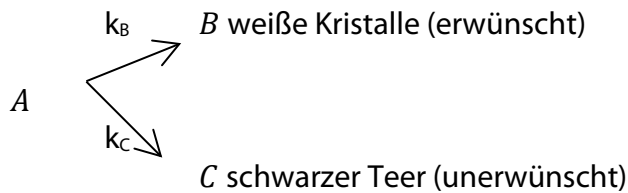
$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d[HJ]}{dt} &= k_1[H_2][J_2] \\ \frac{1}{2} \frac{d[HJ]}{dt} &= -k_2[HJ]^2 \end{aligned}$$

bei $T = 500 \text{ K}$ wurde gefunden (Bodenstein):

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= 4,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_2 &= 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \right\} K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{6,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 67$$

12.6. Parallelreaktionen

Manchmal können 2 oder mehrere parallele Reaktionen auftreten z.B.



$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_B[A] + k_C[A] = (k_B + k_C)[A] \\ -\frac{dA}{[A]} &= (k_B + k_C)dt \quad \text{Integration: } A = A_0 \exp\{-(k_B + k_C)t\} \end{aligned}$$

F\u00fcr B ergibt sich

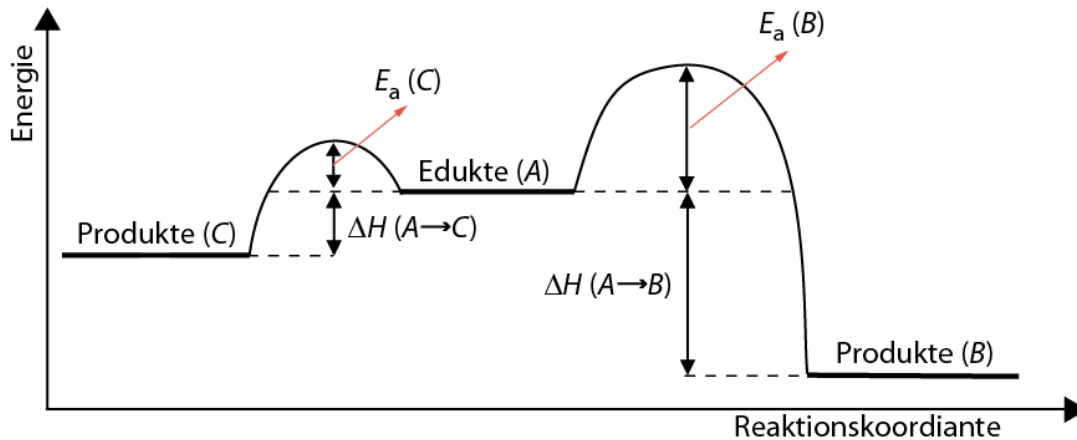
$$\frac{dB}{dt} = k_B[A] = k_B A_0 \exp\{-(k_B + k_C)t\}$$

$$\int_0^B dB = k_B A_0 \int_0^t \exp\{-(k_B + k_C)t\} dt$$

$$B = \frac{k_B A_0}{k_B + k_C} \exp\{-(k_B + k_C)t\} \Big|_0^t = \frac{k_B A_0}{k_B + k_C} [1 - \exp\{-(k_B + k_C)t\}]$$

Für C ergibt sich entsprechend:

$$C = \frac{k_C A_0}{k_B + k_C} [1 - \exp\{-(k_B + k_C)t\}]$$



Die schnellere Reaktion bestimmt die Geschwindigkeit und das bevorzugte Produkt.

In der Abbildung ist ein Fall dargestellt, bei dem zum Produkt C ein geringerer Aktivierungsberg führt (Δ schnellere Reaktion), zu B führt ein höherer Aktivierungsberg (Δ langsamer) aber die Endprodukte B sind sehr viel stabiler, d.h. sie reagieren praktisch nicht mehr zu den Edukten zurück.

Führt man in diesem Fall die Reaktion kurze Zeit durch, bildet sich praktisch nur C (Δ kinetisch kontrollierte Reaktion), führt man sie längere Zeit durch, verschwindet C wieder (durch Rückreaktion) und es bildet sich dann nur B (Δ thermodynamisch kontrollierte Reaktion).

12.7. Folgereaktionen



bei $t = 0$ soll gelten $A = A_0, B = 0, C = 0$

Für die verschiedenen Stoffe gilt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Die Integration der ersten Gleichung ergibt:

$$A = A_0 \exp(-k_1 t)$$

Dieser Ausdruck wird in die Differentialgleichung für B eingesetzt

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 A_0 \exp(-k_1 t) - k_2 B$$

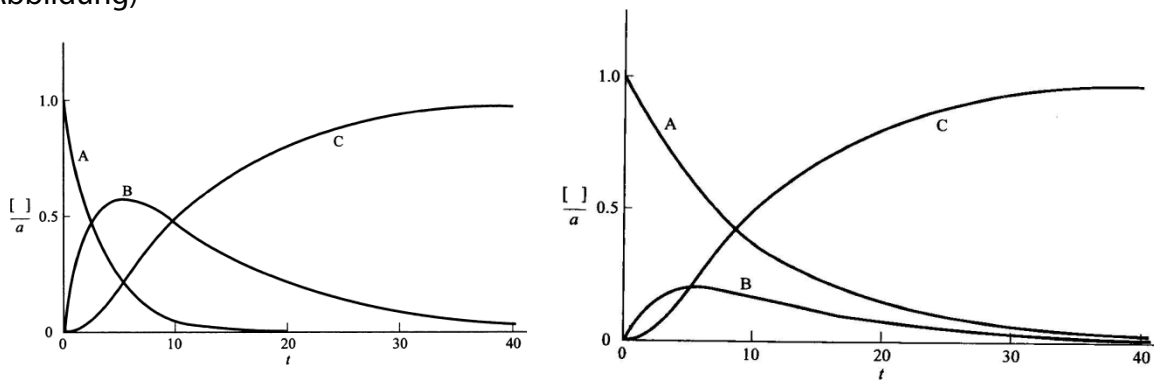
Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt (siehe Nebenrechnung)

$$[B] = \frac{k_1[A_0]}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \}$$

Eingesetzt in Differentialgleichung für C erhält man dann:

$$[C] = A_0 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right\}$$

Je nach der Größe von k_1 und k_2 sieht der Konzentrations-Zeitverlauf verschieden aus (siehe Abbildung)



[Abbildungen: Samuel R. Logan: Grundlagen der Chemischen Kinetik. Wiley-VCH 1997, S. 47]

Wenn $k_2 \gg k_1$ dann ist $[B]$ sehr klein, dann ist auch $\frac{d[B]}{dt}$ sehr klein, so dass für Gleichung $(\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B])$ gilt:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \approx 0$$

Daraus ergibt sich: $[B] = \frac{k_1}{k_2} [A]$

Setzt man obige Gleichung in die Geschwindigkeitsgleichungen ein, so erhält man:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_1[A]$$

Diese Gleichung kann man direkt integrieren und erhält:

$$C = A_0\{1 - \exp(-k_1 t)\}$$

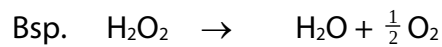
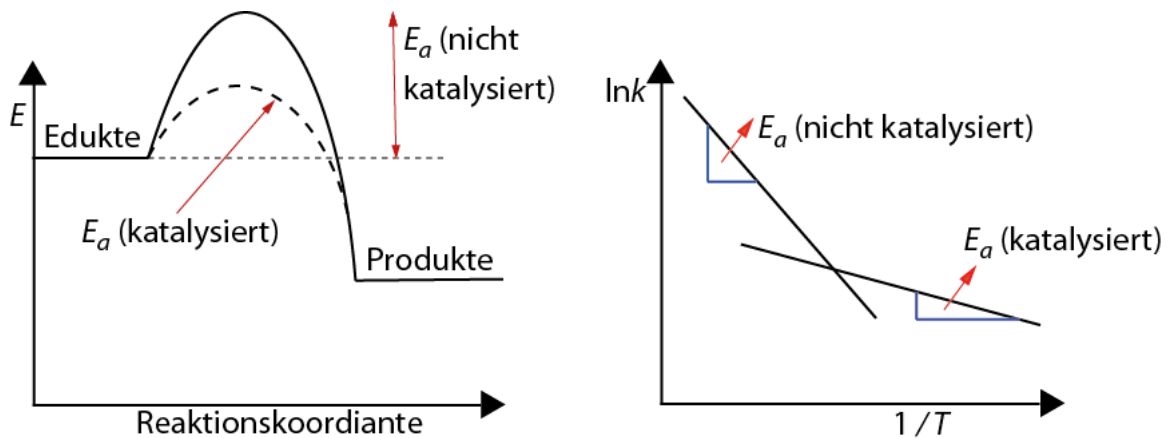
Diese Gleichung ist die vereinfachte Form der Differentialgleichung, wenn $[B]$ sehr klein ist.

Bei dieser Näherung wird also angenommen, dass sich die Konzentration des Zwischenprodukts B praktisch nicht ändert. Man nennt diese Näherung die 'Quasistationarität' (d.h. eigentlich ist B nicht wirklich konstant, aber diese Annahme ist für viele Reaktionen eine gute Näherung). Diese Annahme erleichtert die mathematische Behandlung sehr und wurde von Bodenstein für die Behandlung komplizierter Reaktionsmechanismen eingeführt.

12.8. Katalyse

Katalysatoren beeinflussen die Geschwindigkeit der Reaktionen. Sie haben die folgenden Eigenschaften:

1. Sie beschleunigen die Geschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion, d.h. sie beeinflussen nicht die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion (wenn das nicht so wäre könnte man ein Perpetuum mobile konstruieren).
2. Sie gehen aus der Reaktion unverändert hervor. Dies bedeutet, dass man nur sehr geringe Mengen eines Katalysators benötigt.
3. Katalysatoren sind zum Teil hochspezifisch. Sie beschleunigen nur bestimmte Reaktionen. Sind verschiedene Reaktionswege möglich (Parallelreaktionen), so können Katalysatoren einen bestimmten Reaktionsweg bevorzugen, so dass praktisch nur eine Reaktion abläuft.
4. Proteine (Enzyme) sind natürliche Katalysatoren. Zusätzlich zu den Eigenschaften 1-3 ist bei ihnen zu berücksichtigen, dass ihre Eigenschaften vom pH-Wert, Salzkonzentration und von der Temperatur (Denaturierung der Proteine) abhängen.
5. Katalysatoren wirken durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie und durch günstigere gegenseitige Orientierung der Reaktanten.

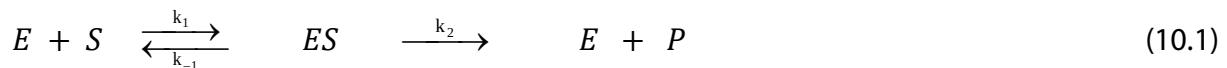


$$E_a = 71 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (nicht katalysiert)}$$

$$E_a = 8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (katalysiert durch das Enzym Katalase)}$$

12.9. Enzymkatalyse

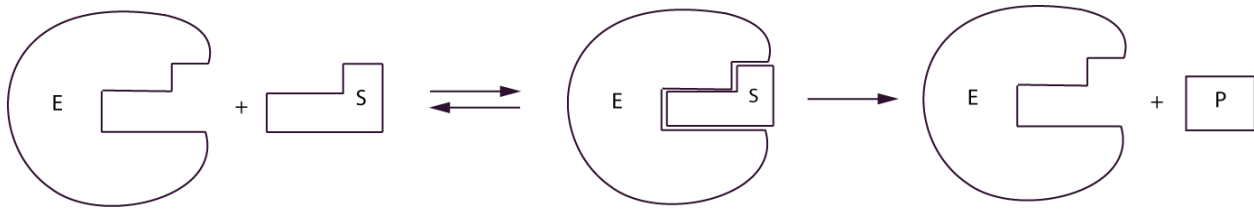
Die einfachste Vorstellung davon, wie ein Enzym arbeitet, wurde 1913 von Michaelis und Menten entwickelt. Das Enzym E bindet das Substrat S zum Enzymsubstratkomplex ES . ES kann entweder in die Edukte E und S oder in die Produkte E und P zerfallen. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Die Reaktion erfolgt also in zwei Schritten:

1. Bindung des Substrats an das Enzym
2. Bildung und Freisetzung des Produkts

Die Bindung des Substrats erfolgt an einer bestimmten Stelle des Enzyms; diese nennt man das aktive Zentrum. Anschaulich sieht das so aus:



Die Geschwindigkeit v einer chemischen Reaktion kann man durch die Zunahme der Produktkonzentration messen, d.h. (10.2)

$$\rightarrow \quad v \quad \equiv \quad \frac{d[P]}{dt} \quad = \quad k_2 [ES]$$

Für ES gilt folgende Gleichung: (10.3)

$$\rightarrow \quad \frac{d[ES]}{dt} \quad = \quad k_1 [E] [S] - k_{-1}[ES] - k_{-2} [ES]$$

Gibt man nun zum freien Enzym das Substrat hinzu, so wird sich ES bilden. Danach wird das Produkt freigesetzt, und dabei auch freies Enzym gebildet, das erneut in die Reaktion eingehen kann. Nach einer kurzen Anlaufphase wird die Geschwindigkeit der Bildung von ES genau so groß sein wie die des Zerfalls: das bedeutet, dass sich die Konzentration von ES nicht ändert. Mathematisch bedeutet das: (10.4)

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0$$

Mit dieser Vereinfachung ('Stationaritätsbedingung') erhält man aus den Gleichungen (10.3) und (10.4): (10.5)

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

Darin bedeuten $[E]$ und $[S]$ die freie Enzym- bzw. Substratkonzentration. Man kann nun die Gesamtenzym- $[E]_0$ bzw. Gesamtsubstratkonzentration $[S]_0$ einführen, die sich aus der jeweils eingesetzten Menge ergibt. Aus der Massenbilanz ergibt sich dann:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (10.6)$$

$$[S]_0 = [S] + [ES] \quad (10.7)$$

Da man üblicherweise nur sehr geringe Enzym- aber hohe Substratkonzentrationen einsetzt, kann man die ES -Konzentration neben der freien Substratkonzentration vernachlässigen, d.h. es gilt: (10.8)

$$[S]_0 = [S]$$

Setzt man die Gleichungen (10.6), (10.7) und (10.8) in Gleichung (10.5) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned}
[ES] &= \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2} \\
[ES] (k_{-1} + k_2) &= k_1([E]_0 - [ES])[S] = k_1[E]_0[S] - k_1[ES][S] \\
\frac{[ES] k_{-1} + [ES]k_2 + k_1[ES][S]}{[ES] (k_{-1} + k_2 + k_1[S])} &= \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[E]_0[S]} \\
[ES] &= \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \tag{10.9}
\end{aligned}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

Man führt folgende Abkürzung ein: (10.10)

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_m$$

und nennt diese Größe Michaelis-Menten-Konstante. Setzt man Gleichung (10.10) in Gleichung (10.9) ein, und diese dann in Gleichung (10.2), so ergibt sich: (10.11)

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

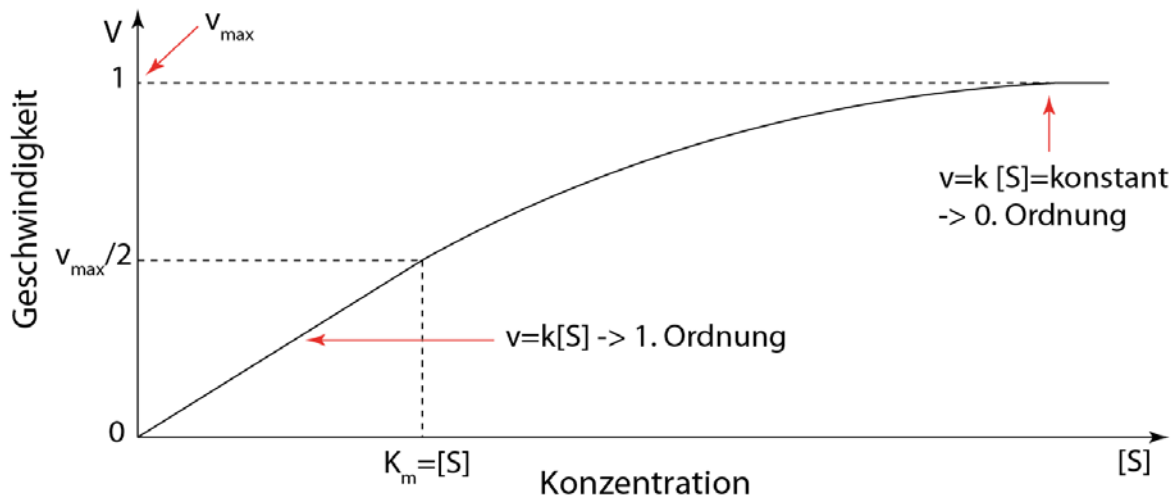
Man führt noch folgende Abkürzung ein: (10.12)

$$k_2[E]_0 \equiv v_{max}$$

Die Größe $v_{max}/[E]_0$ nennt man auch die Wechselzahl oder den „turnover“ des Enzyms. Diese Größe ist die maximale Geschwindigkeit der Reaktion. Aus den Gleichungen (10.11) und (10.12) ergibt sich dann die Michaelis-Menten-Gleichung: (10.13)

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

Die Abbildung 1 zeigt schematisch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit, v , von der Substrat-konzentration S nach Gleichung (10.13) ('Michaelis-Menten-Kinetik'):



Anhand der Gleichung (10.13) kann man verschiedene Grenzfälle diskutieren:

1. Kleine Substratkonzentrationen

$$[S] \ll K_m \quad (10.14)$$

Dann kann man den Summanden $[S]$ neben K_m im Nenner von Gleichung (10.13) vernachlässigen und erhält:

$$v = \frac{v_{max}}{K_m} [S] \quad (10.15)$$

d.h. die Geschwindigkeit der Reaktion ist proportional zur Substratkonzentration (linearer Bereich in der Abbildung)

2. Hohe Substratkonzentration

$$(10.16)$$

$$[S] \gg K_m$$

Dann kann man den Summanden K_m neben $[S]$ im Nenner von Gleichung (10.1) vernachlässigen und erhält:

$$(10.17)$$

$$v = v_{max}$$

d.h. die Geschwindigkeit der Reaktion hängt nicht mehr von der Substratkonzentration ab. Die Reaktion hat ihre Maximalgeschwindigkeit erreicht (siehe Abbildung).

3. Die Substratkonzentration sei so groß wie K_m :

$$(10.18)$$

$$[S] = K_m$$

Dann erhält man aus Gleichung (10.13)

$$(10.19)$$

$$v = \frac{v_{max}[S]}{[S] + [S]} = \frac{v_{max}[S]}{2[S]} = \frac{v_{max}}{2}$$

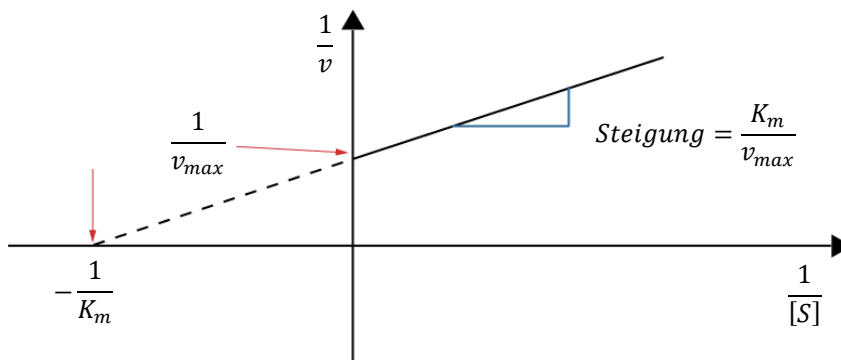
d.h. die halbmaximale Geschwindigkeit wird gerade dann erreicht, wenn die Substratkonzentration so groß ist wie der Wert von K_m . Umgekehrt hat man eine einfache Möglichkeit den K_m -Wert abzuschätzen: Er entspricht gerade der Konzentration, bei der die halbmaximale Geschwindigkeit erreicht wird (siehe Abbildung).

Bildet man der Reziprokwert der Gleichung (10.13), so ergibt sich:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m + [S]}{v_{max} [S]} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_m}{v_{max}} \frac{1}{[S]}$$

$$y = b + a x$$

Auftragung $\frac{1}{v}$ gegen $\frac{1}{[S]}$ ergibt eine Gerade (Lineweaver-Burk-Auftragung)



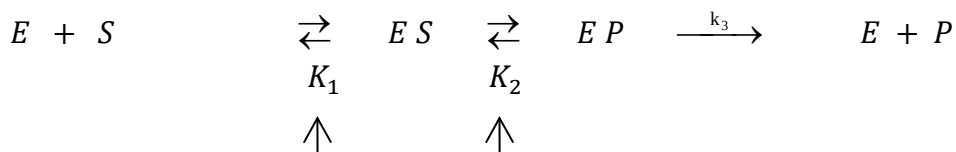
Aus dieser Auftragung kann man v_{max} und K_m ermitteln.

12.10. Aktivierungsenergie bei komplexen Reaktionen

1. Bei Elementarreaktionen gilt: $E_a > 0$
2. Bei Reaktionen zwischen Radikalen (Atomen) kann auch der Fall $E_a \approx 0$ auftreten.
3. Übliche chemische Reaktionen haben Aktivierungsenergien zwischen 50 - 100 kJ mol⁻¹.
4. Bei Reaktionen 2. Ordnung in wässriger Lösung ist die kleinste Aktivierungsenergie etwa 20 kJ mol⁻¹. Diese resultiert aus der Diffusion der Reaktionspartner zueinander.

Bei Reaktionen, die aus mehreren Teilschritten zusammengesetzt sind, können zusätzliche Effekte auftreten.

Wir betrachten: (13.1)



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist: (13.2)

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[EP]$$

Für EP ergibt sich (angenähert) $K_2 = \frac{[EP]}{[ES]} \rightarrow [EP] = K_2[ES]$ (13.3)

Für ES ergibt sich (angenähert) $K_1 = \frac{[ES]}{[E][S]} \rightarrow [ES] = K_1[E][S]$ (13.4)

Aus (13.3) und (13.4) erhält man dann:

$$[EP] = K_2 [ES] = K_2 \cdot K_1 \cdot [E] \cdot [S] \quad (13.5)$$

Setzen wir (13.5) in Gleichung (13.2) ein, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_3[EP] = k_3 K_2 K_1 [E][S] \\ &= k_{gem}[E][S] \end{aligned} \quad (13.6)$$

wobei k_{gem} die beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist, wenn $\frac{d[P]}{dt}$ gemessen wird.

Misst man die Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen, so ergibt sich nach Arrhenius: (13.7)

$$\ln k_{gem} = \ln k_{0,gem} - \frac{E_a(gem)}{RT}$$

Wenn wir nur den Schritt 3 messen, erhält man

$$\ln k_3 = \ln k_{0,3} - \frac{E_a(3)}{RT} \quad (13.8)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_2 und K_1 gilt die van't Hoff'sche Gleichung:

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0(2)}{RT} + \ln K_{0,2} \quad (13.9)$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0(1)}{RT} + \ln K_{0,1} \quad (13.10)$$

Es gilt nach Gleichung (13.6):

$$\ln k_{gem} = \ln k_3 + \ln K_1 + \ln K_2 \quad (13.11)$$

Wir setzen k_3, K_1, K_2 in die Gleichungen (13.8), (13.9) und (13.10) ein und erhalten: (13.12)

$$\ln k_{gem} = \ln k_{0,3} - \frac{E_a(3)}{RT} + \ln K_{0,2} - \frac{\Delta H^0(2)}{RT} + \ln K_{0,1} - \frac{\Delta H^0(1)}{RT}$$

Zusammenfassen zu einer Konstanten = $\ln C$

$$= \ln C - \frac{1}{RT} [E_a(3) + \Delta H^0(2) + \Delta H^0(1)]$$

Vergleich mit experimentellem Ergebnis:

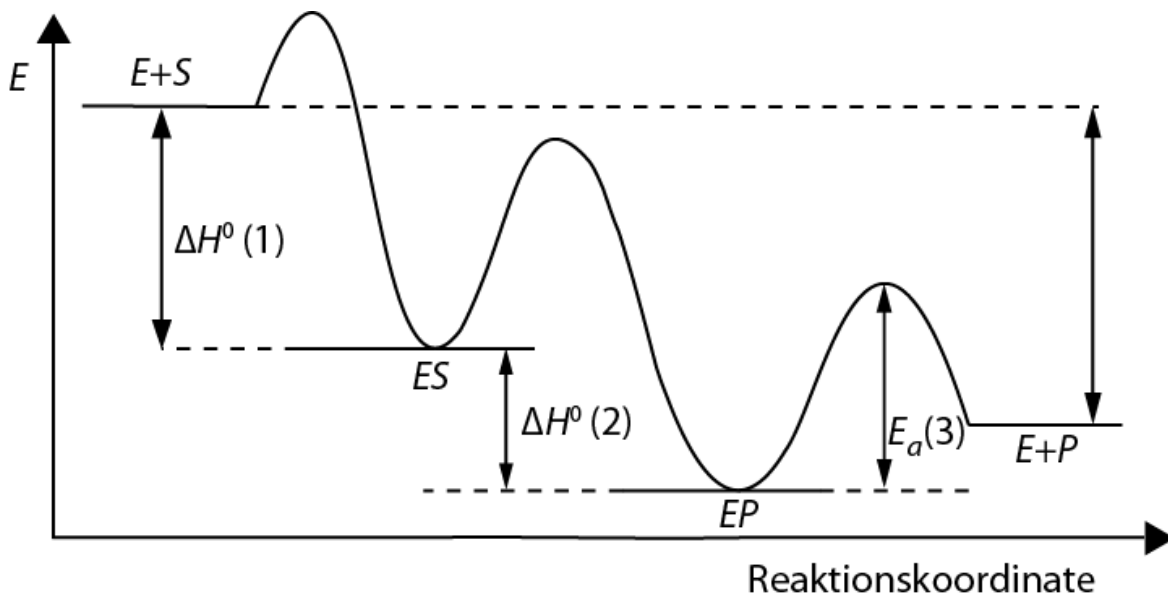
(13.13)

$$\ln k_{gem} = \ln k_{0,gem} - \frac{1}{RT} [E_a(gem)]$$

d.h. die gemessene Aktivierungsenergie setzt sich zusammen aus E_A des Schrittes 3 und den Reaktionsenthalpien von Schritt 1 und Schritt 2. Reaktionsenthalpien können >0 oder <0 sein. Daher kann die gemessene Aktivierungsenergie auch <0 sein, z.B.:

$$E_{agem} = E_a(3) + \Delta H^0(1) + \Delta H^0(2)$$

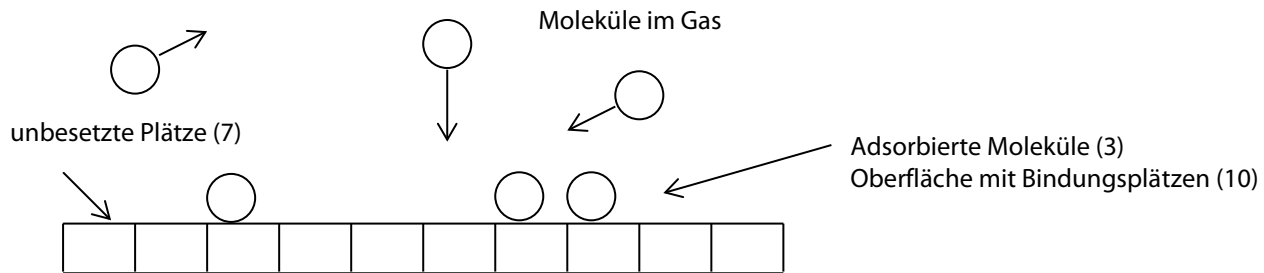
$$= 40 \text{ kJmol}^{-1} - 25 \text{ kJmol}^{-1} - 20 \text{ kJmol}^{-1} = -5 \text{ kJmol}^{-1}$$



13. Adsorption und heterogene Katalyse

13.1 Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme

Wir betrachten die Adsorption eines Stoffes aus der Gasphase auf der Oberfläche eines Festkörpers. Dieses Modell wurde von Langmuir 1916 beschrieben.



Die Zahl der Bindungsplätze auf der Festkörperoberfläche ist: N_B

Die Zahl der adsorbierten Moleküle ist: N_{ad}

Den Anteil der bedeckten Plätze nennen wir den Bedeckungsgrad und erhalten:

$$\theta = \frac{N_{ad}}{N_B} \quad (13.1)$$

Wenn alle Bindungsplätze belegt sind, so ist

$$N_{ad} = N_B \text{ d.h. es ergibt sich } \theta = 1$$

Man nennt dies eine „monomolekulare“ Bedeckung, weil eine Schicht von Molekülen auf der Oberfläche angelagert ist.

Die Zahl der freien Bindungsplätze ist:

$$N_{Frei} = N_B - N_{ad}$$

Wir dividieren durch N_B und erhalten für den Anteil der freien Plätze:

$$\frac{N_{Frei}}{N_B} = 1 - \frac{N_{ad}}{N_B} = 1 - \theta \quad (13.2)$$

Um dieses Modell quantitativ zu beschreiben, machen wir folgende Annahmen:

1. Die Oberfläche des Festkörpers hat eine bestimmte Zahl von Bindungsplätzen, an jeden kann sich nur ein Molekül anlagern.

2. Wenn ein Molekül aus der Gasphase auf einen freien Bindungsplatz stößt, kann es haften bleiben; stößt es auf einen besetzten Platz, wird es reflektiert. Die Wahrscheinlichkeit, dass es haften bleibt, hängt nicht vom Bedeckungsgrad θ ab, d.h. es gibt keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen. Um die Geschwindigkeit der Adsorption zu beschreiben, verwenden wir eine Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung, d.h. die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration der Teilchen in der Gasphase (p) und der Zahl der freien Bindungsplätze auf der Oberfläche (N_{Frei}).

(13.3)

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = kpN_{Frei}$$

Wir ersetzen N_{Frei} nach Gleichung (14.2), nennen $kN_B = k_{ad}$ und erhalten:

(13.4)

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = kp(1 - \theta)N_B = k_{ad}p(1 - \theta)$$

k_{ad} = Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
 p = Druck (bzw. Partialdruck) in der Gasphase
 $1 - \theta$ = Anteil freier Plätze

3. Ein adsorbiertes Molekül kann wieder desorbieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass es desorbiert wird, hängt nicht vom Bedeckungsgrad ab.

Für die Geschwindigkeit der Desorption verwenden wir daher eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung und erhalten mit Gleichung 13.1:

(13.5)

$$\frac{dN_{des}}{dt} = kN_{ad} = kN_B\theta = k_{des}\theta$$

$k_{des} = kN_B$ = Geschwindigkeitskonstante der Desorption

4. Im Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption gleich. Es gilt:

(13.6)

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = \frac{dN_{des}}{dt}$$

Mit Gleichung 13.4 und 13.5 erhalten wir

$$k_{ad}p(1 - \theta) = k_{des}\theta$$

$$\theta(k_{ad}p + k_{des}) = k_{ad}p$$

$$\theta = \frac{k_{ad}p}{k_{ad}p + k_{des}} \quad \left| \cdot \frac{k_{des}}{k_{des}} \right.$$

$$= \frac{\frac{k_{ad}}{k_{des}}p}{\frac{k_{ad}}{k_{des}}p + 1}, \quad \frac{k_{ad}}{k_{des}} = a$$

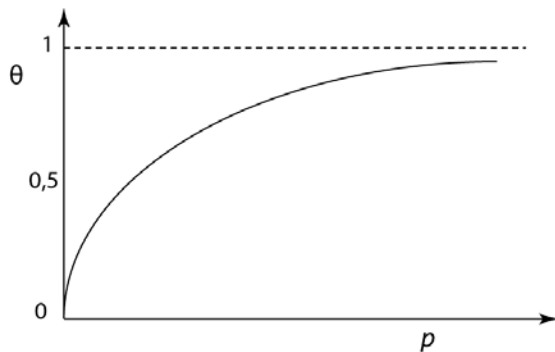
(13.7)

$$\theta = \frac{ap}{ap + 1} = \frac{p}{\frac{1}{a} + p}$$

a ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten und daher eine Gleichgewichtskonstante.

Man nennt sie hier Adsorptionskoeffizient.

Grafische Darstellung:



Wir haben zwei Bereiche:

Bei kleinen Drucken gilt:

$$ap \ll 1 \rightarrow \theta = ap$$

d.h. der Bedeckungsgrad ist proportional zu p .

Bei hohem Druck gilt:

$$ap \gg 1 \rightarrow \theta = 1$$

d.h. die Oberfläche ist vollständig bedeckt
(Monomolekulare Bedeckung).

Um eine lineare Darstellung zu erhalten, bilden wir den Reziprokwert von Gleichung 13.7:

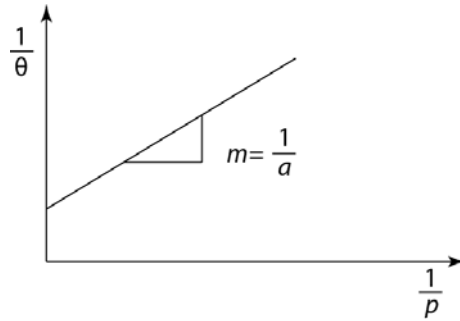
$$\frac{1}{\theta} = \frac{ap + 1}{ap} = 1 + \frac{1}{a} \frac{1}{p}$$

$$y = b + mx$$

(13.8)

Wir tragen $\frac{1}{\theta}$ gegen $\frac{1}{p}$ auf. Aus der Steigung erhalten wir den Adsorptionskoeffizienten

$$\left(m = \frac{1}{a}\right)$$



Weiterführende Betrachtungen:

1 Adsorption von 2 Stoffen:

Dann gilt: $k_1\theta_A = k_2p_A(1 - \theta_A - \theta_B)$
 $k_3\theta_B = k_4p_B(1 - \theta_A - \theta_B)$

Aus diesen Gleichungen können wir wie bei Gleichung 14.7 θ_A und θ_B berechnen.

