

2

**Diese Grundvorlesung “Physikalische Chemie” für Ingenieurstudiengänge an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg nutzt Abbildungen aus den folgenden Lehrbüchern:**

*P.W. Atkins, Physical Chemistry, 6<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, Oxford 1998*

*P. Atkins and J. de Paula, Atkins’ Physical Chemistry, 7<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, Oxford 2002*

*G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim 1997*

Kopien der Folien sind nur für den persönlichen Gebrauch und in Verbindung mit der Vorlesung “Physikalische Chemie” an der Universität Magdeburg bestimmt. Eine anderweitige Nutzung ist nicht erlaubt ohne die ausdrückliche (schriftliche) Genehmigung des Chemischen Instituts der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

© Helmut Weiss, 2016

## Substanz, intensive und extensive Größen, Molarität, Molalität und Molenbruch

### Substanz

- Eine **Substanz** ist eine wohldefinierte, reine Form der Materie.
- Die **Stoffmenge**  $n$  einer Probe wird in der Einheit **Mol** (mol) angegeben. 1 mol enthält  $N_A=6.022 \cdot 10^{23}$  Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen oder andere spezifizierte Teilchen).  $N_A$  ist die **Avogadro-Konstante**.

### Extensive und intensive Größen

- Eine **extensive Größe** ist eine Größe, die von der Stoffmenge der Probe abhängt.  
*Beispiele: Masse, Volumen...*
- Eine **intensive Größe** ist eine Größe, die von der Stoffmenge der Probe unabhängig ist.  
*Beispiele: Temperatur, Druck, Massendichte...*
- Eine **molare Größe**  $X_m$  ist der Wert einer extensiven Größe  $X$  dividiert durch die Stoffmenge  $n$ :  $X_m=X/n$ . Molare Größen sind intensiv. Sie werden für gewöhnlich durch den Index  $m$  oder durch die Verwendung von Kleinbuchstaben gekennzeichnet. Eine Ausnahme von dieser Schreibweise bildet z.B. die **molare Masse**, für die einfach  **$M$**  geschrieben wird.
- Eine **spezifische Größe**  $X_s$  ist der Wert einer extensiven Größe  $X$  dividiert durch die Masse  $m$  der Substanz:  $X_s=X/m$ . Spezifische Größen sind intensiv und werden für gewöhnlich durch den Index  $s$  gekennzeichnet.

### Maße für die Konzentration: Molarität, Molalität und Molenbruch

- Die **molare Konzentration** (**Molarität**) eines gelösten Stoffes in einer Lösung ist die Stoffmenge des gelösten Stoffes dividiert durch das Volumen der Lösung. Die molare Konzentration wird üblicherweise in mol pro liter ( $\text{mol L}^{-1}$  or  $\text{mol dm}^{-3}$ ) angegeben. Eine molare Konzentration von  $x \text{ mol L}^{-1}$  wird häufig 'x molar' genannt und 'x M' geschrieben.
- Der Begriff **Molalität** bezieht sich auf die Stoffmenge des gelösten Stoffes dividiert durch die Masse des Lösungsmittels, die zur Herstellung der Lösung eingesetzt wurde. Ihre Einheit ist "Mol des gelösten Stoffes pro Kilogramm des Lösungsmittels" ( $\text{mol kg}^{-1}$ ). Die Molalität wird insbesondere bei temperaturabhängigen Prozessen verwendet.
- Der **Molenbruch**  $x_j$  ist der Bruchteil von  $j$  an der Gesamtstoffmenge:  $x_j = n_j/n = n_j/(n_A+n_B+\dots)$

## Einige grundlegende Begriffe

### System und Umgebung:

Die Thermodynamik unterteilt das Universum in zwei Bereiche: das **System** und seine **Umgebung**.

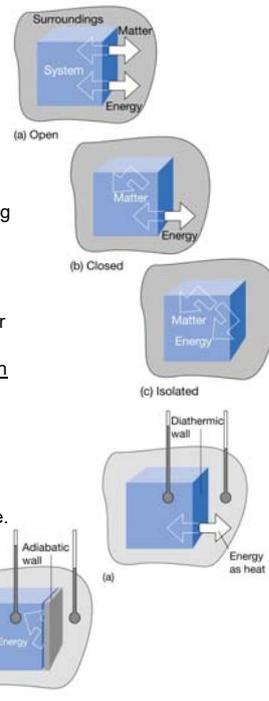
- Das **System** ist der Teil der Welt, für den wir uns interessieren.
- In der **Umgebung** führen wir unsere Messungen durch.

Nach den Eigenschaften der Wände des Systems, die es gegen die Umgebung abgrenzen, werden folgende Systemtypen unterschieden:

- Ein **offenes System** kann Materie und Energie mit seiner Umgebung austauschen.
- Ein **geschlossenes System** kann Energie, aber keine Materie mit seiner Umgebung austauschen.
- Ein **isoliertes** oder **abgeschlossenes System** kann weder Energie noch Materie mit seiner Umgebung austauschen.

Abgesehen vom offenen System, das über keinerlei Wände verfügt, haben die Wände der anderen beiden Typen spezielle Namen erhalten:

- In einem **diathermischen** (geschlossenen) System kann Energie in Form von Wärme die Systemgrenze passieren, wenn eine Temperaturdifferenz zwischen System und Umgebung vorliegt. Es besitzt **diathermische** Wände.
- In einem **adiabatischen** (isolierten) System ist ein Energiefluss in Form von Wärme durch seine Grenzen nicht möglich, auch wenn eine Temperaturdifferenz zwischen System und Umgebung besteht. Es besitzt **adiabatische** Wände.



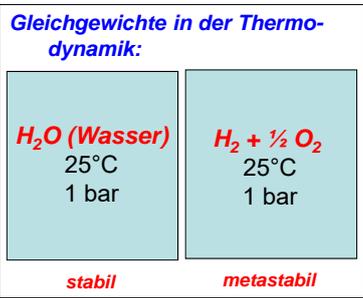
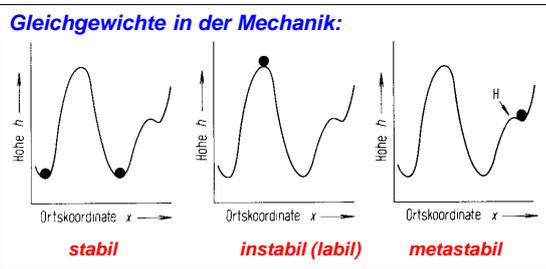
**Homogenes System:**  
Die makroskopischen Größen sind in allen Teilen des Systems identisch.

**Heterogenes System:**  
Die makroskopischen Größen springen an den **Phasengrenzen**.

**Phase:**  
Homogener Teil eines (möglicherweise) heterogenen Systems.

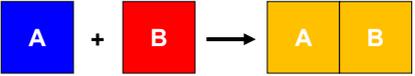
**Gleichgewichtsbedingung:**

- Die makroskopischen Größen ändern sich nicht ohne äußeren Einfluss.
- Das System kehrt nach einer vorübergehenden Störung in den Gleichgewichtszustand zurück.
- Im Allgemeinen existiert nur ein einziger echter Gleichgewichtszustand.



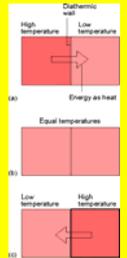
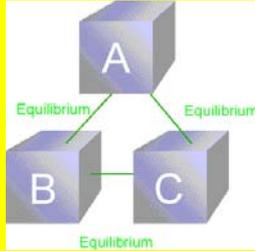
**Das Konzept der "Temperatur":**

- Die Temperatur ist eine thermodynamische Größe und in der Mechanik unbekannt.
- Das Konzept der **Temperatur** gründet sich auf die Beobachtung, dass eine Änderung des physikalischen Zustandes (z.B. eine Volumenänderung) auftreten kann, wenn zwei Objekte miteinander in Kontakt kommen (wenn z.B. ein rotglühendes Metall in Wasser geworfen wird):



Wenn nach dem Kontakt von A und B eine Änderung irgendeiner physikalischen Größe dieser Systeme festgestellt wird, dann wissen wir, dass sie sich nicht im **thermischen Gleichgewicht** befunden haben.

**Der Nullte Hauptsatz der Thermodynamik:**  
Wenn A sich im thermischen Gleichgewicht mit B befindet, und B im thermischen Gleichgewicht mit C, so ist C auch im thermischen Gleichgewicht mit A. Alle diese Systeme haben eine gemeinsame Eigenschaft: die **gleiche Temperatur**.



Energie fließt in Form von Wärme von einem Bereich höherer Temperatur zu einem Bereich niedrigerer Temperatur, wenn beide durch **diathermische Wände** verbunden sind wie in (a) und (c). Haben die beiden Bereiche jedoch die gleiche Temperatur, so findet kein Energieaustausch in Form von Wärme statt, auch dann nicht, wenn beide Bereiche durch eine diathermische Wand (b) getrennt sind. Der letztere Fall entspricht dem thermischen Gleichgewicht der beiden Bereiche.

### Die thermodynamische Temperaturskala:

In den Anfangstagen der Thermometrie (und in der Laborpraxis auch heute noch üblich) waren die **Temperaturen an die Längen von Flüssigkeitssäulen gekoppelt** (z.B. Quecksilber, Hg). Die Differenz der Längen bei Kontakt des Thermometers mit schmelzendem Eis und siedendem Wasser wurde in 100 gleiche Teile geteilt, die 'Grad' genannt wurden (Anders Celsius, 1742). Dieses Vorgehen führte zur heute vielfach verwendeten **Celsius-Skala** der Temperatur mit den beiden Referenzpunkten bei 0 °C und 100 °C.

#### Annahme:

Linearer Zusammenhang zwischen der **Celsius-Temperatur**  $\theta$  und einer messbaren Größe  $x$ , wie der **Länge** einer Hg-Säule, dem **Druck**  $p$  eines Gases bei konstantem Volumen  $V$  oder dem **Volumen**  $V$  eines Gases bei konstantem Druck  $p$ :

$$\theta(x) = a \cdot x + b$$

$$\Rightarrow \theta(x) = 100^\circ\text{C} \cdot \frac{x - x_{0^\circ\text{C}}}{x_{100^\circ\text{C}} - x_{0^\circ\text{C}}}$$

Für das Volumen  $V$  (links) geht diese Gleichung über in:

$$\frac{\theta}{^\circ\text{C}} = 100 \cdot \left( \frac{V}{V_{100^\circ\text{C}} - V_{0^\circ\text{C}}} - \frac{V_{0^\circ\text{C}}}{V_{100^\circ\text{C}} - V_{0^\circ\text{C}}} \right)$$

#### Beobachtung:

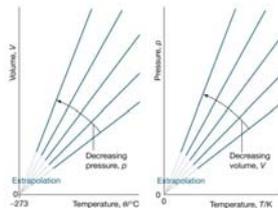
Für alle (idealen) Gase gilt

$$100 \cdot \frac{V_{0^\circ\text{C}}}{V_{100^\circ\text{C}} - V_{0^\circ\text{C}}} = 273.15 \pm 0.01$$



#### Einführung der thermodynamischen Temperaturskala (in 'Kelvin'):

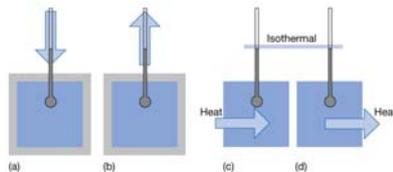
$$\frac{T}{\text{K}} = 100 \cdot \frac{V}{V_{100^\circ\text{C}} - V_{0^\circ\text{C}}} \quad \text{und} \quad \frac{T}{\text{K}} = \frac{\theta}{^\circ\text{C}} + 273.15$$



**Links:** Änderung des Volumens einer konstanten Gasmenge mit der Temperatur. Man beachte, dass die Geraden in allen Fällen bei  $-273.15^\circ\text{C}$  zu 0 extrapolieren.  
**Rechts:** Auch der Druck ändert sich (bei  $V=\text{const.}$ ) linear mit der Temperatur und extrapoliert bei  $T=0\text{ K}$  ( $-273.15^\circ\text{C}$ ) zu Null.

### Arbeit, Wärme und Energie:

- Eine fundamentale physikalische Größe in der Thermodynamik ist die **Arbeit**: Arbeit wird verrichtet, wenn ein Objekt entgegen einer Kraft bewegt wird. (Beispiele: Änderung der Höhe eines Massestücks; Expansion eines Gases, das auf einen Kolben drückt und eine Masse hebt; eine chemische Reaktion, die z.B. einen elektrischen Strom treibt)
- Die **Energie** eines Systems ist seine Fähigkeit, Arbeit zu verrichten. Wird Arbeit an einem sonst isolierten System verrichtet (z.B. durch Komprimierung eines Gases oder Aufwickeln einer Feder), erhöht sich seine Energie. Verrichtet ein System Arbeit (z.B. durch Bewegung eines Kolben oder Abwickeln einer Feder), so verringert sich seine Energie.
- Ändert sich die Energie eines Systems als Folge einer Temperaturdifferenz zwischen dem System selbst und seiner Umgebung, so wurde die Energie in Form von **Wärme** ausgetauscht. Wenn z.B. eine Heizwendel in ein Becherglas mit Wasser getaucht wird (das System), so steigt die Fähigkeit des Wassers, Arbeit zu verrichten, weil heißes Wasser mehr Arbeit verrichten kann als kaltes Wasser. Wärmeaustausch erfordert diathermische Wände.
- Ein Prozess, der Energie in Form von Wärme freisetzt, wird als **exotherm** bezeichnet, ein Prozess, der Energie aufnimmt, als **endotherm**.

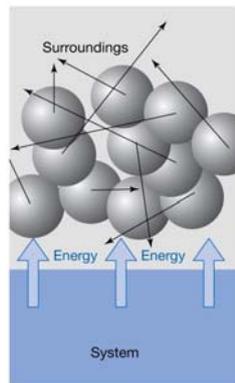


(a) Bei einem endothermen Prozess in einem adiabatischen System sinkt die Temperatur; (b) ist der Prozess exotherm, so steigt sie. (c) Tritt ein endothermer Prozess in einem diathermischen Behälter auf, so fließt Energie als Wärme aus der Umgebung in das System und es verbleibt bei derselben Temperatur; (d) ist der Prozess exotherm, so entweicht Energie als Wärme und der Prozess ist insgesamt wiederum isotherm.

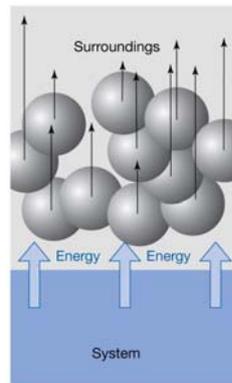
## Arbeit, Wärme und Energie (Fortsetzung):

### Interpretation auf Teilchenebene

- **Wärme** ist der Transfer von Energie, der auf **chaotischer molekularer Bewegung** (thermische Bewegung) beruht.
- Im Gegensatz dazu ist **Arbeit** der Transfer von Energie, der **geordnete Bewegung** nutzt.
- Die Unterscheidung zwischen Arbeit und Wärme wird in der Umgebung gemacht.



Wenn Energie mit der Umgebung als Wärme ausgetauscht wird, so bewirkt der Austausch ungeordnete Bewegung von Atomen in der Umgebung. Energietransfer aus der Umgebung in das System nutzt die ungeordnete Bewegung (thermische Bewegung) in der Umgebung.



Verrichtet ein System Arbeit, so bewirkt es geordnete Bewegung in der Umgebung. Zum Beispiel seien die hier gezeigten Atome Teil eines Gewichtes, das gehoben wird. Die geordnete Bewegung der Atome in einem fallendem Gewicht verrichtet Arbeit am System.

## Zustandsgrößen und Zustandfunktionen

### STATEMENT

- Wenn nur **zwei intensive Größen** einer Phase einer reinen Substanz bekannt sind, so sind **alle intensiven Größen** dieser Phase der Substanz bekannt, oder
- wenn **drei Größen** einer Phase einer reinen Substanz bekannt sind, so sind **alle Größen** dieser Phase der Substanz bekannt.

Beispiel: -  $p$  und  $T$  als unabhängige Größen bedeutet:  $V_m (=v) = f(p, T)$ ,  
d.h. das resultierende molare Volumen ist festgelegt, oder  
-  $p, T, n$  als unabhängige Größen bedeutet:  $V = f(p, T, n)$

- Die Variablen, die einen **Systemzustand** beschreiben, werden
  - **Zustandsgrößen** genannt und sind miteinander über die sog.
  - **Zustandsfunktion** verknüpft.

## Die thermische Zustandsgleichung und die ideale Gasgleichung

### Thermische Zustandsgleichung:

- Die **thermische Zustandsgleichung** kombiniert **Volumen V**, **Temperatur T**, **Druck p** und die **Stoffmenge n**:

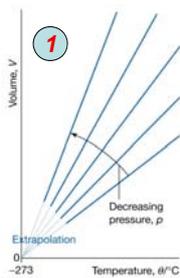
$$V = f(p, T, n) \text{ oder } V_m = v = f(p, T)$$

### Das "perfekte Gas" (oder "ideale Gas"):

- Massenpunkte ohne Ausdehnung**
- keine Wechselwirkung** zwischen den Teilchen
- ein **reales Gas** verhält sich um so mehr wie ein ideales Gas, je niedriger der Druck und je höher die Temperatur ist

### Einige empirische Gasgesetze:

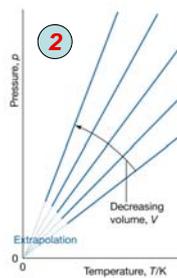
$V = f(T)$  für  $p = \text{const.}$ :  
"isobar"



$$V = \text{const.} \cdot (\theta + 273.15^\circ\text{C}) \\ = \text{const.} \cdot T$$

(Charles, 1798; Gay-Lussac, 1802)

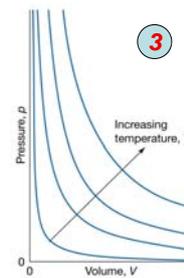
$p = f(T)$  für  $V = \text{const.}$ :  
"isochor"



$$p = \text{const.} \cdot (\theta + 273.15^\circ\text{C}) \\ = \text{const.} \cdot T$$

(Amontons, lebte 1663 - 1705)

$p = f(V)$  für  $T = \text{const.}$ :  
"isotherm"



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

(Boyle, 1664; Mariotte, 1672)

### Kombination von 1 und 3 für:

- 1 mol Gas bei
- $p_0 = 1.013 \text{ bar}$
- $T_0 = 273.15 \text{ K}$
- $v_0 = 22.42 \text{ l}$

**Schritt 1: Isobare** Zustandsänderung

$$T_0, p_0, v_0 \rightarrow v' = \frac{v_0}{T_0} \cdot T$$

**Schritt 2: Isotherme** Zustandsänderung

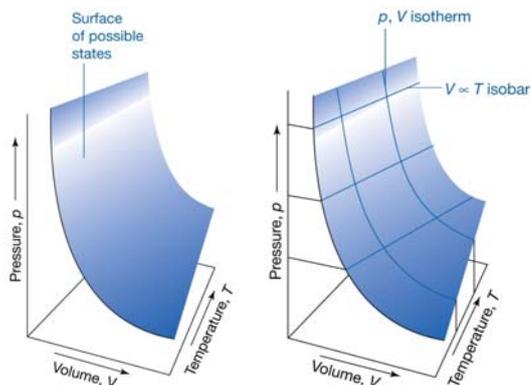
$$T, p_0, v' \rightarrow p \cdot v = p_0 \cdot v'$$

$$\Rightarrow p \cdot v = \frac{v_0}{T_0} \cdot p_0 \cdot T \\ = \text{const. !}$$

'ideales Gasgesetz'

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

$R$ : 'universelle Gaskonstante'  
(=  $8.31434 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )



$f(p, V, T)$ -Oberfläche eines idealen Gases. Nur Punkte auf dieser Fläche können vom (idealen) Gas eingenommen werden.

Die Schnitte durch die Oberfläche bei konstanter Temperatur repräsentieren die Isothermen (Gesetz von Boyle), bei konstantem Druck die Isobaren (Gesetz von Gay-Lussac)

**Vertauschung der Änderungen:  
eine Kombination von 3 und 1 für**

- 1 mol Gas bei
- $p_0 = 1.013 \text{ bar}$
- $T_0 = 273.15 \text{ K}$
- $v_0 = 22.42 \text{ l}$



**Die Änderung einer Zustandsgröße ist nicht abhängig vom gewählten Weg, sondern hängt nur vom Anfangs- und vom Endzustand des Systems ab.**

**Schritt 1: Isotherme Zustandsänderung**

$$T_0, p_0, v_0 \rightarrow p \cdot v'' = p_0 \cdot v_0$$

**Schritt 2: Isobare Zustandsänderung**

$$T_0, p, v'' \rightarrow v = \frac{v''}{T_0} \cdot T$$

$$\Rightarrow p \cdot v = \frac{v_0}{T_0} \cdot p_0 \cdot T$$

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

**$\Rightarrow$  gleiches Ergebnis !!!**

**Einige mathematische Konsequenzen:**

(i) Die Änderung kann als **'totales Differenzial'** geschrieben werden, d.h. die Variablen können unabhängig voneinander variiert werden; z.B. für  $z = f(x,y)$ :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy ; \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \text{ , partielle Differentialquotienten}$$

(ii) Die **gemischten Ableitungen sind identisch** (Satz von Schwarz):

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)$$

(iii) Bei Änderungen von  $x, y$  für  $z = \text{const.}$  (Satz von Euler) gilt:

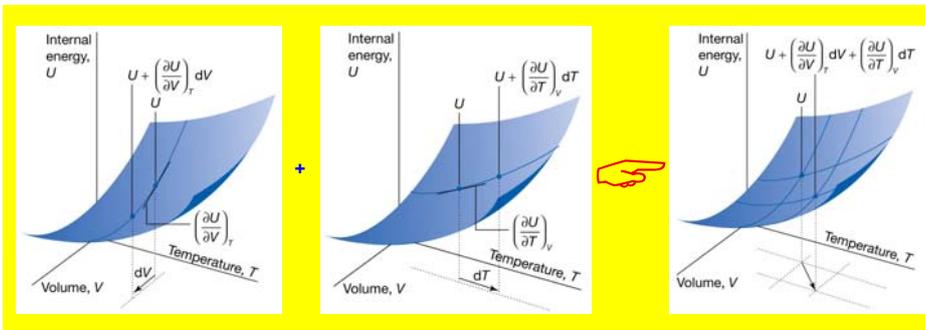
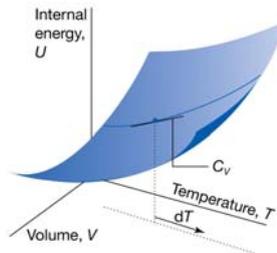
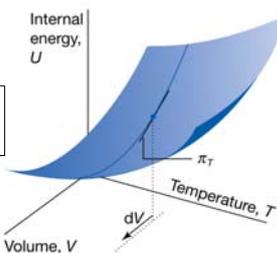
$$dz = 0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \Rightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$$

**Mathematische Konsequenzen: das totale Differenzial**

**Annahme:  $V \equiv x, T \equiv y, U \equiv z$ :**  
(U: innere Energie, eingeführt durch 1. Hauptsatz)

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

*Hinweis: Stellen Sie sich infinitesimal kleine Änderungen vor!*



### Beispiel einer Anwendung: Ein allgemeinerer Zugang zu thermischer Ausdehnung und Kompression

- $V = f(T)$  für  $p = \text{const.}$ :  
(Charles)

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \theta)$$

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p = \frac{1}{V_0} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \alpha : \text{(thermischer) Ausdehnungskoeffizient}$$

- $p = f(T)$  für  $V = \text{const.}$ :  
(Amontons)

$$p = p_0 \cdot (1 + \beta \cdot \theta)$$

$$\beta = \frac{1}{p_0} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V = \frac{1}{p_0} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \beta : \text{Spannungskoeffizient}$$

- $p \cdot V = f(T)$  für  $T = \text{const.}$ :  
(Boyle)

$$p \cdot V = \text{const.} \quad \text{und} \quad d(p \cdot V) = p \cdot dV + V \cdot dp = 0$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \kappa : \text{(isotherme) Kompressibilität}$$

Totales Differenzial von  $V = f(p, T)$ :

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

$$= \alpha \cdot V \cdot dT - \kappa \cdot V \cdot dp \quad \text{allgemein gültig!}$$

Wegen  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$  (Euler)  $\Rightarrow \kappa = \frac{1}{p} \cdot \frac{\alpha}{\beta}$  **allgemein gültig!**

### Gemische von Gasen: Partialdruck und Molenbruch

**Dalton'sches Gesetz:**  
Der von einem Gemisch idealer Gase ausgeübte Druck ist gleich der Summe der **Partialdrücke** der einzelnen Gase.

Der Partialdruck eines Gases ist der Druck, den es ausüben würde, wenn es das Behältnis allein ausfüllen würde. Ist  $p_A$  der Partialdruck eines perfekten Gases A,  $p_B$  der eines perfekten Gases B usw., so ist der Partialdruck (wenn sich alle Gase im selben Behälter bei gleicher Temperatur befinden)

$$p = p_A + p_B + \dots$$

wobei für jede Substanz J gilt

$$p_J = \frac{n_J \cdot R \cdot T}{V}$$

Der **Molenbruch**  $x_J$ , ist die Menge von J ausgedrückt als Anteil an der Gesamtstoffmenge  $n$  in der Probe:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad n = n_A + n_B + \dots$$

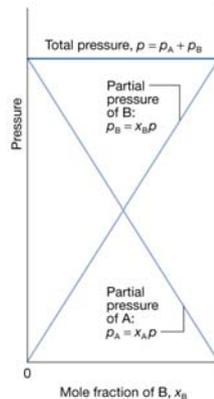
Sind keine Moleküle von J vorhanden, so ist  $x_J = 0$ ; sind nur Moleküle von J vorhanden, ist  $x_J = 1$ . Somit kann der Partialdruck definiert werden als:

$$p_J = x_J \cdot p$$

und

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

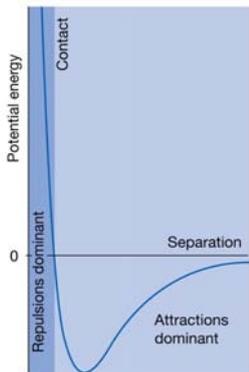
Die Partialdrücke  $p_A$  und  $p_B$  einer binären Mischung von (realen oder idealen) Gasen mit dem Gesamtdruck  $p$  ändern sich mit der Zusammensetzung von reinem A zu reinem B. Die Summe der Partialdrücke ist gleich dem Gesamtdruck. Handelt es sich um ideale Gase, dann hängen Partialdruck und Gesamtdruck linear vom Molenbruch ab (links).



## Reale Gase: Eine Einführung

### Molekulare Wechselwirkungen

Reale Gase zeigen abweichendes Verhalten vom idealen Gasgesetz, weil Moleküle (und Atome) miteinander wechselwirken: **Repulsive Kräfte** (kurzreichweitige Wechselwirkungen) fördern die Expansion, **attraktive Kräfte** (wirksam bei mittleren Abständen) fördern die Kompression.



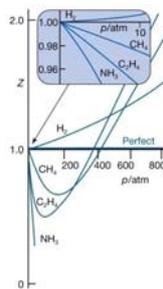
Änderung der potentiellen Energie zweier (neutraler) Teilchen (Atome oder Moleküle) mit ihrem Abstand. Eine hohe positive potentielle Energie (bei sehr kleinen Abständen) zeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen ihnen bei solchen Abständen stark repulsiv sind. Bei mittleren Abständen, bei denen die potentielle Energie negativ ist, dominieren die attraktiven Wechselwirkungen. Bei großen Abständen geht die potentielle Energie gegen null und es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen.

### Kompressionsfaktor

$$Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T}$$

Für ein **perfektes Gas** gilt immer **Z=1**. Die Abweichung von Z = 1 ist ein Maß für die Abweichung vom perfekten Verhalten.

Bei **sehr geringen Drücken** gilt für alle Gase **Z≈1** und sie verhalten sich nahezu ideal. Bei **hohem Druck** gilt für alle Gase **Z>1**, d.h. sie lassen sich schlechter komprimieren als ideale Gase, die Abstoßung dominiert. Bei **mittleren Drücken** gilt für die meisten Gase **Z<1**, d.h. die attraktiven Kräfte sind dominant und Kompression wird begünstigt.



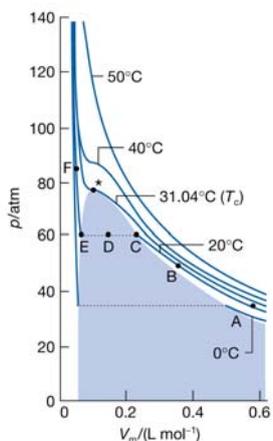
Änderung des Kompressionsfaktors  $Z = pv/RT$  mit dem Druck für verschiedene reale Gase bei 0°C. Für ein ideales (perfektes) Gas gilt  $Z = 1$  bei allen Drücken. Man beachte, dass, obwohl alle Kurven für  $p \rightarrow 0$  gegen  $Z=1$  gehen, die Anstiege verschieden sind.

## Reale Gase: Die Virialgleichung

Die Abbildung unten zeigt einige experimentelle Isothermen von Kohlendioxid. Bei großem molarem Volumen v und hohen Temperaturen unterscheiden sich die realen nicht wesentlich von den idealen Isothermen. Die kleinen Abweichungen legen eine Entwicklung in eine Potenzreihe entweder für p oder v nahe, die so genannten **Virialgleichungen**:

$$p \cdot v = R \cdot T \cdot (1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

$$p \cdot v = R \cdot T \cdot \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$$



Experimentelle Isothermen von Kohlendioxid bei mehreren Temperaturen. Die 'kritische Isotherme', die Isotherme bei der kritischen Temperatur, liegt bei 31,04 °C. Der kritische Punkt ist mit einem Sternchen gekennzeichnet.

Der **zweite Virialkoeffizient** B ist für gewöhnlich wichtiger als der dritte, C, in dem Sinn, dass bei typischem molarem Volumen  $C/v^2 \ll B/v$  gilt. In einfachen Modellen und für  $p \rightarrow 0$  werden höhere Terme als B daher oft vernachlässigt.

Die Virialgleichung kann benutzt werden, um zu zeigen, dass, obwohl die Zustandsgleichung eines realen Gases mit der des idealen Gases bei  $p \rightarrow 0$  übereinstimmt, nicht notwendigerweise auch alle Größen übereinstimmen müssen. Zum Beispiel gilt für ein ideales Gas  $dZ/dp = 0$  (da  $Z=1$  für alle Drücke), aber für ein reales Gas

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \rightarrow B'$$

für  $p \rightarrow 0$ , und

$$\frac{dZ}{d(1/v)} \rightarrow B$$

für  $v \rightarrow \infty$  (entspricht  $p \rightarrow 0$ ).