2 Dissoziation des Stoffes:

Zum Beispiel dissoziiert Wasserstoff $H_2 \rightarrow 2 H$, wenn es an Platin adsorbiert. Dann müssen immer 2 benachbarte Plätze frei sein (für Adsorption) bzw. besetzt sein (für Desorption) und man erhält

$$k_1\theta_A^2 = k_2p_A(1 - \theta_A)^2$$

3 Mehrschichtenadsorption

Über die monomolekulare Bedeckung hinaus können auch mehrere Molekülschichten adsorbiert werden. Man kann die adsorbierte Stoffmenge mit der **Adsorptionisothermen** von **Freundlich** beschreiben. Heute verwendet man meistens die Adsorptionsisotherme von **Brunauer, Emmett und Teller** (BET-Isotherme). Man bestimmt damit die Oberfläche von porösen Stoffen (siehe Wedler). Bei einer Mehrschichtenadsorption berühren sich die adsorbierten Teilchen (d.h. sie haben Wechselwirkungen), so dass sie ähnlich wie in einer Flüssigkeit vorliegen. Mehrschichtenadsorption ist daher eine Vorstufe zur Kondensation.

13.2 Heterogene Katalyse

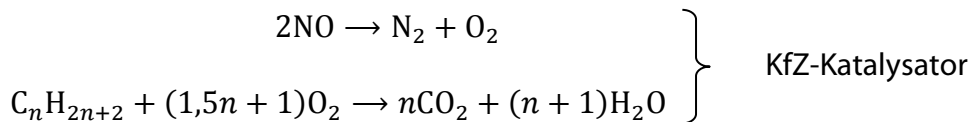
Bei der heterogenen Katalyse befinden sich der Katalysator und Edukt/Produkt in verschiedenen Phasen. Häufig ist der Katalysator ein Feststoff, auf seiner Oberfläche wird das Edukt, das in der Gasphase oder der flüssigen Phase vorliegt, adsorbiert, dann läuft die katalysierte chemische Umsetzung ab, und schließlich wird das Produkt desorbiert. Viele

chemische Prozesse, die großtechnisch eingesetzt werden, laufen auf diese Art ab (siehe Beispiele im Heft Katalyse des FCI):

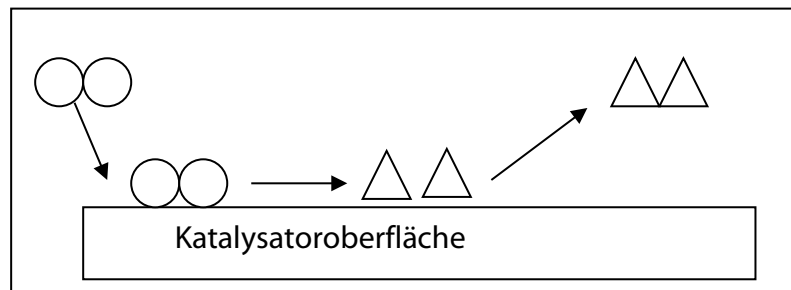
Beispiel: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (Haber-Bosch) $\rightarrow$ Düngemittel

$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (Ostwald) $\rightarrow$ Salpetersäure

Langkettige Kohlenwasserstoffe $\rightarrow$ kurzkettige KW + Isomerisierungen
(„Cracken“ bei Benzinherstellung)



Anschaulich lässt sich der Prozess der heterogenen Katalyse folgendermaßen darstellen:



Diffusion der Produkte zur Oberfläche

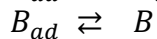
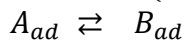
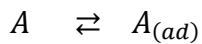
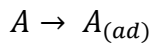
Adsorption

Chemische Reaktion

Desorption

Diffusion der Produkte weg von Oberfläche

Die chemischen Reaktionsgleichungen lauten:



Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion $\left(\frac{dB}{dt}\right)$ ist proportional zur Zahl der adsorbierten Moleküle des Edukts, d.h. das Edukt kann in der Gasphase nicht direkt zu B reagieren. Wir erhalten also

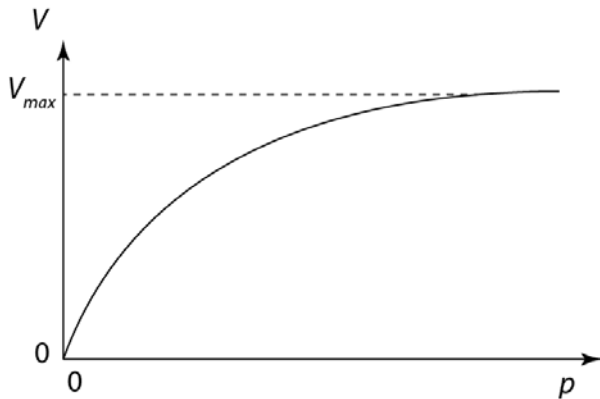
$$v = \frac{d[B]}{dt} \sim N(A_{ad})$$

Die Zahl der adsorbierten A-Moleküle hängt natürlich von der Menge des Feststoffkatalysators, genauer von seiner Oberfläche ab. Es ist daher sinnvoll, den Bedeckungsgrad θ einzuführen, der den Anteil der bedeckten Oberfläche angibt. Mit Gleichung 14.1, 14.7 erhalten wir aus 14.9:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_r \theta_A = k_r \frac{ap}{1 + ap} = k_r \frac{p}{\frac{1}{a} + p} \quad (13.10)$$

Dabei enthält die Geschwindigkeitskonstante k_r auch die Größe der Oberfläche des Katalysators (über θ_A).

Tragen wir die Geschwindigkeit gegen p auf, erhalten wir die folgende Grafik:



Die maximale Geschwindigkeit erhalten wir aus 13.10 für $P \gg \frac{1}{a}$

$$v_{(max)} = k_r \quad (13.11)$$

Dies bedeutet, dass wir die Geschwindigkeit der Reaktion durch Erhöhung des Partialdrucks (oder der Konzentration) von A nicht weiter erhöhen können. Eine Vergrößerung der Katalysatormenge erhöht die Geschwindigkeit. Eigentlich muss man natürlich die Oberfläche des Katalysators erhöhen. Da Katalysatoren meist sehr teuer sind, ist es daher sinnvoll, bei konstanter Menge des Katalysators seine Oberfläche zu vergrößern. Dies erreicht man durch eine möglichst feine Verteilung des Katalysators oder durch eine sehr dünne Schicht auf einem Trägermaterial.

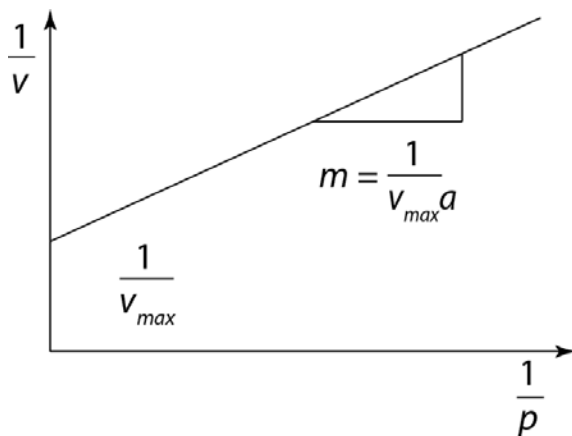
Wir setzen Gleichung 13.11 in 13.10 ein:

$$v = v_{(max)} \frac{p}{\frac{1}{a} + p} \quad (13.12)$$

bilden den Reziprokwert und erhalten:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{1}{v_{max}a} \frac{1}{p} \quad (13.13)$$

Wir tragen $\frac{1}{v}$ gegen $\frac{1}{p}$ auf und erhalten eine Gerade:

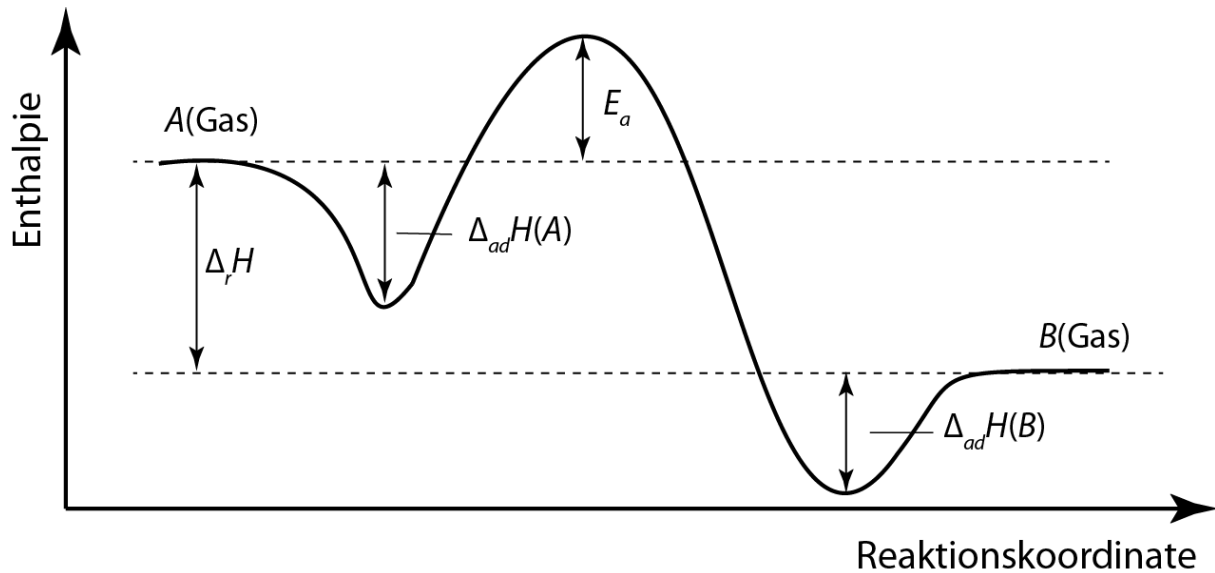


Dieses Ergebnis ist völlig analog zu den Ergebnissen, die wir bei der Enzymkatalyse erhalten hatten. Auch dort gibt es eine Maximalgeschwindigkeit, die man beobachtet, wenn die katalytischen Bindungsplätze vollständig belegt sind.

Beispiel: Der „Katalysator“ im Abgaskatalysator von Kfz ist feinverteiltes Platin/Rhodium, das auf der Oberfläche einer porösen Oxidkeramik verteilt ist.

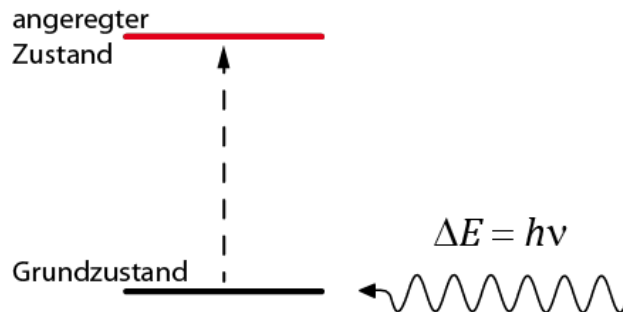
Das Abgas aus dem Motor strömt durch die auf ca. 560°C erwärmte Keramik und die umzusetzenden Edukte (Kohlenwasserstoffe, NO) adsorbieren auf dem Katalysator. Wenn dessen Oberfläche vollständig bedeckt ist, ist die maximale Geschwindigkeit erreicht. Üblicherweise wird die Menge des Abgaskatalysators so dimensioniert, dass aus der Abgasmenge, die bei einer Kfz-Geschwindigkeit von 100 km h⁻¹ entsteht, die Schadstoffe praktisch vollständig aus dem vorbeiströmenden Gas adsorbiert und umgesetzt werden können. Da der Kraftstoffverbrauch und die Abgasmenge mit steigender Geschwindigkeit stark ansteigen, wird oberhalb von 100 km h⁻¹ der Anteil der umgesetzten Schadstoffe immer geringer (Hinweis: Auch beim Starten eines Kfz funktioniert der Abgaskatalysator nicht, da er noch nicht die Betriebstemperatur von ca. 500°C erreicht hat).

Die Abbildung zeigt schematisch ein Energiediagramm bei der Katalyse: Zunächst wird der Stoff adsorbiert. Dabei wird die Adsorptionsenthalpie ($\Delta_{ad}H(A)$) frei, dann findet die chemische Reaktion statt (Aktivierungsenergie, E_a) und schließlich wird B desorbiert ($-\Delta_{ad}H(B)$)



14. Grundlagen der Spektroskopie

Definition Spektroskopie: Überführung von Molekülen von einem energiearmen Zustand in einen energiereicheren Zustand, wobei die notwendige Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung zugeführt wird. Die absorbierte Frequenz entspricht den unterschiedlichen Energieniveaus des Moleküls, die wiederum Rückschlüsse auf die Struktur zulassen.

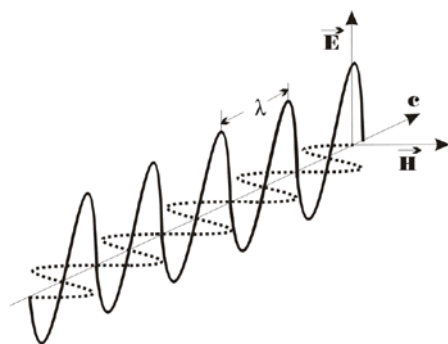


Definition optischer Spektroskopie: Unter der optischen Spektroskopie werden Verfahren verstanden, bei denen *Wechselwirkungen von Licht mit Materie* untersucht werden. Diese Wechselwirkungen sind für jede Molekülsorte charakteristisch, so dass man damit die verschiedenen Stoffe identifizieren kann (qualitative Analyse). Zudem hängen die Wechselwirkungen von der Stoffmenge ab, so dass deren Menge bestimmt werden kann (quantitative Analyse).

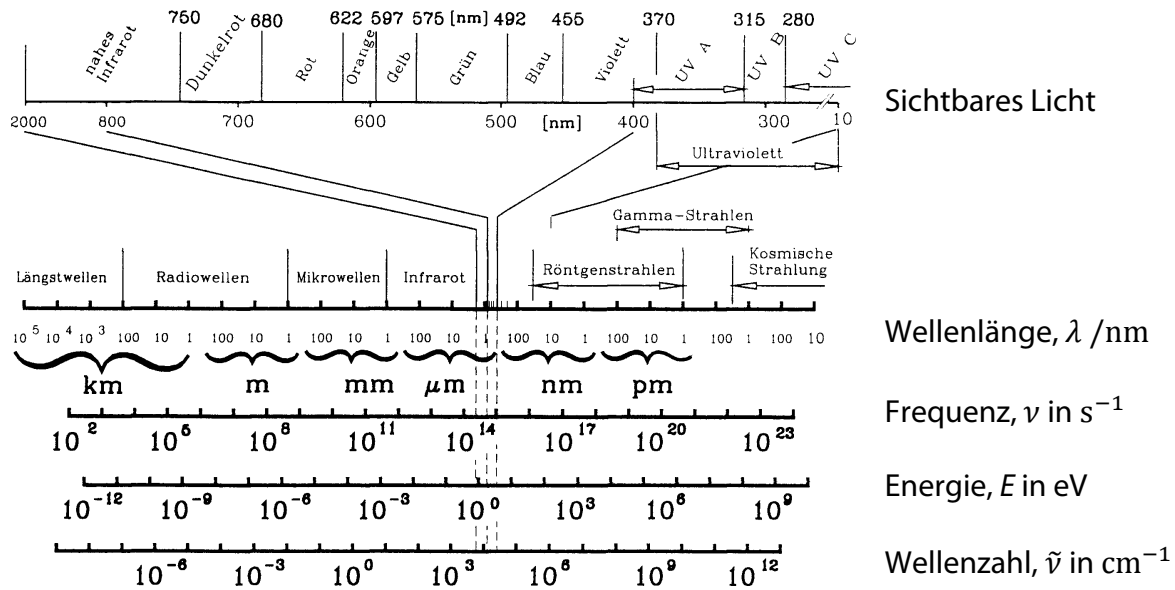
Elektromagnetische Strahlung (Photon): Das Photon (von griechisch „Licht“) ist die elementare Anregung des quantisierten elektromagnetischen Feldes (Lichtwelle). Anschaulich gesprochen sind Photonen das, woraus elektromagnetische Strahlung besteht, daher wird gelegentlich auch die Bezeichnung Lichtteilchen verwendet.

Tatsächlich ist Licht beides – Welle und Teilchen, denn Photonen sind quantenmechanische Objekte (= Welle-Teilchen-Dualismus). Das bedeutet, dass Photonen beides gleichzeitig sind. Je nachdem, welche seiner Eigenschaften man misst, zeigt es sich mehr als Teilchen oder mehr als Welle.

→ Eine elektromagnetische Welle besteht aus gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern, die senkrecht-aufeinander stehen.

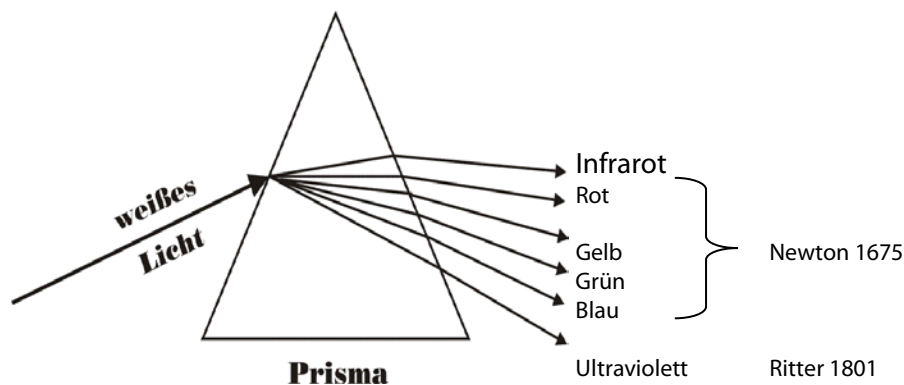


Elektromagnetisches Spektrum: Die Abbildung zeigt das elektromagnetische Spektrum mit den verschiedenen Einheiten (Energie, Frequenz, Wellenzahl und Wellenlänge), die mit den Gleichungen (siehe unten) errechnet werden.



Sichtbares Licht: Licht ist eine elektromagnetische Welle, die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes zwischen 400 nm (blau) und 700 nm (rot) liegt. Licht kleinerer Wellenlänge als 400 nm wird als Ultraviolett (UV-Licht) bezeichnet, Licht mit größerer Wellenlänge als 700 nm wird als Infrarot (IR-Licht) bezeichnet.

Newton (1675) hat als erster beschrieben, dass (weißes) Sonnenlicht mit Hilfe eines Glasprismas in Licht verschiedener Farben zerlegt werden kann und er bezeichnete diese Auffächerung des weißen Lichtes als "Spektrum" (lat. Erscheinung). Man versteht heute unter dem Spektrum die Größe der Absorption oder Emission einer Substanz in Abhängigkeit von der Wellenlänge.



Die Wellenlängen der heute bekannten elektromagnetischen Wellen reichen von km bis fm.
Die Wellenlängen, Frequenz und Energie der Strahlung hängen wie folgt zusammen:

$$E = h \cdot \nu \quad \text{und} \quad c = \nu \cdot \lambda \quad \text{erhält man} \quad E = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda}$$

d.h. die Energie eines Lichtquants ist proportional zur Frequenz und umgekehrt proportional zur Wellenlänge.

Die Größe $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ wird Wellenzahl genannt, anschaulich gibt sie die Zahl der Wellenlängen pro Längeneinheit (z.B. cm^{-1}) an.

Beispiel. Gelbes Licht (Na): $\lambda = 589 \text{ nm}$

Energie des Lichtquants:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}}{589 \cdot 10^{-9} \text{m}}$$

$$= 3,4 \cdot 10^{-19} \text{J} = 2,1 \text{eV} \quad (1 \text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J})$$

$$\frac{E}{h} = \nu = \frac{3,4 \cdot 10^{-19} \text{J}}{6,6 \cdot 10^{-34} \text{Js}} = 5,2 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$$

Impuls des Lichtquants:

$$\left. \begin{array}{l} E = mc^2 \\ E = h\nu \end{array} \right\} \quad m = \frac{h\nu}{c^2}; \quad p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Zusammenfassung:

Energie: $E = h\nu$

Frequenz: $\nu = c/\lambda$ Einheit s^{-1}

Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ Einheit cm^{-1}

Mit $c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$ = Lichtgeschwindigkeit

$h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ = Plancksche Wirkungsquantum

ν = Frequenz, λ = Wellenlänge

Umrechnung der Energieeinheiten:

1 eV ist die Energie, die ein Elektron aufnimmt wenn es durch eine elektrische Potentialdifferenz von 1 Volt beschleunigt

wird. Die Ladung eines Elektrons ist
 $Q(\text{Elektron}) = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
 $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 1 \text{ V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ VAs} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
 Oder: $1 \text{ J} = \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 6,2 \cdot 10^{18} \text{ eV}$

14.1. Arten der Spektroskopie

I) Absorptions- und Emissionsspektroskopie

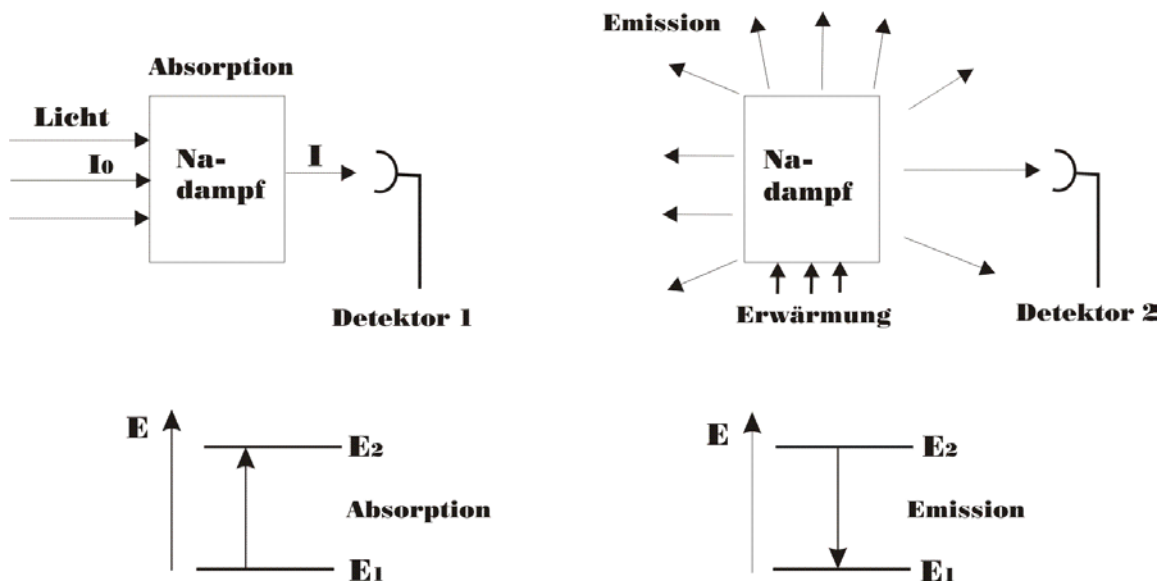
Für die Absorption und Emission von Strahlung ($\equiv$ Photonen), gilt die Energiebilanz:

Emission: $E_2 - E_1 = h\nu$

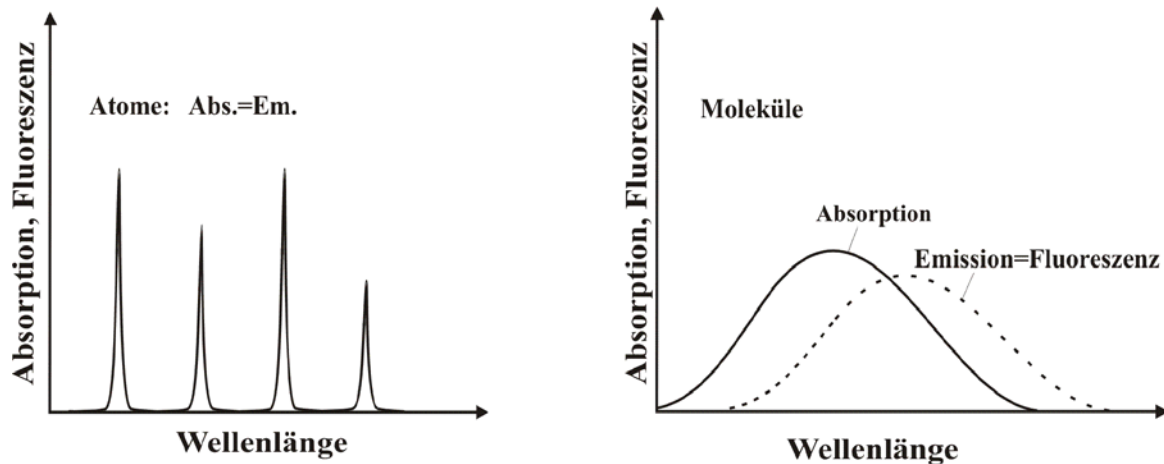
Absorption: $E_1 + h\nu = E_2$

Wobei E_1 jeweils der Grundzustand, E_2 der angeregte Zustand ist. Kirchhoff entdeckte 1859, dass bei Atomen die Absorptions- und Emissionswellenlängen gleich sind (Dies gilt im Allgemeinen nicht bei Molekülen) (Erste Entdeckung von Elementen mit Hilfe der Spektralanalyse von Kirchhoff und Bunsen 1860: Cs und Rb).

Zur Beobachtung von Emissionsspektren führt man den Atomen Energie zu, z.B. thermische Energie (Na-Atome in der Flamme eines Bunsenbrenners) oder durch elektrische Entladung (Hg-Dampflampen). Messung der Intensität der emittierten Strahlung in Abhängigkeit der Wellenlängen ergibt das Emissionsspektrum.



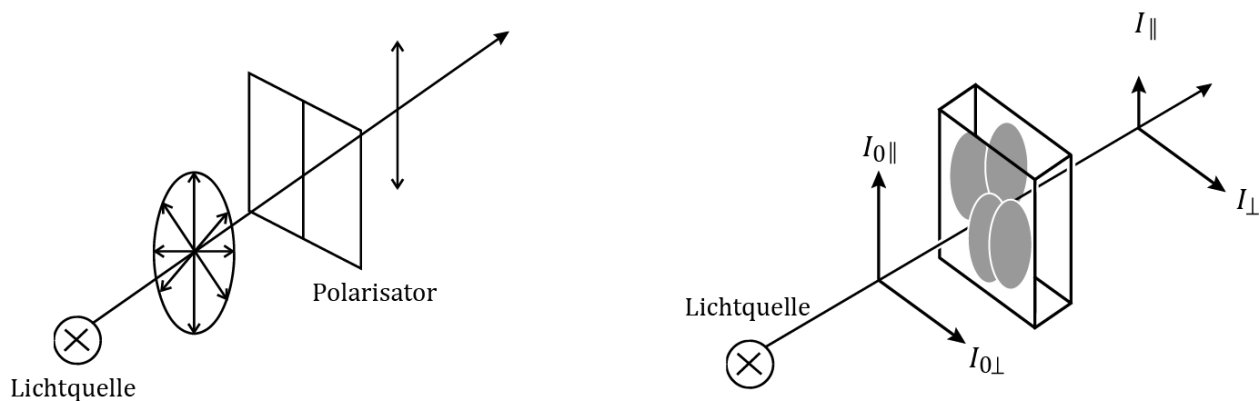
Messung der Intensität der absorbierten Strahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge ergibt das Absorptionsspektrum.



Bei Atomen ist das Absorptions- und Emissionsspektrum gleich. Bei Molekülen erfolgt die Emission der Strahlung bei einer niedrigeren Energie (größerer Wellenlänge). Diesen Prozess nennt man Fluoreszenz. Bei größeren Molekülen, insbesondere wenn sie in einem Lösungsmittel vorliegen, gibt es im Vergleich zu den Verhältnissen bei Atomen sehr viele erlaubte Energiezustände, so dass an Stelle von einzelnen Linien im Spektrum eine (oder mehrere) Absorptionsbanden beobachtet werden.

II) Polarisiert (linear, zirkular)

Erweiterung eines Absorptionsspektrometers: Erzeugung des polarisierten Lichts durch einen Polarisator; Analyse des polarisierten Lichts durch einen Analysator.



Messung von z.B. chiralen Molekülen; Meßprinzip: bei gleicher Anordnung der Durchlassrichtungen von Polarisator und Probenmolekülen kann das polarisierte Licht die Probe ungehindert passieren; bei gekreuzter Anordnung wird das Licht vollständig ausgelöscht.

-> Einbeziehung von orientierungsabhängigen Komponenten

III) Zeitaufgelöste Spektroskopie

Nach Absorption von Licht durch ein Molekül kann eine Abfolge von chemischen Reaktionen in Gang gesetzt werden („Photochemie“). Die zeitaufgelöste Spektroskopie erlaubt es, diese Reaktionen zu identifizieren und ihren Ablauf zu verfolgen (= Information über die Kinetik einer Reaktion). Dabei wird ausgenutzt, dass sich bei lichtinduzierten Änderungen in der Struktur des Moleküls sowohl die Absorption des Moleküls „seine Farbe“ wie auch die Eigenschwingungen in charakteristischer Weise ändern.

Prinzip: Nach Anregung der zu untersuchenden Probe mit einem möglichst-kurzem Lichtpuls wird die Änderung der Absorption/Emission/Transmission gemessen und gegen die Zeit aufgetragen (Nobelpreise 1968 und 1999).

14.2 Häufig verwendete Anregungsenergien

Strahlung							
	Gammastrahlen Röntgenstrahlen	UV-Strahlung (UV)	sichtbares Licht	Infrarotes Licht (IR)	Mikrowellen	Radiowellen	
Art der Spektroskopie	Mößbauer	XAS XPS	UV-vis	IR	ESR	NMR	
Anregung	Elektronenübergang	Elektronenübergang (HOMO - LUMO)	Schwingungen Rotationen	magnetische Momente (Elektron)		magnetische Momente (Kern)	

Mößbauerspektroskopie: (entwickelt von R. Mößbauer, Nobelpreis 1961). Bei der Mößbauerspektroskopie (oder auch Gammastrahlen-Resonanzspektroskopie) werden zur Anregung Gammaquanten mit verschiedenen Energien benutzt. Damit kann bei verschiedenen Materialien, deren Atome in der Lage sind, solche Gammaquanten zu absorbieren, ein hochauflösendes Transmissionsspektrum aufgenommen werden. Wird eine Probe mit einer entsprechend modulierten äußerst durchdringenden Gammastrahlung durchleuchtet, so lässt sich ein materialtypisches Spektrum erzeugen.

Obwohl eine ganze Reihe von Elementen Isotope besitzen, die den Mößbauereffekt zeigen, kommen für praktische Anwendungen nur wenige in Betracht. Die für die Festkörperchemie

wichtigsten Isotope sind: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb und ^{151}Eu . Hauptanwendung in der Biochemie ist die Bestimmung des Oxidationszustandes von Eisen-Kofaktoren in Proteinen.

Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS): Dies ist ein Überbegriff über eine Vielzahl von Methoden, die eine Absorption der Röntgenstrahlung im Bereich einer Absorptionskante messen. Hat ein Röntgen-Quant ausreichend viel Energie, kann es ein Elektron aus einem kernnahen Orbital herausschlagen; bei dieser Energie steigt daher die Absorption der Röntgenstrahlung stark an.

Im speziellen ist es möglich ist, die Nahordnung um ein Atom elementspezifisch zu untersuchen. Dabei können z.B. interatomare Abstände, Art, Anordnung und Anzahl der Nachbaratome bestimmt werden. Weiterhin lassen sich Informationen über die elektronischen Zustände gewinnen. Hier spielen vor allem die Oxidationsstufe, die Art der Bindung und die Besetzung von Energiezuständen eine wesentliche Rolle.

Photoelektronenspektroskopie (PES/XPS) beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem Photoelektronen durch elektromagnetische Strahlung aus einem Festkörper gelöst werden. Sie wird zur Oberflächenanalyse, bei der die quantitative Zusammensetzung der obersten Atomlagen einer Oberfläche für alle Elemente (mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium) bestimmt werden kann. Außerdem können Informationen über die chemische Struktur aus den Bindungszuständen der Atome erhalten werden (Nobelpreis für K. Siegbahn 1981)

Infrarotspektroskopie (IR): Die Infrarotspektroskopie (heute werden fast ausschließlich Fourier-Transform-IR Geräte benutzt (FT-IR)) ist eine weit verbreitete Analysetechnik zur Identifikation und Analyse von Atomen und Molekülen. Die Methode stützt sich auf die mikroskopische Interaktion von Infrarotlicht mit einer chemischen Substanz während eines Absorptionsprozesses und resultiert in einem Bandenmuster, welches für jede Probe einzigartig ist und sich daher wie ein „molekularer Fingerabdruck“ verhält. Grundlage dafür sind die Anregung von Molekülschwingungen und Molekülrotationen (siehe Kapitel 3.5) und die Tatsache, dass jede Molekülschwingung/rotation spezifisch für die jeweilige Bindung ist.