## Reale Gase: Die Boyle-Temperatur

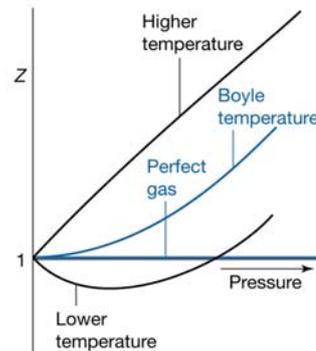
Table 1.4 Second virial coefficients,  $B/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$

	100 K	273 K	373 K	600 K
Air	-167.3	-13.5	3.4	19.0
Ar	-187.0	-21.7	-4.2	11.9
CH <sub>4</sub>		-53.6	-21.2	8.1
CO <sub>2</sub>		-142	-72.2	-12.4
H <sub>2</sub>	-2.0	13.7	15.6	
He	11.4	12.0	11.3	10.4
Kr		-62.9	-28.7	1.7
N <sub>2</sub>	-160.0	-10.5	6.2	21.7
Ne	-6.0	10.4	12.3	13.8
O <sub>2</sub>	-197.5	-22.0	-3.7	12.9
Xe		-153.7	-81.7	-19.6

Data: AIP, J.L. The values relate to the expansion in eqn 36 of Section 1.4b; convert to eqn 35 using  $B' = B/RT$ .  
For Ar at 273 K,  $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-1}$

Weil die Virialkoeffizienten temperaturabhängig sind (siehe obige Tabelle), gibt es eine Temperatur mit  $Z \rightarrow 1$  und Steigung 0 bei vergleichsweise niedrigem Druck  $p$  bzw. großem molaren Volumen. Bei dieser Temperatur, der **Boyle-Temperatur**  $T_B$ , stimmen die Eigenschaften eines realen Gases mit denen eines perfekten Gases für  $p \rightarrow 0$  überein, es wird  $B=0$ . Es folgt dann die Gültigkeit von  $pV \approx RT_B$  über einen weiteren Druckbereich als bei anderen Temperaturen.

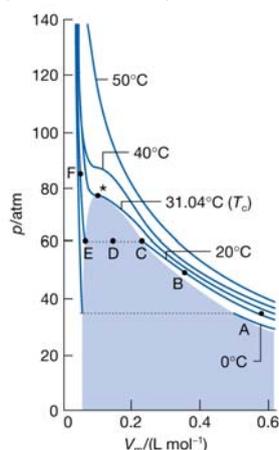
Abweichungen bei höheren Drücken sind durch (nicht mehr zu vernachlässigende) höhere Virialkoeffizienten erklärbar.



Der Kompressionsfaktor nähert sich 1 bei niedrigen Drücken, die jeweiligen Anstiege sind jedoch verschieden. Für ein ideales Gas ist der Anstieg null, aber reale Gase haben entweder einen positiven oder negativen Anstieg und der Anstieg kann mit der Temperatur variieren. Bei der Boyle-Temperatur ist der Anstieg null und das Gas verhält sich über einen weiteren Bereich als bei anderen Bedingungen perfekt.

## Reale Gase: Kondensation und kritischer Punkt

Betrachten wir noch einmal die experimentellen Isothermen von Kohlendioxid. Was passiert, wenn ein Gas, das sich anfangs im Zustand A befindet, bei konstanter Temperatur komprimiert wird (durch Kolbendruck)?



- Bei **A** steigt der Druck in ungefähre Übereinstimmung mit dem Gesetz von Boyle.
- Merkliche Abweichungen von diesem Gesetz treten auf, wenn das Volumen bis Punkt **B** komprimiert wurde.
- Bei **C** (etwa 60 bar für CO<sub>2</sub>) schiebt sich der Kolben hinein, ohne dass eine weitere Drucksteigerung beobachtet wird. Links von **C** tritt eine Flüssigkeit auf und es liegen zwei Phasen vor, die durch eine deutlich sichtbare Oberfläche voneinander getrennt sind.
- Wenn das Volumen von **C** über **D** zu **E** verringert wird, nimmt die Flüssigkeitsmenge zu. Es gibt keinen zusätzlichen Widerstand für den Kolben, denn das Gas kann durch **Kondensation** ausweichen. Der zugehörige Druck ist der **Dampfdruck der Flüssigkeit** bei dieser Temperatur.
- Bei **E** ist der Stoff komplett flüssig und der Kolben liegt auf der Flüssigkeitsoberfläche auf. Eine weitere Volumenverringerng erfordert sehr hohe Drücke, was am stark steigenden Kurvenzug von **E** zu **F** gesehen werden kann. Ursächlich dafür ist die geringe Kompressibilität kondensierter Phasen.

Die Isotherme bei der Temperatur  $T_c$  spielt eine besondere Rolle:

- Isothermen unterhalb von  $T_c$  verhalten sich wie oben beschrieben.
- Wenn die Kompression bei  $T_c$  selbst stattfindet, tritt keine zwei Phasen separierende Oberfläche auf; die Volumina an beiden Enden der Horizontalen sind zu einem einzelnen Punkt, dem **kritischen Punkt des Gases**, verschmolzen. Die zugehörigen Parameter sind die **kritische Temperatur**  $T_c$ , der **kritische Druck**  $p_c$  und das **kritische molare Volumen**  $v_c$  des Stoffs.
- Die flüssige Phase einer Substanz bildet sich nicht oberhalb von  $T_c$ .

## Reale Gase: Kritische Konstanten, Kompressionsfaktoren, Boyle-Temperaturen und die überkritische Phase

Table 1.5 Critical constants

	$p_c/\text{atm}$	$V_c(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$T_c/\text{K}$	$Z_c$	$T_B/\text{K}$		$p_c/\text{atm}$	$V_c(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$T_c/\text{K}$	$Z_c$	$T_B/\text{K}$
Ar	48.00	75.25	150.72	0.292	411.5	HCl	81.5	81.0	324.7	0.248	
Br <sub>2</sub>	102	135	584	0.287		He	2.26	57.76	5.21	0.305	22.64
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50.50	124	283.1	0.270		HI	80.8	423.2			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	48.20	148	305.4	0.285		Kr	54.27	92.24	209.39	0.291	575.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	48.6	260	562.7	0.274		N <sub>2</sub>	33.54	90.10	126.3	0.292	327.2
CH <sub>4</sub>	45.6	98.7	190.6	0.288	510.0	Ne	26.86	41.74	44.44	0.307	122.1
Cl <sub>2</sub>	76.1	124	417.2	0.276		NH <sub>3</sub>	111.3	72.5	405.5	0.242	
CO <sub>2</sub>	72.85	94.0	304.2	0.274	714.8	O <sub>2</sub>	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9
F <sub>2</sub>	55	144				Xe	58.0	118.8	289.75	0.290	768.0
H <sub>2</sub>	12.8	64.99	33.23	0.305	110.0						
H <sub>2</sub> O	218.3	55.3	647.4	0.227							
HBr	84.0	363.0									

Data: AIP, KL

Ein Gas kann oberhalb seiner kritischen Temperatur nicht verflüssigt werden. Um es zu verflüssigen - um eine fluide Phase zu erhalten, die nicht das gesamte Volumen einnimmt - muss die Temperatur erst unter  $T_c$  erniedrigt und das Gas dann isotherm komprimiert werden.

Die einzelne Phase, die bei  $T > T_c$  das gesamte Volumen ausfüllt, muss viel dichter sein, als es für die normalerweise betrachteten Gase typisch ist. Sie wird oft als **überkritische Phase** oder **überkritisches Fluid** bezeichnet.

## Die Gasgleichung nach van der Waals: Ein Modell

**Startpunkt:** Das *ideale Gasgesetz*  $pv = RT$

**Korrektur 1:** **Attraktive Kräfte** senken den Druck  
 $\Rightarrow$  man ersetzt  $p$  durch  $(p + \Pi)$ , wobei  $\Pi$  der '**innere Druck**' ist. Eine genauere Analyse zeigt, dass  $\Pi = a/v^2$ .

**Korrektur 2:** **Repulsive Kräfte** werden berücksichtigt, indem angenommen wird, dass die Moleküle (Atome) sich wie kleine aber nicht-komprimierbare (harte) Kugeln verhalten

$\Rightarrow$  man ersetzt  $v$  durch  $(v - b)$ , wobei  $b$  das '**Ausschlussvolumen**' ist. Eine genauere Analyse zeigt, dass  $b$  ungefähr das Volumen eines Mols der Teilchen ist.

$a, b$ : van der Waals - Parameter

**Vergleich mit der Virialgleichung:**

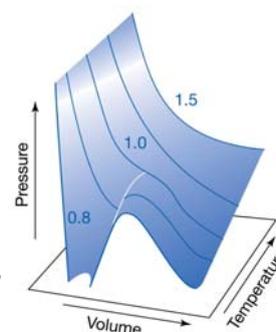
$$B = b - \frac{a}{RT}$$

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

oder

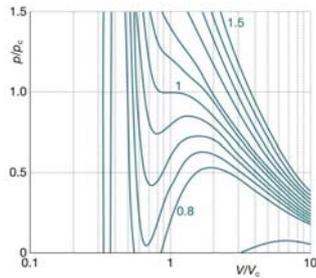
$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

**van der Waals - Gleichung**



Systemzustände, die nach der van der Waals - Gleichung erlaubt sind.

## Analyse der van der Waals – Gleichung

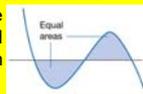


Van der Waals-Isothermen bei verschiedenen Werten von  $T/T_c$ . Die 'van der Waals-Schleifen' werden normalerweise durch horizontale Geraden ersetzt. Die kritische Isotherme ist die für  $T/T_c = 1$ .

(1) **Isothermen des idealen (perfekten) Gases** werden bei **hinreichend hohen Temperaturen** und großen Molvolumina erhalten.

(2) **Flüssigkeiten und Gase koexistieren, wenn kohäsive und dispersive Effekte im Gleichgewicht sind.** Die 'van der Waals Schleifen' sind **unrealistisch**; Volumenvergrößerung bei Druckerhöhung ist nicht möglich. Daher werden sie so

durch Horizontalen ersetzt, dass die Schleifen gleiche Flächen ober- und unterhalb der Geraden einschließen ('**Maxwell-Konstruktion**')



(3) **Die kritischen Konstanten sind mit den van der Waals-Konstanten** verbunden.

Beim kritischen Punkt hat die Isotherme einen **Sattelpunkt**. Ein Wendepunkt dieser Art tritt auf, wenn die erste und die zweite Ableitung null sind:

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

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

Die Lösung ist

$$v_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

und der **kritische Kompressionsfaktor**  $Z_c$  wird für alle Gase vorhergesagt zu

$$Z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

## Das Prinzip der korrespondierenden Zustände

### Idee

Wenn die kritischen Konstanten charakteristische Größen der Gase sind, dann sollten charakteristische Punkte wie Schmelz- oder Siedepunkt einheitlich definierte Zustände sein. Wir führen daher **reduzierte Variablen** ein

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad v_r = \frac{v}{v_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

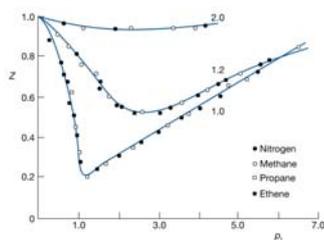
und erhalten die **reduzierte van der Waals –**

**Gleichung:**

$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}$$

**Beispiele:**

a) **Kompressionsfaktoren**



Der Kompressionsfaktor von vier Gasen, aufgetragen für drei reduzierte Temperaturen als Funktion des reduzierten Drucks. Durch die reduzierten Größen können alle Punkte auf jeweils einer Kurve dargestellt werden.

b) **Reduzierte Schmelztemperatur**

$$\frac{T_m}{T_c} \cong 0.44 \text{ bei } 1.013 \text{ bar}$$

c) **Reduzierte Siedetemperatur**

$$\frac{T_b}{T_c} \cong 0.64 \text{ bei } 1.013 \text{ bar}$$

d) **Troutonsche Regel (auch: Pictet-Troutonsche Regel)**

Viele Flüssigkeiten haben ungefähr dieselbe Standard-Verdampfungsentropie von

$$\Delta S \approx 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

**Aber:**

- **Näherung!**
- am **besten geeignet** für Gase aus **sphärischen Teilchen**
- **versagt** (bisweilen total), wenn die Teilchen **nicht-sphärisch** oder **polar** sind

## Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

In der Thermodynamik wird die absolute Energie eines Systems **innere Energie  $U$**  genannt.

Die innere Energie ist die absolute kinetische und potentielle Energie der Moleküle (Atome), die das System bilden. Mit  $\Delta U$  wird die Änderung der inneren Energie bezeichnet, wenn ein System von einem **Anfangszustand I** mit einer inneren Energie  $U_i$  in einen **Endzustand II** der inneren Energie  $U_{ii}$  übergeht:  $\Delta U = U_{ii} - U_i$ .

Die innere Energie ist eine Zustandsfunktion in dem Sinn, dass ihr Wert nur vom gegenwärtigen Zustand des Systems abhängt, nicht aber davon, wie dieser Zustand erreicht wurde. Die innere Energie ist eine extensive Größe.

**Man beachte:** In der Thermodynamik sind im Allgemeinen nur **Änderungen von Zustandsfunktionen** von Bedeutung. Ihre absoluten Werte sind vielfach unbekannt (dies betrifft insbesondere Absolutenergien).

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik:

**Die innere Energie eines isolierten Systems ist konstant.**

oder:

**Es gibt kein perpetuum mobile erster Art, d.h. eine Maschine, die Arbeit verrichtet, ohne Brennstoff oder eine andere Art von Energie aufzunehmen.**

oder:

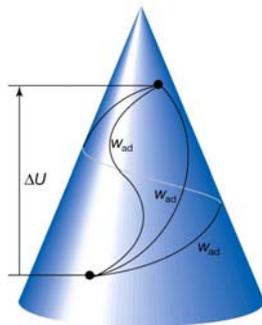
**Die Summe aus Arbeit  $W$  und Wärme  $Q$ , die zwischen einem System und seiner Umgebung ausgetauscht wird, ist gleich der resultierenden Änderung der inneren Energie:**

$$\Delta U = Q + W$$

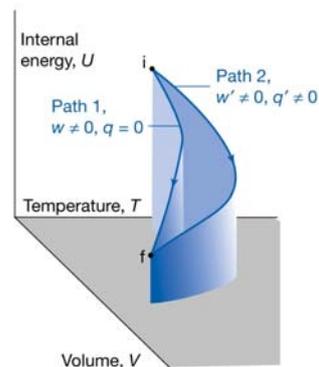
## Weg-Unabhängigkeit von $\Delta U$ und die Weg-Abhängigkeit von $Q$ und $W$

**Man beachte:** Obwohl die innere Energie eine Zustandsfunktion ist und nur vom gegenwärtigen Zustand, nicht aber vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde, abhängt, sind ausgetauschte Arbeit  $W$  und ausgetauschte Wärme  $Q$  wegabhängig!

In infinitesimaler Schreibweise wird dies oft durch  $dU = \delta Q + \delta W$  ausgedrückt, wobei  $dU$  ein **totales, d.h. wegunabhängiges** Differential darstellt, während die Änderungen  $\delta Q$  und  $\delta W$  **nicht exakte** oder **wegabhängige Differentiale** sind.



In einem adiabatischen System muss die gleiche Menge an Arbeit verrichtet werden muss, um dieselbe Zustandsänderung zu erreichen, auch dann wenn verschiedene Wege beschritten werden. Diese Wegunabhängigkeit impliziert die Existenz einer Zustandsfunktion, der inneren Energie. Die Änderung der inneren Energie verhält sich wie die Änderung der potentiellen Energie beim Bergsteigen: ihr Wert ist unabhängig vom Weg.



Ändern sich Volumen und Temperatur eines Systems, so ändert sich die innere Energie. Hier werden ein adiabatischer und ein nicht-adiabatischer Weg 1 bzw. 2 gezeigt: sie korrespondieren zu verschiedenen Werten von  $q$  und  $w$ , aber zum selben Wert von  $\Delta U$ .

### Isochore versus isobare Zustandsänderungen: 'Innere Energie' und 'Enthalpie'

Da U eine extensive Größe ist, kann sie durch zwei Zustandsgrößen (üblicherweise T und V) und die Stoffmenge beschrieben werden; bei insgesamt k Komponenten ist dann:

$$U = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Diese Gleichung wird oft als '**kalorische Zustandsgleichung**' bezeichnet. Da U eine Zustandsfunktion ist, kann ihre Änderung durch ein '**totales Differential**' beschrieben werden:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

Geschlossenes System ohne Reaktion ( $dn_i = 0$ ):

a) **isochore** Zustandsänderung ( $dV = 0$ ):

$$dU = \delta Q \quad (U_{II} - U_I) = Q$$

$$\Rightarrow \Delta U: \text{ausgetauschte Wärme}$$

b) **isobare** Zustandsänderung ( $dp = 0$ ):

$$dU = \delta Q - p dV$$

$$(U_{II} - U_I) = Q - p(V_{II} - V_I)$$

$$(U_{II} + pV_{II}) - (U_I + pV_I) = Q$$

$$\Rightarrow \Delta(U + pV): \text{ausgetauschte Wärme}$$

$\Rightarrow$  Einführung der **Enthalpie**  $H = U + pV$

Wie U so ist auch H eine extensive Größe, die normalerweise durch die zwei Zustandsgrößen T und p sowie die Stoffmenge beschrieben wird:

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

und:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i$$

### Temperaturabhängigkeit der inneren Energie und Enthalpie: Wärmekapazitäten

Voraussetzung: 1 Phase, 1 mol, reine Substanz

$$\Rightarrow V = \text{const.}: du = \delta Q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = c_v dT$$

$$\Rightarrow p = \text{const.}: dh = \delta Q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT = c_p dT$$

$c_v$ : molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$c_p$ : molare Wärmekapazität bei konstantem Druck

experimentell ist  $c_p$  oft leichter zu bestimmen als  $c_v \Rightarrow$  Berechnung von  $c_v$  aus  $c_p$

$$c_p - c_v = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \cdot \frac{V \cdot \alpha^2}{\kappa}$$

**Ideales Gas:** die innere Energie ist **unabhängig** vom Volumen!

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0 \quad \Rightarrow \quad c_p - c_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R$$

### Reaktionsenthalpie und innere Reaktionsenergie

bisher betrachtet: **reines, homogenes System**  $\Rightarrow U=f(V,T,n)$  und  $H=f(p,T,n)$

jetzt betrachtet: - **geschlossenes System, reine Substanz, zwei (oder mehr) Phasen**  $\Rightarrow$  **physikalische Änderung** oder  
- **geschlossenes System, eine Phase, mehrere Komponenten**  $\Rightarrow$  **chemische Änderung**  $\Rightarrow U=f(V,T,n_1,n_2,\dots,n_k)$  und  $H=f(p,T,n_1,n_2,\dots,n_k)$

**geschlossenes Änderungen der Stoffmengen  $n_i$  sind miteinander gekoppelt!**

**System:** z.B. für eine Reaktion:  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$  gilt

$$\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{\nu_A}{\nu_B} \quad \frac{dn_C}{dn_D} = \frac{\nu_C}{\nu_D} \quad \Rightarrow \quad \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \stackrel{!}{=} \frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi$$

$\xi$ : 'Reaktionslaufzahl'

(bitte beachten Sie: stöchiometrische Koeffizienten der Edukte (Reaktanden) tragen ein negatives, die der Produkte ein positives Vorzeichen)

dabei ist:  $dn_i = n_i - n_i^{\text{start}} = \nu_i d\xi$  und  $\nu_i = \text{const.}$

$$\Rightarrow U=f(V,T,n_1^{\text{start}},n_2^{\text{start}},\dots,n_k^{\text{start}},\xi) \text{ und } H=f(p,T,n_1^{\text{start}},n_2^{\text{start}},\dots,n_k^{\text{start}},\xi)$$

da alle  $n_i^{\text{start}} = \text{const.}$ :

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi$$

### Reaktionsenthalpie und innere Reaktionsenergie (Fortsetzung)

Was bedeuten  $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$  und  $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ ?

a) **isotherme** und **isochore** Prozesse

$$dU = \delta Q_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi$$

b) **isotherme** und **isobare** Prozesse

$$dH = \delta Q_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi$  bzw.  $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi$  entspricht der bei einer chemischen Reaktion oder einem Phasenübergang pro Formelumsatz abgegeben oder aufgenommenen

**Wärme  $q$ .** Der Ausdruck  $\partial/\partial \xi$  wird abgekürzt durch das Griechische  $\Delta \Rightarrow \Delta U, \Delta H$

1)  $\Delta U$  und  $\Delta H$  sind **Zustandsfunktionen**, d.h. wegunabhängig.

2)  $\Delta U$  und  $\Delta H$  sind zusammengesetzt aus den inneren Energien und Enthalpien der Edukte und Produkte:

$$\Delta U = \sum \nu_i u_i$$

$$\Delta H = \sum \nu_i h_i$$

für z.B. die **Ammoniaksynthese**:  $1/2 N_2 + 3/2 H_2 \rightarrow NH_3$

$$\Delta H = h(NH_3) - 1/2 h(N_2) - 3/2 h(H_2)$$

### Standard- und Umwandlungsenthalpien

Enthalpieänderungen für Prozesse werden üblicherweise für Standardbedingungen angegeben:

**Der Standardzustand einer Substanz bei einer vorgegebenen Temperatur ist ihre reine Form bei 1 bar.**

Für die **Änderung der Standardenthalpie** wird das Symbol  $\Delta H^\circ$  verwendet.

Die verschiedenen Enthalpietypen in der 'Thermochemie', d.h. der bei physikalischen Prozessen oder chemischen Reaktionen freigesetzten oder benötigten Wärme, sind in der Tabelle zusammengestellt (Empfehlungen der IUPAC).

Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase $\beta$	$\Delta_{tr}H$
Fusion	$s \rightarrow l$	$\Delta_{fus}H$
Vaporization	$l \rightarrow g$	$\Delta_{vap}H$
Sublimation	$s \rightarrow g$	$\Delta_{sub}H$
Mixing of fluids	Pure $\rightarrow$ mixture	$\Delta_{mix}H$
Solution	Solute $\rightarrow$ solution	$\Delta_{sol}H$
Hydration	$X^\pm(g) \rightarrow X^\pm(aq)$	$\Delta_{hyd}H$
Atomization	Species(s, l, g) $\rightarrow$ atoms(g)	$\Delta_{at}H$
Ionization	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{ion}H$
Electron gain	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{eg}H$
Reaction	Reactants $\rightarrow$ products	$\Delta_rH$
Combustion	Compound(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_cH$
Formation	Elements $\rightarrow$ compound	$\Delta_fH$
Activation	Reactants $\rightarrow$ activated complex	$\Delta^\ddagger H$

\* IUPAC recommendations. In common usage, the transition subscript is often attached to  $\Delta H$ , as in  $\Delta H_{tr}$ .

Da  $\Delta H$  eine Zustandsfunktion ist, gilt z.B.

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$$

### Der Zusammenhang zwischen $\Delta H$ und $\Delta U$

für  $dT = dp = 0$  gilt:

$$\Delta H = \Delta U + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] \Delta V$$

$\Rightarrow \Delta U$  ist nur im Fall von **merklichen Änderungen  $\Delta V$**  des Volumens merklich von  $\Delta H$  verschieden.

$\Rightarrow$  für das **ideale Gas** findet man wegen  $(\partial U/\partial V)_T=0$ :

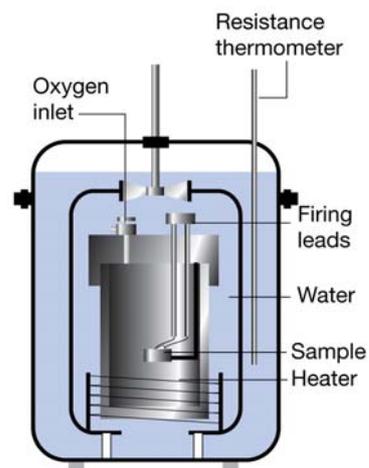
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p\Delta V \\ &= \Delta U + p\Sigma v_i \Delta V \\ &= \Delta U + \Sigma v_i RT \end{aligned}$$

z.B. **Ammoniaksynthese** ( $1/2 N_2 + 3/2 H_2 \rightarrow NH_3$ ):

$$\Sigma v_i = 1 - 1/2 - 3/2 = -1$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U - RT$$

Das bekannteste Gerät für die Messung von  $\Delta U$  ist das **adiabatische Bombenkalorimeter**, bei dem die Temperaturänderung  $\Delta T$  des Kalorimeters proportional zu der Wärme ist, die eine Reaktion freisetzt oder aufnimmt. Der obige Zusammenhang erlaubt dann auch die Bestimmung von  $\Delta H$ .



Ein Bombenkalorimeter mit konstantem Volumen. Die 'Bombe' ist das Gefäß in der Mitte, das massiv genug ist, um hohe Drücke auszuhalten. Das Kalorimeter (dessen Wärmekapazität bekannt sein muss) ist die gesamte hier gezeigte Anordnung. Um adiabatisches Arbeiten zu gewährleisten, befindet sich das Kalorimeter in einem Wasserbad, dessen Temperatur kontinuierlich der des Kalorimeters nachgeregelt wird.

### Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie $\Delta H$ : Das Kirchhoffsche Gesetz

Standardreaktionsenthalpien bei unterschiedlichen Temperaturen können mit Hilfe von Wärmekapazitäten und Reaktionsenthalpien bei anderen Temperaturen berechnet werden.

$$\text{Es ist: } d\Delta H = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\text{und: } \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi}\right)_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi}\right)_p = \Delta C_p = \sum \nu_i c_{p,i}$$

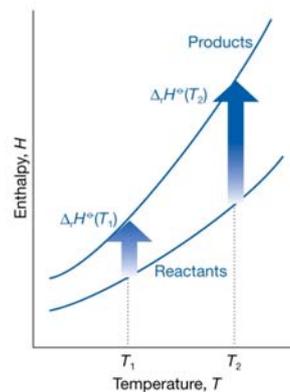
Integration führt auf das **Kirchhoffsche Gesetz** für die Änderung der Standardreaktionsenthalpie von  $\Delta_r H^\circ(T_1)$  zu

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT$$

wobei  $\Delta_r C_p^\circ$  die Differenz der molaren Wärmekapazitäten der Produkte und Edukte ist, gewichtet mit den stöchiometrischen Koeffizienten, die in der Reaktionsgleichung auftreten.

z.B. **Ammoniaksynthese** ( $1/2 N_2 + 3/2 H_2 \rightarrow NH_3$ ):

$$\Delta_r C_p^\circ = c_p(NH_3) - 1/2 c_p(N_2) - 3/2 c_p(H_2)$$



Veranschaulichung des Kirchhoffschen Gesetzes. Mit steigender Temperatur nehmen die Enthalpien der Produkte und auch der Edukte zu, wobei das Ausmaß der Zunahme verschieden sein kann. In jedem Fall hängt die Enthalpieänderung von den Wärmekapazitäten der Substanzen ab. Die Änderung der Reaktionsenthalpien spiegelt die Differenz in den Änderungen der Enthalpien wider.

Ein entsprechender Ausdruck kann auch für  $\Delta_r U^\circ$  angegeben werden:

$$\Delta_r U^\circ(T_2) = \Delta_r U^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v^\circ dT$$

### Die Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie $\Delta H$

$$\text{Es gilt: } \Delta_r H^\circ(p_2) = \Delta_r H^\circ(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left( \Delta V - T \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \right) dp$$

- für (ideale) Gase ist  $\Delta H$  unabhängig vom Druck, da  $T(\partial \Delta V / \partial T)_p = \Delta V$
- für kondensierte Phasen ist  $\Delta V$  sehr klein und  $\Delta H$  fast unabhängig vom Druck

### Der Satz von Hess

Standardenthalpien einzelner Reaktionen können kombiniert werden, um die Enthalpie einer anderen Reaktion zu erhalten. Diese Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik wird **Satz von Hess (1840)** genannt:

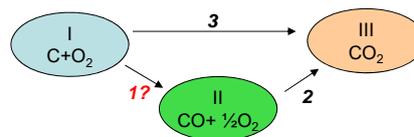
**Die Standardenthalpie einer Gesamtreaktion ist die Summe der Standardenthalpien der einzelnen Teilreaktionen, in die sie (zumindest formal) zerlegt werden kann.**

Die thermodynamische Grundlage ist die **Weg-unabhängigkeit** von  $\Delta_r H$ . Die einzelnen Schritte müssen in der Praxis nicht realisierbar sein: es kann sich dabei um hypothetische Reaktionen handeln, die einzige Bedingung ist, dass die einzelnen chemischen Gleichungen sich zur Gesamtreaktion zusammensetzen.

Die Bedeutung des Satzes von Hess liegt darin, dass Informationen über eine interessierende Reaktion, die direkt vielleicht schwer zu erhalten sind, aus Informationen über andere Reaktionen gewonnen werden können.

Beispiel: **Bildung von Kohlenmonoxid**

- $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$   $\Delta H_1$ , nicht messbar
- $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$   $\Delta H_2 = -283.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $C + O_2 \rightarrow CO_2$   $\Delta H_3 = -393.7 \text{ kJ mol}^{-1}$



$$\Rightarrow \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -110.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Standardbildungsenthalpien

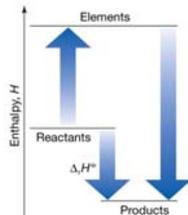
**Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^\circ$  eines Stoffs ist die Standardreaktionsenthalpie für die Bildung der Verbindung aus ihren Elementen in deren Standardzuständen.**

**Der Standardzustand eines Elements ist sein stabilster Zustand bei der entsprechenden Temperatur und 1 bar.**

**Beispiele:** bei 298 K ist der Standardzustand von Stickstoff ein Gas von  $N_2$ -Molekülen, der von Quecksilber flüssiges Hg, der von Kohlenstoff ist Graphit und der von Zinn die weiße (metallische) Form.

**Einzigste Ausnahme:** Der Standardzustand von Phosphor ist die weiße Form, da dieses Allotrop die am besten reproduzierbare Form dieses Elements ist.

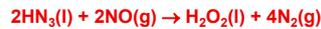
**Die Standardbildungsenthalpien von Elementen in ihren Standardzuständen sind null bei allen Temperaturen.**



### Die Reaktionsenthalpie, dargestellt über Bildungsenthalpien

Begrifflich kann eine Reaktion als Zerlegung der Edukte in ihre Elemente und anschließende Bildung der Produkte aus diesen Elementen angesehen werden. Der Wert für  $\Delta_r H^\circ$  ist die Summe dieser 'Zerlegungs-' und 'Bildungs'-Enthalpien.

**Veranschaulichung:** Die Standard-Reaktionsenthalpie von



wird wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \{\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g})\} \\ &\quad - \{2\Delta_f H^\circ(\text{HN}_3, \text{l}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g})\} \\ &= \{-187.78 + 4(0)\} - \{2(264.0) + 2(90.25)\} \\ &= \underline{\underline{-892.3 \text{ kJ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

## Umwandlung von Wärme und Volumenarbeit

**Allgemeiner Ausdruck für die Arbeit:**  $dw = -F dz$

wobei  $dw$  die Arbeit ist, die notwendig ist, um ein Objekt einen Weg  $dz$  gegen eine Kraft  $F$  zu bewegen.

### Volumenarbeit (Expansionsarbeit):

Betrachtet wird ein System mit masselosem, reibungsfreiem, starrem, perfekt sitzendem Kolben der Fläche  $A$  unter einem äußeren Druck  $p_{\text{ex}}$ :

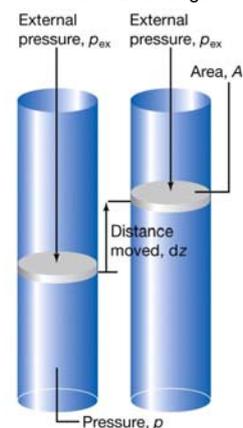
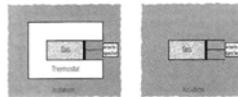
$$dw = -p_{\text{ex}} dV$$

$$w = - \int_{V_I}^{V_{II}} p_{\text{ex}} dV$$

I: Anfangszustand  
II: Endzustand

Alle hier im Folgenden berücksichtigten Prozesse gehen aus von:

- **ideales Gas in einem Zylinder mit perfektem Kolben**
- die vom Gas verrichtete Arbeit wird in einem (virtuellen) 'Arbeits-speicher' gespeichert
- modus operandi ist entweder **isotherm** (in einem Thermostaten; links) oder **adiabatisch** (rechts)



Wenn ein Kolben der Fläche  $A$  sich um den Weg  $dz$  herausbewegt, wird ein Volumen  $dV = A \cdot dz$  verdrängt. Der äußere Druck  $p_{\text{ex}}$  ist vergleichbar einer Belastung des Kolbens mit einer Masse, die der Ausdehnung entgegen wirkende Kraft ist  $F = p_{\text{ex}} A$ .

**Ausgangspunkt:**  $dU = \delta Q - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

$\rightarrow 0$  für ein ideales Gas

### - Freie Expansion

d.h. Expansion ohne einen Widerstand, oder:  $p_{\text{ex}} = 0 \Rightarrow w = 0$

### - Isotherme Expansion gegen konstanten Druck

Der Kolben wird z.B. gegen die Atmosphäre vorwärts gedrückt, die während der gesamten Expansion den gleichen Druck ausübt  $\Rightarrow$  **konstanter äußerer Druck**  $p_{\text{ex}}$ , der aus dem Integral herausgezogen werden kann:

$$w = -p_{\text{ex}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}} (V_f - V_i)$$

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

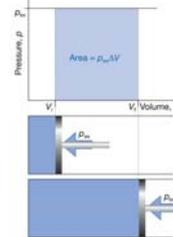
Diese Art der Expansion ist **irreversibel**.

### - Isotherme reversible Expansion

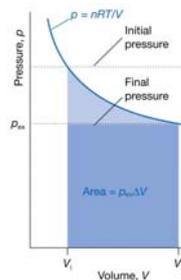
Eine **reversible Änderung** kann durch **infinitesimale Modifikation** einer Variable erreicht werden kann. Das System ist im **Gleichgewicht** mit seiner Umgebung und der Druck  $p=p_{\text{ex}}$  bei jedem Schritt  $p=nRT/V$ :

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

**Dies ist die maximale Volumenarbeit, die das System leisten kann, das zwischen diesen Anfangs- und Endzuständen operiert.**



Die von einem Gas verrichtete Arbeit, wenn es gegen einen konstanten äußeren Druck  $p_{\text{ex}}$  expandiert, ist gleich dem farbig unterlegten Bereich in einem Indikator-diagramm.



Die von einem idealen Gas verrichtete Arbeit, das reversibel und isotherm expandiert, ist gleich der Fläche unter der Isotherme  $p = nRT/V$ . Die während einer irreversiblen Expansion gegen denselben Enddruck verrichtete Arbeit ist gleich der rechteckigen Fläche, die ein wenig dunkler gezeichnet ist. Die reversible Arbeit ist eindeutig größer als die irreversibel geleistete.

### Adiabatische Änderungen

Wenn ein ideales Gas adiabatisch expandiert, wird eine **Temperaturänderung** erwartet:

- Weil Arbeit verrichtet wird, **nimmt die innere Energie ab** und somit auch die Temperatur des arbeitenden Gases.
- Auf Teilchenebene: die **kinetische Energie der Moleküle nimmt ab**, d.h. ihre durchschnittliche Geschwindigkeit sinkt und die Temperatur fällt.

**Ausgangspunkt:** kein Austausch mit der Umgebung, d.h.  $\delta q = 0$

$$\Rightarrow dU = \delta w = -pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

- d.h.:
- Expansionsarbeit auf Kosten von U
  - Temperaturänderung des perfekten Gases  
**Kompression  $\rightarrow$  Erwärmung**  
**Expansion  $\rightarrow$  Abkühlung**

es gilt:

$$-pdV = nc_v dT$$

$$-\frac{RT}{V} dV = c_v dT$$

$$-R \ln V = c_v \ln T$$

für eine Zustandsänderung von  $V_b, p_b, T_b \rightarrow V_f, p_f, T_f$ :

$$-R \ln \frac{V_f}{V_b} = c_v \ln \frac{T_f}{T_b} \Rightarrow \left( \frac{V_f}{V_b} \right)^{R/c_v} = \left( \frac{T_f}{T_b} \right)$$

Da  $R = c_p - c_v$ :  $\Rightarrow \left( \frac{V_f}{V_b} \right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1} = \left( \frac{T_f}{T_b} \right)$

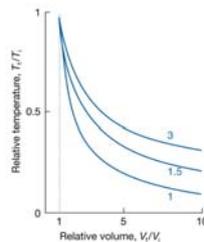
Mit  $T = pV/nR$  und dem **Verhältnis der Wärmekapazitäten**  $\gamma = c_p/c_v$  (**Adiabatenkoeffizient**) findet man:

$$T_f \cdot V_f^{\gamma-1} = T_b \cdot V_b^{\gamma-1} = \text{const.}$$

$$p_f \cdot V_f^\gamma = p_b \cdot V_b^\gamma = \text{const.}$$

$$p_f^{1-\gamma} \cdot T_f^\gamma = p_b^{1-\gamma} \cdot T_b^\gamma = \text{const.}$$

← **'Gesetz von Poisson'**



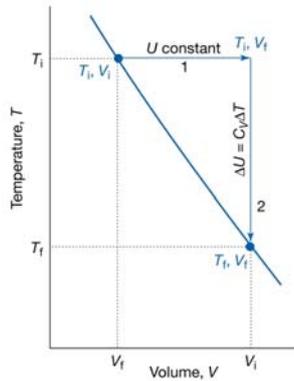
Temperaturänderung bei reversibler adiabatischer Expansion eines idealen Gases. Die Kurven gehören zu verschiedenen Werten für  $c = c_p/R$ . Man beachte, dass die Temperatur am stärksten für Gase mit niedriger molarer Wärmekapazität fällt.

## Arbeit bei (reversiblen) adiabatischen Änderungen

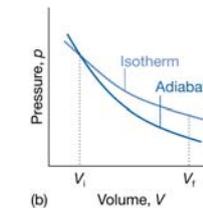
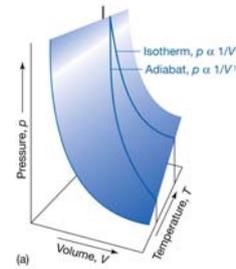
**Ausgangspunkt:**  $\delta W = -pdV = dU = nc_v dT$

Unter der Voraussetzung, dass die Wärmekapazität temperaturunabhängig ist, gilt für die adiabatische Expansionsarbeit

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} pdV = \Delta U = nc_v (T_f - T_i)$$



Um eine Zustandsänderung von einer Temperatur und einem Volumen zu einer anderen Temperatur und anderem Volumen zu erreichen, stellen wir uns die Gesamtänderung als aus zwei Schritten bestehend vor. Im ersten Schritt expandiert das System bei konstanter Temperatur; wenn das System ein ideales Gas ist, ändert sich die innere Energie dabei nicht. Im zweiten Schritt wird die Temperatur des Systems bei konstantem Volumen erniedrigt. Die Gesamtänderung der inneren Energie ist die Summe der Änderungen für die beiden Schritte.



Eine Adiabate stellt die Änderung des Druckes mit dem Volumen dar, wenn ein Gas reversibel und adiabatisch expandiert. (a) Adiabate und Isotherme für ein ideales Gas. (b) Der Druck fällt bei einer Adiabate stärker als bei einer Isotherme ab, weil bei ihr auch die Temperatur abnimmt.

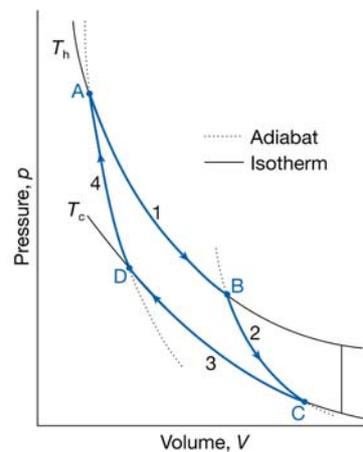
## Der Carnotsche Kreisprozess

- Ausgangspunkt:**
- ideales Gas
  - abwechselnde isotherme und adiabatische Expansion und Kompression

- 1) **Isotherme Expansion** von  $V_1$  nach  $V_2 \rightarrow$   
 $dT = 0, dU = 0$
- 2) **Adiabatische Expansion** von  $V_2$  nach  $V_3 \rightarrow$   
 $\delta Q = 0$
- 3) **Isotherme Kompression** von  $V_3$  nach  $V_4 \rightarrow$   
 $dT = 0, dU = 0$
- 4) **Adiabatische Kompression** von  $V_4$  nach  $V_1 \rightarrow$   
 $\delta Q = 0$

Bestimmung von  $T_2$  ( $\equiv T_c$ ):

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_c}{T_h} = \left( \frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

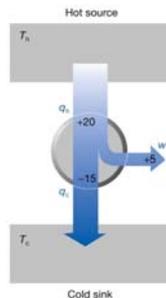


### Der Carnotsche Kreisprozess (Fortsetzung)

Schritt		Gas	Hot Source	Cold sink	Arbeitsspeicherung
1	Isotherme, reversible Expansion	$+Q(T_1)$ $-nRT_1 \ln(V_2/V_1)$	$-Q(T_1)$	-	$+nRT_1 \ln(V_2/V_1)$
2	Adiabatische, reversible Expansion	$-nc_v(T_1 - T_2)$	-	-	$+nc_v(T_1 - T_2)$
3	Isotherme, reversible Kompression	$-Q(T_2)$ $+nRT_2 \ln(V_3/V_4)$	-	$+Q(T_2)$	$-nRT_2 \ln(V_3/V_4)$
4	Adiabatische, reversible Kompression	$+nc_v(T_1 - T_2)$	-	-	$-nc_v(T_1 - T_2)$
$\Sigma$		0	$-Q(T_1)$	$+Q(T_2)$	$+nR(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$

**FAZIT:** Der Carnot-Prozess transportiert Wärme vom Reservoir 1 in das kältere Reservoir 2 und liefert dabei Arbeit

$$W = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$



Ist  $q_h$  (z.B. 20 kJ) die Energie, die einem Motor zugeführt wird und  $q_c$  der Verlust des Motors (z.B.  $q_c = -15$  kJ) in das kältere Reservoir, so ergibt sich die vom Motor verrichtete Arbeit zu  $q_h + q_c$  (hier: 20 kJ + (-15 kJ) = 5 kJ). Der Wirkungsgrad ist die verrichtete Arbeit geteilt durch die vom wärmeren Reservoir zur Verfügung gestellte Wärme ( $= (q_h + q_c) / q_h$ ).

**Umkehrung: Wärmepumpe**

### Der Carnotsche Kreisprozess (Fortsetzung)

Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses:  $\frac{\text{gewonnene Arbeit}}{\text{aus dem wärmeren Reservoir aufgenommene Wärme}}$

$$\eta = \frac{|W|}{|Q(T_1)|} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

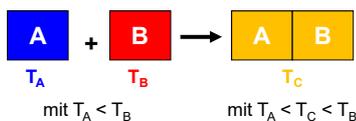
$\Rightarrow \eta$  wird größer mit steigendem  $T_1$  und fallendem  $T_2$

$\Rightarrow T_2/T_1$  ist der Bruchteil von  $Q(T_1)$ , der als Wärme zum kälteren Reservoir transportiert wird

#### Die Richtung spontaner Änderungen

##### Erfahrungswert 1

Alle spontanen Prozesse in der Natur laufen nur in eine Richtung ab.



##### Erfahrungswert 2

Alle spontanen Prozesse in der Natur sind irreversibel. Sie sind durch einen Verlust an Nutzarbeit und einen Zuwachs an Wärme gekennzeichnet.

$\Leftarrow$  nicht gefordert vom 1. Hauptsatz der Thermodynamik!

## Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

**Kelvinsche Formulierung (Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik):**

**Es gibt keinen Prozess, dessen einziges Resultat die Aufnahme von Wärme aus einem Reservoir und deren vollständige Umwandlung in Arbeit ist.**

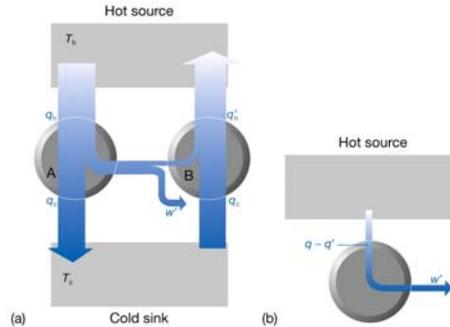
Das bedeutet:

- ⇒ Ein Arbeitsgewinn ist nur mit gleichzeitigem Wärmetransport möglich (Wirkungsgrad  $\eta < 1$ )
- ⇒ *Es ist unmöglich, eine Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine zu konstruieren.* Das impliziert, dass ein perpetuum mobile zweiter Art nicht realisierbar ist.

Frage:

**Welche Zustandsfunktion (!) lässt uns die Richtung spontaner Vorgänge vorhersagen?**

Antwort: **Die Entropie S!**



Die Demonstration der Äquivalenz der Wirkungsgrade aller reversibel arbeitender Maschinen zwischen den gleichen Wärmereservoirs basiert auf dem in diesem Diagramm dargestellten Energiefluss (a); der Nettoeffekt der beiden mit unterschiedlichen Wirkungsgraden gegeneinander laufenden Prozesse wäre die vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit ohne die Notwendigkeit eines kalten Reservoirs (b). Dies steht im Gegensatz zur Kelvinschen Formulierung des zweiten Hauptsatzes.

## Die Entropie S

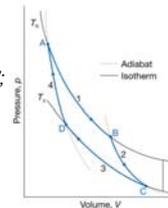
Herleitung aus dem **Carnot-Prozess**:  $\frac{Q(T_1)}{Q(T_2)} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow -\frac{Q(T_1)}{T_1} = \frac{Q(T_2)}{T_2}$

„reduzierte Wärme“; Zustandsfunktion!

$\delta Q = 0$  für adiabatische Prozesse:

$$\Rightarrow \frac{Q(T_1)}{T_1} + \frac{Q(T_2)}{T_2} = 0 \text{ bei reversiblen Änderungen}$$

$$\Rightarrow \frac{Q(T_1)}{T_1} + \frac{Q(T_2)}{T_2} < 0 \text{ im Falle irreversibler Änderungen}$$

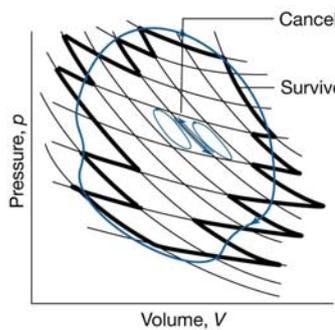


Erweiterung auf **beliebige Kreisprozesse**:

Jeder Kreisprozess kann als aus zwei aufeinanderfolgenden Linien des Carnot-Prozesses gedacht werden:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

$$\oint \frac{dQ_{irrev}}{T} < 0$$



Ein allgemeiner Kreisprozess kann in kleine Carnot-Prozesse zerlegt werden. Die Anpassung ist perfekt im Falle infinitesimal kleiner Teilschritte. Innerhalb des Kreisprozesses heben sich deren einzelne Teilschritte auf, und nur die auf dem Perimeter tragen letztlich bei. Weil die Entropieänderung um jeden einzelnen Kreisprozess null ist, ist auch das Integral der Entropie um das Perimeter null (für den Fall eines vollständig reversiblen Prozesses).

## Die Entropie S (Fortsetzung)

Einführung der **Entropie S** als neue Zustandsfunktion, mit  $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$  (Clausius)

Betrachten Sie jetzt einen isothermen Kreisprozess, der *irreversibel von 1 nach 2* und *reversibel von 2 nach 1* durchgeführt wird:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$= \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 dS < 0$$

$$\Rightarrow \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} < S_2 - S_1$$

oder allgemeiner:  $\frac{dQ}{T} \leq dS$  **Clausius-Ungleichung**

**Isoliertes System:  $dQ = 0 \Rightarrow S_2 - S_1 > 0$  für irreversible Prozesse**

**$S_2 - S_1 = 0$  für reversible Prozesse**

Damit ergibt sich eine andere, **quantitative Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik:**

**Die Entropie eines isolierten Systems steigt im Verlauf eines spontanen Prozesses:**

$$\Delta S_{\text{tot, irrev}} > 0$$

**Sie bleibt konstant bei Ablauf eines reversiblen Prozesses:**

$$\Delta S_{\text{tot, rev}} = 0$$

## Entropieänderungen bei verschiedenen Prozessen

**Allgemeiner Ausdruck:**

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dH - Vdp}{T}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_p}{T} dT - V\alpha dp$$

**Ideale Gase:**  $dS = nc_v d\ln T + nR d\ln V = nc_p d\ln T - nR d\ln p$

$$S_2 - S_1 = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{für } c_v, c_p = \text{const.}$$

**Reaktionen:**  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, p} d\xi \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \Delta S = \sum \nu_i S_i$

**Achtung: Chemische Reaktionen sind (i. Allg.) irreversibel und können nicht durch  $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$  beschrieben werden.**

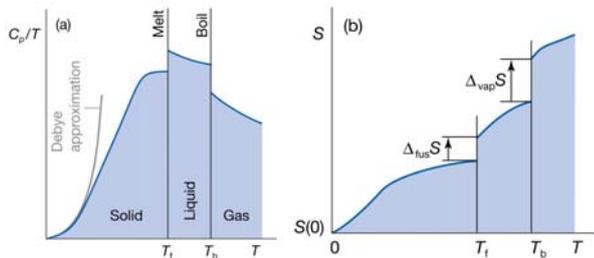
**Phasenübergänge:**

$$\Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$$

für  $p, T = \text{const.}$

**Die Änderung der Entropie mit der Temperatur: eine allgemeinere Betrachtung**

normalerweise ist  $c_p$  nicht temperatur-unabhängig  $\Rightarrow S(T_II) = S(T_I) + \int_{T_I}^{T_{II}} \frac{dQ_{rev}}{T} = S(T_I) + \int_{T_I}^{T_{II}} \frac{C_p dT}{T}$



Die Bestimmung der Entropie aus Wärmekapazitäten. (a) Schematische Änderung von  $C_p/T$  mit der Temperatur einer Probe. (b) Verlauf der Entropie, jeweils integriert über den entsprechenden Bereich, unter Berücksichtigung der Entropiezunahme bei Phasenübergängen.

**Nernstsches Wärmetheorem:**

Die mit einer physikalischen oder chemischen Umwandlung einhergehende Entropieänderung geht gegen null, wenn die Temperatur gegen null geht:  $\Delta S \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ , vorausgesetzt, dass alle beteiligten Substanzen perfekt geordnet sind.

Dies führt zum

**Dritten Hauptsatz der Thermodynamik:**

Die Entropie aller perfekt kristallinen Substanzen ist null bei  $T = 0$  K.

**Entropie: Der statistische Ansatz (oder: Entropie als Maß für "Unordnung")**

Nehmen Sie  $N$  Partikel in  $k$  verschiedenen Zuständen an, mit  $W$  als Anzahl der Mikrozustände ("Wahrscheinlichkeit"). Ein Beispiel:  $N = 5, k = 2$

$n_0 = 5, n_1 = 0: W = 1$   
 $n_0 = 4, n_1 = 1: W = 5$   
 $n_0 = 3, n_1 = 2: W = 10$   
 $n_0 = 2, n_1 = 3: W = 10$   
 $n_0 = 1, n_1 = 4: W = 5$   
 $n_0 = 0, n_1 = 5: W = 1$



Zentralfriedhof, Wien

**Allgemeiner Ausdruck:**

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!...}$$

z.B.  $N = 10$  und Gleichverteilung  $\{2,2,2,2,2\}$  zwischen 5 Zuständen:  $W = 362.880$  verschiedene Konfigurationen! Die führt zu unglaublich großen Zahlen für makroskopische Systeme!

(Näherung via Stirling Formel:  $\ln W \approx N \cdot \ln N - \sum n_i \cdot \ln n_i$  für sehr große  $N$ )

**Boltzmann fand den Zusammenhang zwischen Entropie und Zahl der Mikrozustände:**

$$S = k \cdot \ln W$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k = R/N_A = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

### Beschränkung auf das System: Die Gibbs- und die Helmholtz-Energie

- Die Entropie ist das Grundkonzept für die Richtung spontaner Prozesse, jedoch müssen dazu System und Umgebung gleichzeitig betrachtet werden ( $\Delta S \geq 0$  im abgeschlossenen System!).
- In der Umgebung ist jede Änderung reversibel.
- Idee: **Konzentration auf das System und Vereinfachung für die Bewertung der Spontaneität.**

Ansatz:

$$dQ_{\text{Umgebung}} = -dQ_{\text{System}} \quad +$$

**1. HS der Thermodynamik**

$$dS = dS_{\text{System}} + dS_{\text{Umgebung}}$$

$$= dS_{\text{System}} + \frac{dQ_{\text{Umgebung}}}{T} \geq 0$$

**2. HS der Thermodynamik**

$$\rightarrow dS_{\text{System}} - \frac{dQ_{\text{System}}}{T} \geq 0$$

**Clausius – Ungleichung**

#### (i) Isothermer und isobarer Wärmetransfer

$$\delta Q_{\text{system}} = dH \Rightarrow TdS - dH \geq 0$$

aus  **$G \equiv H - T \cdot S$**   
**Gibbs-Energie**  
(oder auch: Freie Enthalpie)

folgt  **$(dG)_{p,T} \leq 0$**

#### (ii) Isothermer und isochorer Wärmetransfer

$$\delta Q_{\text{system}} = dU \Rightarrow TdS - dU \geq 0$$

aus  **$A \equiv U - T \cdot S$**   
**Helmholtz-Energie**  
(oder auch: Freie Energie)

folgt  **$(dA)_{V,T} \leq 0$**

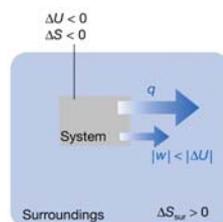
### Beschränkung auf das System: Helmholtz- und Gibbs-Energie (Fortsetzung)

- Die Änderung der Helmholtz-Funktion ist gleich der maximalen Arbeit, die einen Prozess begleitet:

$$dW_{\text{max}} = dA$$

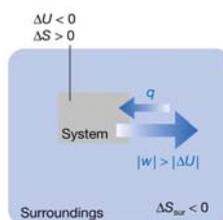
- Die Änderung der Gibbs-Funktion ist gleich der maximalen Nicht-Expansionsarbeit, die einen Prozess begleitet:

$$dW_{\text{max, nicht-Volumenarbeit}} = dG$$



**Oben:** In einem nicht-isolierten System kann die verrichtete Arbeit von der Änderung der inneren Energie verschieden sein. Der Prozess ist spontan, wenn die Entropie des globalen, isolierten Systems wächst. In dem hier dargestellten Prozess sinkt die Entropie des Systems, so dass die Entropie der Umgebung wachsen muss, damit der Prozess spontan sein kann. Das bedeutet, dass Energie in Form von Wärme vom System in die Umgebung strömen muss (dies ist z.B. beim spontanen Gefrieren von Gewässern im Winter der Fall). Daher kann nur weniger Arbeit als  $|\Delta U|$  erreicht werden.

**Unten:** Bei diesem Prozess wächst die Systementropie; d.h. es kann etwas Umgebungsentropie verloren gehen: ein Teil der Energie der Umgebung geht als Wärme in das System über. Diese Energie kann als Arbeit zurückgewonnen werden. Somit kann die verrichtete Arbeit  $\Delta U$  übersteigen.



#### Zusammenfassung:

**$dG, dA < 0$ : irreversibler, spontaner Prozess**

**$dG, dA = 0$ : reversibler Prozess, Gleichgewicht**

**$dG, dA > 0$ : thermodynamisch unmöglicher Prozess**

### Die "charakteristischen Funktionen" und die "Maxwell-Relation"

- Die '**charakteristischen Funktionen**' verbinden Energien und Enthalpien mit anderen Zustandsgrößen:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W = TdS - pdV \\ dH &= dU + d(p \cdot V) = TdS + Vdp \\ dA &= dU - d(S \cdot T) = -SdT - pdV \\ dG &= dH - d(S \cdot T) = -SdT + Vdp \end{aligned}$$

- Die '**Maxwell-Relationen**' beinhalten zusätzliche Beziehungen zwischen Zustandsfunktionen und Zustandsgrößen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

Das "Guggenheim-Schema"

	S	U	V	
+	H		A	-
	p	G	T	

### Das 'chemische Potenzial' und die 'Fundamentalgleichungen der Thermodynamik': Behandlung einfacher Mischungen

In Mischungen aus k Komponenten in einer Phase, die auch miteinander reagieren können, sowie in Vielphasensystemen kann die Gibbs- und die Helmholtz-Energie geschrieben werden als

$$\begin{aligned} G &= G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k) \\ A &= A(V, T, n_1, n_2, \dots, n_k) \end{aligned}$$

Die partielle Ableitung von G bzw. A nach der Stoffmenge  $n_i$  der Komponente i wird das **chemische Potenzial**  $\mu_i$  genannt:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_{j \neq i}}$$

Das chemische Potenzial ist also der Anstieg z.B. der Gibbs-Energie aufgetragen gegen die Stoffmenge der Komponente i bei konstanten Werten für Druck, Temperatur sowie konstanten Stoffmengen aller übrigen Substanzen. Das chemische Potenzial einer Substanz in einer Mischung ist der Beitrag dieser Substanz zur absoluten Gibbs-Energie der Mischung und spielt **die zentrale Rolle in der chemischen Thermodynamik**.

Die Gibbs-Energie hängt von der Zusammensetzung, dem Druck und der Temperatur des Systems ab. G ändert sich also, wenn sich diese Parameter ändern:

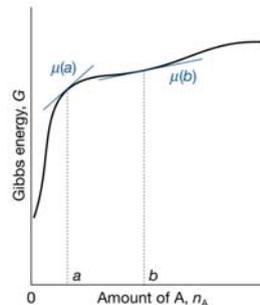
$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Dieser Ausdruck ist die **Fundamentalgleichung der chemischen Thermodynamik**.

Ein ähnlicher Ausdruck beschreibt die Änderung der Helmholtz-Energie:

$$dA = -SdT - pdV + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Das chemische Potenzial einer Substanz ist der Anstieg der totalen Gibbs-Energie einer Mischung in Abhängigkeit von der Stoffmenge der interessierenden Substanz; es ändert sich im Allgemeinen mit der Zusammensetzung (siehe die beiden Werte bei a und b). In diesem Fall sind beide chemischen Potentiale positiv.



### Das 'chemische Potenzial' (Fortsetzung)

Änderung von G und A in chemischen Reaktionen:

$$\Delta G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \Delta A = \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{V,T} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Es gilt:

- Im Gleichgewicht (d.h.  $dG=0$ ) muss das chemische Potenzial  $\mu_i$  einer Substanz  $i$  in allen Teilen des betrachteten Systems gleich sein.
- Im Fall von  $dG < 0$  wird ein spontaner Übergang der Substanz von Bereichen mit größerem zu solchen mit niedrigerem chemischen Potential auftreten.
- Eine chemische Reaktion kann nur stattfinden, wenn
 
$$(\Delta G)_{p,T} = \sum \nu_i \mu_i < 0$$

Die Abhängigkeit des Chemischen Potentials  $\mu$  von Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Zusammensetzung  $x$

(i) reine Substanzen:

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

und daher

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s, \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v$$

### Das 'chemische Potenzial' (Fortsetzung): Fugazität und Aktivität

somit findet man beim Standarddruck  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  für ein reines und

a) **perfektes (ideales) Gas:** 
$$\int_{\mu(p^\circ)}^{\mu(p)} d\mu = \int_{p^\circ}^p v dp = RT \int_{p^\circ}^p \frac{1}{p} d \ln(p) \Rightarrow \mu_{\text{ideal}} = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

b) **reales Gas:** um die obige Gleichung auf diesen Fall anzuwenden, muss der physikalisch messbare Druck  $p$  durch einen effektiven Druck, die sog. **Fugazität  $f$** , ersetzt werden. Die Fugazität kann als  $f = \phi p$  geschrieben werden, wobei  $\phi$  der **Fugazitätskoeffizient** ist.

$$\Rightarrow \mu_{\text{real}} = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{p^\circ}$$

(ii) **einfache Mischungen**

Nehmen Sie ein ideales Gas in einer idealen Gasmischung an und vergleichen Sie es mit dem reinen Gas:



\*: reine Verbindung

da  $\mu_i^*(p_i, T) - \mu_i^*(p_i, T) = RT \ln \frac{p_i}{p} = RT \ln x_i$

und  $\mu_i(p, T, x_i) - \mu_i^*(p_i, T) = 0$

$\Rightarrow \mu_i(p, T) = \mu_i^*(p_i, T) + RT \ln x_i$

Gilt auch für kondensierte Phasen!

Nur für Gas  $i$  permeable Verbindung, und Gleichgewicht zwischen B und C

Im Fall realer Mischungen wird  $x_i$  durch einen **effektiven Molenbruch** ersetzt, die sog. **Aktivität  $a_i$** :

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p_i, T) + RT \ln a_i$$

$x_i$  und  $a_i$  sind durch den **Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$**  nach  $a_i = \gamma_i x_i$  miteinander verbunden.

## Einfache Mischungen: Partiiell molare Größen

Beispiel: das **Volumen** einer Mischung

a) **perfekte (ideale) Mischungen:** **keine Wechselwirkungen**

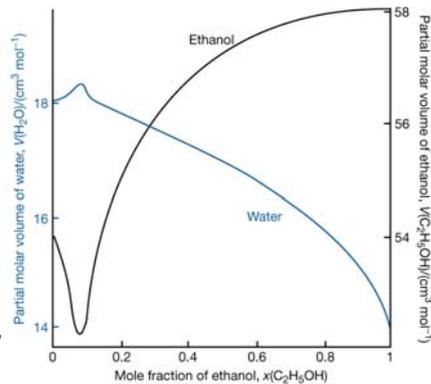
$$V = V_1^* + V_2^* + \dots = n_1 V_1^* + n_2 V_2^* + \dots = \sum n_i V_i^* \quad (\text{analog: z.B. } U, H, c_p, \dots)$$

b) **reale Mischungen:** **Wechselwirkungen**

- Stellen Sie sich einen Ozean voll Wasser vor und fügen Sie 1 mol H<sub>2</sub>O hinzu. Das Volumen wird um 18 cm<sup>3</sup> anwachsen, weil 18 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> das molare Volumen von Wasser ist.
- Jetzt fügen Sie 1 mol H<sub>2</sub>O einem Ozean von reinem Ethanol zu. Das Volumen wird um 14 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> anwachsen, das **partiell molare Volumen** von Wasser in reinem Ethanol. Die Ursache für das unterschiedliche Anwachsen liegt darin, dass das von einer gegebenen Anzahl von Wassermolekülen eingenommene Volumen von den Wechselwirkungen mit den sie umgebenden Moleküle abhängt.