Paramagnetische Elektronenresonanz- (ESR) bzw. Kernresonanzspektroskopie (NMR): (Nobelpreise: Physik 1952, Chemie 1991 und 2003) Beide Methoden beruhen auf der magnetischen Resonanz, einer resonanten Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment von Atomkernen (bzw. ungepaarter Elektronen im Falle der EPR) der Probe, die sich in einem starken statischen Magnetfeld befindet, mit einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld.

Grundlage hierfür ist der sogenannte Zeeman-Effekt (Nobelpreis 1902), der die Aufspaltung von Spektrallinien in einem äußeren Magnetfeld beobachtete. Die Aufspaltungen haben ihren Ursprung in der Wechselwirkung des Magnetfeldes mit den magnetischen Momenten innerhalb des Atoms, die vom Bahndrehimpuls und vom Spin des Elektrons erzeugt werden: Elektronen oder Kerne treten in schwache Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld, Übergänge zwischen den Energieniveaus (= Spinumkehr) werden durch elektromagnetische Strahlung mit sehr kleiner Frequenz induziert, d.h. bei großen Wellenlängen im Mikrowellen (ESR) bis hin zum Radiowellenbereich (NMR).

Es sind daher in der NMR nur solche Isotope zugänglich, die im Grundzustand einen von Null verschiedenen Kernspin und damit ein magnetisches Moment besitzen. Zum Beispiel: ^1H ; ^2D ; ^{13}C ; ^{15}N ; ^{17}O ; usw. Achtung: Die natürliche Häufigkeit von z.B. ^{13}C ist 1,1%, daher sind auch alle natürlichen Kohlenstoff-haltigen Moleküle mit der NMR zugänglich.

Auf der anderen Seite sind nur solche Proben ESR-aktiv, bei denen der Elektronenspin nicht null ist. Zum Beispiel: Radikale, Übergangsmetalle, usw.

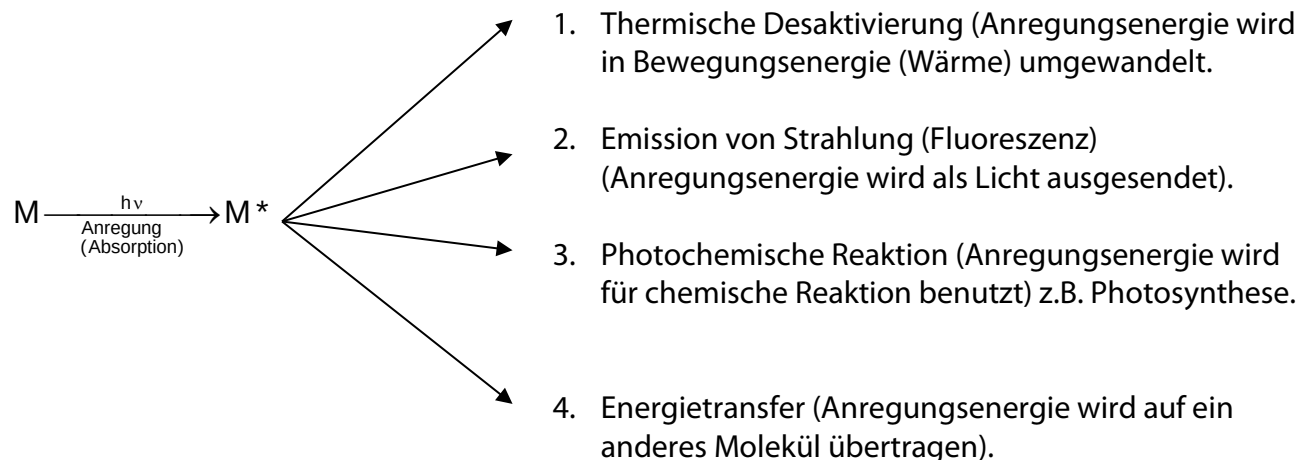
Anwendungen NMR: - zerstörungsfreier Nachweis der chemischen Inhaltsstoffen einer Probe (qualitativ und quantitativ)

- Bestimmung von Molekülstrukturen (bis hin zu Proteinen und anderen Biomolekülen)
- Dynamik von Molekülen
- Wechselwirkungen zwischen Molekülen

Spezialanwendung: Kernspintomographie (MRS) wird häufig in der Medizin verwendet und bezeichnet ein NMR-Verfahren, mit dem NMR-aktive Atome (besonders Wasser) ortsaufgelöst in einem Volumenelement durchgeführt werden können (Nobelpreis Medizin 2003). Damit können verschiedene chemische Substanzen im lebenden Gewebe aufgrund ihrer chemischen Verschiebung identifiziert und quantifiziert werden.

14.3. Mikroskopische Interpretation

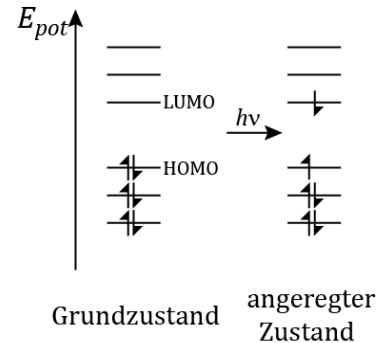
Was passiert mit einem Molekül nach der Lichtabsorption? Bei der Absorption wird ein Elektron des Moleküls in einen energetisch höheren Zustand angehoben. Das Molekül befindet sich in einem angeregten Zustand, der mit einem * gekennzeichnet wird. Die Anregungsenergie verliert das angeregte Molekül nach einiger Zeit wieder und kehrt dabei in seinen Grundzustand zurück. Diese Rückkehr kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen:



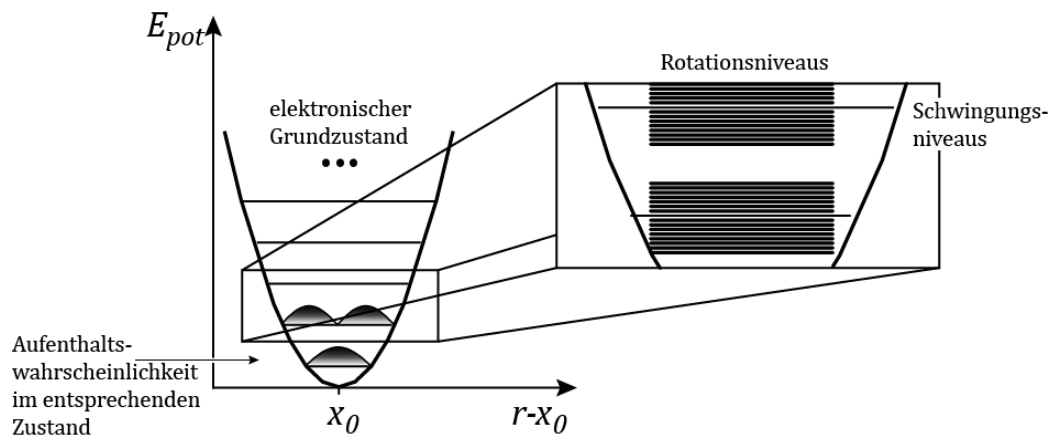
Genauere quantenmechanische Betrachtung:

- Molekülorbitale (MO): Bei Ausbilden einer kovalenter Bindung zwischen Atomen wandeln sich die beteiligten Atomorbitale (AO) in MO um. Eine wichtige Grundregel der Molekülorbital-Theorie besagt, dass die Anzahl der resultierenden Molekülorbitale gleich der Anzahl der wechselwirkenden Atomorbitale sein muss.
-> 2 AO ergeben 2 MO, eins davon ist bindend; eins anti-bindend. Diese werden nach ihrer Energie nach mit den zur Verfügung stehenden Elektronen gefüllt (Pauli-Prinzip).

- HOMO, LUMO: HOMO und LUMO sind Abkürzungen für "highest occupied molecular orbital" und "lowest unoccupied molecular orbital" nach dem MO-Schema. Nur diese beiden Orbitale sind für Photochemie bzw. für optische Spektroskopie interessant, da optische Anregung nur Änderungen in diesen Orbitalen hervorrufen können.



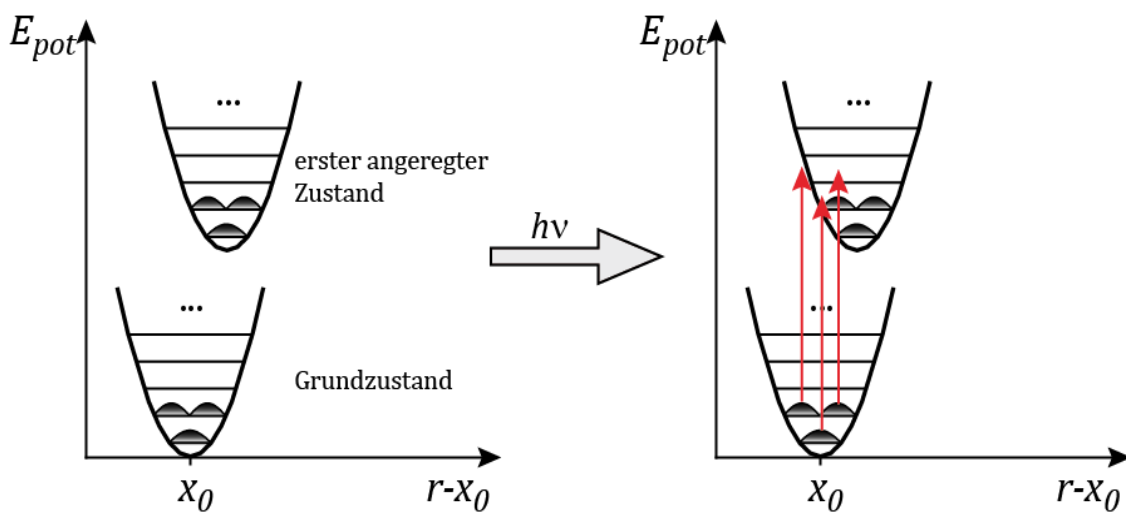
- Wechselwirkung Licht <-> Materie: Übergänge zwischen definierten Energieniveaus (Herleitung aus der Quantenmechanik), siehe auch Kapitel 3.5.
- Rotations- und Schwingungsniveaus: Energiedifferenz zwischen zwei Rotationsübergängen ist viel geringer als zwischen zwei Schwingungsübergängen. Es ist zu beachten, dass alle Rotations- und Schwingungsniveaus nach der Boltzmann-Verteilung besetzt werden.

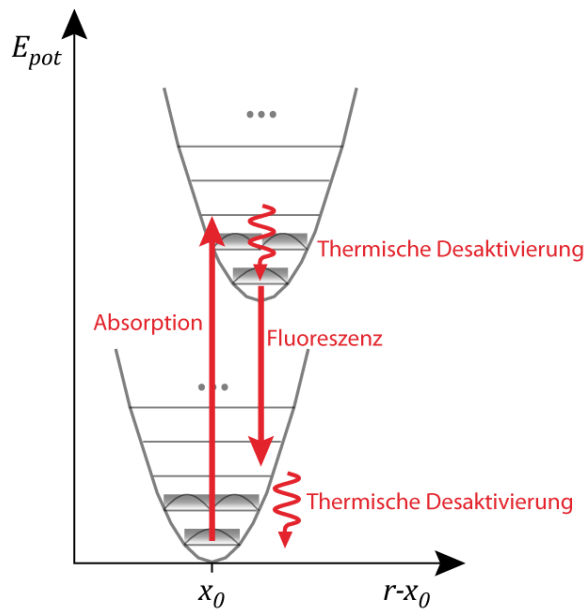


- Elektronische Übergänge: Auch hier ist zu beachten, dass alle elektronischen Niveaus nach der Boltzmann-Verteilung besetzt werden. Bei Raumtemperatur sind jedoch fast alle Moleküle im elektronischen Grundzustand.

- Optische Absorption und Fluoreszenz: Wird ein Molekül optisch angeregt, und deaktiviert anschließend unter Aussenden von Licht, so spricht man von Photolumineszenz. Bedingung für die Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist die Parallelität des Übergangsdipolmoments des Moleküls mit der Schwingungsebene der elektrischen Feldkomponente des Photons. Das angeregte Molekül verweilt nach der Absorption eine bestimmte Zeit im angeregten Zustand. Diese Zeit wird im Allgemeinen als Lebensdauer bezeichnet. Da bei diesem Prozess keine Spinänderung erfolgt, ist diese Lebensdauer in der Regel recht kurz (einige Pikosekunden). Nach dem Verweilen im angeregten Zustand kann die Anregungsenergie sowohl strahlend (Fluoreszenz) als auch in einem nichtstrahlend (z. B. Schwingungsrelaxation) abgegeben werden, woraufhin anschließend der Fluorophor in seinen Grundzustand zurückkehrt.

Bei beiden Kanälen ist zu beachten, dass die Gesamtenergie, die vom System abgegeben wird, aufgrund der Energieerhaltung immer gleich der Anregungsenergie ist. Daraus ergibt sich unmittelbar, dass die Wellenlänge des emittierten Photons in der Regel nie kleiner sein kann, also immer gleich groß oder größer ist als die des absorbierten Photons. Die Wahrscheinlichkeit, mit der die Anregung eines Fluorophors tatsächlich zur Emission eines Fluoreszenzphotons führt, nennt man seine Quantenausbeute.





14.4. Konzentrationsabhängigkeit der Absorption

Wird monochromatisches Licht durch eine absorbierende Lösung geschickt, so wird dessen Intensität geschwächt. Die Intensität ist hier die spektrale Intensität I_λ bei der Wellenlänge λ nach der spektralen Zerlegung des Lichts im Spektrometer.

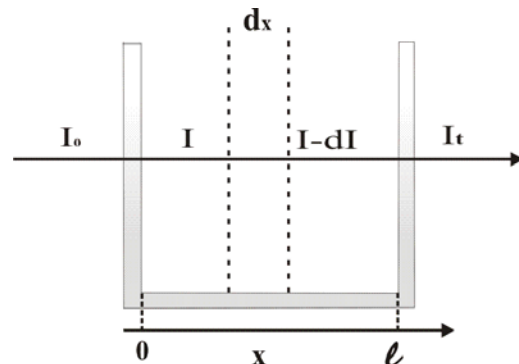
$$\text{Intensität} = \frac{\text{Energie}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$$

Einheit: W m^{-2}

Von links fällt das Licht der Intensität I_0 auf die Küvette, innerhalb der Küvette nimmt die Intensität kontinuierlich ab und nach rechts tritt Licht der Intensität I_t aus. Für die Abnahme der Lichtintensität dI gilt:

$$dI = -\alpha c I dx$$

Dabei ist α eine Proportionalitätskonstante, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes, I die Intensität beim Eintritt in die Schicht der Dicke dx .



Wird die Gleichung von der Eintrittsintensität I_0 bis zur transmittierten Intensität I_t (entsprechend von $x = 0$ bis $x = \ell$) integriert

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -\alpha c \int_0^\ell dx$$

ergibt sich

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -\alpha c \ell \text{ oder } I_t = I_0 \exp(-\alpha c \ell)$$

Wir verwandeln den natürlichen in den dekadischen Logarithmus $\ln x = 2,303 \lg x$ und erhalten:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \frac{\alpha}{2,303} c \ell$$

Man nennt die Größe $\lg \frac{I_0}{I_t} \equiv A$ (*Absorbanz*) (früher: Extinktion)

und wir erhalten mit dieser Definition aus der obigen Gleichung

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = A = \frac{\alpha}{2,303} c \ell$$

Man nennt $\varepsilon \equiv \alpha/2,303$ den dekadischen Absorptionskoeffizienten (früher Extinktionskoeffizienten) der Substanz und erhält damit:

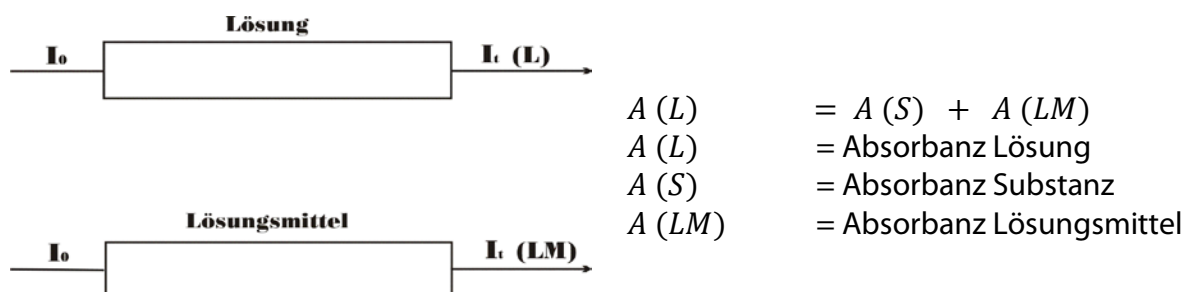
$$\lg \frac{I_0}{I_t} \equiv A = \varepsilon c \ell$$

Diese Gleichung nennt man das Lambert-Beer'sche Gesetz. Die Absorbanz ist dimensionslos, der Absorptionskoeffizient hat die Einheit $M^{-1}cm^{-1}$. Sein Zahlenwert hängt von der Wellenlänge ab.

Von Bouguer (1729) und von Lambert (1760) wurde gefunden, dass die Abnahme der Intensität proportional zur Intensität und zur Schichtdicke ist: $d \cdot I = konst. \cdot I \cdot d x$.

Beer (1852) zeigte, dass der Proportionalitätsfaktor proportional zur Konzentration des absorbierenden Stoffes ist: $konst. = \alpha \cdot c$.

Bei diesen Betrachtungen haben wir vernachlässigt, dass die Lichtintensität auch an den Glaswänden der Küvette abnimmt (durch Reflexion), und dass das Lösungsmittel auch absorbieren kann. Da man nur die Eigenschaften der gelösten Substanz messen will, geht man folgendermaßen vor: Man misst zunächst die Extinktion des Lösungsmittels und dann die der Lösung.



Für die Extinktion der Substanz ergibt sich:

$$A(S) = A(L) - A(LM) = \lg \frac{I_0}{I_t(L)} - \lg \frac{I_0}{I_t(LM)} = \lg \frac{I_t(LM)}{I_t(L)}$$

Transmission: $T = \frac{\text{transmittierte Intensität}}{\text{Eintrittsintensität}} = \frac{I_t}{I_0}$ (wird manchmal auch an Stelle der Absorption benutzt)

In der Praxis geht man so vor, dass man zuerst eine Küvette mit dem Lösungsmittel misst (Referenz) und dann eine zweite gleichartige Küvette mit der Lösung. Das Photometer zeigt dann automatisch die Absorbanz der gelösten Substanz ($E(S)$) an:

Für die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes ist es wichtig, dass sich die Konzentration von M bei der Lichteinstrahlung nicht ändert, d.h. dass die Desaktivierungsgeschwindigkeit von M^* sehr groß ist gegenüber der Zahl der pro Zeit eintreffenden Quanten (siehe Kapitel **14.3**). Falls dies nicht so ist, wird der Grundzustand M entvölkert, d.h. die Konzentration c nimmt ab. Dies tritt bei Anregung mit hohen Lichtintensitäten auf (z.B. Laser) und wird bei der zeitaufgelösten Spektroskopie ausgenutzt.

Der Absorptionskoeffizient hat die anschauliche Bedeutung eines Stoßquerschnitts pro Mol, d.h. er beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon absorbiert wird. Dies erkennt man auch an den Einheiten von α bzw. ε .

Einheit:

$$M^{-1}cm^{-1} = \frac{\ell}{mol\ cm} = 10^3 \frac{cm^3}{mol\ cm} = 10^3 cm^2 mol^{-1}$$

Häufig wird ε auch in dieser Einheit angegeben. Hier erkennt man auch direkt, dass es sich um eine Querschnittsfläche pro mol handelt.

Umrechnung der Lichtintensität in Zahl der Photonen pro Zeit (t) und Fläche (F):

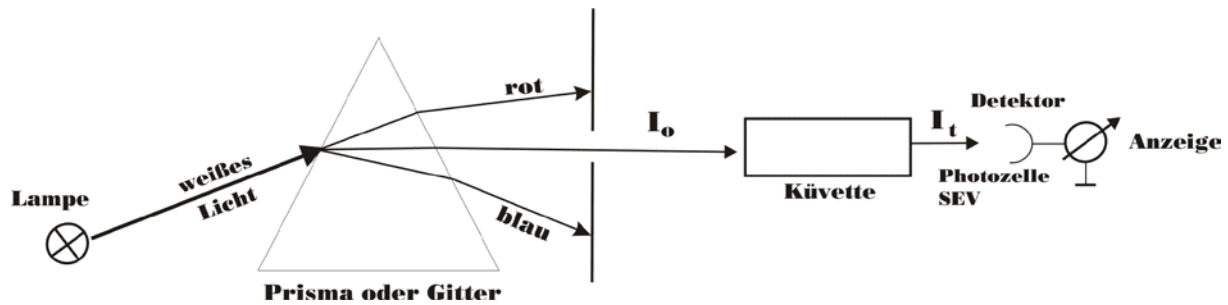
$$\begin{aligned} \text{Lichtintensität} &= \frac{\text{Energie}}{\text{Zeit Fläche}} = \frac{\text{Zahl der Quanten} \cdot \text{Energie pro Quant}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}} \\ &= \frac{E}{t F} = \frac{\sum \varepsilon_i N_i}{t F} \end{aligned}$$

Bei monochromatischem Licht (Laser) haben alle Photonen die gleiche Energie und wir erhalten:

$$I = \frac{\varepsilon N}{t F}$$

14.5. Optische Spektroskopie

Aufbau eines Photometers



Ein Photometer besteht aus Lichtquelle, Monochromator (Prisma oder Gitter), Blende, Küvettenhalter, Lichtintensitätsmessgerät (Photozelle, Sekundär-elektronenvervielfacher) und der zugehörigen Steuer- und Auswertungelektronik.

Beim Einstrahlphotometer werden die Referenzküvette und die Messküvette nacheinander in den Strahlengang geschoben. Beim Zweistrahlphotometer wird der Strahl durch einen rotierenden Spiegel entweder auf die Referenz- oder die Messküvette gelenkt und fällt danach auf den Photodetektor. Das Differenzsignal wird dann verstärkt und angezeigt.

Die absorbierte Lichtintensität ist gegeben durch (14.1)

$$I(\text{absorbiert}) = I_0 - I_t$$

Setzen wir Gl. 14.1 in das Lambert-Beersche Gesetz ein, erhalten wir (14.2)

$$I(\text{absorbiert}) = I_0 - I_0 \exp(-\alpha c \ell) = I_0 [1 - \exp(-\alpha c \ell)]$$

Für die Extinktion der Substanz ergibt sich: (14.3)

$$A(S) = A(L) - A(LM) = \lg \frac{I_0}{I_t(L)} - \lg \frac{I_0}{I_t(LM)} = \lg \frac{I_t(LM)}{I_t(L)}$$

$$\text{Transmission: } T = \frac{\text{transmittierte Intensität}}{\text{Eintrittsintensität}} = \frac{I_t}{I_0} \quad \text{wird manchmal auch an Stelle der Absorbanz benutzt.}$$

In der Praxis geht man so vor, dass man zuerst eine Küvette mit dem Lösungsmittel misst (Referenz) und dann eine zweite gleichartige Küvette mit der Lösung. Das Photometer zeigt dann automatisch die Absorbanz der gelösten Substanz ($E(S)$) an.

14.6. Optische Absorption von Biomolekülen

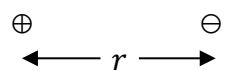
- Aminosäuren: Nur die aromatischen AS absorbieren über 200 nm.
Absorptionsmaxima Trp ca. 280 nm; Tyr ca. 270 nm; Phe ca. 260 nm.
- DNA: Alle vier Basen absorbieren über 200 nm mit einem Maxima bei ca. 260 nm.
- organische Kofaktoren:
 - NAD⁺ 250 nm / NADH 250/330 nm
 - Riboflavin ca. 450 nm
 - Porphyrine (z.B. Häm) ca. 530 nm
 - Chlorophyll ca. 440nm / 690 nm
 - Carotenoide ca. 500 nm

15. Elektrochemie

15.1 Elektrische Größen und Definitionen

Elektrische Erscheinungen wurden schon sehr früh beobachtet, z.B. Reiben von Bernstein mit Katzenfell, Blitze usw. Es wurde gefunden, dass es zwei Arten von elektrischen Ladungen gibt, die willkürlich als positive bzw. negative Ladungen bezeichnet wurden. Es wurde beobachtet, dass gleichartige Ladungen sich abstoßen, ungleichartige Ladungen sich anziehen. Quantitativ wurde dies von Coulomb untersucht, der dabei das folgende Gesetz gefunden hat:

Die Kraft zwischen zwei punktförmigen geladenen Teilchen im Vakuum ist:

$$Q_1 \qquad Q_2 \qquad |\vec{F}| = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \qquad (15.1)$$


Darin ist: $|\vec{F}|$ der Betrag der Kraft zwischen den Teilchen, anziehend (positiv) wenn Q_1 und Q_2 verschiedene Vorzeichen haben, abstoßend (negativ) wenn sie gleiche Vorzeichen haben.

Einheit: 1 C = 1 Coulomb = 1 As = 1 Ampere · 1 Sekunde

r Abstand der Ladungen.

Q_1, Q_2 Ladung von Teilchen 1 bzw. 2, Einheit Coulomb

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ „elektrische Feldkonstante“
oder 'Permittivität des Vakuums'

Einheit von ϵ_0 aus Gl.

15.1:

$$\text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2} = \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1} =$$

$$\text{CV}^{-1} \text{m}^{-1} = \text{A}^2 \text{s}^4 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3}$$

Befindet sich zwischen den Ladungen Materie (z.B. Luft, Wasser) so wird die Kraft abgeschwächt. Man findet

(15.2)

$$|\vec{F}| = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

ϵ = 'relative Permittivität' (dimensionslos) = 78 (für H_2O)

Früher wurde ϵ die "Dielektrizitätskonstante" genannt.

Beispiel: Kraft, die ein Na^+ - und Cl^- -ion im Vakuum im Abstand von 10 nm auf einander ausüben (Elementarladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$)

:

$$|\vec{F}| = \frac{1}{4 \pi 8,8 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}} \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}}{(10^{-8})^2 \text{m}^2}$$

$$= 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$$

$$[\text{J m}^{-1} = \text{N m m}^{-1} = \text{N}]$$

Die Anziehungskraft der beiden Ionen in Wasser ist um den Faktor 78 geringer

Potentielle Energie, Arbeit, Elektrisches Potential, elektrische Feldstärke

Führen wir diesem System Arbeit zu, d.h. ziehen wir die positive und negative Ladung auseinander, so erhöht sich dessen potentielle Energie. Umgekehrt, falls durch die Wirkung der Anziehungskraft, die Ladungen näher zusammenkommen, erniedrigt sich die potentielle Energie.

Def.: Die potentielle Energie ist gleich der negativen Arbeit, die von der Wechselwirkungskraft verrichtet wird.

(Arbeit: $dW = Fdr$, $F = \text{Wechselwirkungskraft}$, F ist positiv, wenn anziehend).

(15.3)

$$dE_{\text{pot}} = -dW = -Fdr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} dr$$

Wir bringen die Ladung Q_1 aus Entfernung ∞ bis zur Entfernung r :

(15.4)

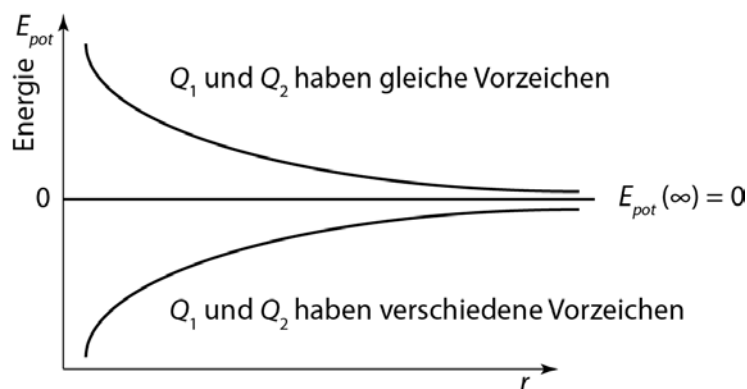
$$\int_{E(\infty)}^{E(r)} dE_{\text{pot}} = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{1}{r^2} dr$$

$$E_{\text{pot}}(r) - E_{\text{pot}}(\infty) = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r} \right) \Big|_{\infty}^r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}$$

$$E_{\text{pot}}(\infty) = 0 \text{ (Definition)}$$

(15.5)

$$E_{\text{pot}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r} = \text{potentielle Energie des Systems}$$



Wir definieren nun als elektrisches Potential, φ , die potentielle Energie pro Ladung. Zur Anschauung führen wir in Gedanken folgendes Experiment durch: Wir nehmen eine positive elektrische Ladung z.B. ein Na^+ -Ion. Dieses befindet sich im Abstand ∞ von dem Ort, dessen

Potential wir bestimmen wollen. $E_{pot}(\infty)$ ist per Definition Null. Die Ladung wird dann von ∞ zum Ort r gebracht, und wir berechnen oder messen nach Gleichung (15.5) die potentielle Energie. Division durch die Größe der verwendeten Ladung ergibt das elektrische Potential.

Def.: Elektrisches Potential:

(15.6)

$$\varphi = \frac{E_{pot}}{Q_1} = \frac{\text{potentielle Energie}}{\text{Ladung}}$$

Entsprechend der Definition ist die Einheit des elektrischen Potentials JC^{-1} oder Volt, V. Das elektrische Potential der Punktladung Q_2 ist nach den Gleichungen 15.5 und 15.6:

(15.7)

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_2}{r}$$

Beispiel.: Das elektrische Potential im Abstand 10 nm von einem Na^+ –Ion ist also:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V As} \quad 1 \text{ C} = 1 \text{ As}$$

$$\varphi = \frac{1}{4\pi \cdot 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}} \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{10^{-8} \text{ m}} = 0,14 \text{ JC}^{-1} \\ = 0,14 \text{ V}$$

Mit dem elektrischen Potential kann man für die potentielle Energie nach Gl. 15.6 auch schreiben

(15.8)

$$E_{pot} = Q_1 \varphi$$

Physikalisch wichtig sind die Änderungen der potentiellen Energie. Die Wahl des Nullpunktes ist (wie beim chemischen Potential) willkürlich und spielt bei der Berechnung von Änderungen keine Rolle.

(15.9)

$$\int_{E_{pot}(1)}^{E_{pot}(2)} dE_{pot} = Q_1 \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \rightarrow E_{pot}(2) - E_{pot}(1) = Q_1(\varphi_2 - \varphi_1) = W = \text{Arbeit}$$

$\varphi_2 - \varphi_1$ ist die elektrische Potentialdifferenz, die man üblicherweise Spannung, U , nennt.

(15.10)

$$\varphi_2 - \varphi_1 = U$$

Damit erhalten wir für die elektrische Arbeit:

(15.11)

$$W = Q_1 U$$

und mit $Q_1 = I t$ erhalten wir für die Arbeit:

(15.12)

$$W = U I t$$

Häufig benutzt man auch den Begriff elektrische Feldstärke, E , die folgendermaßen definiert ist:

(15.13)

$$\vec{E} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Ladung}} = \frac{\vec{F}}{Q_1}$$

Einheiten:

$$\frac{1 \text{ Newton}}{1 \text{ Coulomb}} = \text{NC}^{-1} = \text{Jm}^{-1}\text{C}^{-1} = \text{V A s m}^{-1}\text{A}^{-1}\text{s}^{-1} = \text{Vm}^{-1}$$

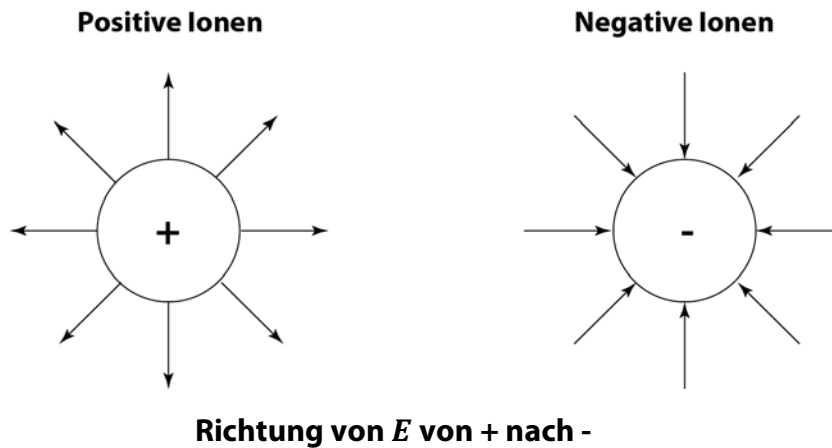
$\vec{E}$ ist ein Vektor mit der gleichen Richtung wie die Kraft, $\vec{F}$. Nach dem Coulomb'schen Gesetz ergibt sich nach Gl. 15.2 und 15.13 für das von der Ladung Q_2 erzeugte elektrische Feld:

$$(15.14) \quad |\vec{E}| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_2}{r^2}$$

Man kann somit die Kraft auf die Ladung Q_1 auch folgendermaßen beschreiben: (15.15)

$$\vec{F} = Q_1 \vec{E}$$

Beispiele für elektrische Felder



Berechnung des Betrags von E an der Oberfläche eines Ions:

$$|\vec{E}| = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}}{4\pi \cdot 8,8 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1} \cdot (59 \cdot 10^{-12} \text{m})^2} \left[\frac{\text{C}}{\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1} \text{m}^2} = \frac{\text{J}}{\text{Cm}} = \frac{\text{AsV}}{\text{Asm}} = \frac{\text{V}}{\text{m}} \right]$$

für Li^+ ($r = 59 \text{pm}$), K^+ ($r = 138 \text{pm}$) und Cl^- ($r = 181 \text{pm}$): Mit $Q = e$ ergibt sich:

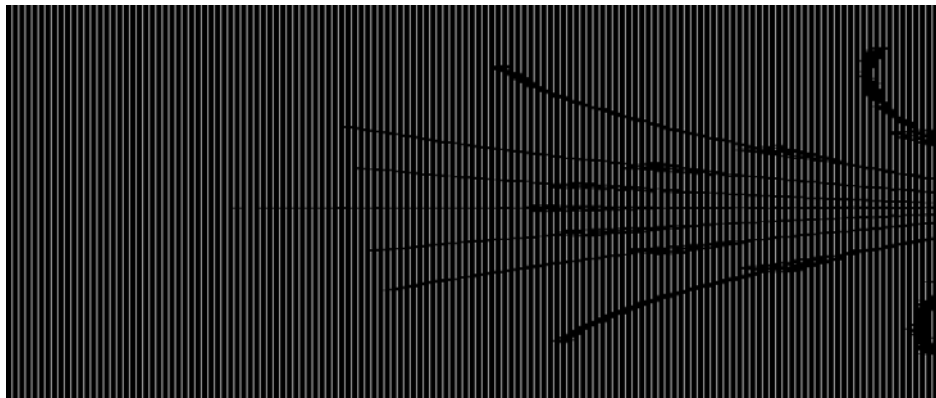
$$|\vec{E}(\text{Li}^+)| = 4,2 \cdot 10^{11} \text{Vm}^{-1}$$

$$|\vec{E}(\text{K}^+)| = 7,6 \cdot 10^{10} \text{Vm}^{-1}$$

$$|\vec{E}(\text{Cl}^-)| = 4,3 \cdot 10^{10} \text{Vm}^{-1}$$

Daraus folgt, dass die Kraft auf ein anderes Ion nach Gl. 15.14 bei Li^+ um den Faktor 10 größer ist als bei Cl^- .

Dipole

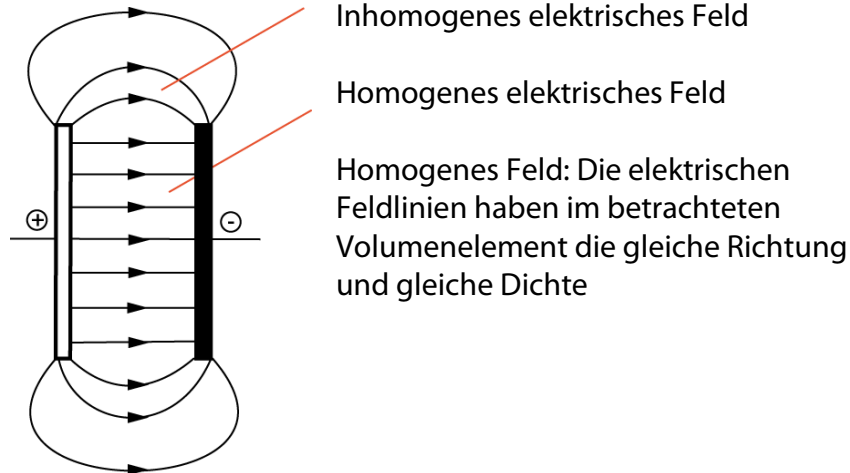


Das Dipolmoment ist definiert als $\vec{\mu} = Q\vec{d}$. (15.16)

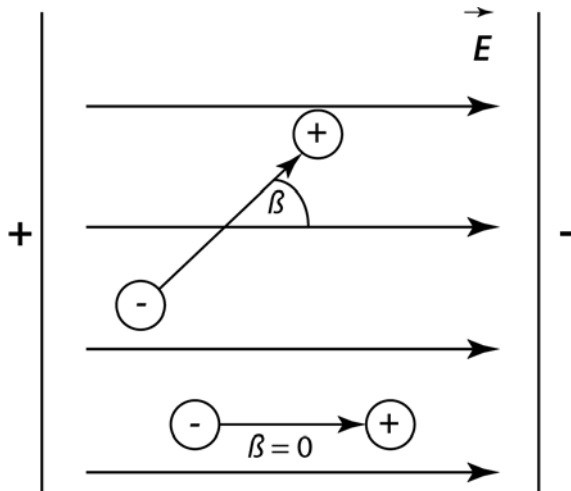
Die Richtung des Dipolmoments zeigt definitionsgemäß von – nach +, $\vec{d}$ ist der Verbindungsvektor zwischen negativer und positiver Ladung. Die Größe der positiven und negativen Ladung ist gleich d.h. $Q_+ = Q_- = Q$.

⚠ In der Organischen Chemie verwendet man die umgekehrte Richtung. Das Dipolmoment zeigt hier in Richtung größerer Elektronendichte.

Plattenkondensator



Dipole im homogenen elektrischen Feld



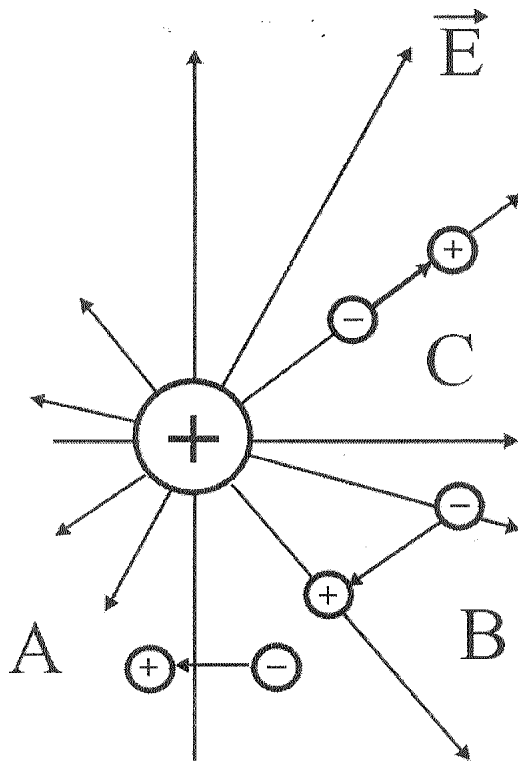
Die Richtung des Dipolmoments bildet den Winkel β mit dem elektrischen Feld. Auf die + Ladung wirkt die Kraft $\vec{F}_+ = Q_+\vec{E}$, auf die - Ladung wirkt die Kraft $\vec{F}_- = Q_-\vec{E}$. Der Betrag beider Kräfte ist gleich groß, ihre Richtung entgegengesetzt. Dies bewirkt ein Drehmoment auf den Dipol der Größe:

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{E} = |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| \cdot \sin \beta$$

Wenn $\beta = 0$, dann $\sin \beta = 0$, dann wirkt keine Kraft mehr auf den Dipol.

Bringt man einen elektrischen Dipol in ein homogenes elektrisches Feld, dreht sich der Dipol bis er in Feldrichtung ausgerichtet ist (minimale Energie des Dipols im Feld). Der Dipol wandert nicht in Feldrichtung.

Dipole im inhomogenen, elektrischen Feld

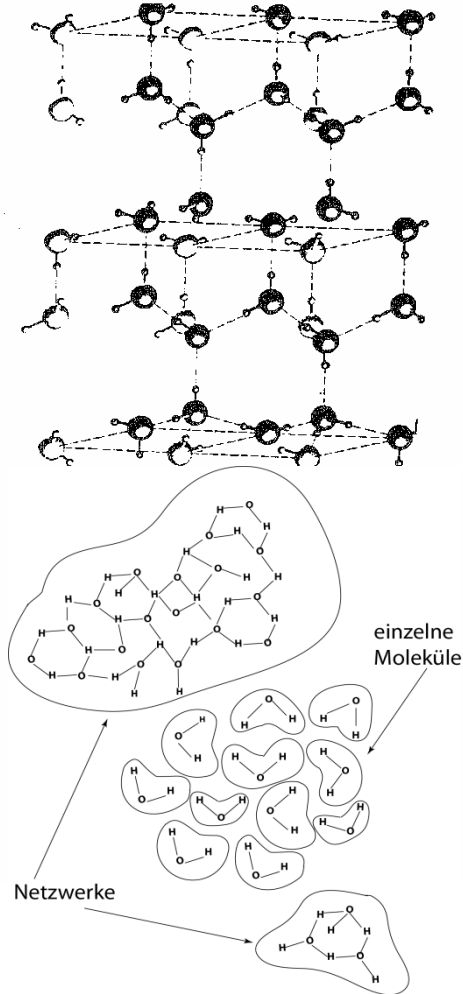


Wir betrachten die Lage von drei Dipolen.

- A: Der Abstand beider Ladungen des Dipols von der positiven Ladung ist gleich groß. Damit ist $\vec{F}_+ = -\vec{F}_-$. Die resultierende Kraft ist Null $\vec{F}_{res} = 0$ und $\vec{M} \neq 0$. Der Dipol dreht sich in die Feldrichtung.
- B: Der Abstand beider Ladungen des Dipols von der positiven Ladung ist verschieden $|\vec{F}_+| > |\vec{F}_-|$. Der Dipol dreht sich und richtet sich in Feldrichtung aus und wandert gleichzeitig in Richtung der positiven Ladung (höhere elektrische Feldstärke). $\vec{F}_{res} \neq 0$ und $\vec{M} \neq 0$.
- C: Der Abstand beider Ladungen des Dipols von der positiven Ladung ist verschieden. Damit sind auch die Kräfte verschieden. $|\vec{F}_-| > |\vec{F}_+|$. Der Dipol ist bereits in Feldrichtung ausgerichtet. Er wandert in Richtung der positiven Ladung aber dreht sich nicht. $\vec{F}_{res} \neq 0$ und $\vec{M} = 0$.

Bringt man einen elektrischen Dipol in ein inhomogenes, elektrisches Feld, so dreht sich der Dipol bis er genau in Feldrichtung ausgerichtet ist und wandert in Richtung der höheren Feldstärke.

Die Struktur von Wasser und der Einfluss gelöster Ionen



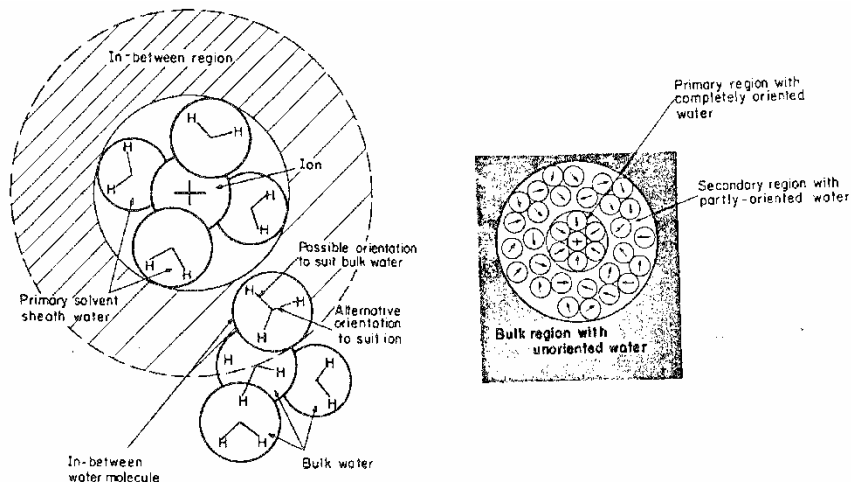
Struktur von Eis: Jedes H_2O ist über 4 H-Brücken mit den anderen H_2O verknüpft. Der kleinste O-O-Abstand ist 0,24 nm.

Beim Schmelzen wird er größer 0,29 nm (bei 1,5°C), 0,3 nm (bei 83°C). Im Eis gibt es 4 nächste Nachbarn, im flüssigen H_2O 4,4 (bei 1,5°C) 4,9 (bei 83°C), d.h. es erfolgt ein Zusammenbruch der Fernordnung beim Schmelzen, teilweise auch ein Zusammenbruch der Nahordnung.

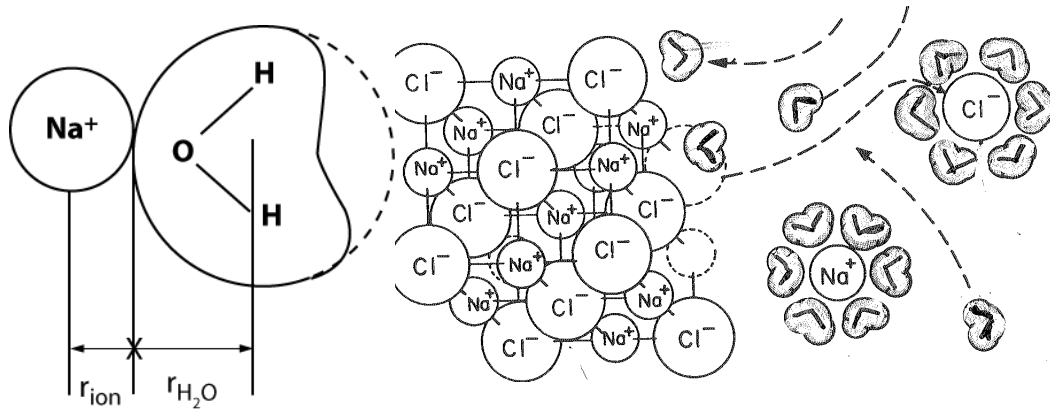
Diese beiden Effekte erlauben eine dichtere Packung der H_2O -Moleküle im flüssigen Zustand. In Kombination mit der Zunahme des mittleren Abstandes ist dies die Erklärung für das Dichtemaximum bei 4°C.

Struktur von Wasser: Im flüssigen Wasser befinden sich größere Netzwerke von Wassermolekülen, die über Wasserstoff-Brückenbindungen assoziiert sind. Daneben liegen auch unassoziierte Moleküle vor, die sich in einem Gleichgewicht mit den Netzwerken befinden. Diese ungewöhnliche Struktur ist Ursache für eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften des flüssigen Wassers.

Löst man Ionen im Wasser, so lagern sich die Wasserdipole an die Ionen an. Die Wassermoleküle direkt am Ion bilden die sogenannte erste Hydrathülle, die sehr fest gebunden und stark orientiert sind. Daran schließt sich eine weitere ("sekundäre") Hydrathülle an, deren Dipole nur partiell orientiert sind. Diese geht ohne scharfe Grenze in die Struktur der ungestörten Wasserstruktur über. Die erste Hydrathülle enthält bei den meisten Ionen 4 Wassermoleküle in tetraedrischen Anordnung, da dadurch die tetraedrische Anordnung der ungestörten Wasserstruktur (engl. "bulk water") am wenigsten gestört wird. Die Abbildung zeigt eine anschauliche (links) und schematische (rechts) Darstellung der Umgebung eines hydratisierten Ions.



Will man einen NaCl-Kristall in Wasser auflösen, so muss eine Energie von der Größenordnung der Gitterenergie (750 kJmol^{-1}) aufbringen. Die geschieht durch Anlagerung der Wasserdipole an die Ionen auf der Kristalloberfläche, die dadurch in Lösung gehen können.



Durchschlagsfeldstärke in Luft:

Erreicht die Luft eine Feldstärke von 10^6Vm^{-1} , so tritt ein elektrischer Überschlag auf (Funken, Blitz).

Beispiel: Steckdose $U = 220 \text{ V}$, Abstand der Pole $r = 1 \text{ cm}$ ergibt für die Feldstärke zwischen den Polen:

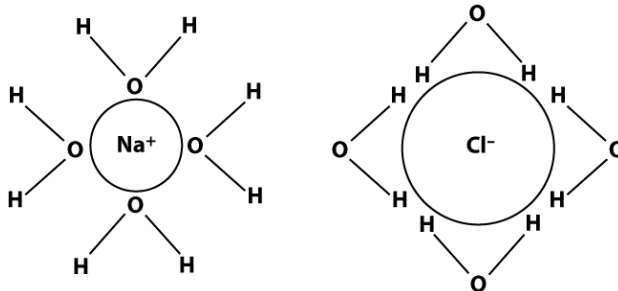
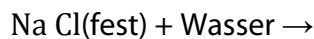
$$E = \frac{220 \text{ V}}{10^{-2} \text{ m}} = 2,2 \cdot 10^4 \text{Vm}^{-1}$$

Nähert man die Pole an z.B. $1 \text{ mm} \rightarrow 2,2 \cdot 10^5 \text{Vm}^{-1}$

Beim Abstand von $0,2 \text{ mm}$ Funkenüberschlag, daher $E > 10^6 \text{Vm}^{-1}$.

15.2. Elektrolyte und Faraday'sche Gesetze

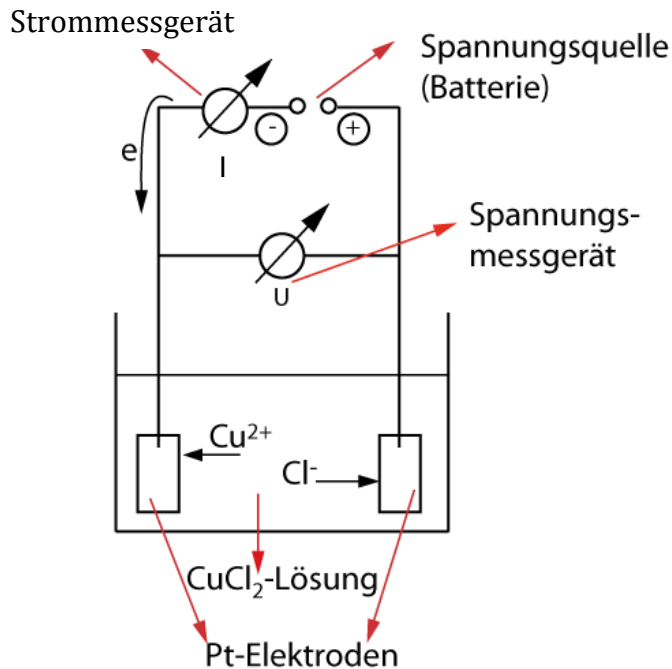
Werden Salze in Wasser gelöst, leiten die entstehenden Lösungen den elektrischen Strom. Bei der Auflösung dissoziieren die Stoffe in Ionen und die Ionen werden durch Anlagerung einer Hydrathülle stabilisiert.



Gegenüber der Bindung im Kristall, ist die Coulomb'sche Wechselwirkung durch das Wasser stark geschwächt.

$$|\vec{F}| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{H_2O}} \frac{Q_1Q_2}{r^2}, \quad \text{mit } \epsilon_{H_2O} = 78$$

Legt man an eine solche Lösung eine elektrische Spannung an, so wandern die Ionen im elektrischen Feld und reagieren an den Elektroden mit den Elektronen.



Bsp.: CuCl₂-Lösung, Pt-Elektroden.

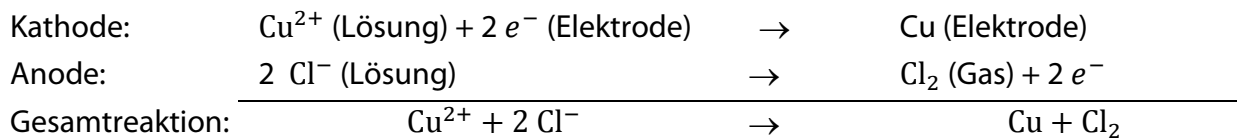
Wir legen eine Spannung an: dann werden die Cu²⁺ zum -Pol wandern, die Cl⁻ zum +Pol.

Definition:

-Pol die Kathode. Bei der Elektrolyse wandern die positiven Ionen (Kationen) zur Kathode.

+Pol die Anode. Bei der Elektrolyse wandern die negativen Ionen (Anionen) zur Anode.

Im Zuleitungsdraht und in den Elektroden fließen Elektronen, in der Lösung nur Cu²⁺ und Cl⁻, d.h. an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt findet ein Wechsel der Ladungsträger statt und dies ist mit einer chemischen Reaktion gekoppelt.



Diese Reaktion ist eine Zersetzung des gelösten Stoffes. Man nennt diesen Vorgang Elektrolyse.

Die Faraday'schen Gesetze

Die Elektrolyse wurde von Faraday für viele Stoffe genauer untersucht, und dabei das 1. und 2. Faraday'sche Gesetz gefunden. Diese sind eine Konsequenz der Erhaltung der elektrischen Ladung:

- Fließt im äußeren Stromkreis die Ladung Q (*außen*) = $Q_a = I t$, so muss die gleiche Ladung auch durch die Zelle fließen.
- An der Kathode wird die Ladung aber nur durch Cu^{2+} -Ionen in die Lösung gebracht. Also muss hier gelten:

(15.17)

$$Q_{\text{Zelle}}(\text{Kathode}) = N_{\text{Cu}^{2+}} \cdot z_{\text{Cu}^{2+}} \cdot e$$

$$\begin{aligned} N_{\text{Cu}^{2+}} &= \text{Zahl der abgeschiedenen } \text{Cu}^{2+}\text{-Ionen} \\ z_{\text{Cu}^{2+}} &= \text{Zahl der Ladungen der } \text{Cu}^{2+}\text{-Ionen} \\ e &= \text{Elementarladung} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \end{aligned}$$

mit

$$N_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Cu}^{2+}} \cdot N_A$$

n = Stoffmenge (mol)

N_A = Avogadrokonstante

und

$$n = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$$

$m_{\text{Cu}^{2+}}$ = Masse der abgeschiedenen Cu^{2+}

$M_{\text{Cu}^{2+}}$ = Molmasse

erhält man aus Gl. 15.17:

(15.18)

$$Q_{\text{Zelle}}(\text{Kathode}) = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{M_{\text{Cu}^{2+}}} \cdot z_{\text{Cu}^{2+}} \cdot N_A \cdot e$$

Entsprechend ergibt sich für die Anode:

(15.19)

$$Q_{\text{Zelle}}(\text{Anode}) = \frac{m_{\text{Cl}^-}}{M_{\text{Cl}^-}} \cdot z_{\text{Cl}^-} \cdot N_A \cdot e$$

Da die elektrische Ladung erhalten bleibt, gilt (a=außen):

$$Q_a = I t = Q_{\text{Zelle}}$$

und wir erhalten allgemein für beliebige Ionensorten i :

(15.20)

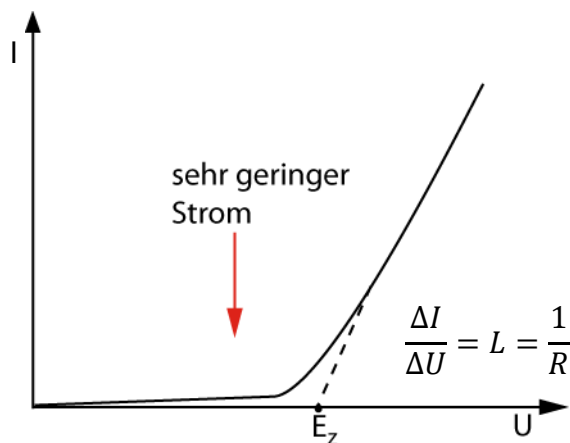
$$Q_a = I t = \frac{m_i}{M_i} z_i N_A e = n_i z_i F$$

Man schreibt für die Größe $N_A e = F = 6 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} = 96500 \text{Cmol}^{-1}$

F = Faradaykonstante = Ladung von 1 mol Elektronen

Mit dieser Gleichung (15.20) berechnet man den Zusammenhang zwischen Strom und Stoffmenge bei der Elektrolyse. Gl. 15.20 ist die Zusammenfassung des 1. und des 2. Faraday'sche Gesetzes.

Abhängigkeit Strom – Spannung bei der Elektrolyse:



Bei kleinen Spannungen: kein Strom.

Bei hoher Spannung: linearer Zusammenhang

Strom – Spannung (Ohm'sches Gesetz)

Extrapolation des linearen Bereiches auf den Strom $I = 0$ ergibt die Zersetzungsspannung, E_z für die jeweilige Verbindung

Beispiel: Berechnung der Masse von Aluminium, wenn bei der Elektrolyse von AlCl_3 ein Strom von 5 A für eine halbe Stunde fließt.

(15.20)

$$I t = \frac{m_i}{M_i} z_i F$$

$$\begin{aligned} m(\text{Al}) &= \frac{I t M(\text{Al})}{z_{\text{Al}} F} = \frac{5 \text{ A} \cdot 0,5 \text{ h} \cdot 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \cdot 96500 \text{ Cmol}^{-1}} \\ &= \frac{5 \text{ A} \cdot 0,5 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 27 \text{ gmol}^{-1}}{3 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1}} \\ &= 0,84 \text{ g} \end{aligned}$$

$$z(\text{Al}) = 3$$

$$M(\text{Al}) = 27 \text{ g mol}^{-1}$$

$$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$$

15.3 Leitfähigkeit von Elektrolyten

Der elektrische Widerstand ist definiert als $R = \frac{U}{I}$, die elektrische Leitfähigkeit ist $L = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}$.

Der Widerstand hängt von der Geometrie der Anordnung ab. Man findet:

$$R = \sigma \frac{\ell}{A}$$

σ = spezifischer Widerstand, ℓ = Länge des Leiters,
 A = Querschnittsfläche des Leiters

Entsprechend findet man

für die Leitfähigkeit

$$\frac{I}{U} = L = \kappa \frac{A}{\ell}, \quad \kappa = \text{spezifische Leitfähigkeit}$$

$$I = \kappa A \frac{U}{\ell} \quad (15.21)$$

Die spezifische Leitfähigkeit setzt sich aus den Anteilen der Kationen und der Anionen zusammen und ist proportional zur Konzentration des Salzes. Dividiert man durch c so erhält man:

(15.22)

$$\frac{\kappa}{c} = \Lambda = \text{molare Leitfähigkeit des Elektrolyten}$$

Man bezeichnet entsprechend

$$\left. \begin{aligned} \Lambda_+ &= z_+ u_+ F \\ \Lambda_- &= z_- u_- F \end{aligned} \right\} \begin{aligned} u_+ &= \frac{v_+}{|E|} \\ u_- &= \frac{v_-}{|E|} \end{aligned} \quad (15.23)$$

als die molare Leitfähigkeit des Kations bzw. des Anions (z_+ , z_- Ladungszahl Kation, Anion, u_+ , u_- Beweglichkeit Kation, Anion, v_+ , v_- Geschwindigkeiten Kation und Anion).

Damit ergibt sich (15.24)

$$\Lambda = v_+ \Lambda_+ + v_- \Lambda_- \quad (\text{stöchiometrische Koeffizienten})$$

Man nennt Gl. 15.24 das 1. Kohlrausch'sche Gesetz oder das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Bsp.: $\Lambda_0(\text{Na}^+) = 50 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

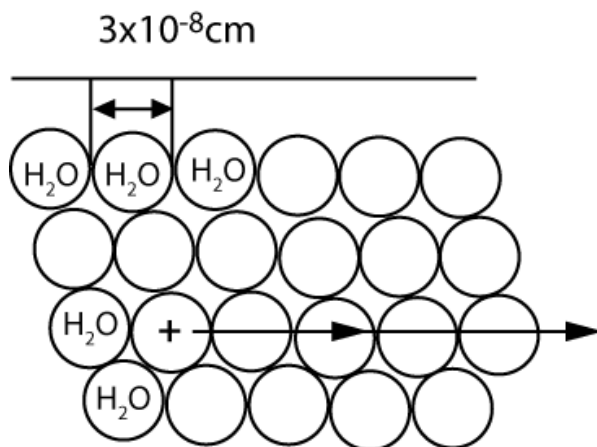
$$\Lambda_0(\text{Cl}^-) = 76 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$u_{0\text{Na}^+} = \frac{\Lambda_{0\text{Na}^+}}{z_{\text{Na}^+} F} = \frac{50 \, \text{cm}^2 \text{mol} A}{96500 \, \Omega \text{mol} A s V}$$

$$= 5,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{s V}$$

$$v_{0\text{Na}^+} = u_{0\text{Na}^+} E = 5,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{s V} \cdot 1 \frac{V}{\text{cm}} \approx 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{s}$$

Legt man eine Spannung von 1 V an zwei Elektroden, deren Abstand 1 cm ist, so wandern die in der Lösung befindlichen Na^+ -Ionen in 1 s etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{cm}$ weit.



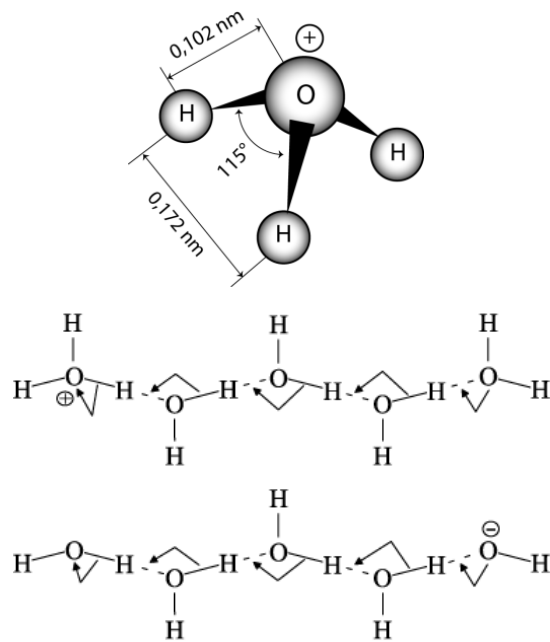
Der Abstand zweier Wassermoleküle ist etwa $3 \cdot 10^{-8} \text{cm}$, d.h. auf einem Weg von 1 cm liegen

$$N = \frac{1 \text{ cm}}{3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 3 \cdot 10^7 \text{ Wassermoleküle.}$$

In 1 s legt das Na^+ einen Weg von $5 \cdot 10^{-4} \text{cm}$ zurück.

$$\text{Dabei wandert das } \text{Na}^+ \text{-Ion an } N = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}}{3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ Molekülen } \text{H}_2\text{O} \text{ vorbei.}$$

Das Proton wandert nicht als H_3O^+ durch die Lösung. Es hat einen anderen Transportmechanismus.
 H_3O^+



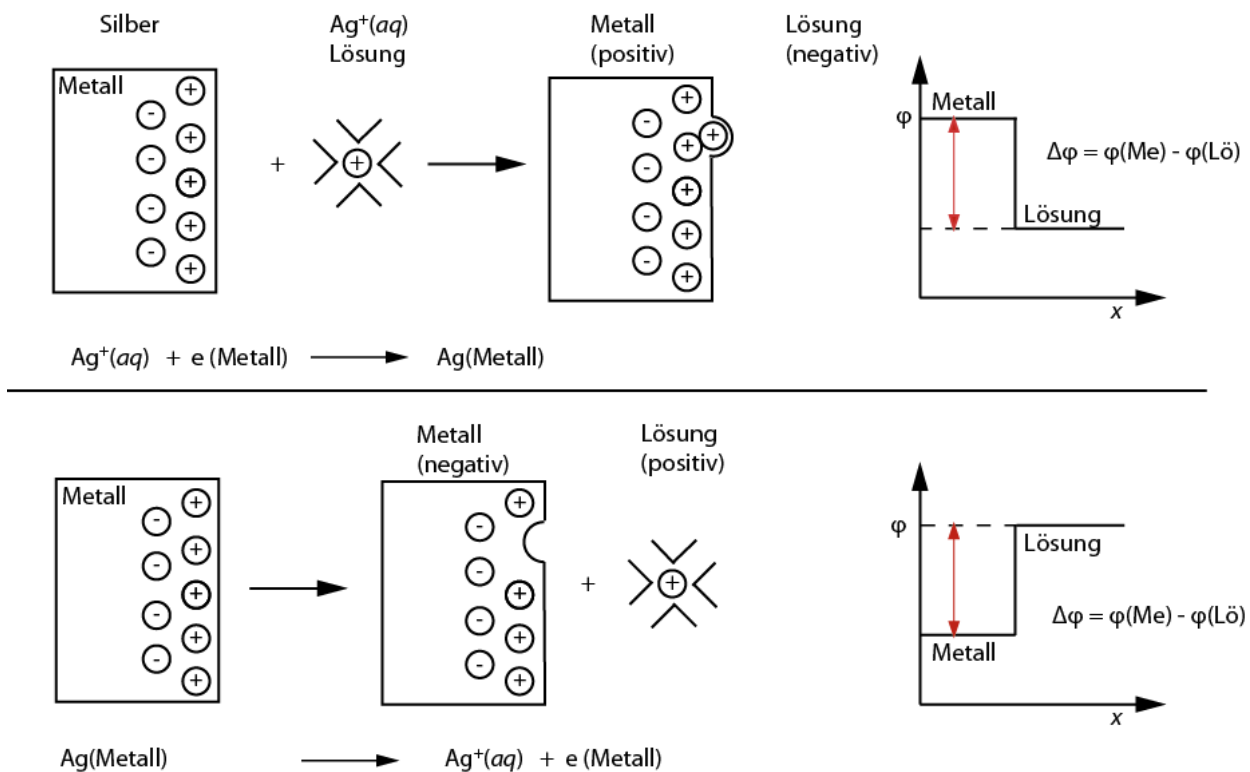
„Wanderung“ von H^+ im elektrischen Feld. $\Rightarrow$ Erklärt die hohe Beweglichkeit (und Leitfähigkeit) von H^+ -Ionen ("Grotthuss-Mechanismus").

15.4 Elektroden

15.4.1 Vorgänge an der Elektrode

Taucht man einen Metallstab in eine Lösung, so kann entweder das Metall in Lösung gehen, oder es können sich Metallionen abscheiden:

Vorgänge an der Elektrode (Halbzelle):



d.h. an den Elektroden laufen chemische Reaktionen ab. Parallel zu dem chemischen Vorgang werden die Phasen (Metall und Lösung) gegeneinander aufgeladen: Ist das Silbermetall negativ geladen, so wird die weitere Abgabe von Ag^+ in die Lösung verlangsamt bis sich schließlich ein Gleichgewicht eingestellt hat (chemisch + elektrisch = elektrochemisches Gleichgewicht).