Allgemein ist das partiell molare Volumen einer Substanz A in einer Mischung die Volumenänderung pro Mol von A, wenn A zu einem großen Volumen einer (gegebenen) Mischung hinzugefügt wird.

Die **partiell molaren Volumina** der Komponenten der Mischung **ändern sich mit der Zusammensetzung**, weil sich die Umgebung jeder Molekülart ändert, wenn die Zusammensetzung von reinem A zu reinem B übergeht.



Das partielle molare Volumen von Wasser und Ethanol bei 25°C. Man beachte die unterschiedliche Skalierung (Wasser links, Ethanol rechts).

## Einfache Mischungen: Partiiell molare Größen (Forts.)

formale Definition des partiellen molaren Volumens einer Substanz *i* bei allgemeiner Zusammensetzung:

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

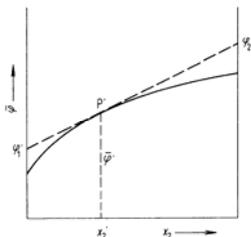
z.B. für eine binäre Mischung:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B = v_A dn_A + v_B dn_B$$

und nach Integration bei **gegebener** Zusammensetzung:

$$V = n_A v_A + n_B v_B = \sum n_i v_i$$

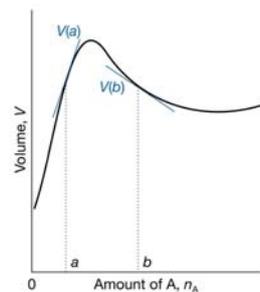
**allgemeine Betrachtung:**  $\Phi = \sum n_i \phi_i = \sum n_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}}$   
 $\Phi$ : extensive Größe der Mischung  
 $\phi_i$ : partiell molare Größe, z.B.  $v_i, u_i, h_i, c_{p,i}, \dots$



experimentelle Bestimmung: z.B. über **mittlere molare Größen**

$$\bar{\phi} = \frac{\Phi}{\sum n_i} = \sum x_i \phi_i = x_1 \phi_1 + x_2 \phi_2 \quad \text{für eine binäre Mischung}$$

$$\phi_1 = \bar{\phi} - x_2 \frac{d\bar{\phi}}{dx_2} \quad \phi_2 = \bar{\phi} + (1-x_2) \frac{d\bar{\phi}}{dx_2}$$



Das partiell molare Volumen einer Substanz ist der Anstieg des Verlaufs des absoluten Volumens aufgetragen gegen die Zusammensetzung. I.Allg. ändern es sich mit der Zusammensetzung, wie die unterschiedlichen Anstiege bei a und bei b zeigen. In diesem Fall wäre es bei b sogar negativ: das Gesamtvolumen der Probe nimmt ab, wenn A hinzugegeben wird.

## Thermodynamik des Mischens

### a) Die Gibbs-Energie einer Mischung

- Gegeben seien die Stoffmengen  $n_A$  und  $n_B$  zweier idealer Gase in zwei Behältern; beide haben dieselbe Temperatur  $T$  und denselben Druck  $p$ . Die Gibbs-Energie  $G_1$  dieses Anfangssystems ist dann

$$G_1 = n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ = n_A \left( \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) + n_B \left( \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right)$$

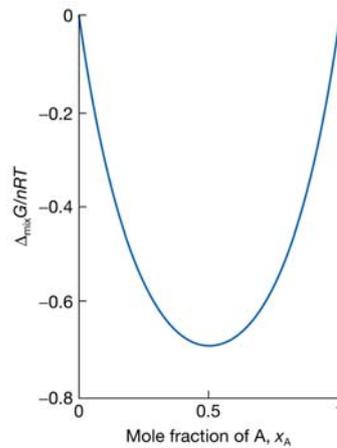
- nach dem Mischen sind die Partialdrücke der Gase  $p_A$  und  $p_B$ , mit  $p = p_A + p_B$ . Die absolute Gibbs-Energie berechnet sich dann zu

$$G_{II} = n_A \left( \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right) + n_B \left( \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right)$$

- die Differenz  $G_{II} - G_I$ , d.h. die Gibbs-Energie der Mischung  $\Delta_{\text{mix}} G$ , ist somit

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \\ = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\rightarrow \Delta_{\text{mix}} G = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$



Die Gibbs-Energie der Mischung zweier idealer Gase und auch zweier Flüssigkeiten, die eine ideale Lösung bilden. Die Mischungs-Gibbs-Energie ist negativ für alle Zusammensetzungen und Temperaturen.

D.h. ideale (und aufgrund der schwachen Wechselwirkungen auch reale) Gase mischen sich bei jedweder Zusammensetzung spontan.

## Thermodynamik des Mischens (Forts.)

### b) Die Mischungsentropie

- wegen  $(\partial G / \partial T)_{p,n} = -S$  folgt für eine Mischung ideale Gase unmittelbar – und ebenso für eine ideale Lösung – die **Mischungsentropie**  $\Delta_{\text{mix}} S$

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B} \\ = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

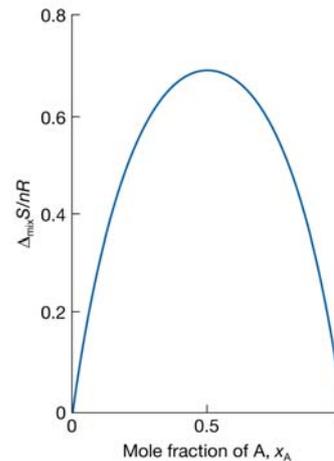
$$\rightarrow \Delta_{\text{mix}} S = -nR \sum_i x_i \ln x_i > 0$$

- für **ideale Mischungen** folgt aus  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , dass  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$  ist. Dies wird für ein System ohne Wechselwirkungen auch erwartet.

### c) Zusatzfunktionen (Exzess-Funktionen)

- die thermodynamischen Eigenschaften von realen Mischungen werden über **Zusatz-** oder **Exzess-funktionen**  $X^E$  ausgedrückt, die der Differenz zwischen dem beobachteten Wert einer realen und dem einer idealen Mischung entsprechen. Die Zusatzentropie,  $S^E$ , ist z.B. definiert als  $S^E = \Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ideal}}$ .

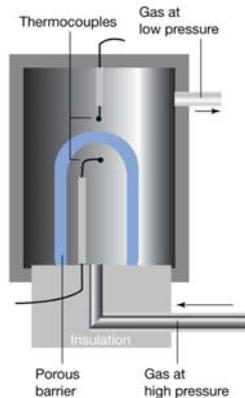
- Abweichungen der Exzessfunktionen von Null sind ein Indikator, in welchem Ausmaß sich das System nicht-ideal verhält.



Die Mischungsentropie zweier idealer Gase (sowie auch idealer, binärer Lösungen). Die Entropie steigt für alle Zusammensetzungen und Temperaturen, so dass sich ideale Gase in allen Verhältnissen spontan mischen. Weil es dabei keinen Wärmeaustausch mit der Umgebung gibt, bleibt deren Entropie unverändert. Daher zeigt der Graph auch die totale Entropieänderung von System und Umgebung bei der Mischung idealer Gase.

## Reale Gase: Der Joule-Thomson-Effekt

- Von zentraler Bedeutung für die Gasverflüssigung
- Experiment durch **James Prescott Joule** und **William Thomson** (später Lord Kelvin), 1852:

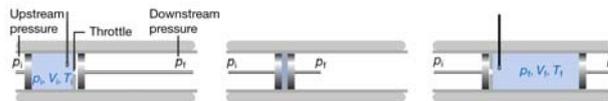


Schema einer Apparatur zur Messung des Joule-Thomson-Effekts. Das Gas expandiert durch die poröse Membran, die als Drossel fungiert; die gesamte Apparatur ist thermisch isoliert. Diese Anordnung entspricht einer isenthalpen Expansion (Expansion bei konstanter Enthalpie). Ob sie eine Erwärmung oder Abkühlung des Gases bewirkt, hängt von den Ausgangsbedingungen ab.

- Expansion eines Gases durch eine Barriere von einem konstanten höheren zu einem konstanten niedrigeren Druck in einer isolierten Apparatur, d.h. adiabatischer Prozess
- Beobachtung einer i.allg. geringeren Temperatur auf der Niederdruck-Seite; die Temperaturdifferenz ist proportional zur Druckdifferenz
- die Expansion erfolgt ohne Enthalpieänderung:

$$H = U + pV = \text{const.}$$

Der Prozess:



Veranschaulichung der thermodynamischen Grundlage der Joule-Thomson-Expansion. Der Übergang vom linken zum rechten Diagramm, der den Durchgang einer bestimmten Gasmenge durch die Drossel darstellt, geht ohne eine Enthalpieänderung vor sich.

## Reale Gase: Der Joule-Thomson-Effekt (Forts.)

**Thermodynamische Behandlung:**

adiabatische Änderung ( $q=0$ ):  $\Delta U = U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$

$$\Rightarrow U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f \Rightarrow H_i = H_f$$

mit

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

Der **isenthalpe Joule-Thomson-Koeffizient**  $\mu$  ist dann definiert als:

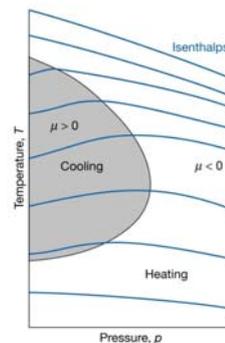
$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{\varepsilon}{c_p}$$

In Abhängigkeit von der Art des Gases, dem Druck und der Temperatur kann das Vorzeichen des Koeffizienten positiv oder negativ sein. Bei der **Inversionstemperatur**  $T_i$  wird  $\mu$  null (siehe schematische Abbildung rechts).

**Einfachste Näherung** (Kombination von Virial- und van der Waals-Gleichung, über  $pV=RT+Bp$  und  $B=b-a/RT$ ):

$$\mu = \frac{2a}{RT} - b \quad \rightarrow \quad T_i = \frac{2a}{Rb}$$

Für ein ideales Gas ist  $\mu = 0$ .

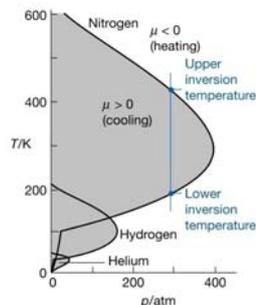


Das Vorzeichen des Joule-Thomson-Koeffizienten  $\mu$  hängt von den Bedingungen ab. Innerhalb des schattierten Gebiets ist er positiv, außerhalb negativ. Die zu einem bestimmten Druck gehörige Temperatur, bei der sich das Vorzeichen ändert, ist die 'Inversionstemperatur' des Gases bei diesem Druck. Für einen gegebenen Druck muss die Temperatur unterhalb dieses Wertes sein, wenn eine Abkühlung stattfinden soll. Wenn die Temperatur zu niedrig wird, wird die Grenze erneut passiert und es tritt Erwärmung auf. Druckreduzierung unter adiabatischen Bedingungen schiebt das System entlang einer der Isenthalpen (Kurven konstanter Enthalpie). Die Kurve der Inversionstemperatur läuft durch die Punkte der Isenthalpen, bei denen diese die Steigung 0 haben.

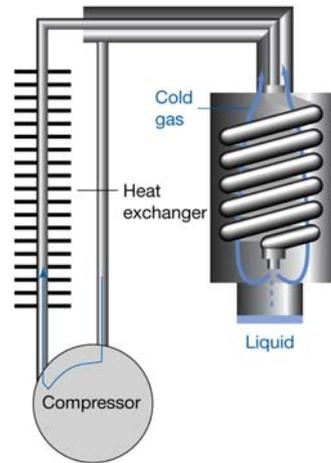
## Reale Gase: Anwendung des Joule-Thomson-Effekts

Die 'Linde-Kältemaschine' nutzt die Joule-Thomson-Expansion zur Gasverflüssigung. Das Gas bei hohem Druck, das eine Temperatur unterhalb der oberen Inversionstemperatur besitzen muss, kann durch eine Drossel expandieren; es kühlt sich ab und zirkuliert entgegen dem einströmenden Gas. Dieses Gas wird dadurch vorgekühlt, seine Expansion kühlt es noch weiter ab. Ab einem bestimmten Punkt wird das umlaufende Gas so kalt, dass es zu einer Flüssigkeit kondensiert.

Ein Gas besitzt typischerweise zwei Inversionstemperaturen, eine bei hoher und eine bei niedriger Temperatur.



Die Inversionstemperaturen für die drei realen Gase Stickstoff, Wasserstoff und Helium.



Das Prinzip der Linde-Kältemaschine wird in der Abbildung gezeigt. Das Gas läuft um und solange es unterhalb seiner Inversionstemperatur ist, kühlt es sich auf Grund der Expansion durch die Drossel ab. Das gekühlte Gas kühlt das Gas unter hohem Druck, das sich noch weiter abkühlt, wenn es expandiert. Letztlich tropft verflüssigtes Gas aus der Drossel.

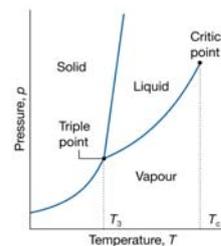
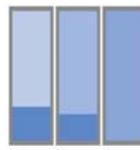
## Physikalische Umwandlungen reiner Substanzen: Phasendiagramme

- Eine **Phase** einer Substanz ist eine in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem physikalischen Zustand einheitliche Form der Materie.
- Das **Phasendiagramm** einer Substanz stellt die Druck- und Temperaturbereiche dar, in denen einzelne Phasen thermodynamisch stabil sind.
- Die die Bereiche trennenden Linien werden **Phasengrenzlinien** genannt. Bei diesen Werten von  $p$  und  $T$  existieren zwei Phasen im Gleichgewicht.

### Kritischer Punkt und Siedepunkt:

- Temperatur, bei der der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem äußeren Druck ist: **Siedetemperatur**; es kommt zur freien Verdampfung. Für den speziellen Fall eines äußeren Drucks von 1 bar, wird die Siedetemperatur **Standardsiedepunkt** genannt (für 1 atm: Normalsiedepunkt).
- Sieden tritt nicht auf, wenn eine Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß erhitzt wird. Bei der **kritischen Temperatur  $T_c$**  werden die Dichten von Flüssigkeit und Gas gleich und die Oberfläche zwischen den beiden Phasen verschwindet. Bei und oberhalb von  $T_c$  ist der Behälter von nur einer einheitlichen Phase angefüllt; sie wird **superkritisches Fluid** genannt.

(a) Eine Flüssigkeit A im Gleichgewicht mit ihrem Dampf. (b) Wird eine Flüssigkeit in einem verschlossenen Behälter erhitzt, steigt die Dichte der Gasphase und die der Flüssigkeit nimmt leicht ab. Es kommt ein Punkt (c), bei dem die beiden Dichten gleich sind und die Grenzfläche zwischen den Fluiden verschwindet. Dies geschieht bei der kritischen Temperatur. Der Behälter muss sehr stabil sein: z.B. die kritische Temperatur von Wasser ist 374°C und der Dampfdruck beträgt dann 218 atm.



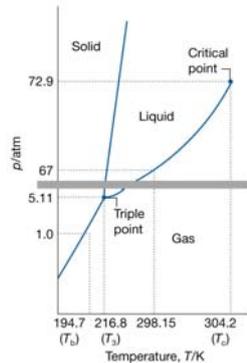
Die Bereiche von Druck und Temperatur, in denen Festkörper, Flüssigkeit oder Gas stabil sind (d.h. das jeweils niedrigste chemische Potenzial haben), sind in diesem Phasendiagramm dargestellt. Der Festkörper ist z.B. die stabilste Phase bei niedrigen Temperaturen und (ausreichend) hohen Drücken. Basierend auf thermodynamischen Betrachtungen können die genauen Grenzen zwischen den Bereichen lokalisiert werden.

## Physikalische Umwandlungen reiner Substanzen: Phasendiagramme (Forts.)

### Schmelzpunkt und Tripelpunkt:

- Temperatur, bei der bei einem bestimmten Druck Flüssigkeit und Festkörper einer Substanz im Gleichgewicht koexistieren: **Schmelztemperatur** (oder: Gefrieretemperatur). Für den Spezialfall eines äußeren Drucks von 1 bar wird die Gefrieretemperatur **Standardgefrierpunkt** genannt (für 1 atm: Normalgefrierpunkt).
- Unter bestimmten Bedingungen existieren drei verschiedene Phasen einer Substanz (typischerweise Festkörper, Flüssigkeit und Gas) gleichzeitig im Gleichgewicht. Diese Bedingungen werden durch den **Tripelpunkt** repräsentiert. Die zugehörige Temperatur wird hier mit  $T_3$  bezeichnet.

### Typische Phasendiagramme:

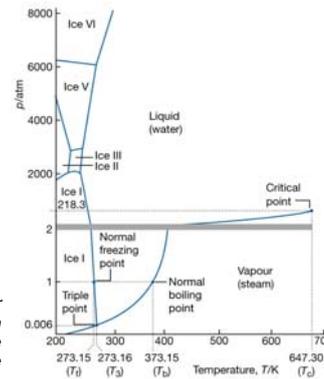


**Links:** Phasendiagramm für **Kohlendioxid**. Man beachte dass flüssiges Kohlendioxid unter Standardbedingungen nicht existiert - der Tripelpunkt liegt deutlich über dem Atmosphärendruck (ein Druck von mindestens 5.11 atm muss ausgeübt werden, um  $\text{CO}_2$  zu verflüssigen).

Video zum kritischen Punkt von  $\text{CO}_2$ : s. z.B.

(<https://www.youtube.com/watch?v=GEr3NxsPTOA>)

**Rechts:** Phasendiagramm für **Wasser** mit den verschiedenen festen Phasen. Man beachte die Änderung der vertikalen Achse bei 2 atm.



## Phasendiagramme: Die Gibbsche Phasenregel!

Allgemeine Beziehung zwischen den **Freiheitsgraden F**, der **Anzahl der Komponenten K** und der **Anzahl der Phasen P** im Gleichgewicht für ein **System beliebiger Zusammensetzung**:

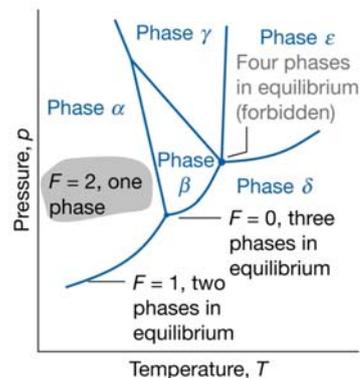
$$F = K - P + 2 \quad (\text{Gibbssche Phasenregel})$$

**Rechtfertigung:** absolute Anzahl  $P \cdot (K+1)$  der Variablen ( $p$ ,  $T$ , Zusammensetzung  $x_1, x_2, \dots, x_{K-1}$ ) in allen  $P$  Phasen minus  $(P-1) \cdot (K+2)$  Gleichgewichtsbedingungen für  $p$ ,  $T$ , und die chemischen Potentiale  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K$

### z.B. Einkomponentensystem

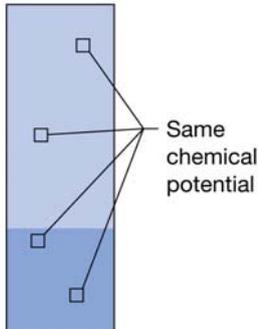
- $P = 1 \Rightarrow F = 2 \Rightarrow p, T$  unabhängig variierbar
- $P = 2 \Rightarrow F = 1 \Rightarrow p$  oder  $T$  variabel, die anderen automatisch fest
- $P = 3 \Rightarrow F = 0 \Rightarrow p$  und  $T$  fest
- $P = 4 \Rightarrow F = -1 \Rightarrow$  unmöglich

Schematische Darstellung der Bereiche des Phasendiagramms eines Systems mit nur einer Komponente. Die Linien stellen Bedingungen dar, unter denen die zwei angrenzenden Phasen im Gleichgewicht sind. Ein Punkt steht für den einzigen Satz von Bedingungen, unter denen drei Phasen im Gleichgewicht koexistieren. Vier Phasen können nicht gemeinsam im Gleichgewicht koexistieren.

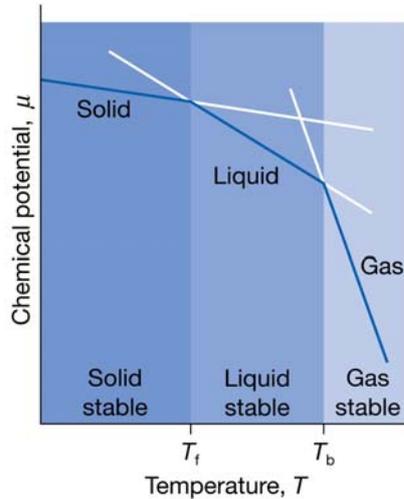


### Phasenstabilität und Phasenübergang: Das thermodynamische Kriterium des Gleichgewichts

Im Gleichgewicht ist das chemische Potenzial der jeweils betrachteten Substanz in der gesamten Probe gleich, unabhängig davon wie viele Phasen vorliegen.



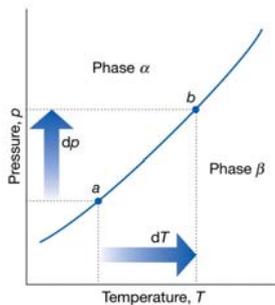
Wenn zwei oder mehr Phasen im Gleichgewicht sind, ist das chemische Potenzial der Substanz (und in einer Mischung das einer Komponente) in jeder Phase und in allen Punkten einer jeden Phase gleich.



Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials des Festkörpers, der Flüssigkeit und der Gasphase einer Substanz (in der Praxis sind die Kurven gekrümmt). Die Phase mit der niedrigsten molaren Gibbs-Energie bei einer bestimmten Temperatur ist die bei dieser Temperatur stabilste Phase. Die Übergangstemperaturen (Schmelz- und Siedetemperaturen) sind die Temperaturen, bei denen die chemischen Potentiale der beiden jeweils relevanten Phasen gleich sind.

Das chemische Potenzial ist druckabhängig (dritte Dimension, hier nicht gezeigt); am Tripelpunkt sind dann alle drei chemischen Potentiale gleich.

### Phasenstabilität und Phasenübergänge: Die Phasengrenze



Wird Druck auf ein System ausgeübt, in dem sich zwei Phasen im Gleichgewicht befinden (bei a), so wird das Gleichgewicht gestört. Es kann durch Temperaturänderung wieder eingestellt werden, wobei sich der Zustand des Systems nach b verschiebt. Daraus folgt, dass zwischen  $dp$  und  $dT$  eine Beziehung vorliegt, die sicherstellt, dass das System im Gleichgewicht bleibt, wenn eine Variable geändert wird.

Negativer Anstieg der fest-flüssig-Phasengrenzlinie des Wassers, da  $\Delta_{tr,s}v < 0$

Wenn zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  im Gleichgewicht sind, müssen ihre chemischen Potentiale gleich sein:

$$\mu_{\alpha}(p, T) = \mu_{\beta}(p, T)$$

Wenn entweder  $p$  oder  $T$  infinitesimal geändert wird und das Gleichgewicht erhalten bleiben soll, Potentiale gleich sein ('Bedingung des wählenden Gleichgewichts'):

, müssen auch die Änderungen der chemischen Potentiale gleich sein:

$$d\mu_{\alpha}(p, T) = d\mu_{\beta}(p, T)$$

Mit

$$d\mu = -sdT + vdp$$

folgt

$$-s_{\alpha}dT + v_{\alpha}dp = -s_{\beta}dT + v_{\beta}dp$$

und

$$(v_{\beta} - v_{\alpha})dp = (s_{\beta} - s_{\alpha})dT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{coex}} = \frac{\Delta_{tr,s}}{\Delta_{tr,v}} = \frac{\Delta_{tr,h}}{T\Delta_{tr,v}}$$

Clapeyron-Gleichung

Die Clapeyron-Gleichung ist ein exakter Ausdruck und kann auf alle Phasengleichgewichte jeder reinen Substanz angewendet werden!

### Phasenübergänge: Die Flüssigkeit-Gas- und Festkörper-Gas-Phasengrenzlinie (Dampfdruck- und Sublimationskurve)

Weil das Molvolumen eines Gases viel größer als das einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers ist (z.B.  $H_2O$  bei 298 K und 1 bar:  $v_{\text{Gas}}/v_{\text{Flüssigkeit}} > 1000$ ), wird das Volumen der kondensierten Phase oft vernachlässigt und das Gas als ideal angenommen ( $v = RT/p$ ):

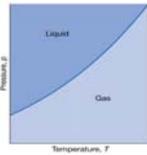
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{coex}} = \frac{\Delta_{\text{trs}}h}{T(RT/p)}$$

Dies führt zur **Clausius-Clapeyron-Gleichung** für die Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur:

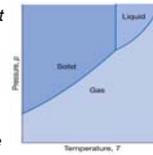
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\text{coex}} = \frac{\Delta_{\text{trs}}h}{RT^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)}\right)_{\text{coex}} = -\frac{\Delta_{\text{trs}}h}{R}$$

Wird Temperaturunabhängigkeit der Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie vorausgesetzt, so ergibt Integrieren

$$p = p^* e^{-\chi} \quad \chi = \frac{\Delta_{\text{trs}}h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \rightarrow \text{linearer Zusammenhang } \ln(p) \leftrightarrow 1/T$$

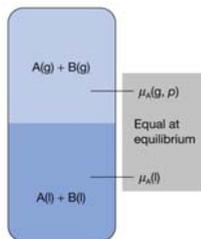


**Links:** Eine typische Flüssig-Gas-Phasengrenze. Die Phasengrenzlinie entspricht der Auftragung des Dampfdrucks gegen die Temperatur (in Darstellungen von Phasendiagrammen, die eine logarithmische Druckskala verwenden, weist sie eine entgegengesetzte Krümmung auf). Diese Phasengrenzlinie endet im kritischen Punkt (hier nicht gezeigt).



**Rechts:** Nahe des Punkts, an dem sie zusammentreffen (Tripelpunkt), hat die Festkörper-Gas-Grenze einen steileren Anstieg als die Flüssigkeit-Gas-Grenze, weil die Sublimationsenthalpie größer als die Verdampfungsenthalpie ist.

### Zweikomponentensysteme: Ideale Lösungen und Raoult'sches Gesetz



Im Gleichgewicht ist das chemische Potenzial der Gasphase einer Substanz A gleich dem chemischen Potenzial seiner kondensierten Phase. Die Gleichheit bleibt auch bei Anwesenheit eines gelösten Stoffes erhalten. Weil das chemische Potenzial von A in der Gasphase von seinem Partialdruck abhängt, kann das chemische Potenzial der Flüssigkeit A mit diesem in Beziehung gesetzt werden.

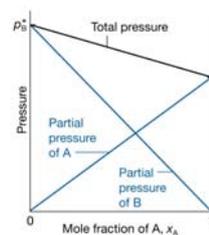
Es wurde bereits gezeigt, dass das chemische Potenzial einer idealen Mischung durch

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p, T) + RT \ln x_i$$

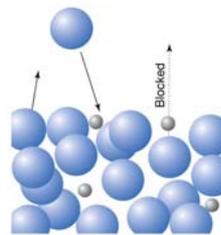
gegeben ist. Aus den **Gleichgewichtsbedingungen** kann eine **Absenkung des Dampfdrucks** der Komponenten abgeleitet werden, die **linear von ihren Molenbrüchen im flüssigen Zustand abhängt**.

$$p_A = x_A p_A^*, \quad p_B = x_B p_B^*$$

Diese Beziehung ist als **Raoult'sches Gesetz** bekannt.



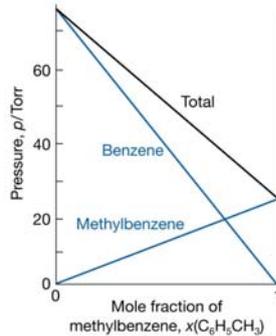
Der absolute Dampfdruck und die Partialdrücke in einer idealen binären Mischung sind proportional zu den Molenbrüchen der Komponenten **in der flüssigen Phase**.



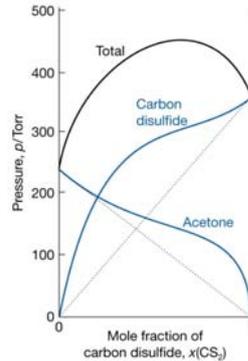
Bildliche Darstellung der molekularen Grundlage des Raoult'schen Gesetzes. Die großen Kugeln repräsentieren Moleküle des Lösungsmittels an der Oberfläche einer Lösung (oberste Kugellage) und die kleinen Kugeln Moleküle des gelösten Stoffes. Sie „verhindern“ den Übergang von Lösungsmittelmolekülen in den Dampf, jedoch nicht deren Rückkehr (Kondensation); netto kommt es zu einer **Dampfdruckerniedrigung** ( $\rightarrow$  kolligative Eigenschaft).

### Zweikomponentensysteme: Ideale Lösungen und Raoult'sches Gesetz (Forts.)

- Das Raoult'sche Gesetz wird über den gesamten Mischungsbereich sehr gut von chemisch ähnlichen Komponenten befolgt, d.h. sowohl für den gelösten Stoff als auch für das Lösungsmittel (ideale Lösungen).
- Im Fall „**unähnlicher**“ Flüssigkeiten werden Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz beobachtet. Das Gesetz wird jedoch zunehmend streng für die Komponente im Überschuss (das Lösungsmittel) befolgt, wenn sie der Reinheit nahe kommt. Das Gesetz ist daher eine gute Näherung für die Eigenschaften des Lösungsmittels, wenn die Lösung verdünnt ist.



Zwei **ähnliche Flüssigkeiten**, hier Benzol und Methylbenzol (Toluol), verhalten sich nahezu ideal und die Änderungen ihrer Dampfdrücke mit der Zusammensetzung gleichen denen einer idealen Lösung.



**Unähnliche Flüssigkeiten** weisen starke Abweichungen vom idealen Verhalten auf (z.B. Schwefelkohlenstoff und Aceton (Propanon)). Ursache der hier beobachteten Dampfdruckerhöhung sind repulsive Wechselwirkungen.

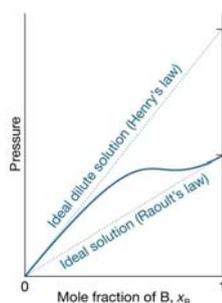
### Zweikomponentensysteme: Ideal-verdünnte Lösungen und Henrysches Gesetz

Für **reale Lösungen bei niedrigen Konzentrationen** ist die Proportionalitätskonstante nicht der Dampfdruck der reinen Substanz, obwohl der Dampfdruck des gelösten Stoffes proportional zu seinem Molenbruch in der flüssigen Phase ist; er folgt:

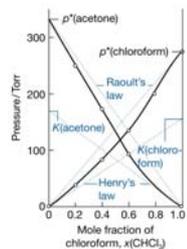
$$p_A = x_A K_A, \quad p_B = x_B K_B$$

Diese Beziehung ist als **Henry'sches Gesetz** bekannt. Die **Henry-Konstante**  $K_A$  ( $K_B$ ) ist eine empirische Konstante, die so gewählt wird, so dass sie bei der Auftragung des Dampfdrucks von A (B) gegen den jeweiligen Molenbruch die Tangente an die experimentelle Kurve bei  $x_A=0$  ( $x_B=0$ ) ist.

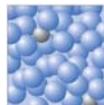
Mischungen, in denen der gelöste Stoff das Henry'sche Gesetz und das Lösungsmittel das Raoult'sche Gesetz befolgt, werden **ideal-verdünnte Lösungen** genannt.



Wenn die Komponente B (das Lösungsmittel) annähernd rein ist, hat sie einen Dampfdruck, der proportional zum Molenbruch mit dem Anstieg  $p_B^*$  ist (**Raoult'sches Gesetz**). Wenn es die Nebenkomponente (gelöster Stoff) ist, ist deren Dampfdruck auch proportional zum Molenbruch, aber die Proportionalitätskonstante ist jetzt  $K_B$  (**Henry'sches Gesetz**).



Die experimentellen partiellen Dampfdrücke einer Mischung aus Chloroform (Trichlormethan) und Aceton (Propanon). Die Werte für  $K$  werden – wie oben beschrieben – durch Extrapolation der Dampfdrücke der verdünnten Lösung erhalten. Ursache der hier beobachteten Dampfdruckerniedrigung sind attraktive Wechselwirkungen.



In einer verdünnten Lösung sind die Lösungsmittelmoleküle (die blauen Kugeln) in einer Umgebung, die nur wenig von der des reinen Lösungsmittels abweicht. Die gelösten Teilchen sind jedoch in einer Umgebung, die total vom reinen gelösten Stoff verschieden ist.

## Zweikomponentensysteme: Kolligative Eigenschaften

- Dampfdruckerniedrigung
- Siedepunktserhöhung
- Gefrierpunktserniedrigung
- osmotischer Druck

In verdünnten Lösungen hängen diese Eigenschaften nur von der Anzahl der gelösten Teilchen ab, nicht aber von ihrer chemischer Identität. Aus diesem Grund nennt man sie

### kolligative Eigenschaften

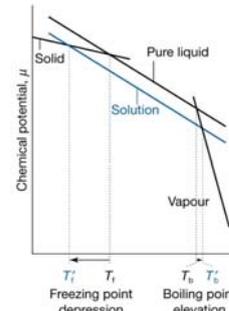
**Annahmen:** der gelöste Stoff ist nicht flüchtig, trägt also nicht zum Dampf bei  
 der gelöste Stoff ist unlöslich im festen Lösungsmittel; d.h., das reine Lösungsmittel wird abgetrennt, wenn die Lösung gefriert (ziemlich drastische Annahme, hilft einfache Beziehungen abzuleiten)

Alle kolligativen Eigenschaften beruhen auf der Reduzierung des chemischen Potentials des flüssigen Lösungsmittels als Resultat der Anwesenheit des gelösten Stoffes:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p, T) + RT \ln x_i < \mu_i^*(p, T)$$

Aus dieser Reduzierung des chemischen Potentials des Lösungsmittels folgt, dass sein Dampfdruck sinkt, das Gleichgewicht Flüssigkeit-Gas bei höherer Temperatur auftritt (Siedepunktserhöhung) und das Gleichgewicht Festkörper-Flüssigkeit bei tieferer Temperatur (Gefrierpunktserniedrigung).

**Man beachte:** Wenn gelöste Stoffe im Lösungsmittel dissoziieren, so muss das im Molenbruch des Lösungsmittels berücksichtigt werden!



Chemisches Potenzial eines Lösungsmittels bei Anwesenheit eines gelösten Stoffes. Die Absenkung des chemischen Potentials der Flüssigkeit hat wegen der Winkel, unter denen sich die Geraden schneiden, größere Auswirkung auf den Gefrierpunkt als auf den Siedepunkt.

## Zweikomponentensysteme: kolligative Eigenschaften (Forts.)

### a) Siedepunktserhöhung

(z.B. durch Zucker in Wasser)

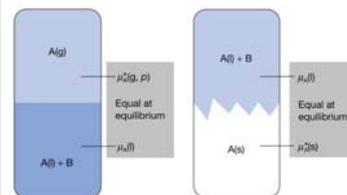
Gleichgewicht eingestellt für eine Temperatur; es gilt

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

⇒ Erhöhung des normalen Siedepunkts von  $T^*$  zu  $T^* + \Delta T$ , wobei

$$\Delta T = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}}H} \cdot x_B = K_{\text{eb}} \cdot b$$

$K_{\text{eb}}$  ist die **ebullioskopische Konstante** des gelösten Stoffes,  $b$  seine Molalität (mol gelöster Stoff / kg Lösungsmittel).



**Links:** Bei der Siedepunktserhöhung liegt das heterogene Gleichgewicht zwischen A im reinen Dampf sowie in der (flüssigen) Mischung, wobei A das Lösungsmittel und B ein nicht flüchtiger gelöster Stoff ist.

### b) Gefrierpunktserniedrigung

Gleichgewicht eingestellt für eine Temperatur, für die gilt

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

⇒ Absenkung des Gefrierpunkts um  $\Delta T' = T^* - T$ , wobei

$$\Delta T' = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H} \cdot x_B = K_{\text{kr}} \cdot b$$

$K_{\text{kr}}$  ist die **kryoskopische Konstante** des gelösten Stoffes,  $b$  seine Molalität (mol gelöster Stoff / kg Lösungsmittel).

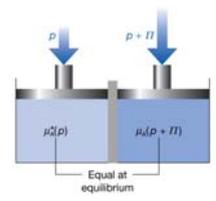
**Rechts:** Das in der Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung vorkommende heterogene Gleichgewicht liegt zwischen A im reinen Festkörper und in der (flüssigen) Mischung; A ist das Lösungsmittel, B ein gelöster Stoff, der im Festkörper von A unlöslich ist.

Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung können genutzt werden, um **die molare Masse eines gelösten Stoffes zu messen**. Diese Methode ist heutzutage jedoch von eher historischer Bedeutung.

**Zweikomponentensysteme: kolligative Eigenschaften (Forts.)**

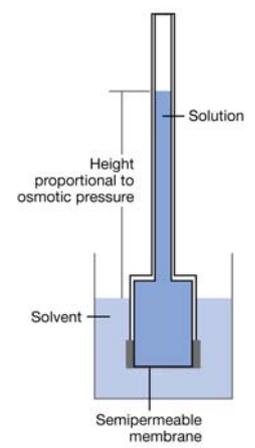
**c) Osmotischer Druck und die van't Hoff -Gleichung**

- Das Phänomen der **Osmose** ist der spontane Durchgang von reinem Lösungsmittel in eine Lösung, die beide durch eine **semipermeable Membran** getrennt sind. Dies ist eine Membran, die durchlässig für das Lösungsmittel (A), aber nicht für den gelösten Stoff (B) ist.
- Der **osmotische Druck**  $\Pi$  ist derjenige Druck, der auf die Lösung ausgeübt werden muss, um das weitere Einströmen des Lösungsmittels zu stoppen. Im Gleichgewicht gilt:



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

Das in der Berechnung des osmotischen Drucks  $\Pi$  vorkommende Gleichgewicht liegt zwischen dem reinen Lösungsmittel A bei einem Druck  $p$  auf einer Seite der semipermeablen Membran und A als Bestandteil der Mischung auf der anderen Membranseite, wobei der Druck hier  $p + \Pi$  ist.



In einer einfachen Version des Experiments zum osmotischen Druck ist A auf beiden Seiten der Membran im Gleichgewicht, wenn ausreichend viel in die Lösung geströmt ist, um eine hydrostatischen Druckdifferenz vom Betrag  $\Pi$  hervorzurufen.

**Thermodynamische Behandlung:**

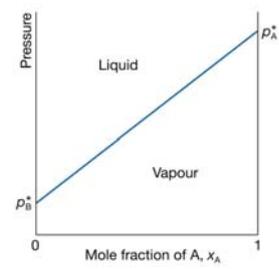
**$\Pi \cdot V = n_B \cdot R \cdot T$  oder  $\Pi = [B] \cdot R \cdot T$**

- Dieses Gesetz ist als **van't Hoff-Gleichung** bekannt.  $n_B$  ist die Stoffmenge des gelösten Stoffes,  $[B]$  seine molare Konzentration.
- Bedeutung der Osmose: **Osmometrie**, Bestimmung der molaren Massen von z.B. Makromolekülen durch den osmotischen Druck (zum Beispiel,  $[B] = 1 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow \Pi = 25 \text{ bar}$ )

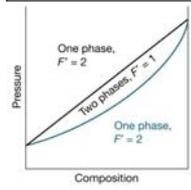
**Zweikomponentensysteme: Dampfdruckdiagramme**

**Die Zusammensetzung des Dampfes**

- **Partielle Dampfdrücke** der Komponenten einer idealen Lösung zweier flüchtiger Flüssigkeiten
  - $\Rightarrow$  **Raoult'sches Gesetz**  $p_A = x_A p_A^*$   $p_B = x_B p_B^*$
- **Absoluter Dampfdruck** der Mischung:
  - $\Rightarrow$   $p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$
- **Molenbruch y im Gas:**
  - $\Rightarrow$  Gesetz von **Dalton**  $y_A = \frac{p_A}{p}$   $y_B = \frac{p_B}{p}$
  - $\Rightarrow$   $y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$   $y_B = 1 - y_A$
  - $\Rightarrow$  **Die leichter flüchtige Komponente ist im Dampf angereichert!**

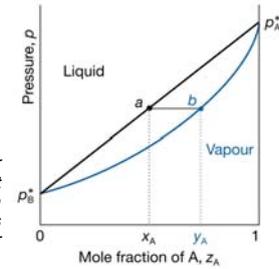


Änderung des absoluten Dampfdrucks einer binären Mischung mit dem Molenbruch von A in der Flüssigkeit, wenn das Raoult'sche Gesetz befolgt wird.

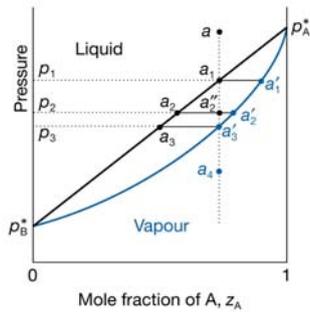


Interpretation eines Druck-Zusammensetzungs-Diagramms (Dampfdruckdiagramm).

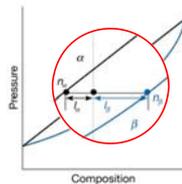
Abhängigkeit des absoluten Dampfdrucks einer idealen Lösung vom Molenbruch von A für Flüssigkeit und Dampf. Im Bereich zwischen den zwei Linien koexistieren Flüssigkeit und Gas; außerhalb dieses Bereichs liegt nur jeweils eine Phase vor. Der Molenbruch von A ist mit  $x_A$  bezeichnet.



### Zweikomponentensysteme: Dampfdruckdiagramme (Forts.)



Die Punkte des Druck-Zusammensetzungs-Diagramms, die im Text diskutiert werden. Die vertikale Linie durch  $a$  ist eine **Isoplethe**, eine Linie konstanter Gesamtzusammensetzung, horizontale Verbindungslinien bei Phasen-Koexistenz sind **Konoden**.



**Das Hebelsatz:** Die Abstände  $l_\alpha$  und  $l_\beta$  werden genutzt, um das Mengenverhältnis der Phasen  $\alpha$  (hier der Dampf) und  $\beta$  (hier die Flüssigkeit) im Gleichgewicht zu finden. Dieses Hebelsatzgesetz ist ähnlich dem Gesetz, das die Massen an beiden Enden eines Hebels zu ihren Abständen vom Lager in Beziehung setzt ( $m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$  in Balance).

Betrachten Sie den Effekt einer Absenkung des Drucks, der auf eine flüssige Mischung der Gesamtzusammensetzung  $a$  ausgeübt wird:

- Bei  $p=p_1$  kann die Flüssigkeit mit ihrem Dampf im Gleichgewicht existieren. Die Zusammensetzung der Dampfphase ist durch  $a_1'$  gegeben. Die Linie, die zwei Punkte mit Phasen im Gleichgewicht verbindet, heißt **Konode**. Bei diesem Druck ist nahezu kein Dampf vorhanden (siehe Hebelsatz unten).

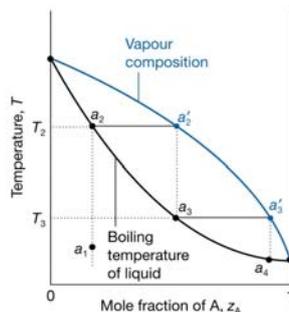
- Absenken des Druckes zu  $p_2$  führt das System entlang der **Isoplethe** zu einer Gesamtzusammensetzung  $a_2'$ . Dieser neue Druck liegt unter dem Dampfdruck der anfänglichen Flüssigkeit, so dass sie verdampft bis der Druck der verbleibenden Flüssigkeit  $p_2$  erreicht. Die Zusammensetzung einer solchen Flüssigkeit muss  $a_2$  sein. Die Gleichgewichtszusammensetzung des zugehörigen Dampfes ist  $a_2'$ .

Zwischen den Linien befinden sich zwei Phasen im Gleichgewicht. Es gilt  $F=1$ , d.h. für einen gegebenen Druck  $p$  haben die Dampf- und flüssige Phase feste Zusammensetzungen.

- Eine weitere Druckreduzierung zu  $p_3$  führt zu den Zusammensetzungen  $a_3$  und  $a_3'$  für die Flüssigkeit bzw. den Dampf. Die Menge der vorhandenen Flüssigkeit ist jetzt praktisch null.

- Weitere Drucksenkung führt das System zu  $a_4$ . Es ist nur Dampf vorhanden und seine Zusammensetzung ist gleich der anfänglichen Zusammensetzung.

### Zweikomponentensysteme: Siedediagramme und Destillation



Das Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm einer idealen Mischung mit der im Vergleich zu **B** flüchtigeren Komponente **A**. Sukzessives Sieden und Kondensieren einer Flüssigkeit der ursprünglichen Zusammensetzung  $a_1$  führt zu einem reinen Kondensat **A**. Diese Trennungsmethode wird fraktionierte Destillation genannt.

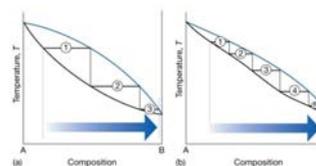
Die Anzahl der **theoretischen Böden** ist die Anzahl der benötigten Schritte, um einen bestimmten Trennungsgrad der zwei Komponenten einer Mischung zu erreichen. Die beiden gezeigten Systeme entsprechen (a) 3 und (b) 5 theoretischen Böden.

Ein **Siedediagramm** zeigt die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Phasen bei verschiedenen Temperaturen und gegebenem Druck, typischerweise 1 atm. Die flüssige Phase liegt jetzt im unteren Teil des Diagramms.

Diese Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramme sind besonders wichtig für die Destillation von Mischungen. Man betrachte das Heizen einer Flüssigkeit der Zusammensetzung  $a_1$ :

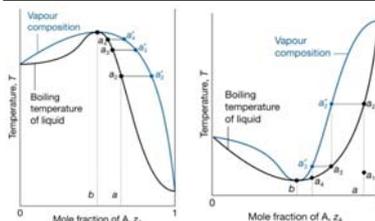
- Bei der Temperatur  $T_2$  beginnt die Flüssigkeit zu sieden. Sie hat die Zusammensetzung  $a_2$  ( $=a_1$ ), der Dampf (der nur in Spuren vorhanden ist) hat die Zusammensetzung  $a_2'$ . Im Dampf ist die flüchtigere Komponente **A** angereichert.

- In einer **einfachen Destillation** wird der Dampf abgezogen und kondensiert. Diese Methode wird angewendet, um eine flüchtige Flüssigkeit von einer nicht-flüchtigen Flüssigkeit oder einem Festkörper zu trennen. In der **fraktionierten Destillation** wird der Siede- und Kondensationsvorgang sukzessive wiederholt. Im Beispiel siedet das erste Kondensat bei  $T_3$ . Es hat die Zusammensetzung  $a_3$  ( $=a_2'$ ), der Dampf  $a_3'$ . Sein erster Tropfen kondensiert zu einer Flüssigkeit der Zusammensetzung  $a_4$ .



## Zweikomponentensysteme: Siedediagramme und Azeotrope

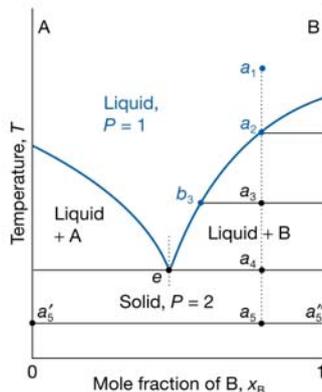
- Viele Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramme ähneln der idealen Version.
- Im Falle starker Wechselwirkungen zwischen Molekülen von A und B können Maxima oder Minima auftreten:
  - Attraktive WW:** Die A-B-Wechselwirkungen stabilisieren die Flüssigkeit und senken den Dampfdruck der Mischung unter den idealen Wert, was einer Erhöhung der Siedetemperatur entspricht. Beispiele für dieses Verhalten sind Trichlormethan/Propanon (Chloroform/Aceton) und Salpetersäure/Wasser-Mischungen.
  - Repulsive WW:** Die A-B-Wechselwirkungen destabilisieren die Flüssigkeit im Vergleich zur idealen Lösung. Sie erhöhen den Dampfdruck der Mischung über den idealen Wert, was einer Absenkung der Siedetemperatur entspricht. Beispiele für dieses Verhalten sind Dioxan/Wasser- und Ethanol/Wasser-Mischungen.
- Bei einem Maximum oder Minimum ist die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf gleich. Die Mischung bildet ein **Azeotrop**. Eine Mischung azeotroper Zusammensetzung kann nicht durch Destillation getrennt werden.



**Links:** Ein hochsiedendes Azeotrop. Wenn die Flüssigkeit der Zusammensetzung a destilliert wird, ändert sich die Zusammensetzung der verbleibenden Flüssigkeit in Richtung b, aber nicht weiter.

**Rechts:** Ein niedrigsiedendes Azeotrop. Wenn die Mischung bei a fraktioniert destilliert wird, bewegt sich der im Gleichgewicht befindliche Dampf in der Destillationskolonne bis hin zum Punkt b, kann aber so nicht weiter aufgespalten werden.

## Zweikomponentensysteme: Schmelzdiagramme



Temperatur-Zusammensetzungs-Phasendiagramm für zwei unmischbare Festkörper und ihrer komplett mischbaren Flüssigkeiten. Die Isoplethe durch e entspricht der **eutektischen Zusammensetzung** der Mischung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt.

Wir betrachten Systeme, in denen feste und flüssige Phasen bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes (und i.Allg.  $p = \text{const.}$ ) vorliegen. Im Beispiel links treten die folgenden Schritte bei Kühlung der Zweikomponenten-Flüssigkeit bei Zusammensetzung  $a_1$  auf:

- $a_1 \rightarrow a_2$ . Das System kommt in die mit 'Liquid + B' bezeichnete **Zweiphasenregion**. Reiner Festkörper B fällt aus der Lösung aus, und die verbleibende Flüssigkeit wird reicher an A.
- $a_2 \rightarrow a_3$ . Es bildet sich mehr Festkörper und die relative Menge an Flüssigkeit und Festkörper (die im Gleichgewicht befindlich sind) werden durch das Hebelgesetz gegeben. Hier gibt es von beiden ungefähr die gleiche Menge. Die flüssige Phase (Zusammensetzung  $b_3$ ) ist reicher an A als vorher, weil einiges B ausgefallen ist.
- $a_3 \rightarrow a_4$ . Am Ende dieses Schrittes ist weniger Flüssigkeit als bei  $a_3$  vorhanden und ihre Zusammensetzung ist durch e gegeben. Diese Flüssigkeit, die die **eutektische Zusammensetzung** aufweist, erstarrt jetzt und liefert ein Zweiphasensystem von reinem B und reinem A.

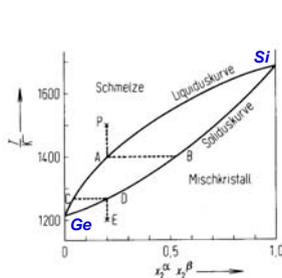
Die Kenntnis solcher Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramme für Mischungen in Festkörpern ist von großer Bedeutung für z.B. die Werkstofftechnik und bedeutende industrielle Prozesse, wie die **Herstellung von Halbleitern** und **Flüssigkristalldisplays**.

### Eutektika

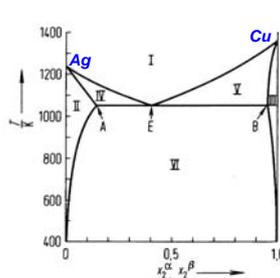
Ein Festkörper mit eutektischer Zusammensetzung schmilzt ohne Änderung der Zusammensetzung bei einer einzigen Temperatur, der niedrigsten Temperatur aller Mischungen. Die zugehörige Flüssigkeit erstarrt bei derselben Temperatur, ohne vorher Festkörper A oder B abzuscheiden. Eutektika sind oft von technologischer Bedeutung (67% Zinn, 33% Blei (**Lötzinn**)  $\Rightarrow T_m = 183^\circ\text{C}$ ; 23% Kochsalz, 77% Wasser  $\Rightarrow T_m = -21.1^\circ\text{C}$ )

### Schmelzdiagramme (Forts.)

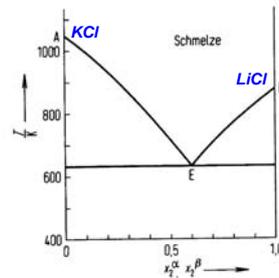
- Annahme auf vorheriger Folie: komplette Mischbarkeit der Komponenten in der flüssigen Phase, (annähernde) Unmischbarkeit im festen Zustand.
- In der Realität ist aber auch oft komplette oder teilweise Mischbarkeit im festen Zustand gegeben. Ausgewählte Beispiele werden unten gegeben.



Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm von Germanium – Silizium. Die Komponenten sind im flüssigen wie auch im festen Zustand komplett mischbar, es wird kein eutektisches Verhalten beobachtet. Beachten Sie die Nomenklatur: **Liquidus-** und **Solidus-Kurve**.



Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm von Silber – Kupfer. Die Komponenten sind im flüssigen Zustand komplett und im festen Zustand teilweise mischbar. Eutektisches Verhalten wird beobachtet.



Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm von Kaliumchlorid – Lithiumchlorid. Die Komponenten sind komplett mischbar im flüssigen Zustand, aber nicht mischbar im festen Zustand. Eutektisches Verhalten wird beobachtet.

- Zusätzliche Szenarien mit z.B. reagierenden Systemen oder inkongruentem Schmelzen, bei dem eine Verbindung als Flüssigkeit nicht stabil ist, sind möglich.

### Chemisches Gleichgewicht: Minimum der Gibbs-Energie

Die **Gibbs-Reaktionsenergie**  $\Delta_r G$  ist definiert als der Anstieg des Verlaufs der Gibbs-Energie aufgetragen gegen die **Reaktionslaufzahl**  $\xi$ :

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

Obwohl  $\Delta$  normalerweise eine Differenz von Werten bezeichnet, steht  $\Delta_r$  hier für eine **Ableitung**, den Anstieg von  $G$  mit  $\xi$ . Es existiert trotzdem eine enge Verbindung mit der normalen Verwendung. Man betrachte z.B. die Gleichgewichtsreaktion



Die zugehörige Änderung der Gibbs-Energie ist

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \\ &= (v_A \mu_A + v_B \mu_B + v_C \mu_C + v_D \mu_D) d\xi \end{aligned}$$

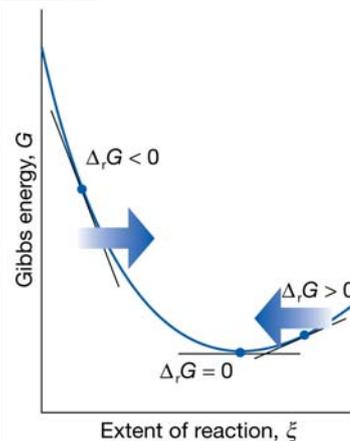
$\Delta_r G$  kann interpretiert werden als die **Differenz zwischen den chemischen Potenzialen der Edukte und der Produkte für die gegebene Reaktionsmischung**.

**Spontaneität einer Reaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck:**

$\Delta_r G < 0$ : die Hinreaktion ist spontan (**exergonische Reaktion**)

$\Delta_r G > 0$ : die Rückreaktion ist spontan (**endergonische Reaktion**)

$\Delta_r G = 0$ : die Reaktion ist im Gleichgewicht



Wenn die Reaktion voranschreitet (dargestellt durch eine Bewegung von links nach rechts entlang der horizontalen Achse) ändert sich der Anstieg der Gibbs-Energie. Das Gleichgewicht entspricht der horizontalen Tangente im Kurvenminimum. Bei positivem Anstieg wird die Rückreaktion eintreten.

### Das chemische Gleichgewicht und seine thermodynamische Beschreibung

Chemische Reaktionen finden in realen Mischungen statt; daher gilt:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(p, T) + RT \ln a_i$$

und

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta_r G^0 + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i}$$

$$= \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Der sogenannte Reaktionsquotient  $Q$  hat die Form  $Q = \frac{\text{Aktivität der Produkte}}{\text{Aktivität der Edukte}}$ , wobei jede Spezies in die Potenz ihres stöchiometrischen Koeffizienten erhoben wird.

Im **Gleichgewicht** (GGW) ist der Anstieg von  $G$  null:  $\Delta_r G = 0$ . Die Aktivitäten haben dann ihre Gleichgewichtswerte; es gilt:

$$K = \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \quad (= \text{const. für gegebenes } p, T!)$$

Eine Gleichgewichtskonstante, die mit Aktivitäten (oder Fugazitäten) formuliert wird, heißt **thermodynamische Gleichgewichtskonstante**. Sie ist dimensionslos, weil die Aktivitäten dimensionslose Zahlen sind. Die Konstante gibt die Lage des Gleichgewichts an.

In einfachen Anwendungen werden die Aktivitäten in diesem so genannten **Massenwirkungsgesetz** oft durch numerische Werte von Molalitäten oder molaren Konzentrationen und Fugazitäten durch Drücke ersetzt. In allen diesen Fällen sind die resultierenden Ausdrücke nur Näherungen.

### Chemisches Gleichgewicht: Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstanten

Wird das Gleichgewicht über **Molenbrüche**  $x_i$ , **Partialdrücke**  $p_i$ , **Konzentrationen**  $c_i$ , oder **Molalitäten**  $m_i$  formuliert, so ist der Zusammenhang zur thermodynamischen Gleichgewichtskonstante:

$$K = \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}}$$

$$K_x = \left( \prod_i x_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}} \quad K = K_x \cdot \left( \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}}$$

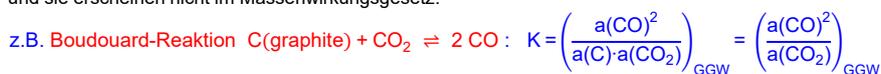
$$K_p = \left( \prod_i p_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}} \quad K = K_p \cdot \left( \prod_i \phi_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}} \cdot (p^0)^{-\sum \nu_i}$$

$$K_c = \left( \prod_i c_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}} \quad K = K_c \cdot \left( \prod_i y_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}} \cdot (c_i^0)^{-\sum \nu_i}$$

$$K_m = \left( \prod_i m_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}} \quad K = K_m \cdot \left( \prod_i y_i^{\nu_i} \right)_{\text{GGW}} \cdot (m_i^0)^{-\sum \nu_i}$$

Alle  $c_i^0$  werden in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  und alle  $m_i^0$  in  $1 \text{ mol gelöster Stoff (kg Lösungsmittel)}^{-1}$  angegeben. Die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$ ,  $\phi_i$  und  $y_i^*$  gehen in verdünnten Lösungen gegen 1.

Nehmen **reine feste oder flüssige Substanzen** an einer Gleichgewichtsreaktion teil, ist ihre **Aktivität 1** und sie erscheinen nicht im Massenwirkungsgesetz:



## Ansprechen des Gleichgewichts auf Änderungen von Temperatur und Druck

### Prinzip von Le Chatelier:

Wird ein im Gleichgewicht befindliches System einer Störung ausgesetzt, antwortet es darauf derart, dass die Auswirkung der Störung minimiert wird (Prinzip der 'Flucht vor dem Zwang').

#### Einfluss der Temperatur

**Exotherme Reaktion:** Temperaturerhöhung begünstigt die **Edukte**

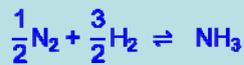
**Endotherme Reaktion:** Temperaturerhöhung begünstigt die **Produkte**

#### Einfluss des Drucks

**Reaktionen mit  $\Delta_r V > 0$ :** Druckerhöhung begünstigt die **Edukte**

**Reaktionen mit  $\Delta_r V < 0$ :** Druckerhöhung begünstigt die **Produkte**

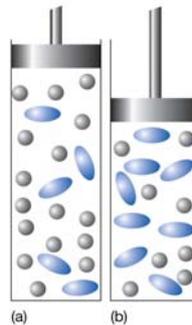
z.B. **Ammoniaksynthese**



$$\Delta_r H^{298} = -45.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r V < 0$$

⇒ aus thermodynamischen Gründen sollte die Reaktion bei **niedrigen Temperaturen** und **hohen Drücken** durchgeführt werden

**Moderne Ammoniakanlagen:** Umsetzung von Synthesegas (hier  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) bei ~250 atm und 450°C mit einem Katalysator u.a. aus Eisen-, Kalium- und Aluminiumoxidpromotoren (**Haber-Bosch-Prozess**).



Wenn ein im Gleichgewicht befindliches Reaktionsgemisch komprimiert wird (von a zu b), antwortet die Reaktion durch Reduzierung der Anzahl der Moleküle in der Gasphase (in diesem Fall durch Produktion des durch die Ellipsen dargestellten Dimers).

## Ansprechen des Gleichgewichts auf Temperatur und Druck: Exakte Behandlung

### (i) Temperaturabhängigkeit

Aus

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad \text{and} \quad \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left( \frac{\partial \frac{\Delta_r G^0}{T}}{\partial T} \right)$$

läßt sich ableiten

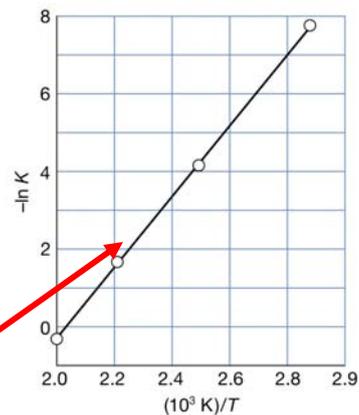
$$(a) \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad \text{and} \quad (b) \left( \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_p = -\frac{\Delta_r H^0}{R}$$

(van't Hoff - Isobare)

Integration über kleine Temperaturbereiche, d.h. mit  $\Delta_r H^0$  annähernd temperaturunabhängig, führt zu:

$$\ln K(T_2) - \ln K(T_1) = -\frac{1}{R} \int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^0 d(1/T)$$

$$\Rightarrow \ln K(T_2) - \ln K(T_1) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Wenn  $\ln K$  gegen  $1/T$  aufgetragen wird, resultiert eine Gerade mit dem Anstieg  $-\Delta_r H^0/R$ . Dies ist eine nicht-kalorimetrische Methode für die Messung von Reaktionsenthalpien.