Anstelle des chemischen Potentials, das man bei den Gleichgewichten in einer Phase (d.h. $\phi = \text{konst}$) benutzt, muss man hier für die Berechnung das elektrochemische Potential benutzen, das folgendermaßen definiert ist:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (15.25)$$

$\tilde{\mu}_i$	=	elektrochemisches Potential
μ_i	=	chemisches Potential
z_i	=	Ladung des Ions i
F	=	Faradaykonstante
$(\rightarrow z_i F =$		Ladung von 1 mol Teilchen i)
φ	=	elektrisches Potential der Phase

Für ungeladene Stoffe ist $z_i = 0$, und das elektrochemische Potential geht in das chemische Potential über. Das elektrochemische Potential enthält zusätzlich die Arbeit, die notwendig ist, um 1 Mol Ionen vom elektrischen Potential 0 auf φ zu bringen. Je nach Vorzeichen von z_i und φ , ist diese Arbeit positiv oder negativ.

- Die chemische Reaktion findet nur an der Phasengrenze $Me|Lö$ statt.
- Durch die chemische Reaktion findet eine elektrische Aufladung der beiden Phasen gegeneinander statt, dies verhindert den weiteren Ablauf der Reaktion: wir haben elektrochemisches Gleichgewicht.

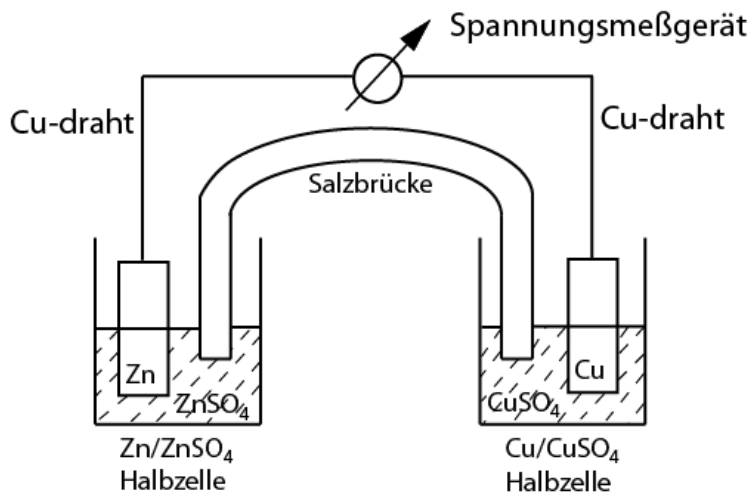
Für ein elektrochemisches Gleichgewicht gilt allgemein:

$$\sum v_i \tilde{\mu}_i = 0$$

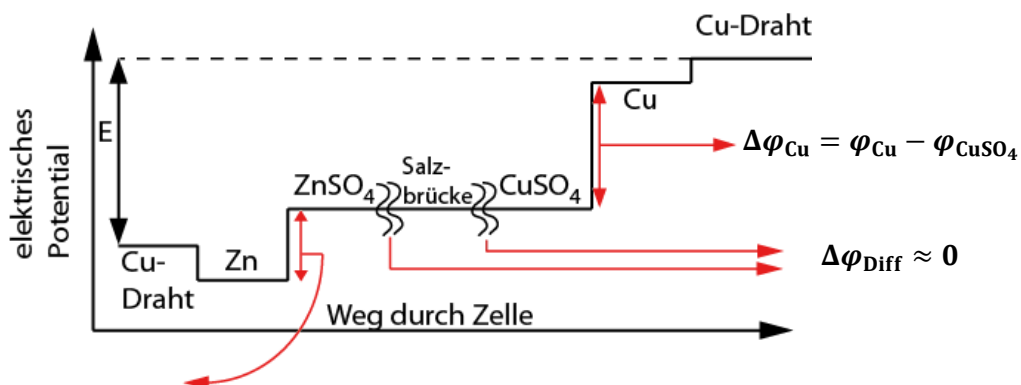
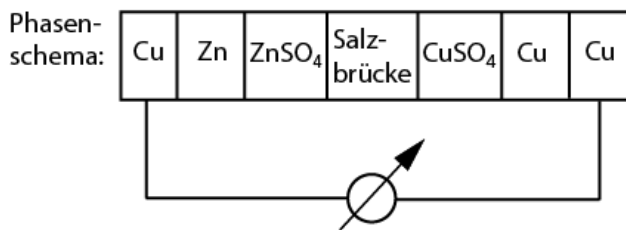
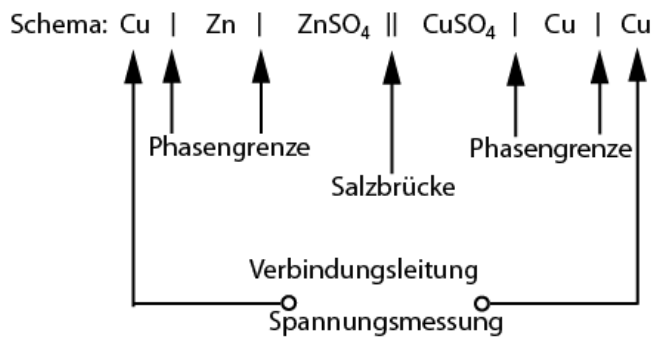
15.4.2 Elektrochemische Zelle

Man baut zwei Halbzellen (Metall und Lösung) zusammen:

Schematische Darstellungen:



Die Salzbrücke erlaubt den Ladungstransport zwischen den Halbzellen und verhindert die Vermischung der Lösung. Sie besteht aus einem Keramikdiaphragma oder aus einer KNO_3 -Lösung, die mit Agar verfestigt ist.



Wichtige Befunde:

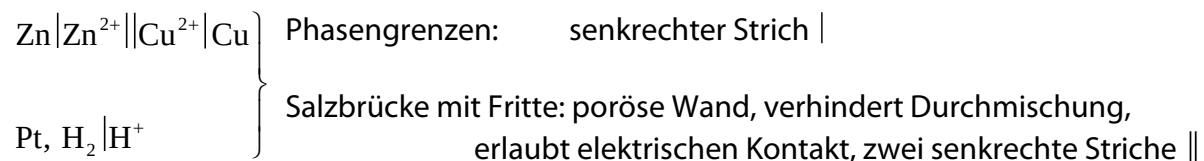
- Innerhalb einer Phase ist φ konstant (wenn kein Strom fließt)
- Potentialsprünge nur an den Phasengrenzen
- Chemische Reaktion nur an den Phasengrenzen
- Potentialsprünge an den Grenzen zwischen Salzbrücke und Lösungen sind klein und werden vernachlässigt.
- Die Messung elektrischer Potentialdifferenzen erfolgt immer zwischen zwei Phasen gleicher chemischer Zusammensetzung, d.h. Voltmeter ist an zwei Cu-Drähte angeschlossen.

Eine Kombination aus zwei verschiedenen Elektroden nennt man eine elektrochemische Zelle. Eine Elektrode im Kontakt mit der Lösung heißt entsprechend 'Halbzelle'. An der Stelle, an der die beiden verschiedenen Lösungen aneinander grenzen, treten Diffusionspotentiale auf. Diese kann man aber durch geeignete Maßnahmen verringern bzw. ganz unterdrücken (Salzbrücken mit Salzen, bei denen Anion und Kation gleiche Beweglichkeit haben. Die Zellspannung einer elektrochemischen Zelle ist

$$\varphi_{rechts} - \varphi_{links} = \Delta\varphi_{Cu} - \Delta\varphi_{Zn} = E$$

Wenn kein Strom fließt, nennt man diese Spannung die Elektromotorische Kraft, EMK, der Zelle. Das Diffusionspotential an der Grenzfläche zweier Lösungen wird vernachlässigt: $\Delta\varphi_{Diff} \approx 0$

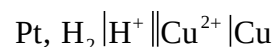
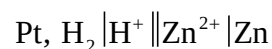
Symbolische Schreibweise:



15.4.3 Wasserstoff – Elektrode und Spannungsreihe

Das Potential einer Halbzelle kann nicht direkt gemessen werden. Man kombiniert daher eine Halbzelle mit einer zweiten Halbzelle, z.B. einer H_2 -elektrode.

Linke Seite: H_2 -Elektrode; rechte Seite: beliebige Halbzelle



Man setzt willkürlich das elektrische Potential der H₂-Elektrode unter Standardbedingungen = Null und definiert als Elektrodenpotential einer beliebigen Halbzelle die EMK, die in Kombination mit der H₂-Elektrode gemessen wurde.

Standardelektrodenpotential: E^0 / V	Reaktion, die in Tabelle angegeben wird	eigentlich ablaufende Reaktion
- 0,763	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{Zn}$
+ 0,34	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{Cu}$

Das Minus-Zeichen von E^0 deutet an, dass bei Zn die Reaktion in umgekehrter Richtung läuft wie geschrieben, bei Cu (+Zeichen) läuft Reaktion in der angegebenen Richtung.

Die gemessene EMK der Zelle ergibt sich formal dann so:

$$\begin{aligned}
 E &= \Delta\varphi_{\text{Cu}|\text{CuSO}_4} - \Delta\varphi_{\text{Zn}|\text{ZnSO}_4} \\
 &= \underbrace{(\Delta\varphi_{\text{Cu}|\text{CuSO}_4} - \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+})}_{E_{\text{Cu}|\text{CuSO}_4}} - \underbrace{(\Delta\varphi_{\text{Zn}|\text{ZnSO}_4} - \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+})}_{E_{\text{Zn}|\text{ZnSO}_4}} \quad (15.26)
 \end{aligned}$$

Man nennt E das Elektrodenpotential der entsprechenden Reaktion. Unter Standardbedingungen wird es E^0 „Standardelektrodenpotential“ genannt. Man erkennt, dass bei der Kombination von zwei Halbzellen (Elektroden) zu einer Zelle das Elektrodenpotential der H₂-Elektrode ('Referenzelektrode') wieder heraus fällt.

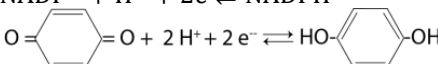
$\Delta\varphi_{\text{Cu}|\text{CuSO}_4}$ ist also die elektrische Potentialdifferenz an der Grenzfläche Cu|CuSO₄.
 $E_{\text{Cu}|\text{CuSO}_4}$ ist das Elektrodenpotential, d.h. die Differenz der elektrischen Potentialdifferenzen Cu|CuSO₄ und Pt H₂|H⁺.

Anordnung der Halbzellen im Zellschema:

1. Ist eine Halbzelle die H₂-Elektrode, so steht diese immer auf der linken Seite.
2. Bei allen anderen Kombinationen von Halbzellen steht die Halbzelle mit positiverem Standardpotential E^0 auf der rechten Seite.
3. Die Standard EMK der Zelle errechnet sich wie folgt:

$$E^0 = E^0(\text{rechts}) - E^0(\text{links}) = E_p^0 - E_n^0$$

Die Standardelektrodenpotentiale liegen geordnet nach ihrer Größe tabelliert vor. Man nennt dies die 'Elektrochemische Spannungsreihe'

Halbzelle	Elektrodenreaktion	Standardelektrodenpotential	
		Chemisch $\frac{E^0}{V}$	Biochemisch $\frac{E^{0'}}{V}$
Metallionenelektroden			
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,05	
Rb ⁺ Rb	Rb ⁺ + e ⁻ ⇌ Rb	-2,93	
K ⁺ K	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2,92	
Cs ⁺ Cs	Cs ⁺ + e ⁻ ⇌ Cs	-2,92	
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2,87	
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,71	
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2,36	
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1,66	
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,76	
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,44	
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,40	
Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0,23	
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,13	
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,34	
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,80	
Au ⁺ Au	Au ⁺ + e ⁻ ⇌ Au	+1,42	
Gaselektroden			
H ⁺ H ₂ , Pt	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0,00	-0,421
OH ⁻ O ₂ , Pt	O ₂ + 2 H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ 4 OH ⁻	+0,40	
I ⁻ I ₂ , Pt	I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2 I ⁻	+0,54	
Cl ⁻ Cl ₂ , Pt	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2 Cl ⁻	+1,36	
F ⁻ F ₂ , Pt	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2 F ⁻	+2,85	
H ₂ O Pt	O ₂ + 4 H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O	+1,229	+0,816
Elektroden 2. Art			
SO ₄ ²⁻ PbSO ₄ Pb	PbSO ₄ + 2e ⁻ ⇌ Pb + SO ₄ ²⁻	-0,28	
I ⁻ Ag I Ag	Ag I + e ⁻ ⇌ Ag + I ⁻	-0,15	
Cl ⁻ AgCl Ag	AgCl + e ⁻ ⇌ Ag + Cl ⁻	+0,22	
Cl ⁻ Hg ₂ Cl ₂ Hg	Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2 Hg + 2Cl ⁻	+0,27	
Redoxelektroden			
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Pt	Cr ³⁺ + e ⁻ ⇌ Cr ²⁺	-0,41	
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+0,77	
Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt	Ce ⁴⁺ + e ⁻ ⇌ Ce ³⁺	+1,61	
NADPH, NADP ⁺ Pt	NADP ⁺ + H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ NADPH	-0,105	-0,324
Chinhydron Pt		+0,90	

Vergleich:

Thermodynamik	Elektrochemie
chem. Pot. $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$	elektrochem. Pot. $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$
i = Stoffindex, a = Aktivität, z_i = Ladungszahl des Ions i , F = Faradaykonstante, φ = elektrisches Potential	
$\Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i$ $= \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$ $= \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$	$\Delta G = \sum_i v_i \tilde{\mu}_i = \sum_i v_i \mu_i + z F E$ $= \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} + z F E$ $= \Delta_r G + z F E$
chem. Gleichgewicht: $\Delta_r G = 0$	elektrochemisches Gleichgewicht: $\Delta G = 0$
$\Delta_r G^0 = -RT \ln \prod_i (a_i)_{Gl}^{v_i}$ $= -RT \ln K^0$	$\Delta_r G = -z F E$ $E = -\frac{\Delta_r G}{z F} = -\frac{\Delta_r G^0}{z F} - \frac{RT}{z F} \ln \prod_i a_i^{v_i}$ $= E^0 - \frac{RT}{z F} \ln \prod_i a_i^{v_i}$ $\Delta_r G^0 = -z F E^0$

$\Delta_r G$ = Freie Reaktionsenthalpie, ΔG = Freie Reaktionsenthalpie + elektrische Arbeit im Gleichgewicht

v_i = stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i , E = EMK der elektrochemischen Zelle,

z = Betrag des stöchiometrischen Faktors der Elektronen,

$\prod_i a_i^{v_i} = Q$ = stöchiometrisches Produkt, $\prod_i (a_i^{v_i})_{Gl} = K^0$ = Gleichgewichtskonstante

1. $\Delta_r G^0 = -z F E^0 = -RT \ln K^0$

„Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus der Standard EMK“

2. $E^0 = \frac{RT}{z F} \ln K^0$

3. $\Delta_r G = -z F E$

Zusammenhang der Freien Reaktionsenthalpie EMK

Weitere Zusammenhänge zwischen E^0 und thermodynamischen Größen:

$$\left(\frac{d\Delta_r G^0}{dT} \right)_p = -\Delta_r S^0$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0$$

$$\left(\frac{d\Delta_r G^0}{dT} \right)_p = -z F \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_p = -\Delta_r S^0$$

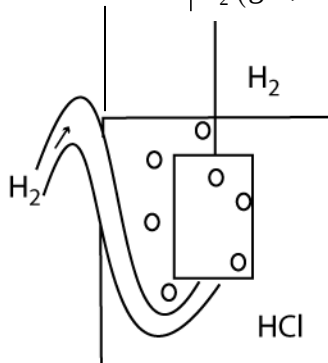
$$\Delta_r H^0 = z F \Delta E^0 + T z F \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_p$$

15.4.3 Verschiedene Elektroden

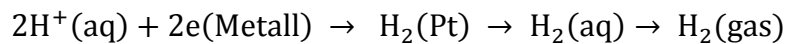
Wasserstoffstandardelektrode

Messbar sind nur die Potentialdifferenzen zwischen zwei Halbzellen. Verschiedene Halbzellen können beliebig miteinander kombiniert werden. Zur Tabellierung wählt man eine Halbzelle Referenz. Dies ist die Normal Wasserstoff Elektrode oder Standard Wasserstoffelektrode.

Schema: $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{gas}, 1 \text{ bar}) | \text{H}^+ (\text{aq}), a = 1$



H_2 löst sich in Platin. An der Grenzfläche Pt|Lösung läuft die Reaktion ab:



Man kombiniert beliebige Halbzellen mit der Standardwasserstoffelektrode und tabelliert diese Werte. Ordnet man diese Werte nach steigender EMK, so erhält man die sog.

Spannungsreihe. Diese gibt die Standardredoxpotentiale der verschiedenen Halbzellen (Edukte und Produkte jeweils in den Standardzuständen)

($p^\theta = 1 \text{ bar}, c^\theta = 1 \text{ M}, x = 1$) gegenüber der Standardwasserstoffelektrode an, der man das Standardpotential $E_{\text{H}_2} = 0$ zuordnet.

Beispiel: $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{gas}, 1 \text{ bar}) | \text{H}^+ (\text{aq}), a = 1 || \text{Ag}^+ (\text{aq}) | \text{Ag} (\text{s})$

Reaktion:	Faktor	Standardpotential
p: $2 \text{Ag}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2 \text{Ag}$	2	0,8 V
n: $2 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$		0
p – n: $2 \text{Ag}^+ + 2\text{e} - 2 \text{H}^+ - 2\text{e} \rightarrow 2 \text{Ag} - \text{H}_2$		(p – n)
umordnen $2 \text{Ag}^+ + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{H}^+$		0,8 V

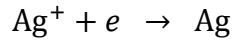
Nernst'sche Gleichung:

$$E = E_p - E_n = E_{\text{Ag}} - E_{\text{H}_2} = E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{x_{\text{Ag}}^2}{\{\text{Ag}^+\}^2} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \{\text{Ag}^+\}$$

Silber/Silberchloridelektrode

Pt|H₂|H⁺(aq)||KCl, AgCl|AgCl|Ag

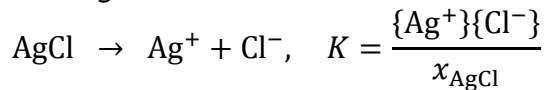
Auch hier findet an der Ag-Elektrode die folgende Reaktion statt



Nernst'sche Gleichung:

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{x_{\text{Ag}}}{\{\text{Ag}^+\}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \{\text{Ag}^+\}$$

In Gegenwart von Cl⁻ Ionen fällt jedoch das Ag⁺ als Silberchlorid aus und wir haben das Gleichgewicht



$x_{\text{AgCl}} = 1$ (reiner Stoff) und wir erhalten: $K_L = \{\text{Ag}^+\}\{\text{Cl}^-\}$ das Löslichkeitsprodukt des AgCl.

Daraus ergibt sich für {Ag⁺}

$$\{\text{Ag}^+\} = \frac{K_L}{\{\text{Cl}^-\}}$$

Dies setzen wir in die Nernst'sche Gleichung ein und erhalten

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_L}{\{\text{Cl}^-\}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_L - \frac{RT}{F} \ln \{\text{Cl}^-\}$$

Wir fassen zusammen

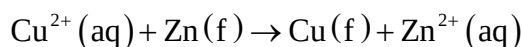
$$E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_L = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \{\text{Cl}^-\}$$

Da diese Elektrode sehr einfach zu handhaben ist, wird sie sehr häufig als Referenzelektrode bei Messungen eingesetzt. Man nennt sie eine Elektrode zweiter Art, weil das Potential nicht von der Konzentration des an der Elektrode reagierenden Ions (das Ag⁺), sondern von der eines zweiten Ions (des Cl⁻) kontrolliert wird. Elektroden zweiter Art haben ein sehr reproduzierbares Potential.

Verschiedene Zellen:

Daniell-Zelle



$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = (E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0) - \frac{RT}{2F} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

- $z = 2$ (2 Elektronen werden von Zn zu Cu transportiert)
- $\prod_i a_i^{v_i} = \frac{a(\text{Zn}^{2+})x(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})x(\text{Zn})}$ $v_i = \text{stöchiometrischer Faktor}$

Allgemein setzt man die Aktivitäten ein. Hat man reinen Stoff (wie z.B. Cu und Zn) vorliegen, gilt $a_i = x_i = 1$. Der Stoffmengenanteil ist für reine Stoffe immer $x_i = 1$.

Damit folgt:

$$E = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

Für die Aktivitäten kann man näherungsweise die Konzentrationen der Stoffe einsetzen (bei verdünnten Lösungen):

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,314 \text{ V As mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{96500 \text{ As mol}^{-1}} = 0,0258 \text{ V}$$

Manchmal verwendet man den lg an Stelle des ln. Dabei gilt: $\ln x = 2,303 \lg x$.

Man erhält dann:

$$E = E^0 - \frac{2,303 RT}{2F} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = E^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$



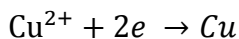
Hinweis: In der Allgemeinen Chemie verwendet man die Nernst-Gleichung in der Form:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

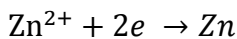
$a(\text{Ox}) = \text{Aktivität der oxidierten Spezies}$

$a(\text{Red}) = \text{Aktivität der reduzierten Spezies}$

Beispiel:



$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{x_{\text{Cu}}}$$

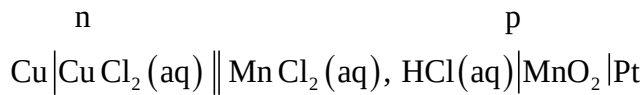


$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{x_{\text{Zn}}}$$

$$\begin{aligned} E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} &= E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{x_{\text{Cu}}} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{x_{\text{Zn}}} \\ &= E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Cu}^{2+})x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Cu}}a(\text{Zn}^{2+})} \\ &= E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} \end{aligned}$$

d.h. man erhält das gleiche Ergebnis wie vorher

Gegeben ist die folgende elektrochemische Zelle.



Wie lauten die Halbzellreaktionen, die Gesamtreaktion, die Nernst'sche Gleichung?

Man stellt zumindest die Halbzelle mit dem positiven Potential aus der Tabelle mit den Standardpotentialen fest und nennt diese p, die negative wird mit n bezeichnet.

Reaktionen	Faktor	E^0
p $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1	1,23 V
n $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Cu}(\text{f})$	1	0,34 V
p – n: $\text{MnO}_2(\text{f}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2e - \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) - 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}(\text{f})$ Umgeordnet: $\text{MnO}_2(\text{f}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{f}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$		0,89 V

Der stöchiometrische Faktor der Elektronen muss in beiden Halbzellen immer gleich sein.
Es ergibt sich: $z = 2$

Das stöchiometrische Produkt aus der Reaktionsgleichung ergibt für die Gesamtreaktion:

$$Q = \prod_i (a_i)^{v_i} = \frac{\{\text{Mn}^{2+}\} x_{\text{H}_2\text{O}}^2 \{\text{Cu}^{2+}\}}{\{x_{\text{MnO}_2}\} \{\text{H}^+\}^4 x_{\text{Cu}}}$$



Q ist nicht die Gleichgewichtskonstante! Die Konzentrationen in den Halbzellen können beliebig gewählt werden.

Nernst'sche Gleichung:

$$E_p - E_n = E_p^0 - E_n^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{\text{Mn}^{2+}\} x_{\text{H}_2\text{O}}^2 \{\text{Cu}^{2+}\}}{x_{\text{MnO}_2} \{\text{H}^+\}^4 x_{\text{Cu}}} \quad \text{oder}$$

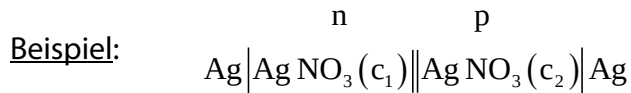
$$E = E^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{\{\text{Mn}^{2+}\} x_{\text{H}_2\text{O}}^2 \{\text{Cu}^{2+}\}}{x_{\text{MnO}_2} \{\text{H}^+\}^4 x_{\text{Cu}}}$$



In einer elektrochemischen Zelle läuft immer die gleiche Reaktion ab wie in einer Lösung. Sie ist nur zwei Teilreaktionen separiert.

Konzentrationszelle

Man kann Halbzellen miteinander kombinieren, die sich nur in der Konzentration eines Reaktanten unterscheiden.



Reaktion:	Faktor	Standardpotential
p $\text{Ag}^+ (c_2) + e \rightarrow \text{Ag}$	1	0,8 V
n $\text{Ag}^+ (c_1) + e \rightarrow \text{Ag}$	1	0,8 V
p - n $\text{Ag}^+ (c_2) + e - \text{Ag}^+ (c_1) - e \rightarrow \text{Ag} - \text{Ag}$ $\text{Ag}^+ (c_2) \rightarrow \text{Ag}^+ (c_1)$		0

Nernst'sche Gleichung:

$$E = E_p - E_n = -\frac{RT}{F} \ln \frac{x_{\text{Ag}}}{\{c_2\}} - \left(-\frac{RT}{F} \ln \frac{x_{\text{Ag}}}{\{c_1\}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \frac{\{c_2\} x_{\text{Ag}}}{x_{\text{Ag}} \{c_1\}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\{c_2\}}{\{c_1\}} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{\{c_2\}}{\{c_1\}}$$

Wenn $c_2 > c_1$ dann ist $E > 0$, d.h. Ag^+ wird von Lösung 2 nach Lösung 1 transportiert.

Wenn $c_2 = 10^{-3} \text{ M}$ und $c_1 = 10^{-4} \text{ M}$, ergibt sich aus der Nernst Gleichung

$$E = 0,059 \text{ V} \lg \frac{10^{-3}}{10^{-4}} = 0,059 \text{ V} \lg 10 = 0,059 \text{ V} = 59 \text{ mV}$$

d.h. ein Konzentrationsverhältnis von 10 gibt eine Potentialdifferenz von 59 mV.

15.4.4 Rezept zur Aufstellung der Nernst'schen Gleichung

Bei der Standardmethode zur Aufstellung der Nernst'schen Gleichung setzt man voraus, dass man die an den beiden Elektroden ablaufenden Reaktionen ('Halbreaktionen') kennt, und man geht dann so vor:

- Die Halbreaktionen aufschreiben, die an den Elektroden stattfinden, beide in Reduktionsrichtung (wie in Tabelle), zuerst die mit höherem E^0 , dann die mit niedrigerem E^0 .
- Multiplikation der stöchiometrischen Gleichungen mit einem Faktor, der so errechnet wird, dass die Zahl der Elektronen in beiden Halbreaktionen gleich ist (Gesetz der Ladungserhaltung).
- Subtraktion der stöchiometrischen Gleichungen der beiden Reaktionen ① – ② (die mit höherem E_p^0 – die mit niedrigerem E_n^0) = Gesamtreaktion

- d) Subtraktion der Standard EMK der Halbzellen ergibt die Standard EMK der Zelle
- e) Einsetzen der Gesamtreaktion in die Nernst'sche Gleichung
- f) Berechnung der EMK mit den gegebenen Werten der Konzentrationen

Beispiel:

Reaktion		Faktor	E^0/V
p	$2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ e} \rightarrow 2 \text{ Ag}$	2	+ 0,80 E_p^0
n	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Cu}$	1	+ 0,34 E_n^0
p – n: $2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ e} - \text{Cu}^{2+} - 2 \text{ e} \rightarrow 2 \text{ Ag} - \text{Cu}$			$p - n = 0,80 - (+ 0,34)$
Umordnen: $2 \text{ Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{ Ag} + \text{Cu}^{2+}$			$E_p^0 - E_n^0 = E^0 = 0,46$

Der Faktor wird so bestimmt, dass die Elektronen bei der Differenzbildung p – n wegfallen.
 E_p^0 ist das höhere, E_n^0 das geringere Standardpotential.

Damit ist die Gesamtreaktionsgleichung, der stöchiometrische Faktor der Elektronen z in der Gesamtreaktion, und die Standard EMK bestimmt.

Die Nernst'sche Gleichung lautet:

$$E_p - E_n = E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i \{a_i\}^{v_i}$$

Darin ist $\prod_i \{a_i\}^{v_i}$ das stöchiometrische Produkt der Gesamtreaktion.

Für das Beispiel ergibt sich: $(z = 2)$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{x_{\text{Ag}}^2 \{\text{Cu}^{2+}\}}{\{\text{Ag}^+\}^2 x_{\text{Cu}}}$$

mit

$$\begin{aligned}
 x_{\text{Ag}} &= 1, \quad x_{\text{Cu}} = 1, \quad c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,2M, \quad c(\text{AgNO}_3) = 0,1M \text{ und} \\
 E^0 &= E_p^0 - E_n^0 \\
 &= E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}}^0 = 0,46 \text{ V}
 \end{aligned}$$

ergibt sich schließlich:

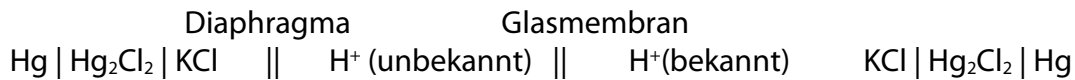
$$E = E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{\text{Cu}^{2+}\}}{\{\text{Ag}^+\}^2} = E^0 - \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg \frac{0,2}{(0,1)^2} = 0,46 \text{ V} - 0,038 \text{ V} = 0,422 \text{ V}$$

15.4.5 Anwendungen

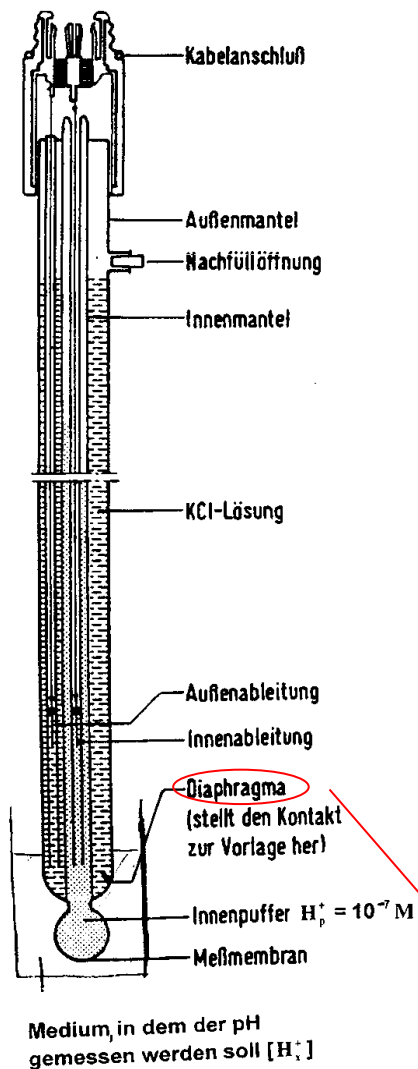
pH Messung mit Glaselektrode

Zur Messung der H^+ -Konzentration werden heute praktisch immer Glaselektroden benutzt. Das sind elektrochemische Ketten, die folgendermaßen aufgebaut sind:

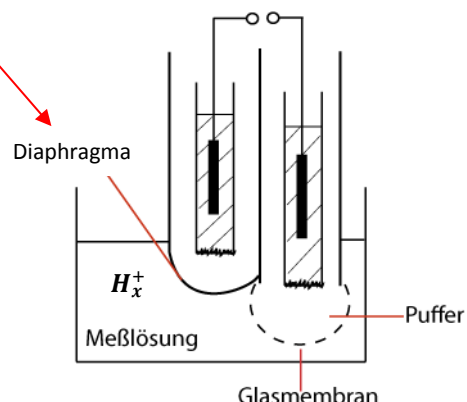
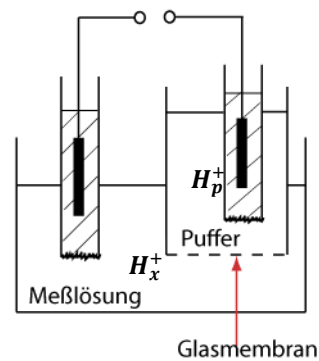
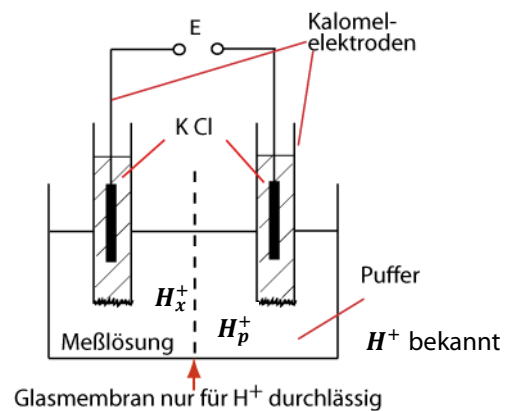
Symbolische Schreibweise der Kette:



Technische Ausführung



Prinzip



In zwei Lösungen mit den H^+ -Konzentrationen H_x^+ (unbekannte Konzentration) und H_p^+ (gepufferte Lösung mit bekanntem pH-Wert, üblicherweise pH 7) tauchen je eine Kalomel-elektrode ($Hg|Hg_2Cl_2$) ein. Dabei sind die Elektroden mit 3 M KCl –Lösung gefüllt. Über ein Diaphragma (eine Fritte aus Keramik oder durch ein Platinröhrchen) sind die Elektroden elektrisch leitend miteinander verbunden. Zwischen den beiden Lösungen befindet sich eine sehr dünne Glasmembran. Für die Herleitung des Zusammenhangs zwischen gemessener Spannung (EMK) und pH kann man annehmen, dass die Glasmembran semipermeabel für H^+ -Ionen ist, d.h. sie lässt nur H^+ -Ionen hindurch.

Ist z.B. H_p^+ größer als H_x^+ , so werden H^+ -Ionen durch die Membran nach außen wandern und dabei die Lösung mit der unbekannten H^+ -Konzentration positiv aufladen. Dieser Vorgang kommt zum Stillstand, wenn die Potentialdifferenz so groß geworden ist, dass sie einen weiteren Einstrom von H^+ verhindert. Wir haben dann ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen beiden Lösungen erreicht. Es gilt dann:

$$\tilde{\mu}_x = \tilde{\mu}_p \quad (15.27)$$

$$\begin{aligned} \mu_x + zF\varphi_x &= \mu_p + zF\varphi_p \\ z &= +1 \end{aligned} \quad (15.28)$$

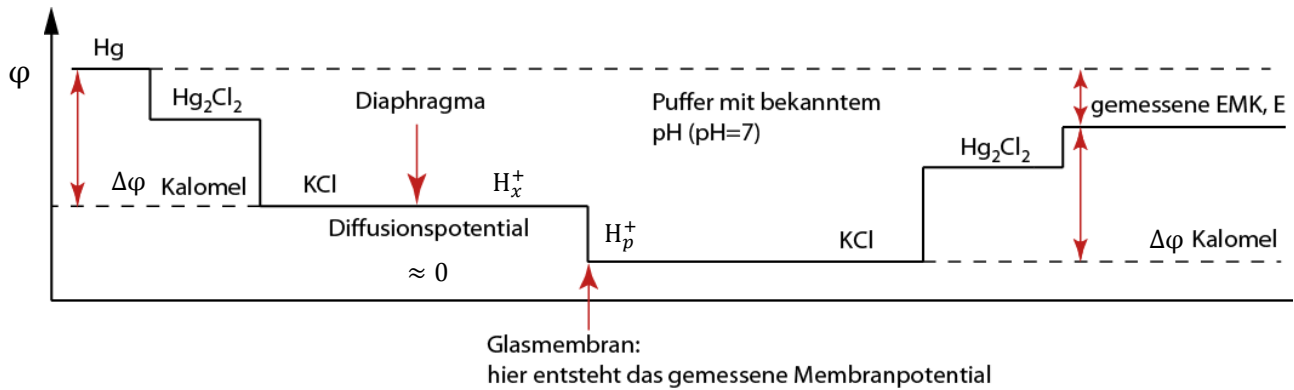
$$\mu_x^0 + RT\ln[H^+]_x + F\varphi_x = \mu_p^0 + RT\ln[H^+]_p + F\varphi_p \quad (15.29)$$

Wir ordnen und erhalten, da $\mu_x^0 = \mu_p^0$ (15.30)

$$\varphi_x - \varphi_p = \Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_p}{[H^+]_x}$$

Diese Potentialdifferenz wird über die beiden Kalomel-Elektroden abgeleitet und mit einem Voltmeter gemessen.

Potentialdiagramm der Kette



Die Potentialdifferenzen an den Kalomelelektroden hängen nur von der KCl – Konzentration ab, sie sind daher gleich groß und fallen bei der Differenzbildung heraus. Das Diffusionspotential am Diaphragma (Fritte) wird vernachlässigt, d.h. die gemessene EMK hängt nur von der Potentialdifferenz an der Glasmembran ab. (15.31)

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_p}{[H^+]_x} \\
 &= \frac{2,3 RT}{F} \{ \lg[H^+]_p - \lg[H^+]_x \} \\
 &= \frac{2,3 RT}{F} (pH_x - pH_p)
 \end{aligned}
 \tag{15.32}$$

$$pH_x = \frac{F}{2,3RT} E + pH_p$$

$$y = a x + b$$

Durch Messung von E lässt sich der unbekannte pH-Wert ermitteln, sofern man den pH-Wert der Pufferlösung pH_p kennt, da die Steigung der Geraden bekannt ist ($a = 16,95 \text{ V}^{-1}$).

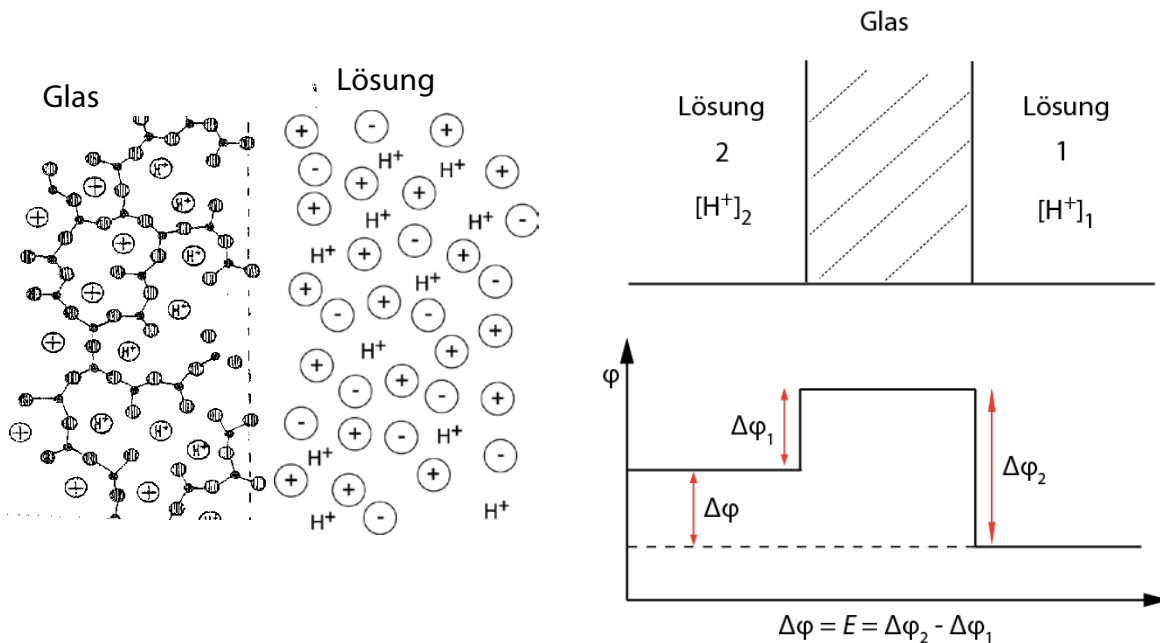
In Wirklichkeit ist die Glasmembran nicht für H^+ -Ionen durchlässig, sondern der Ladungstransport im Inneren des Glases erfolgt durch Na^+ -Ionen. An der Oberfläche werden Na^+ -Ionen durch H^+ -Ionen ausgetauscht. Dadurch entstehen an beiden Seiten der Glasmembran (in den so genannten Quellschichten) elektrische Potentialdifferenzen. Eine Berechnung führt zu einer Gleichung, die in erster Näherung so aussieht wie unsere Gleichung 15.32 für E .

Da die Gleichung also nicht ganz exakt ist, verwendet man für die Auswertung von Messdaten die Form der Gleichung, legt aber durch zwei Eichmessungen die beiden Konstanten a und b fest. Ein so umkalibriertes Voltmeter nennt man pH-Meter. Vorgehensweise: Messung von E mit einem Eichpuffer pH 7. Dann sollte E nach Gl 15.31 gleich Null sein und man verstellt an

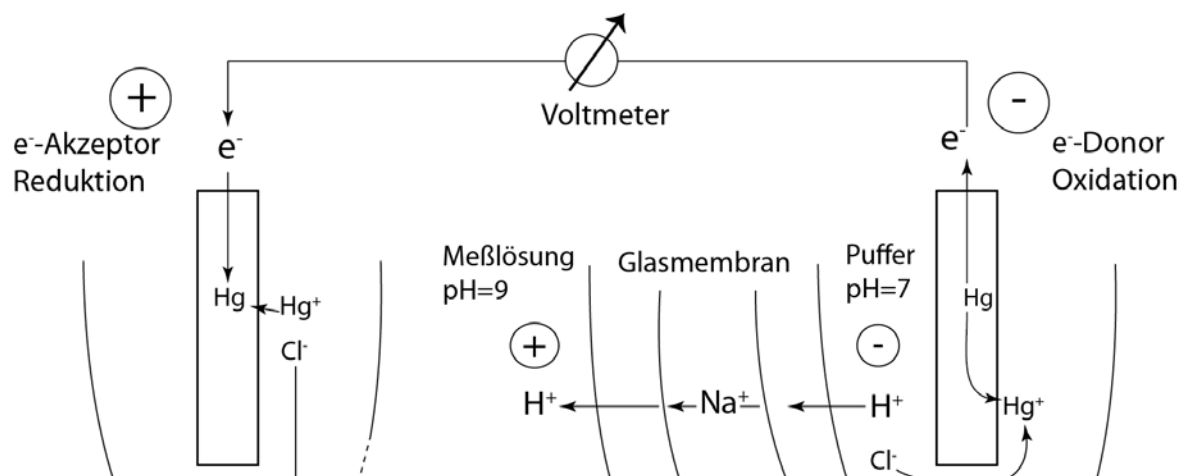
einem Potentiometer den Nullpunkt des Voltmeters bis Null angezeigt wird. Dann erfolgt Messung bei pH 6 oder pH 8. Nach Gleichung 15.31 sollte dann $\pm 59 \text{ mV}$ gemessen werden. Man variiert die Spreizung der Skala an einem zweiten Potentiometer so, dass der Eichmesswert erhalten wird.

Potentialerzeugung an der Glasmembran

An der Glasoberfläche befindet sich eine hydratisierte Silikatschicht ("Quellschicht"). Die Kationen in dieser Schicht (meist Na^+) können sich mit den Protonen austauschen bis das elektrochemische Potential der Protonen in der wässrigen Lösung gleich dem in der Quellschicht geworden ist. Dies führt zum Aufbau einer elektrischen Potentialdifferenz, deren Größe von der Konzentration der H^+ in der Lösung abhängt. Dieser Austausch geschieht auf beiden Seiten der Glasmembran und die Differenz dieser beiden Potentialsprünge ist die nach Gl. 15.32 gemessene EMK.



Elektroden-Reaktionen und Ladungsträger bei der pH-Messung mit der Einstab-Messkette



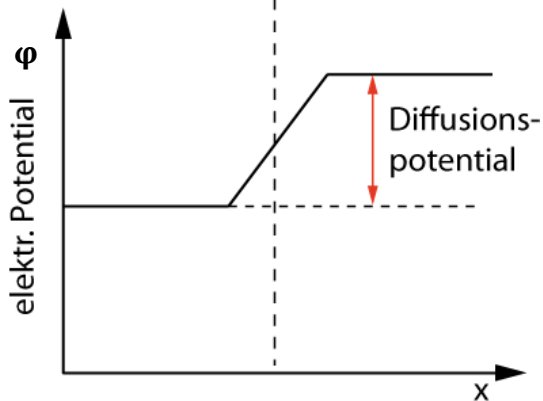
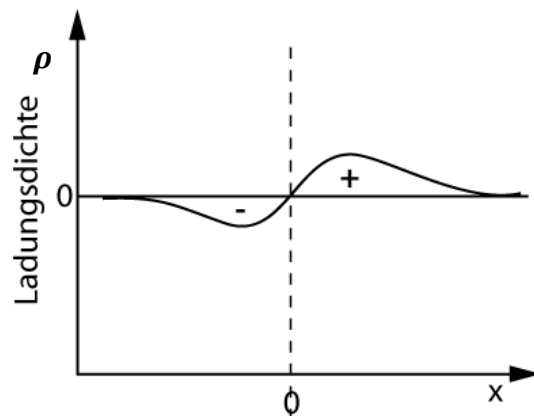
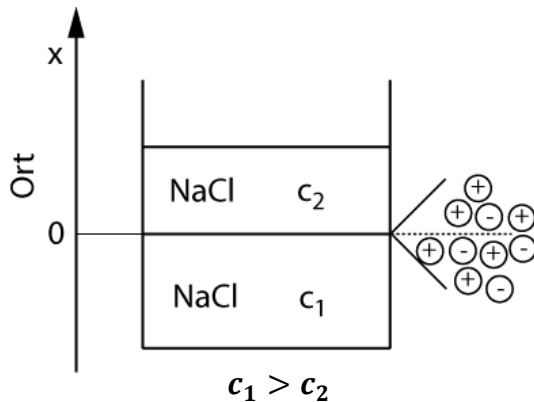
Ladungsträger (von links nach rechts durch die Kette):

Im Zuleitungsdraht zur Hg-Elektrode	: e
Im Hg	: e
An der Grenzfläche Hg/Hg ₂ Cl ₂	: Hg ₂ ²⁺
An der Grenzfläche Hg ₂ Cl ₂ /KCl	: Cl ⁻
In der KCl –Lösung und Fritte	: K ⁺ und Cl ⁻
In der Messlösung	: alle vorhandenen Ionen
An der Grenzfläche	: H ⁺
Messlösung/Glasmembran	
Im Glas	: Na ⁺
An der Grenzfläche Glas/Puffer	: H ⁺
In der KCl – Lösung	: K ⁺ und Cl ⁻
An der Grenzfläche KCl –/Hg ₂ Cl ₂	: Cl ⁻
An der Grenzfläche Hg ₂ Cl ₂ /Hg	: Hg ₂ ²⁺
Im Hg	: e
Im Zuleitungsdraht	: e

Ob ein Austausch der Kationen des Glases mit den Protonen der Lösung stattfindet, hängt von der Art des Glases ab. Es gibt heute Spezialgläser, die entweder H⁺ oder sehr selektiv andere Ionen wie z.B. Na⁺ oder K⁺ usw. austauschen können. Es steht eine ganze Reihe solcher ionenselektiver Glaselektroden zur Verfügung, mit denen man nach der gleichen Methode, die Konzentration der verschiedensten Ionen bestimmen kann z.B. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, usw. Das Problem bei der Entwicklung von solchen ionenselektiven Sensoren ist immer eine möglichst hohe Selektivität für das untersuchte Ion zu erhalten, da im Prinzip natürlich andere Ionen auch ausgetauscht werden können und dadurch die Messung stören.

15.4.6 Das Diffusionpotential (richtig: Diffusionspotentialdifferenz)

Grenzen zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration aneinander, so gleichen sich die Konzentrationen auf Grund der Diffusion der Moleküle aus, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit von der Größe der diffundierenden Teilchen abhängt (siehe Kapitel 13). Grenzen zwei Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentration aneinander, findet auch eine Vermischung durch Diffusion statt (Bsp. NaCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentration).



Da die Na^+ – Ionen schneller wandern als die Cl^- – Ionen, wandern die positiven Ladungen voraus. Dadurch wird ein Unterschied in der elektrischen Ladungsdichte senkrecht zu der Grenzfläche hervorgerufen (positiv in der Lösung mit der geringeren Konzentration Na^+ eilen voraus), negativ in der mit der höheren Konzentration.

Die unterschiedlichen Ladungsdichten führen zu einer elektrischen Potentialdifferenz zwischen den Lösungen. Damit verknüpft ist ein elektrisches Feld. Dieses führt zu einer Verlangsamung der Geschwindigkeit der Na^+ und zu einer Vergrößerung der Geschwindigkeit der Cl^- – Ionen. Nach einer kurzen Anlaufzeit sind beide Geschwindigkeiten gleich geworden, so dass beide Ionen dann gleich schnell diffundieren. Die hierbei entstandene elektrische Potentialdifferenz nennt man das Diffusionspotential.

(eigentlich Diffusionspotentialdifferenz oder Diffusions-spannung).

Diffusionspotentiale entstehen an der Grenzfläche zwischen zwei Lösungen, die Ionen unterschiedlicher Beweglichkeit enthalten:

- Gleiche Elektrolyte in unterschiedlicher Konzentrationen
- Lösungen, die verschiedene Salze enthalten
- Halbleiter (feste Lösungen) unterschiedlicher Zusammensetzung

Ein einfaches Ergebnis für das Diffusionspotential erhält man, wenn nur ein Ion wandert, z.B. wenn die beiden Lösungen durch eine semipermeable Membran getrennt sind. Man erhält dann

$$\Delta\varphi_{Diff} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = 0,059 \text{ V } \lg \frac{c_2}{c_1}$$

d.h. das gleiche Ergebnis wie bei einer Konzentrationszelle.

15.4.7 Erzeugung Nervenimpuls

Zellmembranen bestehen aus Lipiden und Proteinen und diese Membranen lassen Ionen unterschiedlich schnell passieren, d.h. sie sind nicht streng semipermeabel, sondern haben unterschiedliche Permeabilitätskoeffizienten für die verschiedenen Ionen. Man muss dann die Nernst Gleichung für $\Delta\varphi$ erweitern und erhält die sog. „Goldman Gleichung“

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_i[K^+]_{i2} + P_i[A^-]_{i1}}{P_i[K^+]_{i1} + P_i[A^-]_{i2}}$$

$P_i =$	Permeabilitätskoeffizient des Ions i	
$[K^+]_{i2} =$	Konzentrationen der Kationen	auf Seite 2
$[K^+]_{i1} =$	Konzentrationen der Kationen	auf Seite 1
$[A^-]_{i1} =$	Konzentrationen der Anionen	auf Seite 1
$[A^-]_{i2} =$	Konzentrationen der Anionen	auf Seite 2

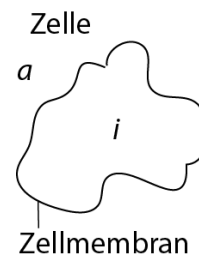
Wir betrachten ein vereinfachtes Beispiel, bei dem wir die Anionen völlig vernachlässigen und nur zwei Kationen Na^+ und K^+ berücksichtigen. Wir erhalten dann

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_K[K^+]_2 + P_{Na}[Na^+]_2}{P_K[K^+]_1 + P_{Na}[Na^+]_1}$$

$P_K =$	Permeabilitätskoeffizient des K^+	
$P_{Na} =$	Permeabilitätskoeffizient des Na^+	
$[K^+]_2 =$	K^+ –Konzentration	auf Seite 2
$[K^+]_1 =$	K^+ –Konzentration	auf Seite 1
$[Na^+]_2 =$	Na^+ –Konzentration	auf Seite 2
$[Na^+]_1 =$	Na^+ –Konzentration	auf Seite 1

Die Ionenkonzentration in Zellen (Beispiel Muskelzellen) sind:

	intrazellulär (i)	extra zellulär (a)
Na^+	12 mM	145 mM
K^+	155 mM	4 mM
Cl^-	4 mM	120 mM
usw.		



Im Ruhezustand sind die Zellmembranen praktisch nur für K^+ durchlässig, d.h. $P_K \gg P_{Na}$. Dann wird aus der Goldman Gleichung:

$$\Delta\varphi \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{P_K[K^+]_a}{P_K[K^+]_i} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[K^+]_a}{[K^+]_i} = 0,059 \text{ V} \lg \frac{4\text{mM}}{155\text{mM}}$$

$$= -93 \text{ mV}$$

Für verschiedene Zellen liegt das Potential zwischen (80–90) mV innen negativ gegenüber außen.

Bei erregbaren Zellen (Nerven, Muskeln) kann durch die Erregung (sensorischer Reiz) ein Na^+ –Ionenkanal geöffnet werden. Damit verändern sich die Permeabilitätskoeffizienten und es gilt: $P_{\text{Na}^+} \gg P_{\text{K}^+}$

Wir erhalten dann bei gleichen Ionenkonzentrationen in der Zelle:

$$\Delta\varphi \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_a}{P_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_i} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Na}^+]_a}{[\text{Na}^+]_i} = 0,059 \text{ V} \lg \frac{145 \text{ mM}}{12 \text{ mM}} \\ = 63 \text{ mV}$$

Durch die Öffnung der Na^+ –Kanäle ergibt sich ein Na^+ –Ausstrom, der zu einer Umladung der Membran („Depolarisation“) auf 63 mV führt. Nach kurzer Zeit (ms-Bereich) werden die Na^+ –Kanäle wieder geschlossen und es stellt sich wieder das ursprüngliche K^+ –Potential ein. Man nennt eine solche Änderung ein Aktionspotential. Es dient zur Steuerung von Zellaktivitäten (Muskeln), Informationsübertragung und Informationsverarbeitung.

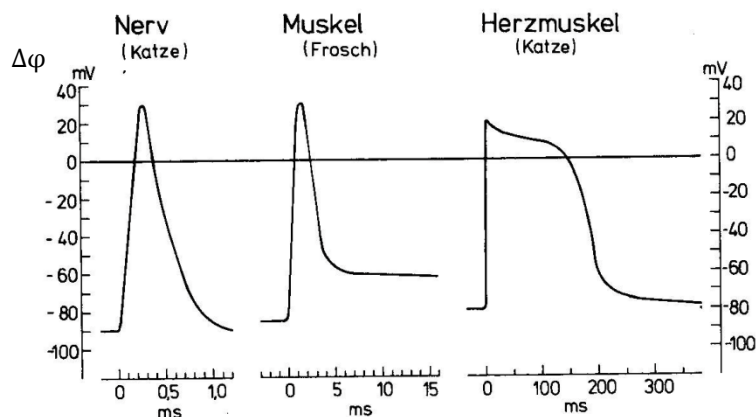
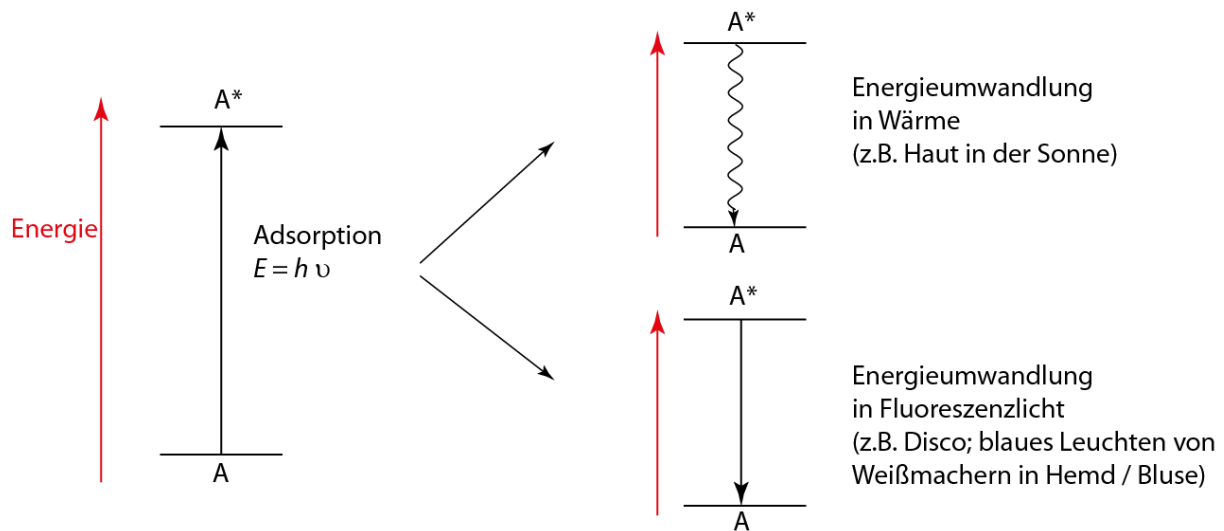


Abb. 2-10. Aktionspotentiale. Intracellulär abgeleitete Aktionspotentiale von verschiedenen Zelltypen. In den Abszissen die Zeit nach Beginn des Aktionspotentials, in der Ordinate das Membranpotential. Der Zeitmaßstab ist bei den Aktionspotentialen sehr verschieden, das Nervenaktionspotential der Katze läuft also sehr viel schneller ab als das Muskelaktionspotential des Frosches, und beide sind kurz relativ zum Aktionspotential des Herzmuskels

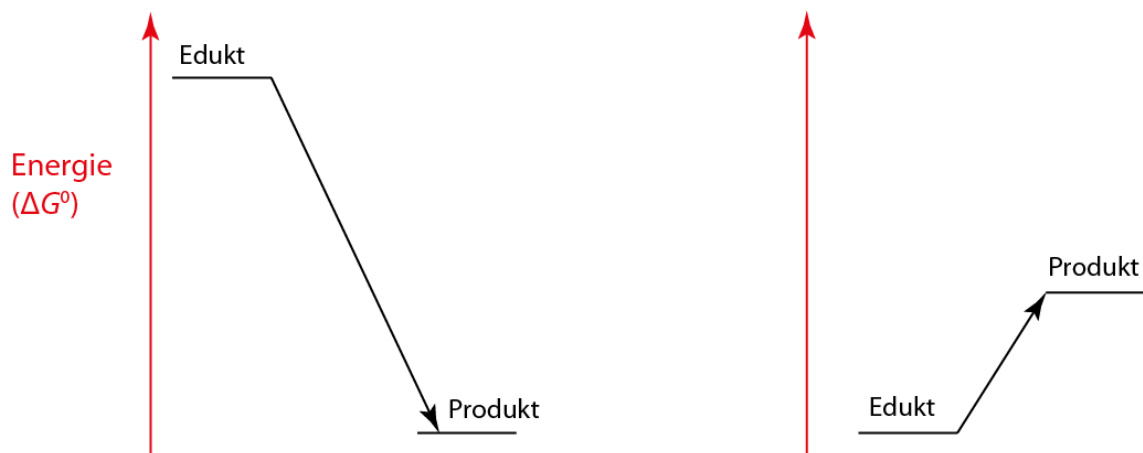
aus: Grundriß der Neurophysiologie
R.F. Schmidt (1974)S.39

15.4.8. Photosynthese

Energieumsatz bei Lichtabsorption



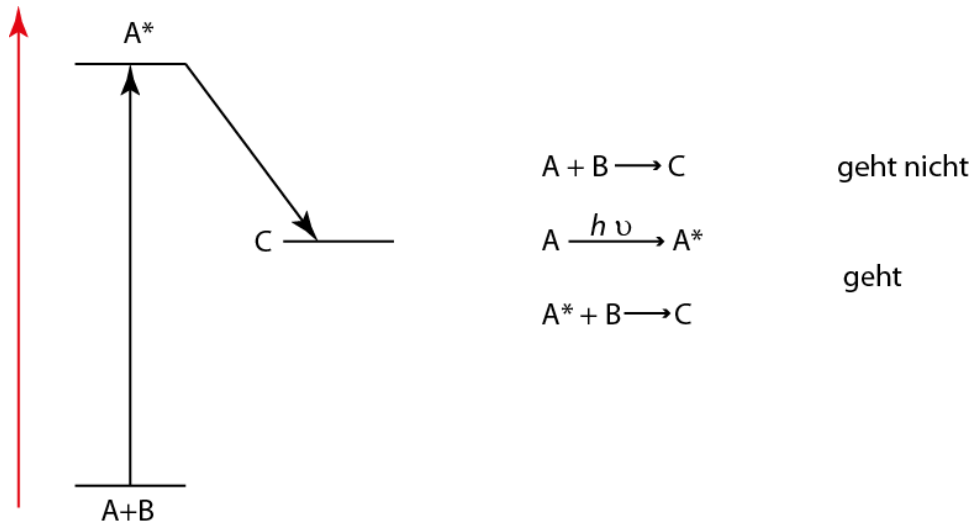
Energieumsatz bei chemischen Reaktionen



Chemische Reaktion läuft ab
 Bsp. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

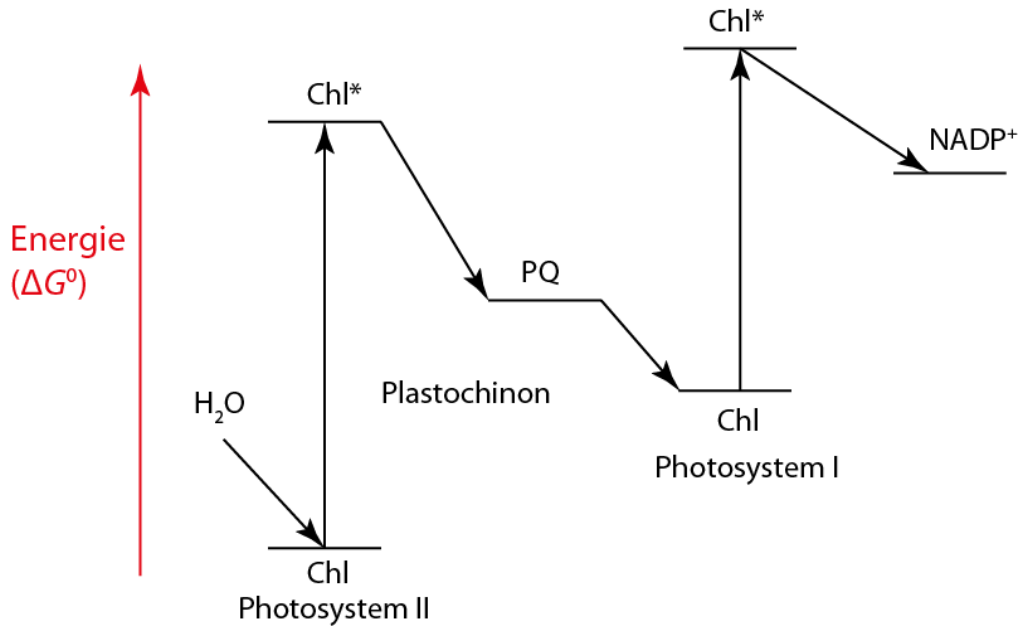
Chemische Reaktion läuft nicht ab
 Bsp. $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

Lichtabsorption und chemische Reaktion („Photochemie“)



Photosynthese

Bei der Photosynthese sind zwei photochemische Reaktionen hintereinander geschaltet, da die Energie eines Lichtquants für die gewünschte Reaktion nicht ausreicht.



Redoxpotentiale

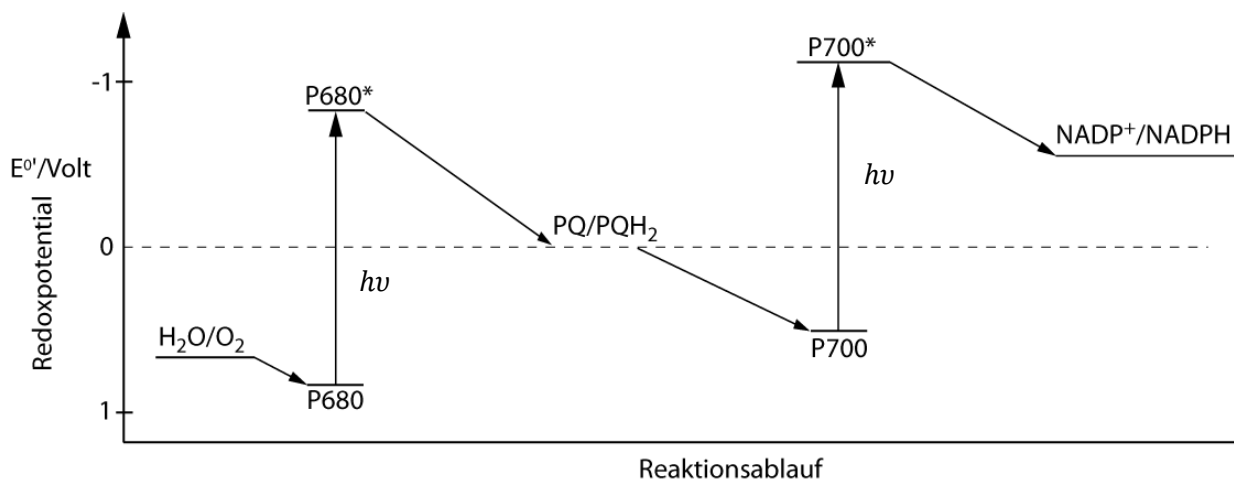
Bei der Photosynthese (wie auch bei allen andere photochemischen Reaktionen) wird nur ein Teil der absorbierten Lichtenergie in chemisch gespeicherte Energie umgewandelt. Ein Teil wird in Wärme umgewandelt, ein weiterer Teil als Fluoreszenzlicht abgestrahlt. Die Energetik einer chemischen Reaktion kann man auch mit Hilfe der Redoxpotentiale der beteiligten Stoffe beschreiben.

Es gilt:

$$\Delta_r G^{0'} = -zFE^{0'}$$

Die wichtigsten Energie umwandelnden Prozesse in der Biologie sind die Photosynthese und die Atmung.

Bei der Photosynthese werden mit Hilfe der Energie absorbierter Photonen Elektronen vom Wasser zum NADP^+ transportiert.



Das Redoxpotential $E^{0'}$ ist das biochemische Standardpotential, das sich von chemischen Standardpotential E^0 dadurch unterscheidet, dass der Standard pH-Wert $\text{pH} = 7$ und nicht $\text{pH} = 0$ ist. Die Lichtenergie wird verwendet, um das Elektron vom Redoxpotential des Wassers ($E^{0'} = 0,8 \text{ V}$) in mehreren Schritten durch Absorption von zwei Lichtquanten auf das Redoxpotential des NADP^+ anzuheben ($E^{0'} = -0,3 \text{ V}$). Das gebildete NADPH wird bei den Dunkelprozessen („Calvin-Zyklus“) zur Reduktion des CO_2 in Zucker eingesetzt.

Bei der Atmung wird zunächst NADH gebildet und dieses wird in einer Reihe von Redoxschritten durch Sauerstoff oxidiert, wobei Wasser gebildet wird.