### (ii) Druckabhängigkeit

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial p} \right)_T \rightarrow \left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V^0}{RT}$$

• "Flucht vor dem Zwang"

•  $K$  ist in kondensierten Phasen **fast unabhängig** vom Druck

### Die Grenzfläche Flüssigkeit - Dampf: Oberflächenspannung

Moleküle an einer Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche haben weniger Nachbarmoleküle als solche, die sich im Volumen der Flüssigkeit befinden, und daher abweichende thermodynamische Eigenschaften. Diese Oberflächeneffekte können mit Hilfe von Helmholtz- und Gibbs-Energien ausgedrückt werden:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} dA = -SdT + Vdp + \gamma dA$$

$\gamma dA$  ist die notwendige Arbeit, um die Größe der Oberfläche infinitesimal um den Betrag  $dA$  zu ändern. Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  heißt **Oberflächenspannung**. Ihre Dimension ist Energie/Fläche und ihre Einheit typischerweise  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$  oder  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Die Oberflächenspannung bewirkt die Kugelform von Tropfen, die das kleinste Oberflächen/Volumen-Verhältnis haben.

(Achtung: Manchmal wird noch das Symbol  $\sigma$  für sie verwendet!)

Der Vergleich verschiedener Flüssigkeiten wird vereinfacht durch Normalisierung auf die Teilchendichte in der Grenzfläche:

$$\gamma_{\text{mol}} = \gamma \cdot v^{2/3}$$

wobei  $\gamma_{\text{mol}}$  die molare Oberflächenspannung und  $v$  das molare Volumen der Flüssigkeit ist.  $\gamma_{\text{mol}}$  wie auch  $\gamma$  hängen von der Temperatur ab und müssen bei der kritischen Temperatur  $T_c$  null werden:

$$\gamma_{\text{mol}} = a \cdot (T_c - 6 \text{ K} - T)$$

Diese **empirische Regel** wurde von dem ungarischen Physiker **Eötvös** entdeckt. Die Konstante  $a$  beträgt etwa  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-2/3}$  für nicht-assoziierte Flüssigkeiten wie  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  oder  $\text{O}_2$  ( $\rightarrow$  Prinzip der korrespondierenden Zustände).

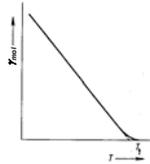


Table 6.1 Surface tensions of liquids at 293 K

	$\gamma / (\text{mN m}^{-1})$
Benzene	28.88
Carbon tetrachloride	27.0
Ethanol	22.8
Hexane	18.4
Mercury	472
Methanol	22.6
Water	72.75
	72.0 at 25°C
	58.0 at 100°C

Data: KL

### Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen

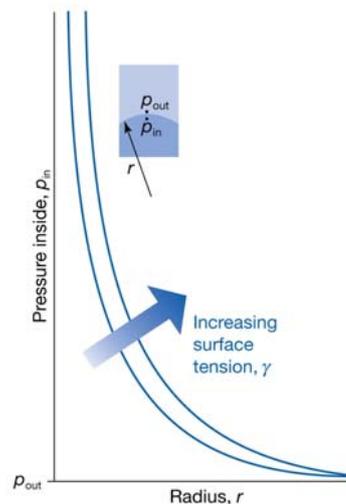
Der Dampfdruck einer Flüssigkeit hängt von der Krümmung ihrer Oberfläche ab. Der Druck auf der konkaven Seite einer Grenzfläche,  $p_{\text{in}}$ , ist immer größer als der Druck auf der konvexen Seite,  $p_{\text{out}}$ . Der Zusammenhang wird durch die **Laplace-Gleichung** ausgedrückt:

$$p_{\text{in}} = p_{\text{out}} + \frac{2\gamma}{r}$$

Dadurch ist der Dampfdruck einer Flüssigkeit, die in Tropfen (kleines Flüssigkeitsvolumen, im Gleichgewicht umgeben von seinem Dampf) vom Radius  $r$  zerstäubt ist, gegeben durch

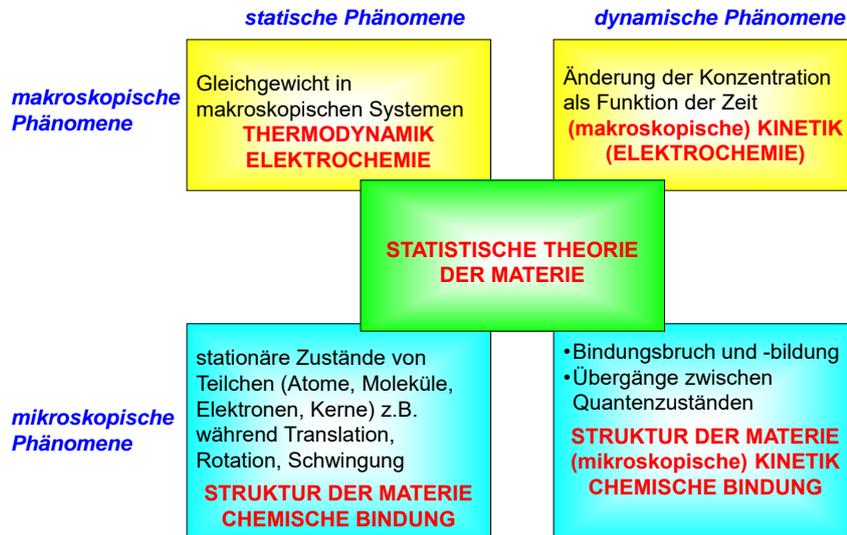
$$p = p^* \cdot e^{\frac{2\gamma v}{rRT}}$$

wobei  $p^*$  der Dampfdruck über einer flachen Oberfläche ist. Eine Folgerung aus dieser **Kelvin-Gleichung** ist das Wachstum größerer Tropfen auf Kosten von kleineren. Ein ähnliches Phänomen ist beim Kristallwachstum bekannt und wird dort als **Ostwaldreifung** bezeichnet. Diese Effekte sind z.B. in der Meteorologie (Wolkenbildung) und technischen Anwendungen (übersättigte Dampfphase, überhitzte und unterkühlte Flüssigkeiten) bedeutend.



Abhängigkeit des Drucks innerhalb einer gekrümmten Oberfläche vom Radius der Oberfläche bei zwei verschiedenen Werten der Oberflächenspannung.

## PHYSIKALISCHE CHEMIE: Eine Einführung



### Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

#### Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Für eine Reaktion der Form  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$  kann eine eindeutige **Reaktionsgeschwindigkeit**  $v$  definiert werden über die Änderungsrate der **Reaktionslaufzahl**  $\xi$ :

$$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dn_D}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

(Man beachte, dass  $\nu_i$  für die Edukte (Reaktanten) negativ und für die Produkte positiv ist).

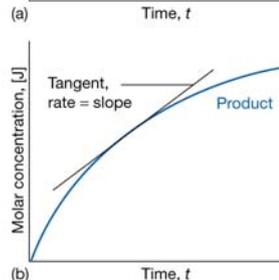
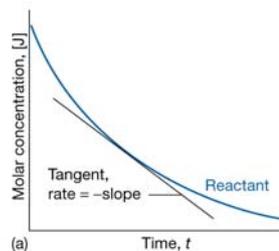
Für **Reaktionen in Lösungen** wird dieser Ausdruck oft durch das (konstante) Volumen des Systems dividiert und die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe von Konzentrationen ausgedrückt:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

Für **heterogene Reaktionen** führt Division durch die Oberfläche des Stoffes  $i$  zu

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\sigma_i}{dt} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

wobei  $\sigma_i$  die Oberflächendichte von  $i$  ist.



Definition der Reaktionsgeschwindigkeit als Steigung der Tangente an die Kurve Konzentration vs. Zeit. Bei negativen Steigungen (d.h. Edukten) wird das Vorzeichen entsprechend geändert, so dass **alle Reaktionsgeschwindigkeiten positiv** sind.

## Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

### Geschwindigkeitsgesetze, Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen

- Bei praktisch allen chemischen Reaktionen, die experimentell untersucht worden sind, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eines oder mehrerer Edukte ab. Im Allgemeinen kann die Geschwindigkeit als Funktion dieser Konzentrationen ausgedrückt werden:  $v = f([A], [B], \dots)$ .

- Die am häufigsten auftretende funktionale Abhängigkeit ist die Proportionalität der Geschwindigkeit zu einem Produkt von Potenzen der jeweiligen Konzentrationen, z.B.

$$v \propto [A]^a [B]^b$$

Die Exponenten  $a$  und  $b$  können ganzzahlig, Brüche oder negativ sein. Diese Proportionalität kann durch Einführung einer Proportionalitätskonstanten  $k$  in eine Gleichung überführt werden:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

In diesem **Geschwindigkeitsgesetz** ist der Exponent  $a$  die **Ordnung** der Reaktion bezüglich des Eduktes A und  $b$  ist die Ordnung bezüglich B. Die Proportionalitätskonstante  $k$  heißt **Geschwindigkeitskonstante**. Die **Gesamtordnung** der Reaktion ist einfach  $p = a + b$ .

- Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion wird experimentell bestimmt und kann i.A. nicht aus der chemischen Reaktionsgleichung abgeleitet werden. So hat z.B. die Reaktion von Wasserstoff mit Brom eine sehr einfache Stöchiometrie,  $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2 HBr(g)$ , aber ihr Gesetz ist kompliziert:

$$v = \frac{k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \cdot [Br_2]}$$

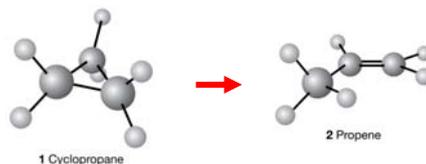
- In einigen Fällen **spiegelt** das Geschwindigkeitsgesetz **die Stöchiometrie der Reaktion wider**, aber das ist entweder Zufall oder bezieht sich auf ein **Charakteristikum des zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismus**.

## Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

### Elementarreaktionen und Molekularität

- Die meisten Reaktionen laufen in einer Folge von Schritten ab, die **Elementarreaktionen** genannt werden. An jeder von ihnen ist nur eine kleine Zahl an Atomen, Molekülen oder Ionen beteiligt. **Eine Elementarreaktion läuft in nur einem, nicht weiter unterteilbaren Schritt ab.**

- Die **Molekularität** einer Elementarreaktion ist die Anzahl von Teilchen, die bei dieser Reaktion zusammen treffen. Es treten **unimolekulare** Reaktionen auf, in denen ein Molekül zerfällt oder seine Atome neu angeordnet werden, wie z.B. in der Isomerisation von Cyclopropan zu Propen.



Isomerisation als eine typische unimolekulare Elementarreaktion.

In einer **bimolekularen** Reaktion stößt ein Paar von Molekülen zusammen und tauscht Energie, Atome oder Atomgruppen aus bzw. durchläuft eine andere Art der Änderung (z.B.  $F + H_2 \rightarrow HF + H$ ). Drei Edukte, die zusammen treffen und Produkte bilden, stellen eine **trimolekulare** Reaktion dar. Reaktionen mit vier, fünf usw. Reaktanden innerhalb einer Elementarreaktion sind in der Natur bisher nicht beobachtet worden.

- Es ist wichtig, die **Molekularität von der Reaktionsordnung zu unterscheiden**: die **Reaktionsordnung ist eine empirische Größe** und wird aus dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz erhalten; die **Molekularität verweist auf eine Elementarreaktion** als Einzelschritt in einem Mechanismus.

## Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

- **Molekularität und Gesamtordnung einer Elementarreaktion sind gleich, damit auch immer ganzzahlig, und liegen zwischen 1 und 3!**
- **Alle anderen Reaktionsordnungen sind ein eindeutiger Hinweis auf komplexere Reaktionsfolgen.**
- **Wenn die elementaren Schritte eines komplexen Mechanismus bekannt sind, kann häufig auch das Gesamtgeschwindigkeitsgesetz abgeleitet bzw. berechnet werden!**

### Einfache integrierte Geschwindigkeitsgesetze

#### Reaktionen erster Ordnung, Halbwertszeiten und Zeitkonstanten

- z.B. **Zerfallsreaktionen, Isomerisierungen, radioaktiver Zerfall**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

**exponentieller Abfall**

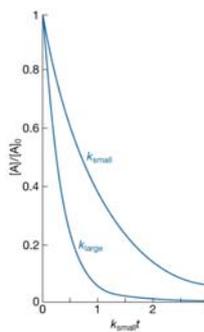
- Die **Halbwertszeit**  $t_{1/2}$  einer Substanz ist die Zeit, die vergeht, bis die Eduktkonzentration auf die Hälfte ihres Anfangswerts abgefallen ist:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

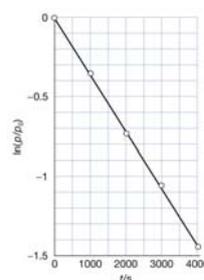
(Nur) für eine Reaktion erster Ordnung ist die Halbwertszeit **unabhängig von der Anfangskonzentration**.

- Die **Zeitkonstante**  $\tau$  einer Reaktion erster Ordnung ist die Zeit, bis die Konzentration des Eduktes auf den Bruchteil  $1/e$  ihres Anfangswerts abgefallen ist:

$$\tau = \frac{1}{k}$$



Exponentieller Abfall der Eduktkonzentration in einer Reaktion erster Ordnung. Je größer die Geschwindigkeitskonstante, desto schneller der Zerfall: hier  $k_{\text{groß}} = 3k_{\text{klein}}$ .



Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion erster Ordnung. Man erhält eine Gerade, wenn  $\ln [A]$  (oder wie hier  $\ln p$ ) gegen die Zeit  $t$  aufgetragen wird; der Anstieg liefert  $k$ .

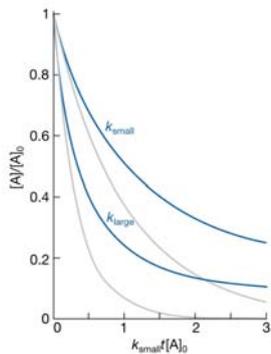
## Einfache integrierte Geschwindigkeitsgesetze (Forts.)

### Reaktionen zweiter Ordnung



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$



Die Änderung der Eduktkonzentration mit der Zeit in einer Reaktion zweiter Ordnung. Die graue Linie korrespondiert zu einer Reaktion erster Ordnung gleicher Anfangsrate. Für diese Darstellung gilt  $k_{\text{large}} = 3k_{\text{small}}$ .



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Aus der Reaktionsstöchiometrie folgt, dass bei Abfall der Konzentration von A auf  $[A]_0 - x$  die Konzentration von B auf  $[B]_0 - x$  gefallen sein wird:

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \cdot \int_0^t dt$$

Das Integral auf der linken Seite ergibt mit Hilfe einer Partialbruchzerlegung für  $[A]=[A]_0$  und  $[B]=[B]_0$  bei  $t=0$ :

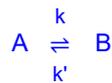
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = kt$$

Daher ist die Auftragung des Ausdrucks auf der linken Seite gegen  $t$  eine Gerade, aus der  $k$  bestimmt werden kann.

Für  $[A]_0=[B]_0$  sind die Lösungen identisch zu denen auf der linken Seite ( $A+A \rightarrow \text{Produkte}$ ).

## Einfache integrierte Geschwindigkeitsgesetze (Forts.)

### Reversible Reaktionen erster Ordnung



Netto-Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] + k' \cdot [B]$$

Wenn die Anfangskonzentration von A gleich  $[A]_0$  und anfangs kein B vorhanden ist, dann gilt immer:  $[A] + [B] = [A]_0$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] + k' \cdot ([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

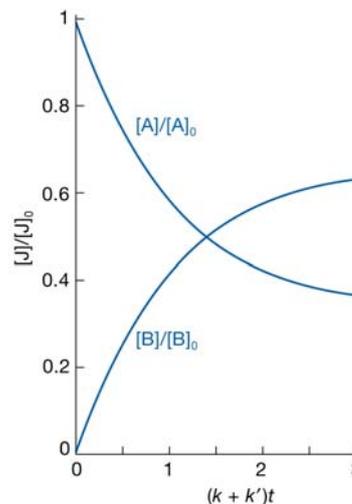
Lösung:

$$[A] = \frac{[A]_0}{k + k'} \cdot (k' + k \cdot e^{-(k+k')t})$$

$$[B] = \frac{k \cdot [A]_0}{k + k'} \cdot (1 - e^{-(k+k')t})$$

Gleichgewichtskonzentrationen:

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{k' \cdot [A]_0}{k + k'} \quad [B]_{\text{eq}} = [A]_0 - [A] = \frac{k \cdot [A]_0}{k + k'}$$



Annäherung der Konzentrationen an ihre Gleichgewichtswerte für eine Reaktion  $A \leftrightarrow B$  mit erster Ordnung in beide Richtungen und  $k = 2k'$ .

## Beschleunigung von Reaktionsraten: Temperatur

### Faustregel

Die Geschwindigkeitskonstante der meisten Reaktionen steigt, wenn die Temperatur erhöht wird. Für viele Reaktionen in Lösung ergibt eine Temperaturerhöhung von 10°C ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von 2 bis 4.

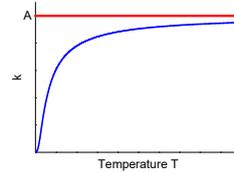
### Die Arrhenius-Gleichung

Im Jahr 1889 fand **Svante Arrhenius** experimentell einen quantitativen Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit; heute drücken wir das wie folgt aus:

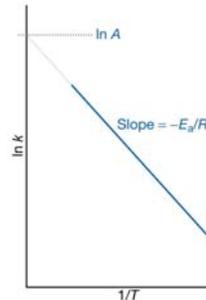
$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Der Parameter A, der dem Achsenabschnitt der Geraden in dem Graph  $\ln(k)=f(1/T)$  bei  $1/T=0$  (d.h. bei unendlicher Temperatur) entspricht, wird **präexponentieller Faktor** oder **Frequenzfaktor** genannt. Der Parameter  $E_a$ , den man aus dem Anstieg der Geraden ( $= -E_a/R$ ) erhält, ist die **Aktivierungsenergie**. Zusammen werden die beiden Größen als **Arrhenius-Parameter** bezeichnet.

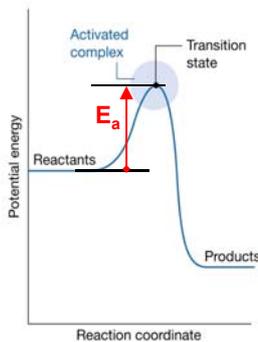


Auftragung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  gegen die Temperatur. Beginnend bei  $k=0$  für  $T=0$  nähert sie sich A für  $T \rightarrow \infty$ .



Die Arrhenius-Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  ergibt eine Gerade, wenn die Reaktion sich entsprechend der Arrhenius-Gleichung verhält. Der Anstieg liefert  $-E_a/R$  und aus dem Achsenabschnitt bei  $1/T = 0$  erhält man  $\ln A$ .

## Beschleunigung von Reaktionsraten: Interpretation der Arrhenius-Parameter



Verlauf der potentiellen Energie für eine insgesamt exergonische Reaktion. Die Abszisse ist die sog. Reaktionskoordinate und die Ordinate die potentielle Energie. Der **aktivierte Komplex** ist der Bereich nahe dem Potentialmaximum, der **Übergangszustand** das Maximum selbst. Die Höhe der Barriere zwischen den Edukten und den Produkten ist die **Aktivierungsbarriere** bzw. **Aktivierungsenergie** der Reaktion.

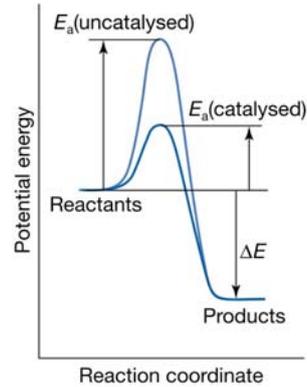
- Annahme: Kollision zwischen Molekülen von A und B. Wenn die Reaktion fortschreitet, kommen A und B in Kontakt, verformen sich und beginnen, Atome auszutauschen oder abzuspalten. Die **Reaktionskoordinate** ist die Gesamtheit der Bewegungen, wie Änderungen in interatomaren Abständen und Bindungswinkeln, die direkt in die Bildung der Produkte aus den Edukten einbezogen sind.
- Die potentielle Energie steigt auf ein Maximum an; der „Atomcluster“, der dem Bereich nahe des Maximums entspricht, heißt **aktivierter Komplex**. Nach dem Maximum fällt die potentielle Energie, wenn sich die Atome im Cluster umordnen und sie erreicht einen für die Produkte charakteristischen Wert.
- Der Höhepunkt der Reaktion ist auf dem Peak der potentiellen Energie, der der Aktivierungsenergie  $E_a$  entspricht. Hier sind sich die Reaktanden so nahe und räumlich arrangiert, dass eine nur wenig größere Verformung sie in Richtung der Produkte schickt. Diese kritische Konfiguration wird **Übergangszustand (transition state)** der Reaktion genannt.
- Die **Aktivierungsenergie** ist die minimale kinetische Energie, die die Reaktanden besitzen müssen, um Produkte bilden zu können. In einer Gasphasenreaktion gibt es z.B. in jeder Sekunde sehr viele Zusammenstöße der Teilchen, aber nur bei einem sehr kleinen Teil der Stöße reicht die Energie aus, um eine Reaktion zu bewirken. Der Bruchteil der Kollisionen mit einer kinetischen Energie größer  $E_a$  wird durch die Boltzmann-Verteilung als  $\exp(-E_a/RT)$  gegeben. **Der Exponentialfaktor in der Arrhenius-Gleichung ist daher der Bruchteil der Kollisionen, die ausreichend Energie haben, damit eine Reaktion stattfinden kann.**
- Der **präexponentielle Faktor** ist ein Maß für die Anzahl der insgesamt vorkommenden Kollisionen, unabhängig von ihrer Energie.
- Damit gibt das Produkt aus A und dem exponentiellen Faktor  $\exp(-E_a/RT)$  die Rate der erfolgreichen Kollisionen an.**

### Beschleunigung von Reaktionsraten: Katalyse

#### Definition

Ein Katalysator ist eine Substanz, die eine Reaktion beschleunigt, aber selbst keine chemische Änderung erfährt (Ostwald, 1907). Normalerweise werden nur kleine Mengen des Katalysators benötigt, um signifikante Effekte zu erzielen.

- Ein Katalysator senkt die Aktivierungsenergie der Reaktion durch Bereitstellen eines alternativen Weges für den langsamsten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der unkatalysierten Reaktion.
- Die Beschleunigung erfolgt ohne Änderung der allgemeinen Energiebeziehungen. **Eine Reaktion, die ohne einen Katalysator aus thermodynamischen Gründen unmöglich ist, ist auch bei Anwesenheit des Katalysators unmöglich.**
- Ein Katalysator verändert daher auch nicht die Gleichgewichtszusammensetzung des Systems, sondern nur die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird..



Ein Katalysator stellt einen anderen Weg mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie bereit. Das Ergebnis ist eine Vergrößerung der Geschwindigkeit der Produktbildung.

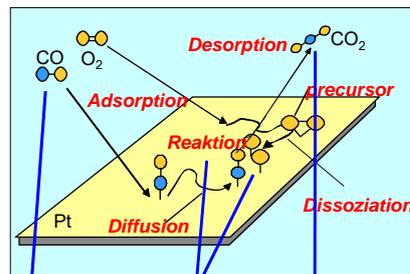
- **Homogene Katalyse:** Katalysator und Reaktanden liegen in derselben Phase vor (z.B. Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wässriger Lösung, katalysiert durch Bromidionen oder das Enzym Katalase, d.h. eines biologischen Katalysators)
- **Heterogene Katalyse:** Katalysator und Reaktanden liegen in verschiedenen Phasen vor (z.B. Hydrierung von Ethen zu Ethan durch einen Festkörperkatalysator wie Pd, Pt oder Ni)
- **Autokatalyse:** Katalyse einer Reaktion durch die Produkte.

### Heterogene Katalyse

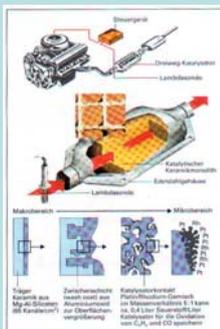
- Etwa 20 % aller in den USA kommerziell hergestellten Produkte wurden aus Prozessen erhalten, in denen Katalyse vorkommt. In der großen Mehrzahl ist es heterogene Katalyse. Geschätzter Markt für heterogene Katalysatoren: 6,5 Milliarden \$ im Jahr 2000.
- Geschätzte Kosten von Katalysatoren: etwa 0,1% des Wertes von produzierten Brennstoffen, etwa 0,22% von Chemikalien.

#### Elementarschritte der heterogenen Katalyse:

- (dissoziative) Adsorption
- Reaktion
- Desorption

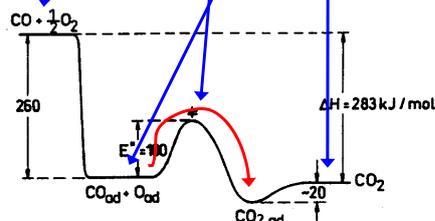


#### Der Drei-Wege-Katalysator



Umwandlung der **Hauptschadstoffe CO, NO<sub>x</sub> und der Kohlenwasserstoffe** in einem relativ engen Fenster des Luft-Brennstoff-Verhältnisses:

$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$   
 $NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$   
 $C_mH_n + (m+n/4)O_2 \rightarrow m CO_2 + n/2 H_2O$



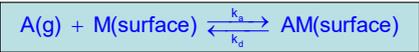
### Adsorptionsisothermen

#### Das Langmuir-Modell

Die einfachste, physikalisch plausible Isotherme. Sie basiert auf drei Annahmen:

- Die Adsorption kann nicht über eine Monolagenbedeckung hinausgehen.
- Alle Oberflächenplätze sind gleichwertig.
- Die Möglichkeit eines Moleküls, an einem bestimmten Platz zu adsorbieren, ist unabhängig von der Belegung der Nachbarplätze (d.h. keine WeWi zwischen adsorbierten Molekülen).

#### Dynamisches Gleichgewicht:

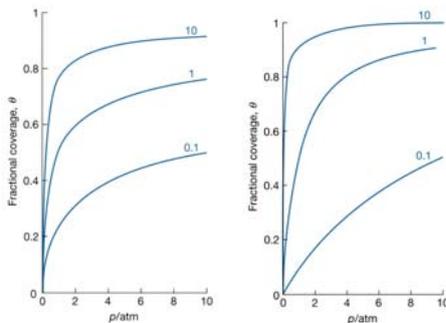


Änderung der **Oberflächenbedeckung**  $\theta$  aufgrund von **Adsorption** (p: Partialdruck von A, N: absolute Anzahl an Oberflächenplätzen, N·(1- $\theta$ ): Anzahl an freien Plätzen):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta)$$

Änderung aufgrund von **Desorption**:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta$$



Die Langmuir-Isotherme für Adsorption ohne Dissoziation bei verschiedenen K-Werten.

Die Langmuir-Isotherme für Adsorption mit Dissoziation ( $X_2 \rightarrow 2X$ ) bei verschiedenen K-Werten.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

**Langmuir-Isotherme** für Adsorption ohne Dissoziation

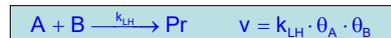
für Adsorption mit Dissoziation:

$$\theta = \frac{\sqrt{Kp}}{1 + \sqrt{Kp}}$$

### Adsorption und Katalyse

#### Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Im Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH) oberflächenkatalysierter Reaktionen findet die Reaktion zwischen **auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen** statt. Erwartet wird ein Gesetz zweiter Ordnung:

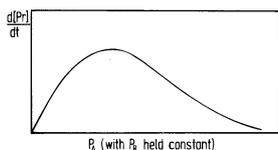


Wenn A und B Langmuir-Isothermen folgen:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

ergibt sich:

$$v = \frac{k_{LH} K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$



Änderung der Produktbildungsrate  $d[Pr]/dt$  in einem LH-Mechanismus für feste Partialdrücke von B (nach Christmann).

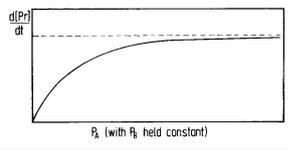
#### Der Eley-Rideal-Mechanismus

Im Eley-Rideal-Mechanismus (ER) oberflächenkatalysierter Reaktionen kollidiert ein Teilchen B aus der Gasphase mit einem bereits auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen A; das Geschwindigkeitsgesetz ist:



Wenn A einer Langmuir-Isotherme folgt, ist damit:

$$v = \frac{k_{ER} K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A}$$



Änderung der Produktbildungsrate  $d[Pr]/dt$  in einem ER-Mechanismus für feste Partialdrücke von B.

- Fast alle thermischen oberflächenkatalysierten Rkt. finden nach dem **LH-Mechanismus** statt.
- Unterscheidung zwischen LH- und ER- Mechanismen z.B. durch **Molekularstrahlstudien** oder durch Abhängigkeit der Rate von den Partialdrücken (siehe Abbildungen).

**Komplexere Reaktionsmechanismen: Folgereaktionen 1. Ordnung**

Reaktion eines Edukts A über ein Zwischenprodukt I zum Produkt P (z.B. Zerfall einer „radioaktiven Familie“; die Zeitangaben sind Halbwertszeiten):



Herangehensweise:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_a[A] \\ \frac{d[I]}{dt} &= k_a[A] - k_b[I] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_b[I] \end{aligned}$$

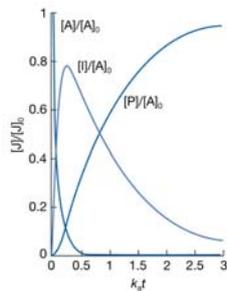
Lösung: Anfangs ist nur A vorhanden, die Konzentration  $[A]_0$ :

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_a t}$$

Setze diese Gleichung ein, und löse die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

$$\begin{aligned} [I] &= \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \\ [P] &= \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0 \end{aligned}$$



Die Konzentrationen von A, I und P im Folge-Reaktionsschema  $A \rightarrow I \rightarrow P$ , für  $k_a = 10k_b$ . Wenn das Zwischenprodukt I das gewünschte Produkt ist, ist es wichtig vorhersagen zu können, wann seine Konzentration am größten ist.

**Die Rolle des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes**

Eines ist offensichtlich: es gibt einen beträchtlichen Zuwachs an mathematischer Komplexität, sobald der Reaktionsmechanismus mehr als nur einen Schritt aufweist. Ein Reaktionsschema, das viele Schritte enthält, ist fast immer nicht analytisch lösbar.

Zwei Zugänge sind möglich:

- numerische Integration der Geschwindigkeitsgesetze oder
- Anwendung von Näherungen.

Vom letzteren wird oft Gebrauch gemacht, weil Näherungen zu bequemen Ausdrücken führen.

Nehmen wir an  $k_b \gg k_a$ , so dass immer, wenn ein I-Molekül gebildet wird, es schnell zu P zerfällt. Da

$$e^{-k_b t} \ll e^{-k_a t} \quad k_b - k_a \approx k_b$$

vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$[P] \approx (1 - e^{-k_a t}) [A]_0$$

Hier hängt die Bildungsrate des Endproduktes nur von der kleineren der beiden Geschwindigkeitskonstanten ab. D.h., die Bildung von P hängt also von der Rate ab, mit der I gebildet wird, nicht von der, mit der I in P umgewandelt wird. Aus diesem Grund wird der Schritt  $A \rightarrow I$  der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt** der Reaktion genannt.

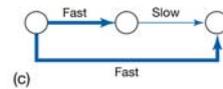
Reactants      Products



(a)



(b)



(c)

In diesen Reaktionsschemata stehen dicke Pfeile für schnelle, dünne Pfeile für langsame Schritte.

- (a) Der erste Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend;
- (b) der zweite Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend;
- (c) obwohl ein Schritt langsam ist, ist er nicht geschwindigkeitsbestimmend, weil es einen schnellen Weg gibt, der ihn umgeht.