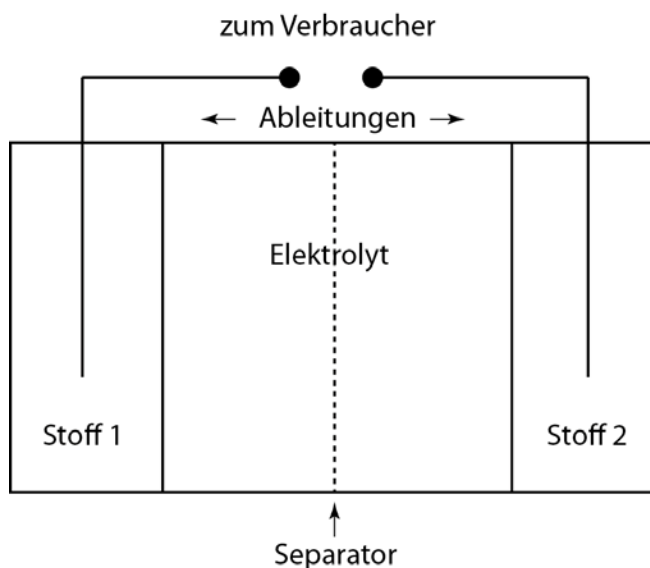
Mechanismus der Photosynthese:

15.4.9 Batterien

Am häufigsten werden elektrochemische Systeme zur Stromerzeugung verwendet. Unter einer Batterie verstand man früher eine Anordnung, die mehrere elektrochemische Zellen in Parallelschaltung (Erhöhung der Stromstärke bei konstanter Spannung) oder Reihenschaltung (Erhöhung der Spannung bei konstanter Stromstärke) enthält. Beispiel: Autobatterie (12 V) enthält 6 in Reihe geschaltete elektrochemische Zellen des Typs $\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2$, die jeweils 2 V erzeugen. Heute verwendet man den Ausdruck Batterie auch für eine einzelne elektrochemische Zelle. Man unterscheidet nicht wiederaufladbare und wieder aufladbare Batterien (Akkumulatoren). Bei den letzteren lässt sich durch Anlegen einer Spannung von außen die Stromrichtung und die Richtung der chemischen Reaktion umkehren. Dadurch werden die Edukte wieder zurückgebildet und die Batterie kann wieder verwendet werden.

Batterien bestehen aus den folgenden Teilen:

1. Zwei verschiedene Stoffe ("aktive Massen"), zwischen denen eine chemische Reaktion stattfinden kann. Damit die Reaktion nicht direkt (ohne Stromfluss) ablaufen kann, müssen die beiden Stoffe räumlich voneinander getrennt sein. Man verwendet hier einen "Separator"
2. Ein Elektrolyt, der die beiden aktiven Massen elektrisch leitend verbindet.
3. Zwei elektrische Ableitungen (Metall- oder Kohlestifte), die die Elektronen, die bei den Redoxreaktionen entstehen nach außen zum Verbraucher leiten.



Für alle Batterien sind die folgenden Überlegungen wichtig:

- Elektrochemische Reaktionen finden an der Grenzfläche zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Elektrolyten statt. Die Zahl der ausgetauschten Elektronen und damit die verfügbare Stromstärke sind proportional zur Größe der Kontaktfläche. Daher wird die Fläche der Elektroden möglichst groß gemacht und es werden mikroporöse Elektrodenmaterialien verwendet. Dadurch wird die Kontaktfläche nochmals sehr stark vergrößert.
- Um den Innenwiderstand der Zelle möglichst klein zu halten, verwendet man Elektrolyte mit hoher Leitfähigkeit und macht den mit Elektrolyt gefüllten Abstand zwischen den "aktiven Massen" möglichst gering.
- Verwendet man wässrige Elektrolyte muss man beachten, dass Wasser nur ein geringes "Stabilitätsfenster" hat. Legt man an eine wässrige Lösung eine Spannung von $> 1,2 \text{ V}$, so findet eine Zerlegung in H_2 und O_2 statt. (Beispiel: Hoffmann'scher Zersetzungsapparat mit verdünnter H_2SO_4 und Pt –Elektroden). Diese Reaktion ist immer eine Konkurrenzreaktion, wenn man wässrige, elektrochemische Zellen hat, die eine Zellspannung $> 1,2 \text{ V}$ haben. Um diese Reaktion zu unterdrücken verwendet man Elektrodenmaterialien, bei denen die Abscheidung von H_2 bzw. O_2 kinetisch gehemmt ist.

Für die praktische Verwendung sind die folgenden Angaben wichtig:

$$1. \text{ Maximale Ladungskapazität} = \frac{\text{in der Reaktion freisetzbare Ladung}}{\text{Masse der Edukte}}$$

$$ML = \frac{zF}{\sum_{\text{Edukte}} m_i} = \frac{zF}{\sum_{\text{Edukte}} |v_i| M_i}$$

$z = |v_e|$ stöchiometrischer Faktor der Elektronen

$$2. \text{ Maximale spezifische Energie} = \text{maximale Ladungskapazität} \cdot \text{EMK}$$

$$MSE = ML \cdot E$$

Beispiel für ML und MSE an Hand des Bleiakkus



$$ML = \frac{2 \cdot 96500 \text{ As mol}^{-1}}{(M(\text{PbO}_2) + M(\text{Pb}) + 2M(\text{H}_2\text{SO}_4))} = \frac{2 \cdot 96500 \text{ As mol}^{-1}}{(39 + 207 + 196)\text{g mol}^{-1}}$$

$$= 300 \text{ As g}^{-1} = 83,5 \text{ Ah kg}^{-1}$$

$$MSE = ML \cdot E = 83,5 \text{ Ah kg}^{-1} \cdot 2\text{V} = 167 \text{ Wh kg}^{-1}$$

$$2. \text{ Zyklenzahl: Zahl der möglichen Lade/Entladevorgänge}$$

Bleiakku ($\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2$)

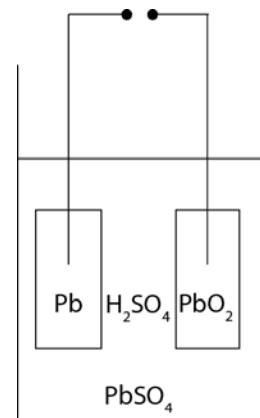
Reaktion	Faktor	Standardpotential E^0/V
+ Pol: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1	$E_p^0 = +1,69$
– Pol: $\text{PbSO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$	1	$E_n^0 = -0,36$
Gesamt: $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{Ladung}]{\text{Entladung}} 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$z = 2$	$E^0 = E_p^0 - E_n^0 = 1,95 \text{ V}$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{x^2(\text{PbSO}_4)x^2(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{PbO}_2)x(\text{Pb})\{\text{H}_2\text{SO}_4\}^2}$$

PbSO_4 , PbO_2 und Pb sind reine Stoffe, d.h. $x_i = 1$.

Wir setzen (näherungsweise) auch $x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ und erhalten

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln\{\text{H}_2\text{SO}_4\} \approx 2,04 \text{ V}$$



Bei der Entladung wird H_2SO_4 verbraucht, durch Messung der H_2SO_4 -Konzentration kann man den Ladezustand einer Autobatterie feststellen. Man misst hierzu die Dichte der Batterieflüssigkeit. Es ist kein Separator notwendig, da an beiden Elektroden das gleiche Produkt nämlich Pb^{2+} entsteht.

$$ML = 83,5 \text{ Ahkg}^{-1}, \quad MSE = 167 \text{ Whkg}^{-1}$$

Von der theoretisch möglichen spezifischen Energie (MSE) werden nur ca. 20 % erreicht. Die Zyklenzahl liegt bei ca. 1000.

Verwendung vor allem als Starterbatterie in Kfz. Erste Beschreibung des Bleiakkus von G. Planté, 1859

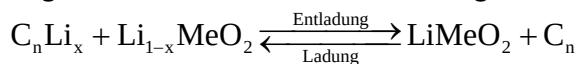
Lithium-Ionen Akku

Lithium hat ein stark negatives Standardpotential und könnte daher Zellen mit einer hohen Spannung liefern. Man kann jedoch keine wässrigen Elektrolyte verwenden, da sich das Wasser bei diesen Potentialdifferenzen zersetzt. Zusätzlich ist die Verwendung von metallischem Lithium anwendungstechnisch schwierig (Sicherheit). Der entscheidende

Schritt war metallisches Lithium zu vermeiden und ein Elektrodenmaterial zu verwenden, in das Li^+ und Elektronen eingelagert werden können. Dies ist ein analoges Vorgehen wie bei der Metallhydridelektrode. Als Material für die negative Elektrode wählt man Graphit, in dessen Schichtstruktur die kleinen Li^+ eingelagert werden. Gleichzeitig können Elektronen im Graphit aufgenommen werden, so dass formal (aber nicht wirklich) Li-Atome entstehen. Als Material für die positive Elektrode werden Oxide des Typs LiMeO_2 verwendet, wobei Me für Co, Ni Mn oder auch Mischungen aus diesen Metallen steht.

Reaktion	Faktor	Standardpotential E^0/V
+ Pol: $\text{Li}(\text{CoO}_2)_2 + \text{e} + \text{Li}^+ \rightarrow 2 \text{LiCoO}_2$	1	$E_p^0 \approx 1,12$
– Pol : $\text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{C}_6\text{Li}$	1	$E_n^0 \approx -2,8$
Gesamt: $\text{C}_6\text{Li} + \text{Li}(\text{CoO}_2) \xrightleftharpoons[\text{Ladung}]{\text{Entladung}} 2 \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$	$z = 1$	$E^0 = E_p^0 - E_n^0 = 3,92$

Allgemein schreibt man den Ladungs-/Entladungsvorgang folgendermaßen:



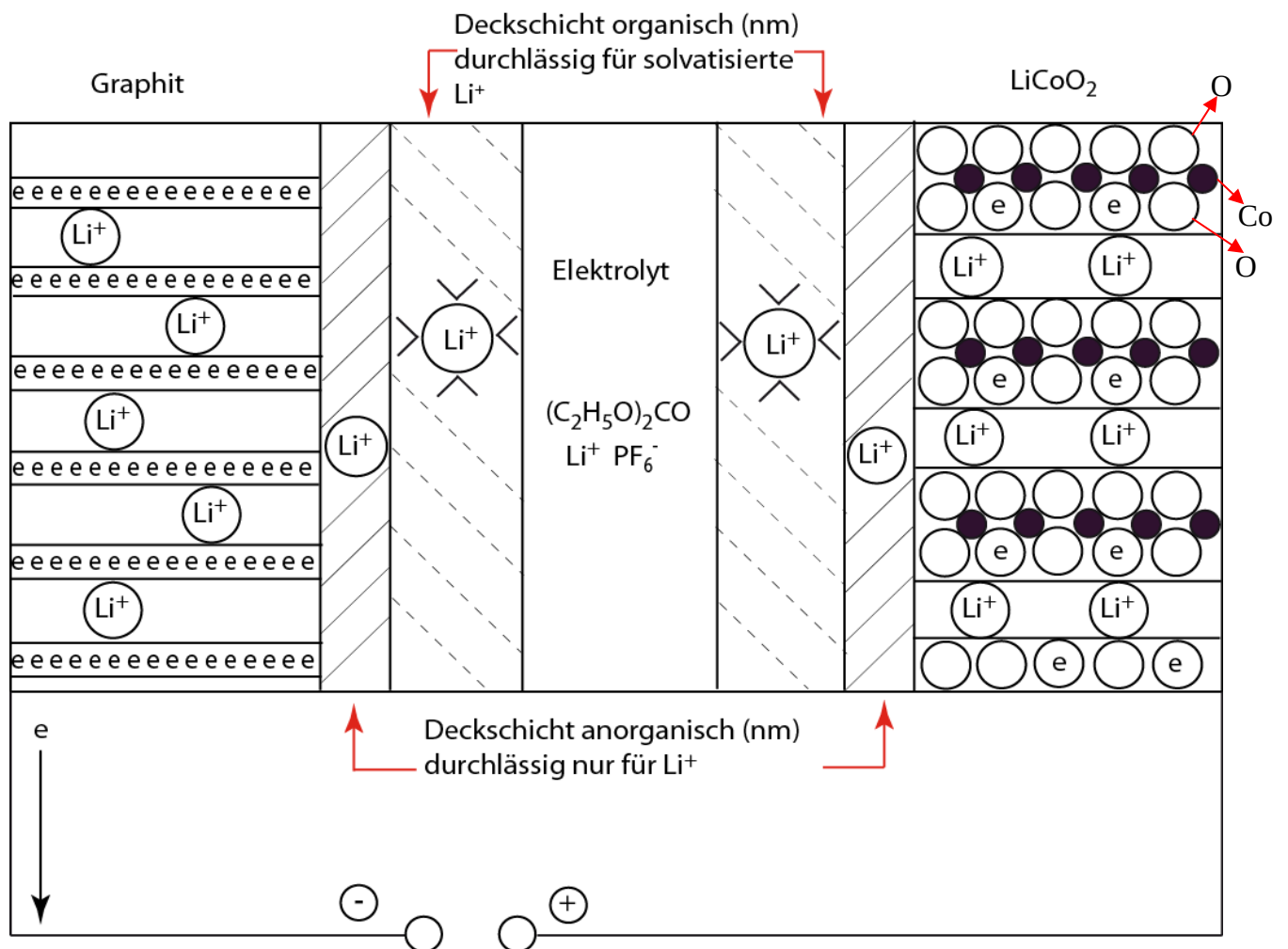
Der Index n bei C soll andeuten, dass es sich um eine Einlagerungsverbindung von Li in C handelt, wobei C in sehr großem Überschuss vorhanden ist, d.h. es ist keine stöchiometrische Beziehung zwischen Li und C vorhanden. Maximal kann 1 Li auf 6 C-Atome eingelagert werden. Dies führt dann zur Angabe LiC_6 .

Der Index x beschreibt die Stöchiometrie der Li^+ –Umsatzes. Hierbei kann das Li^+ nicht völlig aus dem MeO_2 entfernt werden. Praktisch lässt sich nur etwa die Hälfte entfernen, d.h. $x = 0,5$. Dies führt dann zur Angabe $\text{Li}(\text{CoO}_2)_2$ oder $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$. Die Redoxpotentiale hängen natürlich von der Menge des eingelagerten Li im Graphit bzw. Li^+ im Metalloxid ab. Die Zellspannung des Lithiumionenakkus liegt daher je nach Ladezustand zwischen 4,2 bis 3 V.

Als Elektrolyt können bei dieser Zelle nicht mehr wässrige Lösungen verwendet werden. Man setzt als Lösungsmittel Ethylencarbonat (Propylencarbonat) in Mischung mit Dimethylcarbonat (Diethylcarbonat) ein und löst darin Li-Salze mit großen Anionen (Bsp. LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$).

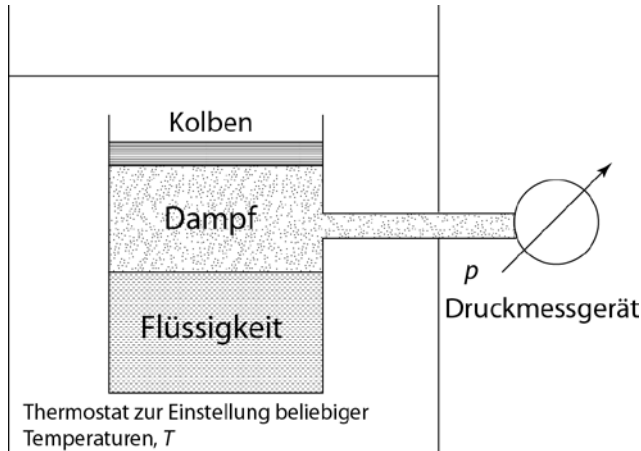
An den Oberflächen der beiden Elektroden bilden sich durch chemische Reaktionen mit dem Elektrolyten Deckschichten, die nicht elektronenleitend sind, aber die "nackten" Li-Ionen hindurch lassen. Die Bildung dieser nicht löslichen Deckschichten ist für die Funktion dieses Akkus sehr wichtig: Verwendet man an Stelle von Li andere Alkalimetalle (Na, K) bilden die entsprechenden Reaktionsprodukte keine unlöslichen Deckschichten und die Elektroden lösen sich im Lösungsmittel auf.

Schematische Darstellung der Vorgänge:



16. Phasengleichgewichte Einkomponentensysteme

16.1 Dampfdruck von Flüssigkeiten



Wir betrachten ein Einstoffsystem z.B. Wasser. Das Wasser kann verdampfen, in der gasförmigen Phase über dem Wasser befindet sich nur Wasserdampf (keine Luft!)

Im Gleichgewicht ist die Zahl der pro Zeit verdampfender Wassermoleküle gleich der kondensierenden Wassermoleküle und der Dampfdruck und die Temperatur ändern sich nicht.

Für die Freie Enthalpie dieses Systems gilt: (16.1)

$$dG = Vdp - SdT + \mu_{fl}dn_{fl} + \mu_{gas}dn_{gas}$$

μ_{fl} chemisches Potential der Flüssigkeit
 μ_{gas} chemisches Potential des Gases

Wir halten p und T konstant: $dp = 0, dT = 0$

Die Massenbilanz ergibt: $n_{gesamt} = n_{gas} + n_{fl}$

Wir differenzieren und erhalten: (16.2)

$$0 = dn_{gas} + dn_{fl}, \quad dn_{fl} = -dn_{gas}$$

Mit 16.2 erhalten wir aus 16.1: (16.3)

$$dG = (\mu_{gas} - \mu_{fl})dn_{gas}$$

Im Gleichgewicht gilt: (16.4)

$$\left(\frac{dG}{dn_{gas}} \right)_p = 0, \quad \text{d.h.} \quad \mu_{gas} = \mu_{fl}$$

d.h. die chemischen Potentiale in Flüssigkeit und Dampf sind gleich.

Wenn man die Temperatur verändert, so ändert sich der Dampfdruck (und die chemischen Potentiale). Man kann jetzt fragen, wie die Änderungen von T und p sein müssen, damit ein Gleichgewicht („Koexistenz“) zwischen beiden Phasen aufrecht erhalten bleibt.

Um das Gleichgewicht zu erhalten, muss die Änderung des chemischen Potentials der Flüssigkeit gleich der des Dampfes sein d.h.:

(16.5)

$$d\mu_{fl} = d\mu_{gas}$$

(16.6)

$$\left(\frac{\partial \mu_{fl}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_{fl}}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial \mu_{gas}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_{gas}}{\partial T}\right)_p dT$$

Mit Gleichungen aus **Kapitel 11.4** (Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit von μ) ergibt sich:

(16.7)

$$V_{m,fl} dp - S_{m,fl} dT = V_{m,gas} dp - S_{m,gas} dT$$

$V_{m,fl}, V_{m,gas}$ Molvolumen Flüssigkeit, Gas

$S_{m,fl}, S_{m,gas}$ molare Entropie Flüssigkeit, Gas

Wir verwenden im Folgenden immer molare Größen und lassen zur Vereinfachung den Index m weg.

(16.8)

$$(S_{gas} - S_{fl}) dT = (V_{gas} - V_{fl}) dp$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{S_{gas} - S_{fl}}{V_{gas} - V_{fl}} \quad (16.9)$$

Die Entropie kann man durch die Enthalpie ersetzen. Im Gleichgewicht gilt:

$$\mu_{fl} = \mu_{gas}$$

$$H_{fl} - TS_{fl} = H_{gas} - TS_{gas}$$

$$\underbrace{H_{gas} - H_{fl}}_{\text{Verdampfungs-enthalpie}} = T \underbrace{(S_{gas} - S_{fl})}_{\text{Verdampfungs-entropie}}$$

$$\Delta_{ver} H = T \Delta_{ver} S \quad (16.10)$$

Wir setzen 16.10 in 16.9 ein:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta_{ver} H}{T(V_{gas} - V_{fl})}$$

‘Clausius-Clapeyron’sche Gleichung’ (16.11)

Vereinfachung:

Das Molvolumen eines idealen Gases ist

$$V_{gas} \approx 22,4 \text{ Lmol}^{-1}$$

das Molvolumen einer Flüssigkeit ist

$$V_{fl} \approx 20 \cdot 10^{-3} \text{ Lmol}^{-1}$$

$$\text{d.h. } V_{gas} - V_{fl} \approx V_{gas} \quad (16.12)$$

und wir erhalten aus 16.11: (16.13)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{koex} \approx \frac{\Delta_{ver}H}{T(V_{gas})}$$

Wenn sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält, so gilt $V_{gas} = \frac{RT}{p}$ und man erhält aus 16.13:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{koex} \approx \frac{\Delta_{ver}Hp}{RT^2}$$

oder „vereinfachte Cl.-Cl.-Gleichung“ (16.14)

$$\boxed{\frac{dp}{pdT} = \frac{\Delta_{ver}H}{RT^2} = \frac{d \ln p}{dT}}$$

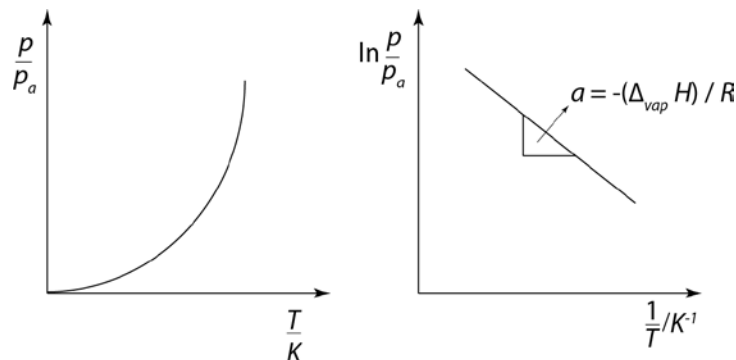
Man kann diese Gleichung dann integrieren (Voraussetzung: $\Delta_{vap}H = konst. \neq f(T)$):

$$\int d \ln p = \frac{\Delta_{ver}H}{R} \int \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln p = -\frac{\Delta_{ver}H}{R} \frac{1}{T} + const$$

y a x + b (16.15)

d.h. man erhält eine Gerade, wenn man $\ln p$ gegen $\frac{1}{T}$ aufträgt.



Die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung (16.11) gilt für Gleichgewichte zwischen allen Phasen (fest-flüssig, flüssig-gasförmig, fest-gasförmig). Für das Gleichgewicht fest-gasförmig gelten die gleichen Vereinfachungen wie für flüssig-gasförmig, so dass man analog zu 16.14 erhält:

(16.16)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{RT^2}$$

Mit $\Delta_{sub}H$ = 'Sublimationsenthalpie'

Für das Gleichgewicht fest-flüssig gilt (16.17)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{sch}H}{T(V_{fl} - V_f)}$$

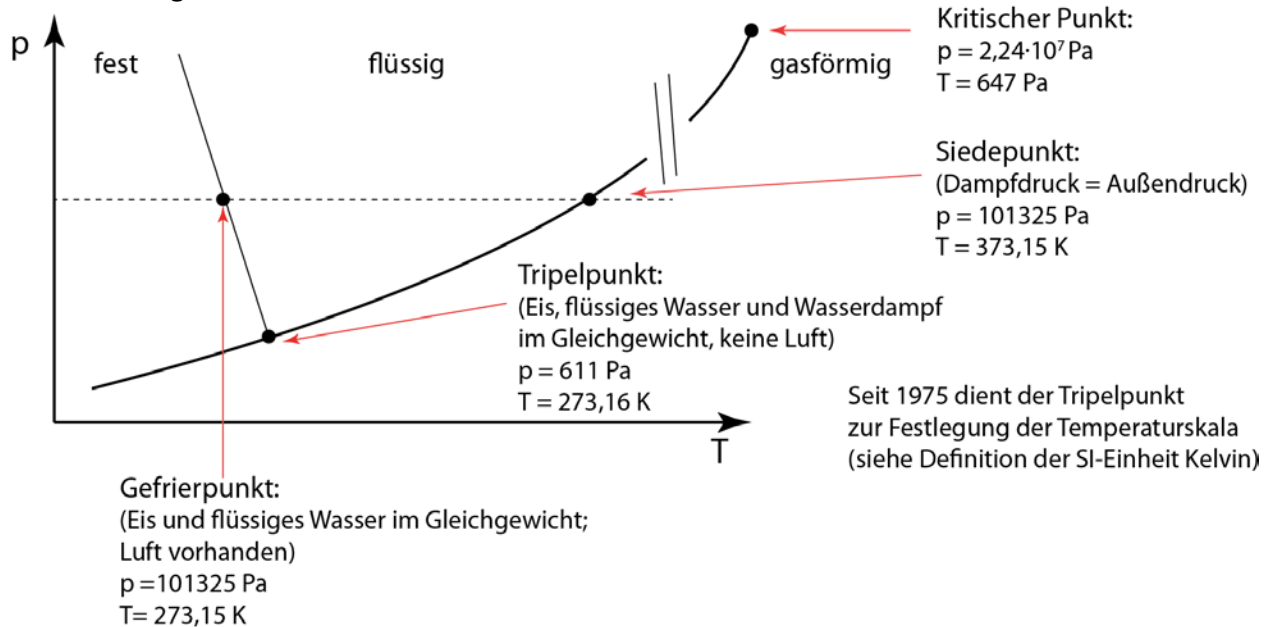
Mit $\Delta_{sch}H$ = 'Schmelzenthalpie', V_f = Molvolumen Festkörper

Die Molvolumina der festen und flüssigen Phase sind sehr ähnlich, daher kann diese Gleichung nicht weiter vereinfacht werden. Im Allgemeinen ist $V_{fl} > V_{fest}$, Wasser ist hier eine Ausnahme (Eis schwimmt auf Wasser, d.h. das Molvolumen V_f ist größer als V_{fl}). Die Differenz $V_{fl} - V_f$ bestimmt die Steigung der Schmelzdruckkurve.

Für den Zusammenhang zwischen den Phasenumwandlungsenthalpien gilt: (16.18)

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{ver}H + \Delta_{sch}H$$

Zustandsdiagramm des Wassers:



Die Absenkung des Gefrierpunktes gegenüber dem Tripelpunkt um 0,01 K ist auf 2 Effekte zurückzuführen:

- 1) Erhöhung des Druckes von 611 Pa (nur Wasserdampf) auf 101325 Pa (Gesamtdruck: Wasserdampf + Luft): -0,0074 K
- 2) Löslichkeit von Luft in Wasser: -0,0024 K

Wasserdampf in Luft (Begriffe):

Absolute Feuchtigkeit: $\triangle$ Partialdruck des Wasserdampfes in Luft oder Masse H_2O pro m^3 Luft

Maximale Feuchtigkeit: $\triangle$ Gleichgewichtspartialdruck des Wasserdampfes (aus der Clausius-Clapeyron'sche Gleichung) bei der Temperatur der Luft.

(=Sättigungspartialdruck) Bei Überschreitung entsteht flüssiges Wasser.

Relative Feuchtigkeit: $= \frac{\text{absolute Feuchtigkeit}}{\text{maximale Feuchtigkeit}}$

Taupunkt: Temperatur, bei der absolute Feuchtigkeit gleich der maximalen Feuchtigkeit wird.

16.2 Gibbs'sches Phasengesetz

Hat man ein Gemisch aus mehreren Stoffen (Komponenten), die verschiedene Phasen bilden, so gibt die Phasenregel an, wie viele Variablen (Freiheiten) man ändern kann, ohne dass eine der Phasen verschwindet.

$$P + F = K + 2 \quad (16.19)$$

P = Phasen

F = Freiheiten = Zahl der Variationsmöglichkeiten, ohne dass eine Phase verschwindet, z.B. x_i in jeder Phase, sowie p und T

K = Komponenten = Zahl der Stoffe, aus denen das System mindestens aufgebaut werden muss.

16.3 Zweikomponenten Systeme

Dampfdruckerniedrigung

Wird ein Stoff in einem Lösungsmittel (z.B. Glukose in H_2O) gelöst, so beobachtet man eine Erniedrigung des Dampfdrucks des Lösungsmittels.

Empirisch: Die Erniedrigung des Dampfdrucks ist proportional dem Molenbruch des gelösten Stoffes:

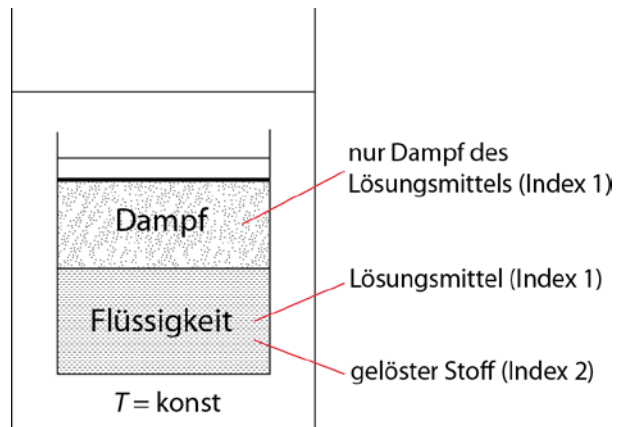
$$\Delta p = p_1 x_2 \quad (\text{Raoult'sches Gesetz}) \quad (16.20)$$

Herleitung des Raoult'schen Gesetzes:

Index 1: Lösungsmittel

Index 2: gelöster Stoff

Der gelöste Stoff befindet sich nur in der flüssigen Mischphase. Das Lösungsmittel ist in beiden Phasen vorhanden.



Wir betrachten das Gleichgewicht des Lösungsmittels (1) zwischen der flüssigen Phase F und der Gasphase (Dampf). Im Gleichgewicht muss gelten:

$$\mu_{1fl} = \mu_{1gas} \quad (16.21)$$

In den flüssigen Mischphase gilt: (16.22)

$$\mu_{1fl} = \mu_{1fl}^0 + RT \ln x_1$$

Wir betrachten das System bei $T = \text{konst}$. Wie verändert sich der Dampfdruck, wenn x_1 geändert wird (das Gleichgewicht soll aufrechterhalten werden)?

$$d\mu_{1fl} = d\mu_{1gas} \quad (16.23)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{1gas}}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_{1fl}}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_{1fl}}{\partial x} \right)_T dx \quad (16.24)$$

$$V_{1gas} dp = V_{1fl} dp + RT d \ln x$$

V_{1gas} = Molvolumen des Dampfes, V_{1fl} = Molvolumen der reinen Flüssigkeit

$$(V_{1gas} - V_{1fl}) dp = RT d \ln x$$

$$\frac{dp}{d \ln x} = \frac{RT}{V_{1gas} - V_{1fl}}, \quad \text{mit } V_{1gas} \gg V_{1fl} \text{ erhalten wir:}$$

$$= \frac{RT}{V_{1gas}}, \quad \text{mit } V_{1gas} = \frac{RT}{p} \text{ erhalten wir:}$$

$$= \frac{RTp}{RT} = p$$

(16.25)

$$\frac{dp}{p} = d\ln x = d\ln p$$

Wir betrachten jetzt die Dampfdruckänderung, wenn wir zum reinen Stoff 1 (d.h. $x_1 = 1$) den Stoff 2 zugeben (d.h. beliebiges x_1)

$$\int_1^{x_1} d\ln x = \int_{p_1^0}^{p_1} d\ln p \quad p_1^0 = \text{Dampfdruck des reinen Lösungsmittels}$$

$$\ln x_1 = \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (16.26)$$

$$p_1 = x_1 p_1^0$$

Mit $x_1 = 1 - x_2$, (x_2 = Molenbruch des gelösten Stoffes) erhalten wir

$$p_1 = (1 - x_2) p_1^0$$

$$= p_1^0 - x_2 p_1^0 \quad (16.27)$$

$$x_2 p_1^0 = p_1^0 - p_1$$

Wir nennen $p_1^0 - p_1 = \Delta p$ 'Dampfdruckerniedrigung' und erhalten das Raoult'sche Gesetz: (16.28)

$$x_2 = \frac{\Delta p}{p_1^0}$$

Betrachtet man reale Lösungen muss man in der Ableitung für $x_1 = a_1$ (Aktivität) und $x_2 = a_2$ setzen.

16.4 Siedepunkterhöhung

Wir betrachten das Gleichgewicht zwischen Gas (Dampf) und Lösung. Jetzt ist aber der Druck konstant und die Temperatur kann sich ändern.

Gleichgewicht:

$$\mu_{1gas} = \mu_{1fl}^0 + RT \ln x_1 \quad (16.29)$$

$$\frac{\mu_{1gas}}{T} = \frac{\mu_{1fl}^0}{T} + R \ln x_1$$

Wir betrachten die Änderung der Temperatur und der Stoffmenge, wobei das Gleichgewicht erhalten bleiben soll.

$$(16.30)$$

$$d\left(\frac{\mu_{1gas}}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_{1fl}^0}{T}\right) + R d \ln x$$

$$\begin{aligned} -\frac{H_{1gas}}{T^2} &= -\frac{H_{1fl}^0}{T^2} + R \frac{d \ln x}{dT} \\ \frac{d \ln x}{dT} &= -\frac{H_{1gas} - H_{1fl}^0}{RT^2} \\ &= -\frac{\Delta_{ver}H}{RT^2} \end{aligned} \quad (16.31)$$

Wir hatten hergeleitet:

$$\left(\frac{d(\frac{\mu}{T})}{dT}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (H = \text{molare Enthalpie})$$

H_{1gas} = molare Enthalpie Dampf (Stoff 1)

H_{1fl}^0 = molare Enthalpie Flüss. (Stoff 1)

$H_{1gas} - H_{1fl}^0 = \Delta_{ver}H$ = molare Verdampfungsenthalpie

Integration von reinem Lösungsmittel

$x = 1, T_{Siede} = T^0$ (reines Lösungsmittel)

bis zur Lösung $x = x_1, T_{Siede} = T$ (Lösung)

$$\int_{x=1}^{x_1} d \ln x = - \int_{T^0}^T \frac{\Delta_{ver}H}{RT^2} dT \quad (16.32)$$

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{ver}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (16.33)$$

Da $x_1 < 1$ folgt $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) < 0$ und daraus folgt $T < T^0$, d.h. wir beobachten eine Siedepunkterhöhung.