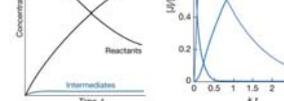
Reactants      Products



(a)



(b)



Vergleich der Konzentrationsverläufe für den ersten (links) und den zweiten (rechts) Schritt als dem Geschwindigkeitsbestimmenden. Vergleichen Sie die Quasistationaritätsnäherung (steady-state approximation) auf der nächsten Seite.

### Die Quasistationaritäts-Näherung (für reaktive Intermediate)

In komplizierten Reaktionsmechanismen ist **i.allg. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der langsamste Schritt einer Reaktion, und bestimmt seine Gesamtgeschwindigkeit**. Er muss dabei aber nicht nur langsam, sondern auch kritisch für die Produktbildung sein. Wenn eine schnellere Reaktion auch zu den Produkten führen kann, so ist der langsamste Schritt irrelevant, weil dann diese Reaktion umgangen werden kann.

Die **Quasistationaritäts-Näherung** (Bodenstein, 1871-1942) nimmt an, dass nach einer anfänglichen **Induktionsperiode**, in der die Konzentrationen der Zwischenprodukte I von null ansteigen, die weiteren Änderungen der Zwischenproduktkonzentrationen vernachlässigbar klein sind:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$

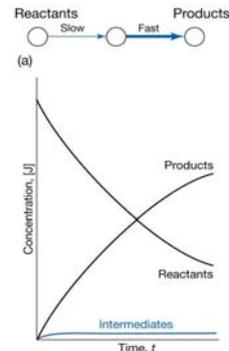
Wenn diese Näherung z.B. auf den Mechanismus aufeinander folgender Reaktionen erster Ordnung angewendet wird, so erhält man

$$\begin{aligned} 0 &\approx k_a[A] - k_b[I] \\ \Rightarrow [I] &\approx (k_a/k_b)[A] \\ \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} &= k_b[I] \approx k_a[A] \end{aligned}$$

und schließlich:

$$[P] \approx k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t})[A]_0$$

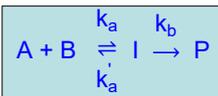
Dies ist (über die Näherung) dasselbe Ergebnis wie vorher, aber wesentlich schneller erhalten.



Grundlage der **Näherung des stationären Zustandes**. Es wird angenommen, dass die Konzentrationen der Zwischenprodukte klein bleiben und sich während des Reaktionsablaufs fast nicht ändern.

### Vorgelagerte Gleichgewichte

Es gibt auch Reaktionen, in denen ein Zwischenprodukt I ein so genanntes **vorgelagertes Gleichgewicht** mit den Edukten A und B erreicht:



Ein vorgelagertes Gleichgewicht entsteht, wenn die Bildungsrate des Zwischenprodukts und sein Zerfall zurück in die Edukte viel schneller sind, als die Rate der Produktbildung; **dies ist möglich, wenn  $k_a' \gg k_b$ , aber nicht, wenn  $k_b \gg k_a'$  ist**. Weil A, B und I als im Gleichgewicht befindlich angenommen werden, kann man schreiben

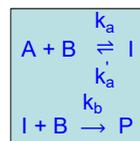
$$K = \frac{[I]}{[A][B]} \quad K = \frac{k_a}{k_a'}$$

Unter der Annahme, dass die Reaktionsrate von I zur Bildung von P zu klein ist, um die Erhaltung des vorgelagerten Gleichgewichts zu beeinflussen, ist die Bildungsrate von P damit:

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_b[I] = k_b K [A][B] \\ \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} &= k[A][B] \quad k = k_b K = \frac{k_a k_b}{k_a'} \end{aligned}$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz hat die Form eines Gesetzes **zweiter Ordnung**.

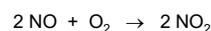
Es kann leicht gezeigt werden, dass ein Mechanismus des Typs



zu einer **Reaktion dritter Ordnung** führt:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b K [A]^2 [B]$$

Er wird z.B. gefunden für

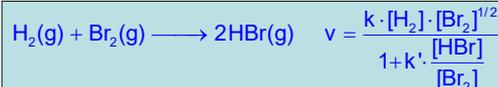


### Kettenreaktionen: Die Wasserstoff-Brom-Reaktion

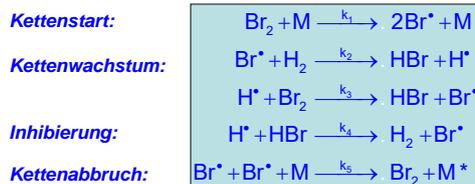
Bei einer Kettenreaktion erzeugt ein Zwischenprodukt ein weiteres Zwischenprodukt in einem nächsten Schritt, das wiederum ein neues Zwischenprodukt erzeugt usw.. Die Zwischenprodukte einer Kettenreaktion werden **Kettenträger** genannt.

In vielen Fällen führt eine Kettenreaktion zu komplizierten Geschwindigkeitsgesetzen.

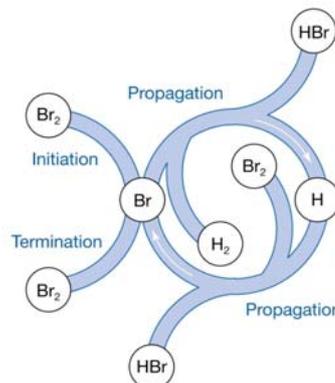
Ein Beispiel ist die Wasserstoff-Brom-Reaktion, die experimentell erstmalig von *Bodenstein und Lind* 1906 untersucht wurde:



Der Mechanismus dieser Reaktion ist durch die folgenden Schritte geprägt (Christiansen, Herzberg und M. Polanyi, 1919/1920):



Der Kettenstart ist ein Beispiel für eine *Thermolyse*, die durch Wärme und heftige intermolekulare Stöße ausgelöst wird. Im Abbruchschritt übernimmt der dritte Körper die Rekombinationsenergie. Für den Mechanismus ist nur die Rekombination der Brom-Atome von Bedeutung.



Schematische Darstellung des Mechanismus' der Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom. Man beachte, dass die Edukte und Produkte als „Arme“ des Kreises gezeigt werden, während die Zwischenprodukte (H und Br) nur innerhalb des Kreises vorkommen.

### Kettenreaktionen: die Wasserstoff-Brom-Reaktion (Forts.)

In der Wasserstoff-Brom-Reaktion ist die **Netto-Bildungsgeschwindigkeit** des Produkts HBr:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}^*][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^*][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}^*][\text{HBr}]$$

Diese Geschwindigkeitsgleichung kann analytisch gelöst werden, wenn Näherungen genutzt werden. Hier wird die **Näherung des stationären Zustands auf die Intermediate H<sup>\*</sup> und Br<sup>\*</sup> angewendet**, ihre Konzentrationsänderungen werden gleich null gesetzt:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}^*]}{dt} &= k_2[\text{Br}^*][\text{H}_2] - k_3[\text{H}^*][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}^*][\text{HBr}] \approx 0 \\ \frac{d[\text{Br}^*]}{dt} &= 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}^*][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^*][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}^*][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}^*]^2[\text{M}] \approx 0 \end{aligned}$$

Beachten Sie die in den beiden Gleichungen genau entgegengesetzten Vorzeichen! Die Konzentrationen der Zwischenprodukte im stationären Zustand erhält man dann sehr schnell zu:

$$[\text{Br}^*] = \left( \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \quad [\text{H}^*] = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

Darin kommt [M] nicht mehr vor. Wenn diese Konzentrationen in den Ausdruck für d[HBr]/dt eingesetzt werden, ergibt sich

$$v = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \Rightarrow k = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}, \quad k' = \frac{k_4}{k_3}$$

**Diese Gleichung hat dieselbe Form wie das empirische Gesetz, und die beiden empirischen Konstanten können in Beiträge der einzelnen Teilschritte zerlegt werden.**

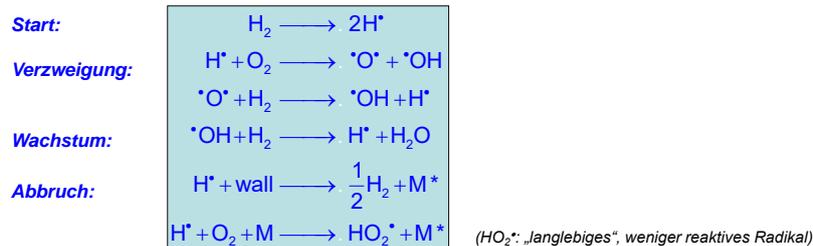
## Explosionen

- **Thermische Explosionen:** Eine thermische Explosion ist möglich, wenn die bei einer exothermen Reaktion freiwerdende Energie nicht abgegeben werden kann. Die Reaktion wird schneller, die Beschleunigung hat einen noch schnelleren Temperaturanstieg zur Folge, und die Reaktion wird schließlich katastrophal schnell.
- **Kettenverzweigungsexplosionen:** Eine Kettenverzweigungsexplosion tritt auf, wenn die Anzahl an Kettenzentren exponentiell ansteigt und die Reaktion dadurch wird schließlich katastrophal schnell wird.

Ein Beispiel für beide Explosionstypen ist die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff:



Obwohl die Gesamtreaktion sehr einfach erscheint, ist der Mechanismus sehr komplex und noch nicht vollständig aufgeklärt (mindestens 8 Hauptspezies, 16 Reaktionen). Einige der Hauptschritte sind:

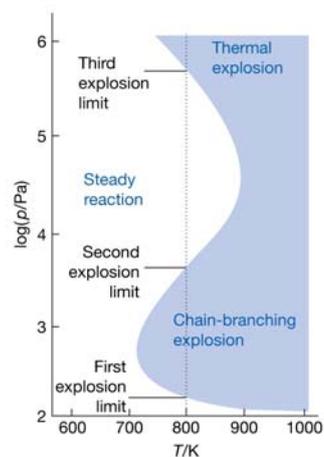


Ein **Verzweigungsschritt** ist eine Elementarreaktion, die mehr als einen Kettenträger erzeugt, z.B. zurückzuführen auf die O-Atome, die in ihrer Grundzustandskonfiguration [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> zwei ungepaarte Elektronen haben.

## Explosionen (Forts.)

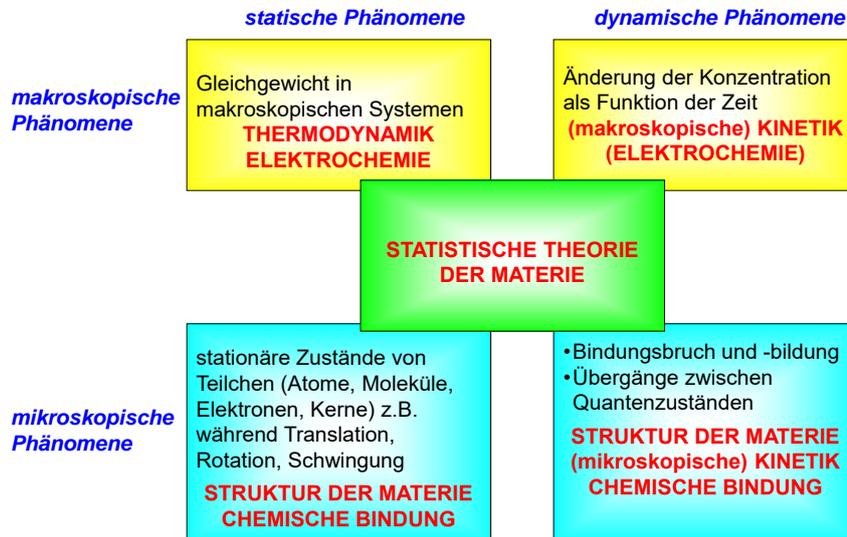
Das Auftreten von Explosionen hängt von Temperatur und Druck des Systems ab. Die Explosionsbereiche für die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion, die Bedingungen, unter denen also eine Explosion auftritt, werden in der Abbildung gezeigt.

- Bei sehr geringen Drücken ist das System außerhalb des explosiven Bereiches und die Mischung reagiert „sanft“. Bei diesen Drücken können die Kettenträger, die im Verzweigungsschritt produziert worden sind, die Wände des Behälters erreichen, an denen sie sich verbinden.
- Vergrößert man den Druck entlang der vertikalen Linie in der Darstellung, so tritt das System durch die **erste Explosionsgrenze** (vorausgesetzt die Temperatur ist größer als etwa 730K). Die Kettenträger reagieren, bevor sie die Wände erreichen, und die Verzweigungsreaktionen sind explosiv.
- Die Reaktion ist „sanft“, wenn der Druck oberhalb der **zweiten Explosionsgrenze** liegt. Die Molekkonzentration im Gas ist dann so groß, dass die im Verzweigungsschritt produzierten Radikale über Abbruchschnitte rekombinieren. (Im letzten Elementarschritt des Reaktionsmechanismus kann der dritte Körper (M) Energie abführen. Bei geringem Druck sind Stöße von drei Teilchen unbedeutend und die Rekombination ist viel langsamer. Bei höheren Drücken, wenn Stöße dreier Teilchen relevant sind, verlangsamt sich das explosive Kettenwachstum, weil die Verzweigungsschritte in einfache Wachstumsschritte geändert werden.)
- Wenn der Druck über die **dritte Explosionsgrenze** erhöht wird, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit so sehr, dass eine thermische Explosion auftritt.



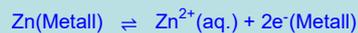
Die Explosionsgrenzen für die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Das Schema ist für isotherme Bedingungen zu verstehen. In den explosiven Bereichen beschleunigt sich die Reaktion unkontrollierbar.

## PHYSIKALISCHE CHEMIE: Eine Einführung



### Thermodynamik mit Ionen: Gleichgewichts-Elektrochemie

z.B. Metallstab aus Zn, eingetaucht in Wasser:



- Reaktion (Auflösung) erzeugt negatives Potential  $\phi$  der Zn-Elektrode relativ zur Lösung
- Potentialdifferenz  $\Delta\phi = \phi_M - \phi_S$  (abhängig von  $a(\text{Zn}^{2+}, \text{aq.})$ ): sog. "**Galvanipotentialdifferenz**" oder "**Galvanispannung**"

Messung von  $\Delta\phi$ ?

$\Delta\phi$  ist nicht meßbar, da dazu eine weitere Elektrode in die Lösung gebracht werden muss, an der ebenfalls eine Galvanispannung auftritt!

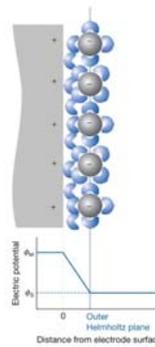
- Messung nur mit 2 Elektroden in einer "**elektrochemischen Zelle**" aus zwei sog. "**Halbzellen**"

Meßgröße ist dann eine Spannung, die sog. "**reversible Zellspannung**"  $E$  (früher: "**elektromotorische Kraft**", EMK)

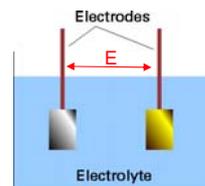
$$E = E_R - E_L \approx \Delta\phi_R - \Delta\phi_L$$

$E_R, E_L$ : sog. "Halbzellenpotentiale"

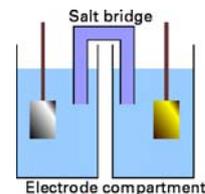
Messung von  $E$ : stromlos ( $I \rightarrow 0$ ), z.B. mit hochohmigem Voltmeter ( $R \rightarrow \infty$ ) oder Kompensationsschaltung



Einfachstes Modell der Grenzfläche Elektrode – Lösung. An der sog. "**äußeren Helmholtz-Fläche**" sammeln sich die in Lösung gegangenen Ionen. Das Potential fällt in diesem Modell linear ab.



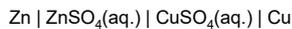
Elektrochemische Zelle mit einem gemeinsamen Elektrolyten (Verbindung, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand in Ionen dissoziiert ist).



Falls die Elektrolyten in den beiden Halbzellen unterschiedlich sind, müssen sie durch z.B. eine poröse Wand oder – wie hier – eine "**Salzbrücke**" an der Durchmischung gehindert werden.

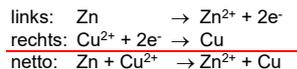
### Daniell-Element und Spannungsreihe

Schreibweise elektrochemischer Zellen, z.B. aus Zn-Stab in  $\text{ZnSO}_4$ - und Cu-Stab in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (sog. Daniell-Element):

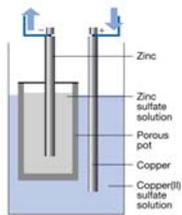


Im stromlosen Fall läuft keine Reaktion ab. Ist der Widerstand zwischen den Elektroden aber nicht  $R \rightarrow \infty$ :

- Elektronen fließen von der negativeren Elektrode (Zn) zur positiveren (Cu)
- eine Reaktion läuft ab:



⇒ die elektrochemische Zelle liefert Strom, d.h. arbeitet als Batterie oder sog. "**galvanische Zelle**"



Eine Form des Daniell-Elements. Die Kupfer-Elektrode ist die Kathode, die Zink-Elektrode die Anode. Elektronen verlassen die Zelle vom Zink und kommen durch die Kupfer-Elektrode zurück.

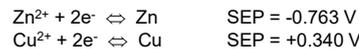
allgemeine (phänomenologische) Betrachtung:



⇒ Elektronen wandern vom Metall mit dem größeren relativen "Lösungsdruck" zu dem mit dem größeren "Abscheidungsdruck"

**quantitative Erfassung:** die **Spannungsreihe**

- Galvanispannung bzw. Halbzellenpotential einer **Referenzelektrode** willkürlich = 0 V gesetzt
- Zellspannung anderer Halbzellen gegen diese Referenz: sog. "**Halbzellenpotential**"
- Spannungsreihe: Tabellierte Aufstellung der Standard-Elektrodenpotentiale (**SEP**) der Halbzellen
- **SEP** einer Elektrode bzw. Halbzelle: Elektromotorische Kraft EMK (stromlos gemessene Zellspannung) dieser Elektrode gegen die **Normal-Wasserstoff-Elektrode** (NWE); dabei sind alle Aktivitäten = 1 bzw. Fugazitäten =  $p^0$ .
- Elektronen fließen von negativerer zu positiverer Halbzelle; z.B.



⇒ Zn wird oxidiert und geht in Lösung, Cu wird reduziert und abgeschieden:  **$E = 1.103 \text{ V}$**

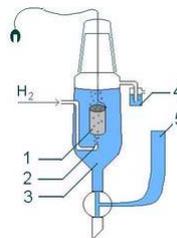
### Die Normal-Wasserstoffelektrode (NWE)

Die NWE (auch: Standard-Wasserstoffelektrode, SWE) ist die für die Spannungsreihe gewählte **Referenzelektrode**, deren Halbzellenpotential willkürlich auf 0 V gesetzt wird, da für alle praktische Belange nur Differenzen zwischen Halbzellenpotentialen von Bedeutung sind.

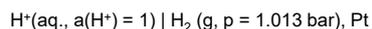
**Prinzip:** Pt-Blech mit Pt-Mohr, umspült beim Standarddruck  $p(\text{H}_2) = p^0 = 1,013 \text{ bar}$ , das in Salzsäure (HCl) der  $\text{H}^+$ -Aktivität 1 eintaucht (1.19 mol HCl auf 1 kg Wasser;  $\text{pH}=0$ )



Prinzipieller Aufbau der Standard-Wasserstoffelektrode:  
 1 - Platinelektrode  
 2 - Wasserstoffeinström  
 3 - Lösung mit Salzsäure ( $\text{H}^+$ -Aktivität = 1)  
 4 - Abschluß zur Vermeidung von Störungen durch Sauerstoff  
 5 - Reservoir



Schreibweise der Halbzelle:



- Metalle mit  $E < 0 \text{ V}$  reduzieren  $\text{H}^+$  und lösen sich damit bei  $\text{pH} = 0$  in Säure  
 ⇒ sog. "**unedle Metalle**"
- Metalle mit  $E > 0 \text{ V}$  lösen sich auch bei  $\text{pH} = 0$  nicht in Säuren  
 ⇒ sog. "**Edelmetalle**"

## Die Spannungsreihe

Einige ausgewählte Werte der Spannungsreihe (aus: G. Wedler, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", 4. Auflage, Wiley-VCH, 1997)

Tab. 2.8-2. Standard-Elektrodenpotentiale nach R. C. Weast (Hrsg.) Handbook of Chemistry and Physics, 60th Ed., 3. Nachdruck 1981, The Chemical Rubber Co, Boca Raton, Florida.

Halbzelle	Elektrodenreaktion	$E^0$ V
Metallionenelektroden		
Li <sup>+</sup>  Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li	- 3,045
Rb <sup>+</sup>  Rb	Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Rb	- 2,925
K <sup>+</sup>  K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K	- 2,924
Cs <sup>+</sup>  Cs	Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Cs	- 2,923
Ca <sup>2+</sup>  Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ca	- 2,76
Na <sup>+</sup>  Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	- 2,7109
Mg <sup>2+</sup>  Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg	- 2,375
Al <sup>3+</sup>  Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al	- 1,66
Zn <sup>2+</sup>  Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn	- 0,7628
Fe <sup>2+</sup>  Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe	- 0,409
Cd <sup>2+</sup>  Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cd	- 0,4026
Ni <sup>2+</sup>  Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni	- 0,23
Pb <sup>2+</sup>  Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb	- 0,1263
Cu <sup>2+</sup>  Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu	+ 0,3402
Ag <sup>+</sup>  Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag	+ 0,7996
Au <sup>+</sup>  Au	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Au	+ 1,68
Gaselektroden		
H <sup>+</sup>  H <sub>2</sub> , Pt	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0,00
OH <sup>-</sup>  O <sub>2</sub> , Pt	O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> → 4OH <sup>-</sup>	+ 0,401
I <sup>-</sup>  I <sub>2</sub> , Pt	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup>	+ 0,535
Cl <sup>-</sup>  Cl <sub>2</sub> , Pt	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	+ 1,3583
F <sup>-</sup>  F <sub>2</sub> , Pt	F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup>	+ 2,87
Elektroden 2. Art		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  PbSO <sub>4</sub>  Pb	PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- 0,356
I <sup>-</sup>  AgI Ag	AgI + e <sup>-</sup> → Ag + I <sup>-</sup>	- 0,1519
Cl <sup>-</sup>  AgCl Ag	AgCl + e <sup>-</sup> → Ag + Cl <sup>-</sup>	+ 0,2223
Cl <sup>-</sup>  Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	+ 0,2682
Redoxelektroden		
Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>  Pt	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Cr <sup>2+</sup>	- 0,41
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>  Pt	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	+ 0,770
Chinhydrin Pt		+ 0,6992
Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>  Pt	Ce <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> → Ce <sup>3+</sup>	+ 1,4430

## Chemisches und Elektrochemisches Potential, Gibbs-Energie und EMK

Das chemische Potential für elektrisch neutrale Stoffe ist definiert als:  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T}$

Bei elektrisch geladenen Stoffen ⇒ ersetzt durch **elektrochemisches Potential**  $\tilde{\mu}_i$

⇒ **Zusammenhang**  $\mu_i \leftrightarrow \tilde{\mu}_i$  ?

- $\mu_i \equiv$  reversible Arbeit, die aufgebracht werden muss, um 1 mol der Substanz i in die betrachtete Phase zu bringen
- $z_i \cdot F \cdot \phi \equiv$  reversible elektrische Arbeit, um  $z_i$  Mol Ladungen (aus dem Vakuum heraus) in die Phase mit dem Galvani-Potential  $\phi$  zu bringen

$$\Rightarrow \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \phi$$

•  $\Delta_r G$  ist die bei einer Reaktion maximal mögliche Nicht-Volumen-Arbeit  $w$ , also z.B. die elektrische Arbeit.

• Gleichzeitig ist diese elektrische Arbeit aber auch die Ladung  $-z \cdot F$ , multipliziert mit der Potentialdifferenz  $E$ , über die diese Ladung transportiert wird:  $w_{el} = -z \cdot F \cdot E$

$$\Rightarrow \Delta_r G = -z \cdot F \cdot E \quad \text{bzw.} \quad \Delta_r G^0 = -z \cdot F \cdot E^0$$

Damit ergibt sich - analog zum Massenwirkungsgesetz - die sog. „**Nernst'sche Gleichung**“ für die Konzentrationsabhängigkeit der Zellspannung:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[ \prod a_i^{\nu_i} \right] = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{\text{Aktivitäten der Produkte}}{\text{Aktivitäten der Edukte}} \right]$$

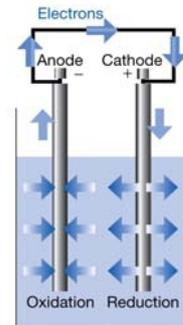
### Nernst'sche Gleichung und Anwendung von Messungen der Zellspannung

Konventionsgemäß steht links in einer elektrochemischen Zelle die Spezies, die oxidiert, rechts die, die reduziert wird; dann lässt sich allgemein für die Reaktion schreiben:



Damit lautet die Nernst'sche Gleichung dann für insgesamt  $z$  in der Reaktion übertragene Elektronen:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[ \prod a_i^{v_i} \right] = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{a_{\text{Red,R}}^{v_{\text{Red,R}}} \cdot a_{\text{OX,L}}^{v_{\text{OX,L}}}}{a_{\text{OX,R}}^{v_{\text{OX,R}}} \cdot a_{\text{Red,L}}^{v_{\text{Red,L}}}} \right]$$



In einer elektrochemischen Zelle wollen Elektronen von der Halbzelle mit niedrigerem Potential (links) zu der mit höherem Potential (rechts) fließen. Ohne Stromfluss kann die wahre Zellspannung (EMK) gemessen werden. Bei Stromfluss arbeitet die Zelle als Batterie oder „galvanische Zelle“. Bei Einschalten einer entgegengesetzt gerichteten, größeren Spannung wird die Reaktion umgekehrt, es kommt zur **Elektrolyse**.

#### Einige Anwendungen von Messungen der reversiblen Zellspannung:

##### 1) Bestimmung von Gleichgewichts-Konstanten

Da im Gleichgewicht wegen  $\Delta_r G$  auch die Zellspannung  $E$  gleich 0 sein muss, gilt:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K$$

##### 2) Bestimmung von $\Delta_r G$

$$\Rightarrow \Delta_r G = -z \cdot F \cdot E \quad \text{bzw.} \quad \Delta_r G^0 = -z \cdot F \cdot E^0 \quad (\text{s.o.})$$

### Nernst'sche Gleichung und Anwendung von Messungen der Zellspannung (2)

#### 3) Bestimmung von $\Delta_r S$ und $\Delta_r H$

$$\text{Es gilt: } \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S}{z \cdot F}$$

$$\text{Da } \Delta_r H = \Delta_r G + T \cdot \Delta_r S \quad \rightarrow \quad \Delta_r H = -z \cdot F \cdot \left[ E + T \cdot \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]$$

#### 4) Bestimmung von Konzentrationen (Konzentrationszellen)

Da die Zellspannung entsprechend der Nernst'schen Gleichung von der Aktivität (und damit Konzentration) der zu oxidierenden bzw. reduzierenden Spezies abhängig ist, kann sie zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden, wenn gegen ein Standardpotential gemessen wird. Bei Raumtemperatur beträgt der Faktor  $RT/F$  ca. 25.7 mV; für  $z=1$  verändert sich daher  $E$  pro Änderung der Konzentrationen um eine Größenordnung gerade um diesen Wert. Damit ist die Zellspannung ausgezeichnet geeignet, um z.B. auch kleinste Konzentrationen zu bestimmen (logarithmischer Zusammenhang!). Umgekehrt können kleine Konzentrationsunterschiede beträchtliche Spannungen aufbauen.

Beispiele:

- **Membranpotentiale in biologischen Systemen.** Zellmembranen sind mehr permeabel für  $K^+$  als für  $Na^+$  oder  $Cl^-$ . Dadurch baut sich ein Potential auf, das im Falle der Reizleitung in Nervenzellen verändert wird, weil die Membran vorübergehend für  $Na^+$  durchlässig wird.
- **Messung von pH- und  $pK_a$ -Werten.** pH-Werte können theoretisch einfach gemessen werden, wenn die Zellspannung zwischen einer Wasserstoff-Elektrode in der betreffenden Lösung und einer NWE gemessen wird ( $E(H^+/H_2) = -59.16 \text{ mV} \cdot \text{pH}$ , bezogen auf  $\text{pH}=0$ ). Real wird mittlerweile i.allg. die Glaselektrode verwendet, die ein dem pH-Wert proportionales Potential hat.
- **Ionenselektive Elektroden.** Diese sind für verschiedene Ionensorten verfügbar.

## Typen von Elektroden

Allgemein gilt für die **Halbzellenpotentiale**  $E_H$  bei einer Reaktion  $\nu_{\text{Ox}} \cdot \text{Ox} + z e^- \leftrightarrow \nu_{\text{Red}} \cdot \text{Red}$ :

$$E_H = E_H^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}} \right]$$

Verschiedene Elektrodentypen sind möglich:

1) **Metallelektroden** (z.B. die Cu|Cu<sup>2+</sup>- oder Zn|Zn<sup>2+</sup>-Elektroden des Daniell-Elements;  $a_{\text{Metall}}=1$ )

2) **Gaselektroden** aus Gas und Inertmetall

a)  $\frac{1}{2} \text{G}_2 + e^- \leftrightarrow \text{G}^-$ ; z.B.  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$  (Halbzelle: Cl<sup>-</sup>(Lsg.)|Cl<sub>2</sub>,Pt)

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{\sqrt{f_{\text{G}_2}/p^0}}{a_{\text{G}^-}} \right]$$

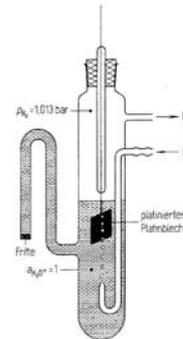
b)  $\text{G}^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{G}_2$ ; z.B.  $\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$  (Halbzelle: H<sup>+</sup>(Lsg.)|H<sub>2</sub>,Pt)

$$E_H = E_H^0 - \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{\sqrt{f_{\text{G}_2}/p^0}}{a_{\text{G}^+}} \right]$$

3) **Redoxelektroden**

$\text{S}_{\text{Ox}} + z e^- \leftrightarrow \text{S}_{\text{Red}}$ ; z.B.:  $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{a_{\text{S}_{\text{Ox}}}}{a_{\text{S}_{\text{Red}}}} \right]$$



Beispiel einer Gaselektrode (hier: Normal-Wasserstoff-Elektrode)

## Typen von Elektroden (2)

4) **Elektroden 2. Art**

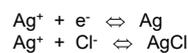
Gleichgewicht zwischen 1) **Elektrode**  $\leftrightarrow$  **Metallkation** :  $\text{M}^{z+} + z e^- \leftrightarrow \text{M}$   
 2) **Metallkation**  $\leftrightarrow$  **schwerlösliches Salz** :  $\text{M}^{z+} + \text{X}^{z-} \leftrightarrow \text{MX}$   
 (Löslichkeitsprodukt:  $K_L = a(\text{M}^{z+}) \cdot a(\text{X}^{z-})$ )

$\Rightarrow$  zweite feste Phase neben Elektrode

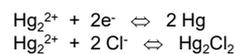
$\Rightarrow$  Aktivität der Metallkationen über Aktivität der Anionen X<sup>z-</sup> festgelegt:

$$E_H = E_H^0 - \frac{RT}{zF} \ln [a_{\text{X}^{z-}}]$$

Beispiele: **Silber-Silberchlorid-Elektrode** (Cl<sup>-</sup>|AgCl|Ag)

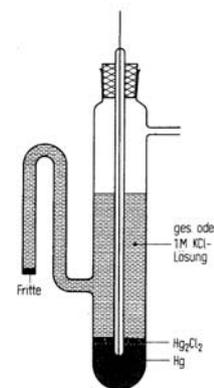


**Kalomelektrode** (Cl<sup>-</sup>|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg)



Besondere Bedeutung der Elektroden 2. Art:

**gute Bezugselektroden**, da bei großem Anionenüberschuß die Kationenaktivität aufgrund des Löslichkeitsproduktes sehr konstant gehalten wird und die Elektrode daher ihr Potential praktisch nicht verändern kann

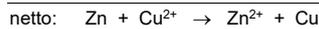
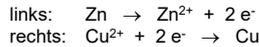


Kalomelektrode

**Galvanische Zelle, Brennstoffzelle und Korrosion**

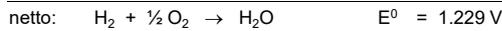
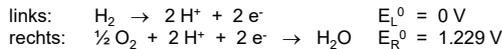
Für den Fall, dass der Widerstand zwischen den Elektroden einer elektrochemischen Zelle mit einer Zellspannung  $E \neq 0$  nicht gegen unendlich geht, kommt es zum Stromfluss, und eine Reaktion läuft ab:

- Elektronen fließen von der negativeren Elektrode (der sog. **Anode**) zur positiveren (der sog. **Kathode**); z.B. im Daniell-Element:

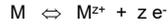


⇒ die elektrochemische Zelle liefert Strom und arbeitet als „**galvanische Zelle**“ (bzw. **Batterie**)

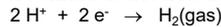
Eine **Brennstoffzelle** ist eine galvanische Zelle, der die Reaktionspartner kontinuierlich zugeführt werden; ein Beispiel ist die Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle:



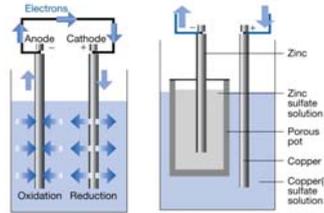
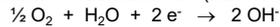
Unter **Korrosion** versteht man das gleichzeitige Ablaufen anodischer und kathodischer Prozesse an einer Elektrode. Sie wird häufig bei Metallen beobachtet, bei der anodische Prozess die Metallauflösung ist:



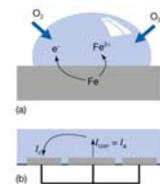
Der kathodische Prozess ist die Abscheidung von Protonen („**Säurekorrosion**“):



oder die Reduktion von Luftsauerstoff (z.B. **Rostbildung**):



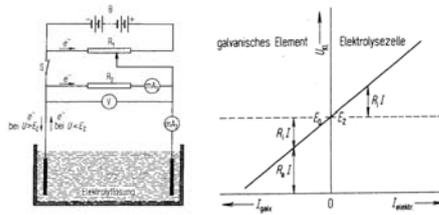
Galvanische Zelle allgemein (links) und speziell: das Daniell-Element (rechts)



Bei der Korrosion (hier: Rostbildung) verhält sich das System wie eine kurzgeschlossene elektrochemische (bzw. galvanische) Zelle

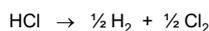
**Elektrolyse und Zersetzungsspannung**

Sobald an eine elektrochemische Zelle mit einer reversiblen Zellspannung  $E \neq 0$  eine entgegengesetzt gerichtete, externe (Klemmen-)Spannung  $U_{KL}$  angeschlossen wird, wird der Stromfluss beeinflusst: Solange  $U_{KL}$  kleiner ist als  $E$ , fließt ein galvanischer Strom, sobald sie größer wird, kommt es zur Reaktionsumkehr, d.h. einer **durch Stromerzeugung erzwungenen chemischen Reaktion**, der sog. „**Elektrolyse**“



Links: Elektrochemische Zelle zur Messung des Elektrolysestroms und des galvanischen Stroms. Rechts: Klemmenspannung  $U_{KL}$  als Funktion der Strombelastung  $I$  einer elektrochemischen Zelle als galvanisches Element und als Elektrolysezelle-

Die **Zersetzungsspannung  $E_z$**  z.B. bei der Wasser- oder HCl-Elektrolyse



entspricht i.allg. der Zellspannung der vergleichbaren elektrochemischen Zelle (Ausnahme: s. Überspannung); bei Anlegen einer externen Spannung  $U_{KL} > E$  kommt es entsprechend zur Zersetzung, und in diesem Falle Bildung von  $H_2 + \frac{1}{2} O_2$  aus Wasser bzw.  $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2$  aus wässriger Salzsäure.



Stromfluss als Funktion der externen Spannung bei der Elektrolyse einer Lösung. Oberhalb der Zersetzungsspannung beginnt die Abscheidung bzw. Zersetzung. Der geringe Stromfluss unterhalb ist auf Aufbau einer Gegen-EMK und Abdiffusion zurückzuführen.

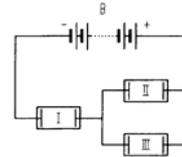
## Elektrolyse und die Faraday'schen Gesetze

Von historisch besonderer Bedeutung für die Entwicklung der Elektrochemie sind die von Faraday empirisch gefundenen Gesetze, die den chemischen Umsatz mit der durch den Elektrolyten transportierten Ladungsmenge verbinden.

**1. Faraday'sches Gesetz:** Die Menge (bzw. Masse  $m$ ) elektrolytischer Zersetzungsprodukte ist der durchgegangenen Strommenge proportional:

$$Q = I \cdot t = (m/M) \cdot z \cdot N_A \cdot e$$

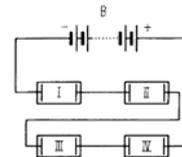
mit: M: molare Masse  
z: Ladungszahl  
e: Elementarladung ( $1.602 \cdot 10^{-19}$  C)  
F =  $N_A \cdot e$ : Faradaykonstante (96485 C)



d.h.:  $m_I = m_{II} + m_{III}$  bei demselben Stoff!

**2. Faraday'sches Gesetz:** Die durch gleiche Ladungsmengen aus verschiedenen Stoffen abgeschiedenen Massen verhalten sich wie die durch die Ladungszahlen dividierten Atom- bzw. Molekülmassen.

d.h.:  $\frac{m_I}{M_I/z_I} = \frac{m_{II}}{M_{II}/z_{II}}$  etc.



## Leitfähigkeit des Elektrolyten

Wenn die Elektronen zwischen den Elektroden „außen herum“ fließen, muss aus Neutralitätsgründen der Ladungstransport innerhalb der Zelle durch die Ionen bzw., allg., den „Elektrolyt“ erfolgen (Elektrolyt: eine Verbindung, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand in Ionen dissoziiert)

⇒ **Leitfähigkeit innerhalb der elektrochemischen Zelle durch Ladungstransport**

Es gilt das Ohm'sche Gesetz:

**Leitfähigkeit**  $L = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} \quad [S, \Omega^{-1}, mho]$

Die Leitfähigkeit  $L$  ist abhängig von Elektrodenabstand  $l$  und Elektrodenfläche  $A$  ⇒ Einführung der

**spezifischen Leitfähigkeit**  $\kappa = \frac{1}{K} \cdot L \quad [\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}]$

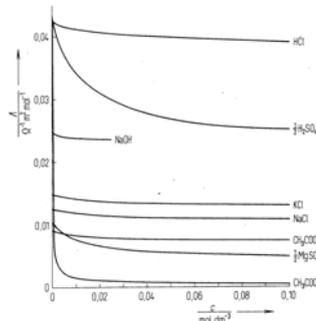
mit der **Zellkonstante**  $K = A/l$ .

Die spezifische Leitfähigkeit ist noch abhängig von der Konzentration des Elektrolyten ⇒ Einführung der

**molaren Leitfähigkeit**  $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}]$

**Beobachtung:** Auch die molare Leitfähigkeit ist nicht konzentrationsunabhängig, sondern sinkt mit steigender Konzentration mehr oder weniger stark

⇒ Unterscheidung in **starke** und **schwache Elektrolyte**



Molare Leitfähigkeit einiger Elektrolyt-lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration

### Starke und schwache Elektrolyte: Empirische Gesetze

Sogenannte „**starke Elektrolyte**“, wie z.B. KCl und NaCl in Wasser, sind vollständig dissoziiert (Dissoziationsgrad  $\alpha=1$ ), und Abweichungen von der Konzentrationsunabhängigkeit sind auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und anderen Ionen zurückzuführen ( $\Rightarrow$  Debye-Hückel- und Debye-Hückel-Onsager-Theorie)

Empirisch gefundene Zusammenhänge für starke Elektrolyte:

- a) **Kohlrausch-Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung**

$$\Lambda_m = \nu_+ \Lambda_+ + \nu_- \Lambda_-$$

mit  $\Lambda_+$ ,  $\Lambda_-$  : molare Leitfähigkeit der Ionen  
 $\nu_+$ ,  $\nu_-$  : stöchiometrische Koeffizienten

Ursache: die Ionen wandern in Näherung unabhängig voneinander, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen

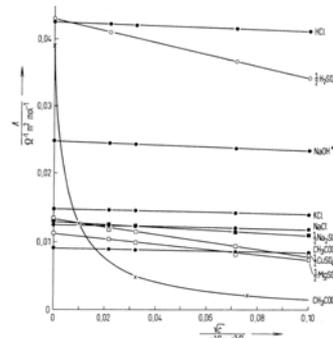
$\Rightarrow$  Berechnung von molaren Leitfähigkeiten, z.B.

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = \Lambda_{\text{KCl}} + \Lambda_{\text{NaClO}_4} - \Lambda_{\text{KClO}_4}$$

- b) **Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz**

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - a \cdot \sqrt{c}$$

mit  $\Lambda_m^0$  : molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  
 $a$  : Konstante; abhängig vom Salztyp ( $MA$ ,  $MA_2$ , ...)



Molare Leitfähigkeit, aufgetragen gegen  $\sqrt{c}$  nach dem Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz

Die „**schwachen Elektrolyte**“, wie z.B. Essigsäure in Wasser, sind außer bei unendlich großer Verdünnung nicht vollständig dissoziiert; in Näherung ist der Dissoziationsgrad  $\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^0$  ( $\Rightarrow$  Ostwald'sches Verdünnungsgesetz).

### Starke Elektrolyte: Debye-Hückel-Theorie

Frage: Warum gibt es Abweichungen vom idealen Verhalten bei höheren Konzentrationen?

- $\alpha = 1 = \text{const}$ , beweisbar über kolligative Eigenschaften  
 $\rightarrow$  Abweichungen müssen auf zunehmende Wechselwirkungen zurückzuführen sein
- Einführung eines Leitfähigkeitskoeffizienten

$$f_\lambda = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$$

- $f_\lambda$  entspricht dem **mittleren Aktivitätskoeffizienten**  $\gamma_\pm$  der Ionen

Theoretische Erklärung für [statische Lösungen ohne Leitung](#):

#### Die Debye-Hückel-Theorie

Annahmen (und Zwischenergebnisse):

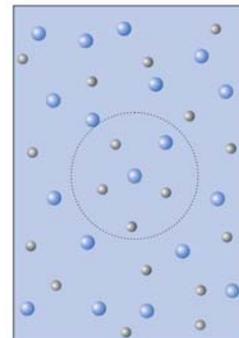
- 1) Die Ionen sind **Punktladungen** (Ladung  $z$ )

$$\rightarrow \text{Coulomb-Potential } \varphi_i(r) = \frac{z_i \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

- 2) Die absolute Dielektrizitätskonstante ist durch die tatsächliche zu ersetzen:

$$\rightarrow \epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 > \epsilon_0 \quad \epsilon_r: \text{relative Dielektrizitätskonstante; z.B. Wasser, 298 K: } \epsilon_r = 78,54$$

- 3) Jedes Ion umgibt sich mit einer **Ionenwolke** aus entgegengesetzt geladenen Ionen, die das Potential so abschirmen, dass es nicht mit  $r^{-1}$ , sondern mit  $r^{-1} \cdot e^{-r/\beta}$  abfällt ( $\beta$ : Debye-Länge, Radius der Wolke)



Anionen finden sich vor allem um Kationen herum und umgekehrt. Die Ionen sind in rastloser Bewegung; das Bild stellt einen Schnappschuss dar.

### ... und Debye-Hückel-Onsager-Theorie

- 4) Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie ist sehr viel kleiner als die thermische Energie  $k \cdot T$  und die Konzentration niedrig ( $c < 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

→ die Ionenverteilung ist statistisch, es gibt keine gitterähnlichen Strukturen

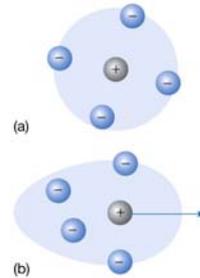
Rechnung: **mittlerer Aktivitätskoeffizient**  $\gamma_{\pm}$  für Wasser bei 298 K

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5099 \cdot |z_{+} \cdot z_{-}| \cdot I^{1/2}$$

mit der **Ionenstärke**  $I = \frac{1}{2} \sum z^2 \cdot c_i$

### Für Lösungen mit Leitung: Debye-Hückel-Onsager-Theorie

- Bei Anlegen eines elektrischen Feldes wandern die Ionen in entgegengesetzte Richtungen
  - Ladungszentrum und –schwerpunkt der Wolke trennen sich, die Wolke muss sich neu aufbauen, es kommt zu einer Bremskraft → sog. „**Relaxationseffekt**“ (Relaxationszeit, bis die Wolke zerfällt und sich eine neue aufbaut)
  - Die Hydrathüllen der Ionen „reiben“ aneinander → sog. „**elektrophoretischer Effekt**“
  - quantitative Behandlung:  $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B \cdot \Lambda_m^0) \cdot \sqrt{c}$
- **Reproduktion des Quadratwurzelgesetzes** (A,B: Konstanten, abh. von Lösungsmittel ( $\epsilon_r, \eta$ ), Ladungszahl und Temperatur)



a) Ohne externes elektrisches Feld ist die Ionenwolke sphärisch symmetrisch. b) Im Feld bewegen Zentralion und Wolke sich in entgegengesetzte Richtungen; dadurch entsteht eine bremsende Kraft. Außerdem reiben die Hydrathüllen aneinander.

### Wanderungsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit

Ionen im elektrischen Feld werden eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit annehmen, wenn:

$$\begin{array}{l} \text{Reibungskraft} = \text{elektrische Kraft} \\ \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\ 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v = z \cdot e \cdot E \\ \text{(nach Stokes)} \end{array}$$

→ **Drift-** bzw. **Wanderungsgeschwindigkeit**  $v = \frac{z \cdot e \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$

Normierung auf E, um unabhängig von der Feldstärke zu werden:

→ **Beweglichkeit**  $u = \frac{v}{E} = \frac{z \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{S} \cdot \text{V}} \right]$

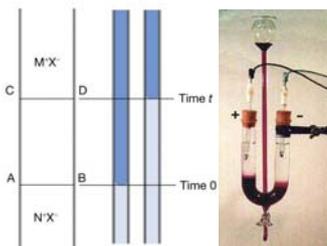
→ aus v und E ist der effektive Ionenradius r berechenbar

Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Leitfähigkeit:

$$\Lambda_m = v^+ \cdot \Lambda_+ + v^- \cdot \Lambda_- = F \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot z^- \cdot u^-)$$

Daraus folgt die sog. **Walden-Regel**, nach der  $\Lambda_{\pm}$  und  $\eta$  temperaturabhängig sind, ihr Produkt aber nicht:

$$\Lambda_{\pm} \cdot \eta = \frac{F \cdot (z^{\pm})^2 \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r_{\pm}}$$



Visualisierung der Ionenwanderung im elektrischen Feld z.B. in einer mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (tief violett) unterschichteten  $\text{KNO}_3$ -Lösung (farblos). Im elektrischen Feld wandern  $\text{K}^+$ - und  $\text{MnO}_4^-$ - bzw.  $\text{NO}_3^-$ -Ionen in unterschiedliche Richtungen, es kommt zu einer Verschiebung der optisch sichtbaren Grenzfläche (Foto: A. Schunk, Universität Ulm).

### Hittorf'sche Überführungszahlen

**Überführungszahlen** geben an, welche Ladungsmengen durch das Kation bzw. das Anion transportiert werden:

$t^+$ : Überführungszahl des Kations

$t^-$ : Überführungszahl des Anions

$$t^+ + t^- = 1$$

Allgemein gilt:

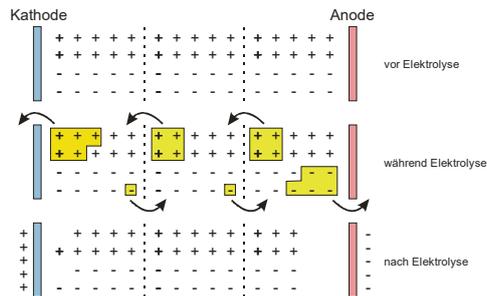
$$t^+ = \frac{v^+ \cdot z^+ \cdot u^+}{v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot z^- \cdot u^-}$$

$$t^- = \frac{v^- \cdot z^- \cdot u^-}{v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot z^- \cdot u^-}$$

$$\text{mit } I = t^+ \cdot |I| + t^- \cdot |I|$$

Die (ggf.) unterschiedlichen Beweglichkeiten (Überführungszahlen) haben Einfluss auf die Konzentrationsänderungen bei Elektrolyse.  
Beispiel:  $t^+ = 0,8$ ,  $t^- = 0,2$ :

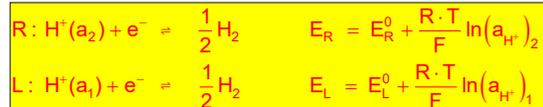
→ **Einfluß auf die Zellspannung (bzw. Zersetzungsspannung) bei Stromfluss!**



### Einfluß der Überführung auf die Zellspannung

**Beispiel Konzentrationszelle zweier Wasserstoff-Elektroden (Fugazität von  $H_2$ : jeweils 1):**

a) Stromlose Messung

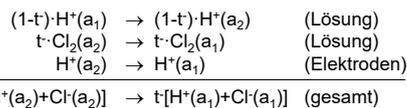


$$H^+(a_2) = H^+(a_1) \quad E = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1}$$

b) Stromfluss

- in Richtung L → R fließen 1 F negative Ladungen über den Draht
- dann fließen in der Lösung
  - $t^+ \cdot F$  positive Ladungen nach rechts
  - $t^- \cdot F$  negative Ladungen nach links

Bilanz:



Da  $a_{H^+} \approx a_{Cl^-}$ :

$$E = 2 \cdot t^- \cdot \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1}$$

Die Zellspannung ist also:

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})_2^{t^+}}{(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})_1^{t^+}}$$

→ nur falls  $t^+ = t^- = 0,5$ , ist die Zellspannung identisch mit der im stromlosen Fall!

## Diffusionspotentiale

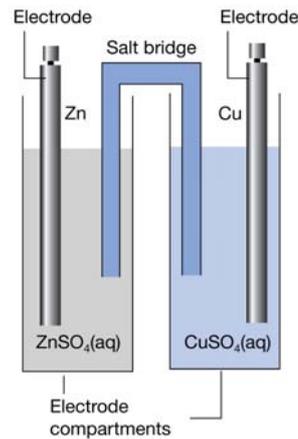
**Problem: selbst im stromlosen Fall ist das Ergebnis nicht unbedingt exakt!**

Ursache:

- An der Phasengrenze zwischen zwei Halbzellen kommt es zur Diffusion vom höher- in das niedriger-konzentrierte Gebiet
- Wandern die Ionen unterschiedlich schnell, kommt es zur Ladungstrennung und einem zusätzlichen Diffusionspotential  $\Delta\Phi_{\text{Diff}}$ , das sich der EMK überlagert und die Messung verfälscht

Abhilfe:

- z.B. durch Verwendung einer **Salzbrücke**, meist gefüllt mit KCl-Lösung  $\rightarrow t^+ \approx t^- \approx 0,5$
- die Diffusionspotentiale an den Grenzflächen sind klein und kompensieren sich weitestgehend selbst



Salzbrücke zwischen zwei Halbzellen. Die beiden entgegengesetzten Flüssig-Flüssig-Grenzflächen führen zu Diffusionspotentialen, die sich weitestgehend selber kompensieren.

## Kinetik von Elektrodenprozessen: Die elektrische Doppelschicht

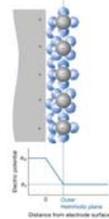
Bislang wurde in der Gleichgewichts-Elektrochemie angenommen:

- Alle Elektrodenprozesse sind reversibel
- Alle Elektrodenprozesse sind nicht geschwindigkeitsbestimmend

Jetzt: Betrachtung realer Elektroden  $\Rightarrow$  **die elektrische Doppelschicht**

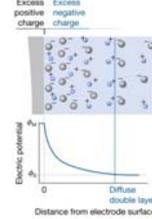
Annahme: Elektrode in Lösung  $\rightarrow$  Elektrode entweder positiv und Lösung negativ geladen, oder umgekehrt

(i) Einfachstes Modell: Die **Helmholtz-Doppelschicht**



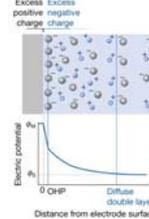
- **Absolut starr**
- **Keine thermische Bewegung**

(ii) Modell nach **Gouy-Chapman**



- **Sehr bewegliche Ionen, sammeln sich in Elektrodennähe**
- **Überbewertung der thermischen Bewegung**

(iii) Modell nach **Stern**



- **Verknüpfung des Helmholtz- und des Gouy-Chapman-Modells**
- **Am realistischsten**

### Kinetik von Elektrodenprozessen: Reduktion und Oxidation

Reduktion und Oxidation sind **dynamische Prozesse**; im **Gleichgewicht**, z.B. bei der Messung der reversiblen Zellspannung  $E$  (bzw. der EMK), ist daher an jeder Elektrode

$$r_{\text{Red}} = r_{\text{Ox}} \equiv r_{\text{k}} = r_{\text{a}} \quad \begin{array}{l} \text{k: kathodischer Stromfluss} \\ \text{a: anodischer Stromfluss} \end{array}$$

Bei Stromfluss gilt:  $r_{\text{k}} \neq r_{\text{a}}$

(Einfacher) Ansatz für die kathodische bzw. die anodische Geschwindigkeit:

$$r_{\text{k}} = k_{\text{k}} \cdot [\text{Ox}] \quad r_{\text{a}} = k_{\text{a}} \cdot [\text{Red}] \quad \text{Einheit: } \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten gilt nach

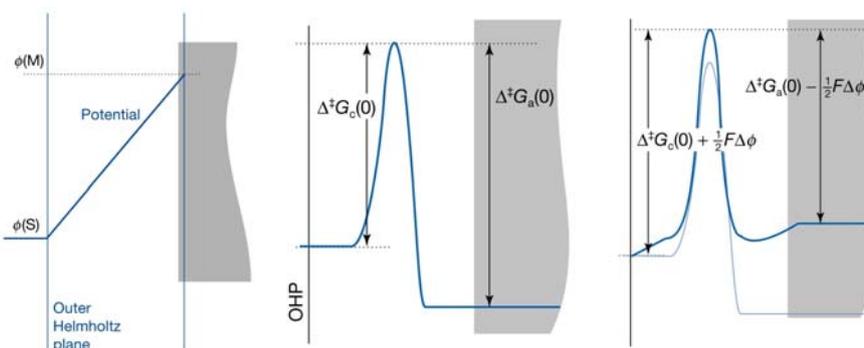
$$\text{Arrhenius: } k = A \cdot e^{-\frac{E^*}{R \cdot T}} \quad \text{Eyring: } k = B \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\ddagger}^*}{R \cdot T}}$$

Dabei ist die Aktivierungsenergie  $E^*$  eine

- **Funktion der Substanz** und
- **der Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  zwischen Elektrode und Lösung (Galvanispannung)**

### Kinetik von Elektrodenprozessen: Der Transferkoeffizient

Die Überlagerung des Potentials  $\phi$  mit dem Energieverlauf beim Oxidations-Reduktions-Prozess an der Elektrode führt zu einer Verschiebung der energetischen Verhältnisse, die sich auf die Aktivierungsenergie bzw. Freie Aktivierungs-Enthalpie auswirkt. Entscheidend ist die Lage des aktivierten Komplexes relativ zum Abstand Metall – äußere Helmholtzfläche, die durch den **Transferkoeffizienten  $\alpha$  (oder auch Durchtrittsfaktor, Symmetriefaktor)** angegeben wird.



Einfluss des Potentials auf die energetischen Verhältnisse. **Links:** Lineare Abhängigkeit des Potentials im Rahmen des Helmholtz-Modells. **Mitte:** Annahme des aktivierten Komplexes mittig zwischen Elektrodenoberfläche und äußerer Helmholtz-Schicht ( $\alpha=0,5$ , ohne Potential). **Rechts:** Einfluss des Potentials auf die Energiebarriere. Für den kathodischen Prozess wird sie in diesem Beispiel angehoben, für den anodischen abgesenkt.

### Austauschstromdichte und Durchtrittsüberspannung

Einsetzen in die Stromdichte  $j \text{ [A} \cdot \text{cm}^{-2}] = F \cdot r$  mit

- $F$ : Faradaykonstante
- $r$ : Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit  $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$

ergibt:

$$j_a = B_a \cdot F \cdot [\text{Red}] \cdot e^{-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{+\frac{\alpha \cdot F \cdot z \cdot \Delta \Phi}{R \cdot T}}$$

$$j_k = B_k \cdot F \cdot [\text{Ox}] \cdot e^{-\frac{\Delta G_k^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot F \cdot z \cdot \Delta \Phi}{R \cdot T}}$$

Falls kein Nettostrom fließt, d.h. im Gleichgewicht, ist

$$|j_a| = |j_k| = j_e$$

mit der **Austauschstromdichte**  $j_e$ .

- Im Gleichgewicht liegt die Galvani-Potentialdifferenz  $\Delta \Phi_e$  vor (stromlos, e: "equilibrium").
- Wenn jetzt von aussen eine Spannung angelegt und damit eine Ladung auf die Elektrode aufgebracht und diese nicht sofort durch Oxidation oder Reduktion aufgebraucht wird, kommt es zu einer Veränderung der Galvanispannung, der sog. "**Überspannung**"  $\eta$ .

$$\eta = \Delta \Phi - \Delta \Phi_e$$

### Die Butler-Volmer-Gleichung ...

Wird die Überspannung in die Stromdichte eingesetzt, ergibt sich für den kathodischen bzw. anodischen Anteil:

$$j_a = \left( B_a \cdot F \cdot [\text{Red}] \cdot e^{-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{+\frac{\alpha \cdot F \cdot z \cdot \Delta \Phi_e}{R \cdot T}} \right) \cdot e^{+\frac{\alpha \cdot F \cdot z \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$= j_e \cdot e^{+\frac{\alpha \cdot F \cdot z \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$j_k = j_e \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot F \cdot z \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

Dann ist die Gesamt-Stromdichte:

$$j = j_a - |j_k| = j_e \cdot \left[ e^{+\frac{\alpha \cdot F \cdot z \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot F \cdot z \cdot \eta}{R \cdot T}} \right]$$

Diese Beziehung zwischen Strom und Überspannung ist die **Butler-Volmer-Gleichung**.

**Grenzfälle:**

(i) Die Überspannung  $\eta$  ist sehr klein  $\rightarrow$   ~~$e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$~~

$\rightarrow j = j_e \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta$ , d.h. der Strom  $j$  ist linear abhängig von der Überspannung  $\eta$

### ... und die Tafel-Geraden

#### Grenzfälle (cont'd):

(ii) Die Überspannung  $\eta$  ist groß und positiv  $\rightarrow$

$$j_a \approx j_e \cdot e^{\frac{\alpha \cdot F \cdot z \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$\rightarrow \ln |j| = \ln j_e + \frac{\alpha \cdot F \cdot z}{R \cdot T} \cdot \eta$$

(iii) Die Überspannung  $\eta$  ist groß und negativ  $\rightarrow$

$$j_a \approx -j_e \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot F \cdot z \cdot \eta}{R \cdot T}}$$

$$\rightarrow \ln |j| = \ln j_e - \frac{(1-\alpha) \cdot F \cdot z}{R \cdot T} \cdot \eta$$

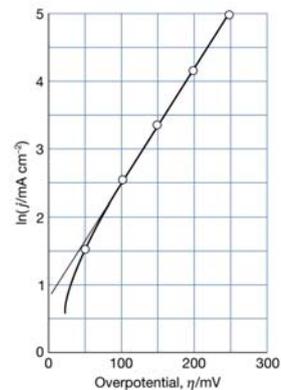
Diese sogenannten "**Tafel-Geraden**" für  $\ln |j| = f(\eta)$  erlauben die Bestimmung

- des **Transferfaktors**  $\alpha$  aus der Steigung
- der **Austauschstromdichte**  $j_e$  aus dem Achsenabschnitt

#### Anmerkung:

Austauschstromdichten sind Naturgrößen, die über einen sehr weiten Bereich gehen (ca. 80 Größenordnungen); so wird z.B. ein  $H^+$ -Ion an einer Pt-Elektrode in kürzester Zeit entladen, an Hg kann es mehrere Jahre dauern.

Große Überspannungen sind möglich bei (sehr) kleinen Austauschstromdichten.



Tafel-Plot zur Bestimmung der Austauschstromdichte (aus dem Achsenabschnitt) und des Transferkoeffizienten (aus der Steigung).

### Diffusionsüberspannung

Bislang wurde nur eine kinetische Hemmung, die sog. "Durchtrittsüberspannung", betrachtet.

Es kann jedoch auch zur "**Diffusionsüberspannung**" kommen. Jeder Elektrode liegt eine nicht rührbare Grenzschicht an; wenn der Strom sehr hoch wird, kann nicht genügend Substanz durch Diffusion nachwandern, es kommt zur Verarmung und Konzentrationsgradienten, und letztlich zu einem Grenzstrom.

Dadurch steigt wegen

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

das Zersetzungspotential  $E_z$ , wegen

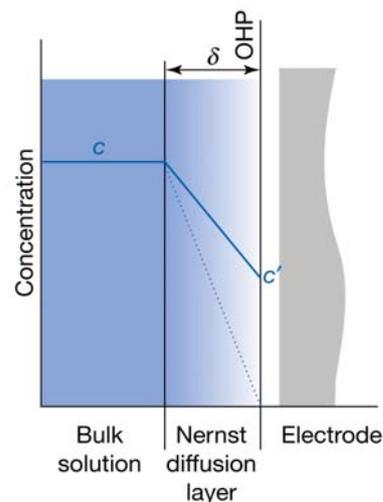
$$U = \text{const.} = E_z + R_i \cdot l$$

sinkt der Strom. Dies wird z.B. in der Polarographie ausgenutzt.

**Grenzstrom:** Wenn jedes Ion sofort entladen wird, d.h.  $c'=0$ :

$$j_{k, \text{grenz}} = \frac{z \cdot F \cdot D}{\lambda} \cdot c$$

mit:  
 $\lambda$ : Dicke der Diffusionsschicht  
 D: Diffusionskoeffizient



Lineare Konzentrationsprofile in der sogenannten „Nernst'schen Diffusionsschicht“ zwischen Elektrode und der Lösung. Dieser Bereich ist durch Rühren nicht zu beeinflussen.