Vereinfachung: $x_1 = 1 - x_2$

(16.34)

Für $x_2 \ll 1$ gilt die Näherung: $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$

(16.35)

$$-x_2 = \frac{\Delta_{ver}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) = \frac{\Delta_{ver}H}{R} \frac{T^0 - T}{TT^0}$$

Mit $T \approx T^0$ ergibt sich

(16.36)

$$T - T^0 = \frac{RT^{02}}{\Delta_{ver}H} x_2$$

Die Siedepunkterhöhung ($T - T^0$) ist proportional dem Molenbruch des gelösten Stoffes x_2 .
Umrechnen von x_2 in molale Konzentration:

$$c_2 = \frac{n_2}{m_1} \quad \begin{array}{l} m_1 = \text{Masse Lösungsmittel} = n_1 M_1 \\ M_1 = \text{Molmasse Lösungsmittel} \end{array}$$

$$= \frac{n_2}{n_1 M_1} \quad n_2 = c_2 n_1 M_1 \quad (16.37)$$

Einsetzen von 16.37 in Molenbruch ergibt: (16.38)

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{c_2 n_1 M_1}{n_1 + n_2}$$

Wir verwenden die Näherung: (16.39)

$$n_2 \ll n_1: x_2 \approx c_2 M_1$$

Einsetzen von 16.39 und 16.38 in 16.36 ergibt: (16.40)

$$T - T^0 = \frac{RT^{02} M_1}{\Delta_{ver} H} c_2$$

Man nennt $\frac{RT^{02} M_1}{\Delta_{ver} H} = E_e = \text{'ebullioskopische Konstante'}$ und erhält

$$T - T^0 = E_e \cdot c_2 \quad (16.41)$$

16.5 Gefrierpunktserniedrigung

Wir betrachten das Gleichgewicht des Stoffes 1 zwischen der festen, reinen Phase und Stoff 1 in der Lösung. Die Rechnung geht analog wie vorher, jedoch taucht der Enthalpieunterschied flüssig - fest auf: $\Delta_{sch} H = H_{fl} - H_f$

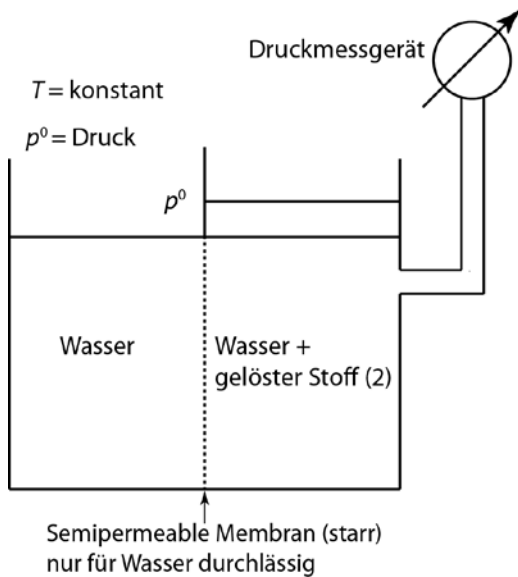
Es ergibt sich für Schmelzpunktserniedrigung: (16.42)

$$T - T^0 = -\frac{RT^{02}}{\Delta_{sch} H} x_2 = -\frac{RT^{02} M_1}{\Delta_{sch} H} c_2$$

Mit $\frac{RT^{02} M_1}{\Delta_{sch} H} = E_k = \text{'kryoskopische Konstante'}$ ergibt sich (16.43)

$$T - T^0 = E_k \cdot c_2$$

16.6 Osmotischer Druck



Das Volumen auf der rechten Seite bleibt konstant. Wenn Wasser von links nach rechts wandert, so erhöht sich rechts der Druck, der gemessen wird.

Die Temperatur ist konstant. Der Druck p^0 , der auf der Phase mit reinem Wasser ausgeübt wird, ist konstant. Wir betrachten eine Lösung, die über eine nur für H_2O durchlässige semipermeable Membran mit reinem Wasser in Kontakt steht. Beobachtung: Wasser fließt über die Membran in die Lösung und, falls diese sich nicht ausdehnen kann (starre Wand), so erhöht sich der Druck von p^0 auf p . Der Wasserfluss findet so lange statt bis die chemischen Potentiale des Wassers in beiden Phasen gleich sind:

$$\begin{aligned} \mu_w^0 = \mu_w = \mu_w^0 + RT \ln x_w & \quad \mu_w^0 = \text{chemisches Potential des reinen Wassers bei } p^0 \\ & \quad \mu_w = \text{chemisches Potential des Wassers in der Lösung} \end{aligned}$$

Wenn eine Änderung der chemischen Potentiale auftritt, so muss gelten (falls das Gleichgewicht erhalten bleibt)

$$d\mu_w^0 = d\mu_w$$

Wir halten $p = \text{konst.}$ und $T = \text{konst.}$, dann ändert sich das chemische Potential des reinen Wassers auf der linken Seite unseres experimentellen Aufbaus nicht und es gilt $d\mu_w^0 = 0$. Auf der rechten Seite ändern sich p und x .

$$0 = \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial x} \right)_{T,p} dx \quad (16.45)$$

$$= V_w dp + RT d \ln x_w \quad (16.46)$$

Integration von Druck p^0 auf der Seite des reinen Wassers bis zum Druck p in der Lösung und entsprechend von $x = 1$ (reines Wasser) bis x in der Lösung ergibt:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^0 + RT \ln x \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,p} &= RT \frac{d \ln x}{dx} \end{aligned}$$

$V_w =$ partielles Molvolumen
des Wassers in der Lösung
 $\approx V_w^0 =$ Molvolumen des reinen
Wassers

$$\int_{p^0}^p V_w dp = - \int_{x=1}^x RT d \ln x_w \quad (16.47)$$

$$V_w(p - p^0) = -RT \ln x_w$$

Man nennt (16.48)
 $(p - p^0) = \Pi$

den osmotischen Druck und erhält dann: (16.49)

$$\Pi = - \frac{RT}{V_w} \ln x_w$$

Meistens gibt man den Molenbruch des gelösten Stoffes an (x_2).

Es gilt $x_w + x_2 = 1$
 $\ln x_w = \ln(1 - x_2)$

Wenn $x_2 \ll 1$, so kann man eine Näherung für $\ln(1 - x_2)$ benutzen (Reihenentwicklung) und erhält (16.50)

$$\ln x_w \approx -x_2$$

Damit ergibt sich: (16.51)

$$\Pi = \frac{RT}{V_w} x_2$$

Falls man die Konzentration in molL^{-1} angeben will, kann man umrechnen: (16.52)

$$x_2 = \frac{n_2}{n_w + n_2}, \quad n_2 \ll n_w \rightarrow x_2 \approx \frac{n_2}{n_w}$$

$$c_2 = \frac{n_2}{V}, \quad V \approx n_w V_w \quad \text{Volumen der Lösung} \quad (16.53)$$

$$\approx \frac{n_2}{n_w V_w}$$

Aus 16.52 und 16.53 folgt $x_2 = c_2 V_w$ und wir erhalten aus 16.51: (16.54)

$$\Pi = c_2 RT$$

Sind mehrere Stoffe gelöst mit den Konzentrationen c_i , so gilt: (16.55)

$$\Pi = RT \sum c_i$$

und man nennt $\sum c_i$ die 'Osmolarität' der Lösung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dissoziierende Stoffe entsprechend ihrer Teilchenzahl eingehen.

1 M NaCl $\triangleq$ 2 M Teilchen

1 M Na₂SO₄ $\triangleq$ 3 M Teilchen usw.

Beispiel: Der osmotische Druck einer 1 molaren Lösung berechnet sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned}\Pi &= c_2 RT = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} 298 \text{K} \\ &= 24,78 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 25 \text{ bar} \\ (1 \text{L} &= 10^{-3} \text{m}^3)\end{aligned}$$

16.7 Verteilungsgleichgewicht

Wir betrachten zwei nicht mischbare Lösungsmittel, *A* und *B*, in denen sich ein Stoff *C* löst.

Beispiel: H₂O / CCl₄ und J₂. Im Gleichgewicht muss das chemische Potential des Stoffes *C* in beiden Phasen gleich sein

$$\begin{aligned}\mu_{(C)}^A &= \mu_{(C)}^B & \mu_{(C)}^A &= \text{chem. Potential von } C \text{ in Lösungsmittel } A \\ & & \mu_{(C)}^B &= \text{chem. Potential von } C \text{ in Lösungsmittel } B\end{aligned}$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Setzt man dies ein, ergibt sich:

$$\mu_i^{0A} + RT \ln x_i^A = \mu_i^{0B} + RT \ln x_i^B$$

$$\begin{aligned}RT \ln x_i^A - RT \ln x_i^B &= \mu_i^{0B} - \mu_i^{0A} \\ \ln \frac{x_i^A}{x_i^B} &= \frac{\mu_i^{0B} - \mu_i^{0A}}{RT} \\ \frac{x_i^A}{x_i^B} &= \exp \left(\frac{\mu_i^{0B} - \mu_i^{0A}}{RT} \right) = f(T) \\ &\quad \text{hängt nicht von Konzentration} \\ &\quad \text{ab, d.h. konst} \\ &= K\end{aligned}$$

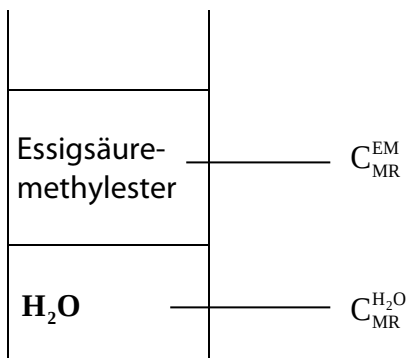
d.h. das Verhältnis der Konzentrationen in beiden Phasen ist konstant. Es hängt aber von der Temperatur ab. Die Konzentrationen kann man statt in Molenbrüchen auch in molaren Konzentration angeben

$$\frac{C_i^A}{C_i^B} = K$$

"Nernst'sches Verteilungsgesetz"

Beispiel:

Verteilung Farbstoff (Methylrot) zwischen Wasser und Essigsäuremethylester:

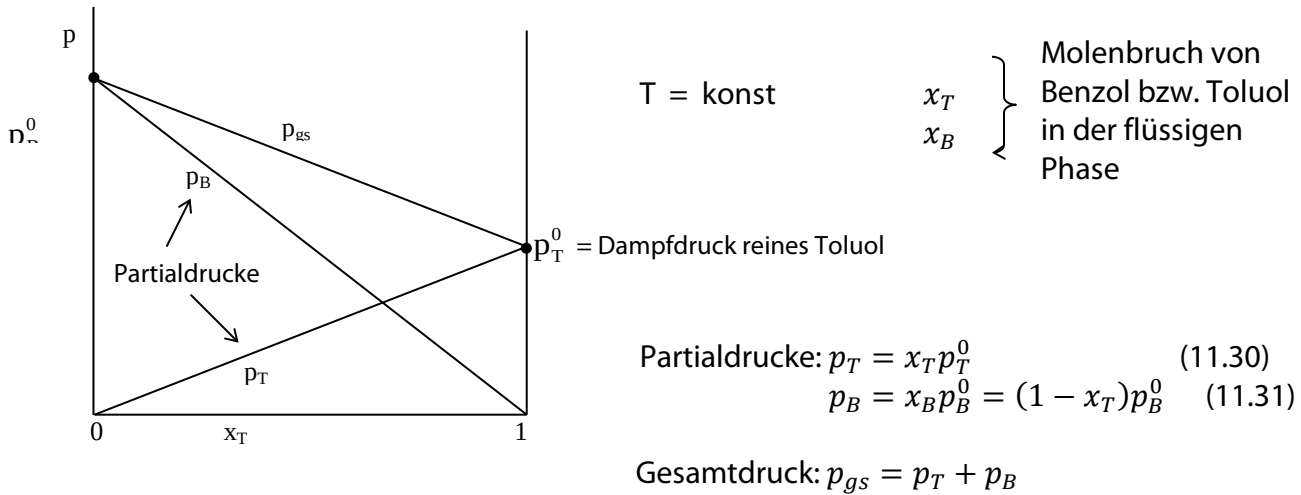


Wichtig für Trennverfahren:
 „Ausschütteln“, „Extrahieren“
 Das zweite Lösungsmittel sollte
 möglichst wenig löslich im ersten sein.
 Beispiel: Anreicherung lipophiler Stoffe
 in Membranen.

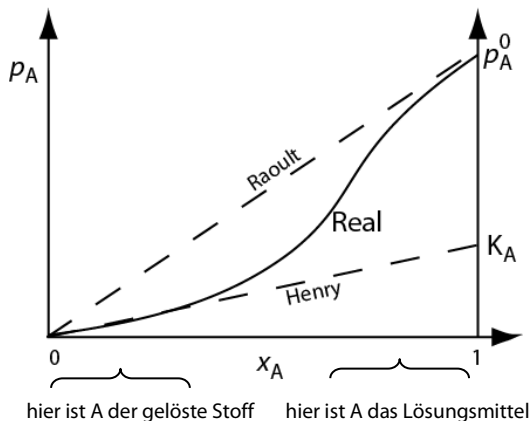
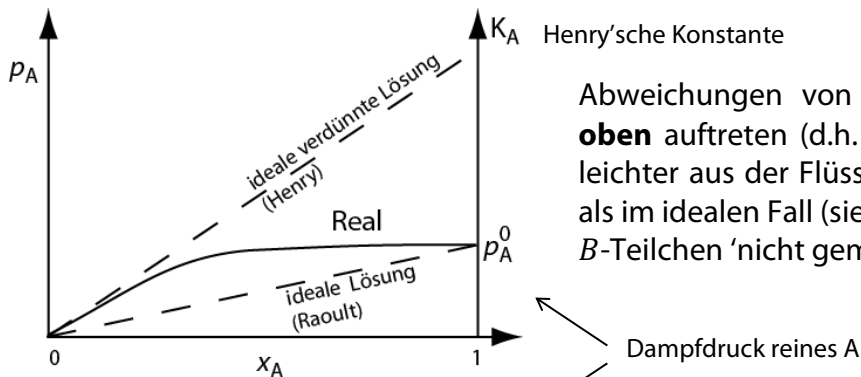
16.8 Der Dampfdruck über Mischungen

Im Kapitel 16.3. hatten wir das Raoult'sche Gesetz hergeleitet. Dabei hatten wir vorausgesetzt, dass nur ein Stoff einen signifikanten Dampfdruck besitzt. Wenn beide Stoffe, die in der flüssigen Phase vorhanden sind, auch in der Gasphase vorhanden sind, so gilt das Raoult'sche Gesetz für beide Stoffe.

Beispiel: Benzol und Toluol bilden eine ideale Mischung.



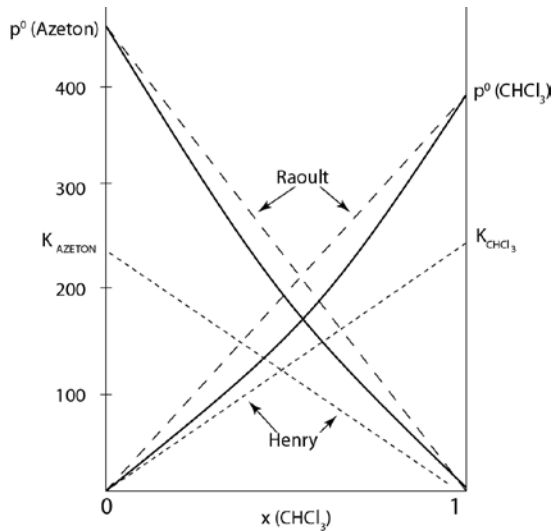
Bei realen Mischungen treten Abweichungen von der Raoult'schen Geraden auf.



Ist die Konzentration von A gering (A = gelöster Stoff im Lösungsmittel B), so findet man bei realen Mischungen immer einen Konzentrationsbereich von A , in dem der Dampfdruck proportional zur Konzentration ist: Man nennt dies das 'Henry'sche Gesetz' (punktierter Bereich).

$$p_A = K_A x_A$$

$$K_A = \text{Proportionalitätskonstante} = \text{'Henry'sche Konstante'} \quad (11.32)$$



Partialdampfdruck eines Azeton / CHCl_3 -Mischung und Bestimmung von K_{CHCl_3} und K_{Azeton} durch Extrapolation

$$\rightarrow p^0 (\text{Azeton}) = 460 \text{ mbar}$$

$$K_{\text{Azeton}} = 220 \text{ mbar}$$

$$\rightarrow p^0 (\text{CHCl}_3) = 380 \text{ mbar}$$

$$K_{\text{CHCl}_3} = 240 \text{ mbar}$$

Das Henry'sche Gesetz gilt auch, wenn eine Komponente bei der betrachteten Temperatur als Gas, die andere als Flüssigkeit vorliegt. K beschreibt dann die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit. Beispiel:

$$K = \frac{p(\text{O}_2)}{x(\text{O}_2)}$$

Henry'sche Konstanten für die Löslichkeit von Gasen in Wasser bei 298 K

	K/mbar
H_2	$7,12 \cdot 10^7$
N_2	$8,68 \cdot 10^7$
O_2	$4,40 \cdot 10^7$
CO_2	$1,67 \cdot 10^6$

Beispiel: Berechnung der Konzentration von O_2 in Wasser, das im Gleichgewicht mit Luft ist ($p_{\text{O}_2} \approx 200 \text{ mbar}$).

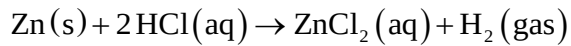
$$x_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2}} = \frac{200 \text{ mbar}}{4,4 \cdot 10^7 \text{ mbar}} = 4,5 \cdot 10^{-6}, \text{ Umrechnung in mol L}^{-1}:$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2}} \approx \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 18 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$c = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} \approx \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \frac{x_{\text{O}_2}}{V_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \frac{4,5 \cdot 10^{-6}}{18 \cdot 10^{-3} \text{Lmol}^{-1}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{molL}^{-1}$$

17. Anhang

Bedeutung der Standardreaktion (Beispiel):



In Worten: Ein mol festes, reines Zn reagiert mit 2 mol reiner HCl (wässrige Lösung, 1 mol kg⁻¹, ideales Verhalten, vollständig dissoziiert) zu 1 mol ZnCl₂ (wässrige Lösung 1 mol kg⁻¹, ideales Verhalten, vollständig dissoziiert) und 1 mol H₂ (reines, ideales Gas) (ai = vollständig dissoziiert, ao = undissoziiert in Wasser)

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H^\ominus \\ &= \Delta_f H^\ominus (\text{ZnCl}_2(\text{ai})) + \Delta_f H^\ominus (\text{H}_2(\text{g})) - 2 \Delta_f H^\ominus (\text{HCl}(\text{ai})) - \Delta_f H^\ominus (\text{Zn}(\text{s}))\end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{Zn, s}) = 0$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{H}_2(\text{g})) = 0$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus (\text{HCl}(\text{ai})) &= \Delta_f H^\ominus (\text{H}^+(\text{ao})) + \Delta_f H^\ominus (\text{Cl}^-(\text{ao})) \\ &= 0 \quad -167 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus (\text{ZnCl}_2(\text{ai})) &= \Delta_f H^\ominus (\text{Zn}^{2+}(\text{ao})) + 2 \Delta_f H^\ominus (\text{Cl}^-(\text{ao})) \\ &= -154 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \cdot (-167 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -488 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\ominus = (-488 + 0 - (-167) - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -321 \text{ kJ mol}^{-1}$$

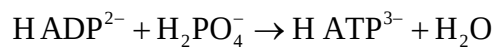
Der biochemische Standardzustand

Der biochemische Standardzustand $\Delta G^{0'}$, $\Delta H^{0'}$ ist wie der chemische Standardzustand $\Delta G^{\ominus}$, $\Delta H^{\ominus}$ definiert.

Ausnahmen:

1. $[H^+] = 10^{-7} \text{ M}$ (ideale Lösung) statt $[H^+] = 1 \text{ M}$ (ideale Lösung)
2. Statt Spezieskonzentrationen werden Summenkonzentrationen verwendet. Bsp.:

Chemische Reaktionsgleichung mit Molekülspezies:



Dabei gilt Erhaltung der Ladung, Erhaltung der Zahl der Atome.

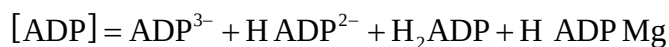
Biochemische Reaktionsgleichung:



Darin bedeutet ADP die Summe aller Molekülspezies, d.h. alle Protonierungsstufen und evtl. Mg^{2+} Komplexe,

P_i bedeutet anorganisches Phosphat alle Protonierungsstufen.

Bsp.:



Daraus folgt: **$\Delta G^{0'}$ hängt vom pH-Wert und den Ionenkonzentrationen ab.**

Formelsammlung PC I

$$1. \quad x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{p_i}{p}, \quad c_i = \frac{n_i}{V}, \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_M}$$

$$n_i = \frac{N_i}{N_A} = \frac{m_i}{M_i}$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{N_i}{N_A V} \rightarrow \frac{V}{N_i} = \frac{1}{c_i N_A} \quad V = \frac{4}{3} \pi r^3 \rightarrow d = 2 r$$

$$2. \quad pV = nRT, \quad p \quad V_m = RT$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$pV^\kappa = p_0 V_0^\kappa, \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}, \quad \frac{T_0}{T} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{R}{c_v}}$$

$$3. \quad dW = -p \, dV \quad \begin{array}{l} \rightarrow p = \text{konst} \rightarrow W = -p(V_2 - V_1) \\ \rightarrow p = \frac{nRT}{V} \rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{array}$$

$$dW = c_v dT \quad \rightarrow W = c_v (T_2 - T_1)$$

$$4. \quad E = \bar{\epsilon} N_A = U - U_0 = N_A (\bar{\epsilon}_{\text{kin}} + \bar{\epsilon}_{\text{pot}}), \quad k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left(-\frac{Mv_x^2}{2RT} \right), \quad f(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp \left(-\frac{Mv^2}{2RT} \right)$$

$$\epsilon_{\text{pot}} = 0 \quad (\text{id. Gas}), \quad \epsilon_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2, \quad \bar{\epsilon} (\text{pro Freiheitsgrad}) = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\sqrt{\overline{v_A^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_A}}, \quad \overline{v_A} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}, \quad \overline{v_{\text{relativ}}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}, \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

$$\bar{\epsilon} = F \cdot \frac{1}{2} k_B T, \quad F = F(\text{Trans}) + F(\text{Rot}) + 2 F(\text{Schwingung})$$

$$\sigma_{AB} = \pi (r_A + r_B)^2, \quad Z_{AB} = \frac{N(A)}{V} \frac{N(B)}{V} \sigma_{AB} \overline{v_{\text{relativ}}}$$

$$5. \quad U - U_0 = \bar{E}_{\text{kin}} + \bar{E}_{\text{pot}}, \quad dU = dQ + dW = dQ - p dV$$

$$H = U + pV, \quad dH = dQ + dW + d(pV) = dQ + V dp$$

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v \equiv c_v \rightarrow \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = c_v, \quad \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = c_p$$

Kreisprozesse: Heß'scher Satz, Kirchhoff'scher Satz

6.

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{dH - V dp}{T}$$

$$G \equiv H - TS, \quad dG = V dp - S dT$$

$$S = k_B \ln \Omega, \quad \Delta S_{\text{Mix}} = -R \sum_i x_i \ln x_i,$$

$$\eta_{(\text{allgemein})} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}}, \quad \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_w - T_k}{T_k}$$

7.

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r H &= \sum_i \nu_i H_i = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i \\ \Delta_r S &= \sum_i \nu_i S_i \\ \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i \end{aligned} \right\} \text{Tabellen:} \quad \begin{aligned} &\Delta_f H_{298}^\ominus \\ &S_{298}^\ominus \\ &\Delta_f G_{298}^\ominus \end{aligned}$$

$$\Delta_r c_p = \sum_i \nu_i c_{p,i}, \quad d\xi = \sum_i \nu_i dn_i$$

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -S_m, \quad \left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = V_m$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i,$$

$$a_i \rightarrow x_i (\text{reine Stoffe und Wasser}), \quad a_i \rightarrow \frac{c_i}{c^0} (\text{Lösungen}), \quad a_i \rightarrow \frac{p_i}{p^0} (\text{Gase})$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$\uparrow$ keine Glgew.konz. $\uparrow$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln \prod_i (a_i^{\nu_i})_{\text{Gl}} = -RT \ln K^\ominus$$

$\uparrow$ Glgew.konz. $\uparrow$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus, \quad \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

Berechnung von Gleichgewichtskonstanten:



Gegeben Anfangswerte der Konzentrationen: A_0, B_0, C_0

Die Änderung bei Gleichgewichtseinstellung wird über Reaktionsvariable berechnet.

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Reaktionsvariable wird errechnet aus einer Anfangskonzentration und einer

Gleichgewichtskonzentration. Wir nennen $d\xi = x$

Tabelle:

	A	B	C
Anfang	A_0	B_0	C_0
Änderung	$dn_A = \nu_A d\xi$ $= -x$	$dn_B = \nu_B d\xi$ $= -x$	$dn_C = \nu_C d\xi$ $= 2x$
Gleichgewicht	$A_0 - x$	$B_0 - x$	$C_0 + 2x$

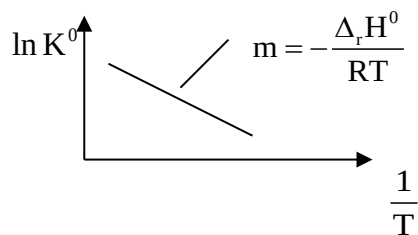
K gegeben $\longrightarrow$ x wird berechnet $\longrightarrow$ Gleichgewichtskonzentrationen
 $d\xi$ gegeben (aus Anfang- und Endkonzentration) $\longrightarrow$ K wird berechnet

$$\alpha = \frac{[\text{HA}]_{\text{diss}}}{[\text{HA}]_0} \rightarrow K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} [\text{HA}]_0$$

8. T-Abhängigkeit von K^0

$$\left(\frac{d \ln K^0}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

unbestimmte Integration:



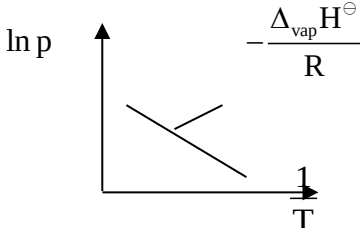
Bestimmte Integration:

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln \frac{K_2^0}{K_1^0} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

In dieser Gleichung stehen 5 unbekannte Größen, 4 müssen gegeben sein, die 5 wird ausgerechnet.

9. T-Abhängigkeit von Dampfdruck p_D und Sublimationsdruck p_s (Clausius-Clapeyron-Gleichung)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln p_D}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{RT^2} \\ \frac{d \ln p_s}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\ominus}{RT^2} \end{aligned} \right\} \Delta_{\text{sub}} H^\ominus - \Delta_{\text{vap}} H^\ominus = \Delta_{\text{fus}} H^\ominus$$


Integration und Berechnung wie bei $K^\ominus$

10. Phasengleichgewichte (Mehrstoffsystem, Index Lösungsmittel:1, Index gelöster Stoff: 2, T = konstant)

Dampfdruck- erniedrigung	Siedepunkt- erhöhung	Gefrierpunkt- erniedrigung	Osmotischer Druck
$\mu_1(\text{fl}) = \mu_1(\text{gas})$	$\mu_1(\text{fl}) = \mu_1(\text{gas})$	$\mu_1(\text{fest}) = \mu_1(\text{fl})$	$\mu_1^\ominus(p^\ominus, \text{rein}) = \mu_2(p, x_1)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
Raoult:			
$p_1 = x_1 p_1^0$	$\Delta T = E_e c_2$	$\Delta T = -E_k c_2$	$\pi = p - p^0$
oder			$\pi = \frac{RT}{V_m} x_2$
$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$			$\pi = c_2 RT$
$p_1^0 = \text{Dampfdruck}$			analog ideales Gas
reiner Stoff 1			
Henry:			
$p_1 = K_H x_1$			

11. Elektrisches Potential und Feld:

$$\phi = \frac{E_{\text{pot}}}{Q_1}, \quad E_{\text{pot}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}, \quad \vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q_1}$$

$$W = Q_1 (\phi_2 - \phi_1) = Q_1 U = U I t$$

$$Q_1 = I t = \frac{m_i}{M_i} z_i F$$

$$\frac{U}{I} = R = \sigma \frac{\ell}{A}, \quad \kappa = \frac{1}{\sigma}, \quad \frac{\kappa}{c} = \Lambda = v_+ \Lambda_+ + v_- \Lambda_-, \quad \Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{c}$$

12. $\Delta G = -zFE = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G^0 = -zFE^0 = -RT \ln K^0$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$a_i \begin{matrix} \nearrow c_i \\ \rightarrow x_i \\ \searrow p_i \end{matrix}, \quad \text{Schema für Aufstellung von E}$$

$$\text{Membranpotential: } \Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[]_1}{[]_2}$$

13. $v = \frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = \text{Defintion}$

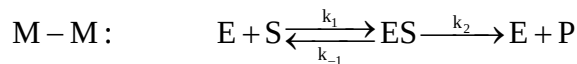
$$v = k[A]^a [B]^b \dots \dots \dots \text{Reaktionsordnung: (a+b)}$$

14. 0. Ordnung: $-\frac{dA}{dt} = k \rightarrow A = A_0 - kt$

1. Ordnung: $-\frac{dA}{dt} = kA \rightarrow A = A_0 \exp(-kt), \quad \tau = \frac{\ln 2}{k}$

2. Ordnung: $-\frac{dA}{dt} = kA^2 \rightarrow \frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + kt, \quad \tau = \frac{1}{A_0 k}$

15. Mechanismus: Ablauf einer chemischen Reaktion durch eine Folge von Reaktionsschritten 1. und 2. Ordnung



$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = v = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + S}$$

$$v_{\max} = k_2 [E]_0, \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$[E_0]$ = Gesamtkonzentration

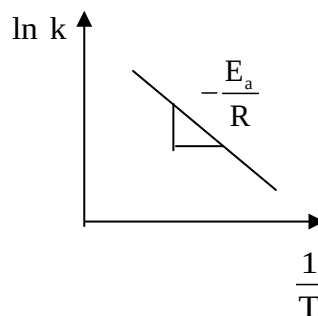
Folgereaktionen, Parallelreaktionen

16. T-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{„Arrhenius Gleichung“}$$

$$\int d \ln k = \frac{E_a}{R} \int \frac{1}{T^2} dt \rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \text{konst}$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$



17. Diffusion

$$J = \frac{dn}{dt A} = \text{Definition des Flusses,}$$

$$J = -D \frac{dc}{dx} = \text{stationäre Diffusion}$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} = \text{instationäre Diffusion,}$$

$$D = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t}$$

$$D = \frac{k_B T}{f_R} = \frac{k_0 T}{6\pi\eta r}$$

18. Spektroskopie, Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Absorption: Lambert-Beer: $dI = -\alpha c I_0 dx, \quad I = I_0 \exp(-\alpha c \ell)$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c \ell, \quad \epsilon = \frac{\alpha}{2,303}$$



ϵ = Absorptionskoeffizient

$$\epsilon = h\nu, \quad c = \nu\lambda$$

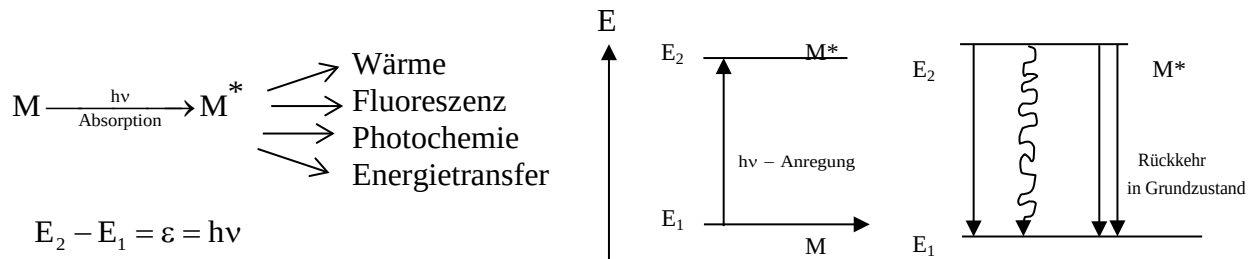


ϵ = Energie eines Photons

$$\text{Lichtintensität: } I = \frac{dE}{dt A} = \frac{\sum \epsilon_i dN_i}{dt A}$$

Wenn nur Photonen einer Frequenz(Wellenlänge) vorhanden sind, gilt:

$$I = \frac{\epsilon N}{t A}$$



19. Mathe: $dy = x^n dx$, $y = \frac{1}{n+1} x^{n+1} + \text{konst}$

Für $n = -1$ gilt: $y = \ln x + \text{konst}$

$a \ln b = \ln b^a$, $\ln a + \ln b = \ln ab$

$ax^2 + bx + c = 0 \rightarrow x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

Standardpotentiale bei 298 K. In alphabetischer Reihenfolge

Reduktions-Halbreaktion	$E^\ominus/V$	Reduktions-Halbreaktion	$E^\ominus/V$
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	+1.98	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	+0.53
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.0713	$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.14
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22	$\text{In}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.45	$\text{In}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.44
$\text{AgF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	+0.78	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.34
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15	$\text{In}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.69	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2.52
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.40	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.91	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	+0.20	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.09	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.76	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0.56
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.61	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.49
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.89	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.10
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.36	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.81	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1.24
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1.67
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1.20
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+0.97
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.92
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.05
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.36	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0, per Definition	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0.00
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3.0	$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1.79
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27	$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.86	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.19
$2\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0.92	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.62	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76