Physikalische Chemie

92/93

Konstanten

c		$2.997925 \cdot 10^8\ m \cdot sec^{-1}$	Vakuumlichtgeschwindigkeit
e_0		$1.60219 \cdot 10^{-19}\ C$	Elementarladung
ε_0		$8.85419 \cdot 10^{-12}\ C^2 J^{-1} m^{-1}$	Dielektrizitätskonstante
F	$= N_L \cdot e_0$	$9.64846 \cdot 10^4\ C \cdot mol^{-1}$	Faradaykonstante
g		$9.80665 m \cdot sec^{-1}$	Erdbeschleunigung
h		$6.62618 \cdot 10^{-34}\ J \cdot sec$	Planck'sche Konstante
$\hbar$	$= \frac{h}{2\pi}$	$1.05459 \cdot 10^{-34}\ J \cdot sec$	Drehimpulsquantum
k		$1.38006 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$	Boltzmannkonstante
m_e		$9.10953 \cdot 10^{-31}\ kg$	Ruhemasse des Elektrons
m_P		$1.67265 \cdot 10^{-27}\ kg$	Ruhemasse des Protons
μ_B	$= \frac{e_0 \cdot \hbar}{2m_e}$	$9.27408 \cdot 10^{-24} J \cdot T^{-1}$	Bohr'sches Magneton
N_A		$6.02205 \cdot 10^{23} mol^{-1}$	Avogadro-Konstante
N_L	$= N_A$	$6.02205 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$	Loschmidtzahl
R	$= N_L \cdot k$	$8.31441\ J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	Gaskonstante
R_∞	$= \frac{m_e e_0^4}{8h^3 c \varepsilon_0^2}$	$1.09737 \cdot 10^5 cm^{-1}$	Rydberg-Konstante

Umrechnungen

$$1\ atm = 760\ torr = 760\ mmHg = 1.01325\ bar = 101325\ Pa$$

$1\ cal = 4.184\ J$	$1\ cm^{-1} = 1.98648 \cdot 10^{-23} J$
$1\ latm = 101.325\ J$	$1\ eV = 1.60219 \cdot 10^{-19} J$
$1\ kWh = 3.6 \cdot 10^6 J$	$1\text{Å} = 10^{-10} m$

Vorsätze

a	f	p	n	μ	m
atto	femto	pico	nano	mikro	milli
10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}

c	d	k	M	G	T
centi	dezi	kilo	Mega	Giga	Tera
10^{-2}	10^{-1}	10^3	10^6	10^9	10^{12}

Inhaltsverzeichnis

Vorwort **13**

1 Wissenswertes **16**
1.1 Gleichgewichte (allgemein) 16
1.2 Physikalisches Gleichgewicht 16
1.3 Thermisches Gleichgewicht 16
1.4 Physikalisch Thermodynamisches Gleichgewicht 17
1.5 Chemisches Gleichgew., Echtes Thermodyn. Gleichgew. 17

2 Gasgesetze **18**
2.1 Ideales Gas 18
2.1.1 Partialdruck, Konzentration, Dichte 18
2.2 Zustandsfunktion 19
2.3 Partielle Differentialquotienten 19
2.3.1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient 20
2.3.2 Kompressibilitätskoeffizient 20
2.3.3 Partielle Volumenänderung 20
2.4 Totales Differential des Volumens 20
2.5 Reale Zustandsgleichung von Gasen 20
2.5.1 Van der Waals Gleichung 20
2.5.2 Virialgleichung, Abweichung vom idealen Verhalten 21
2.5.3 Realfaktor 21
2.6 Verhalten des Van-der-Waals Gases 23
2.7 Verteilung der Moleküle auf versch. Energiezustände 25
2.7.1 Barometrische Höheformel (Bsp. 1) 25
2.7.2 Halbwertsdruck 25
2.7.3 Zentrifuge (Bsp. 2) 25
2.8 Boltzmann-Verteilung 25
2.8.1 Bolzmann-Verteilung I 25
2.8.2 Wahrscheinlichste Verteilung 26
2.8.3 Stirling'sche Formel (Einschub) 26
2.8.4 Boltzmann-Verteilung II 26
2.8.5 Boltzmannsatz/Boltzmann'sche e-Funktion (III) 27

3 Kinetische Gastheorie **28**
3.0.6 Lennard-Jones-Potential (Einschub) 28
3.1 Druck des idealen Gases 28
3.2 Graham'sches Gesetz 29
3.3 Urantrennung 29
3.3.1 Trenndüsenverfahren 29
3.3.2 Zentrifugentrennung 30
3.4 Molare Wärmekapazität 30

3.4.1 Molare Wärmekapazität bei konstanten Volumen 30
3.5 Freiheitsgrade 30
3.5.1 Anwendung Freiheitsgrade 31
3.6 Molekül-Stoßzahl eines Moleküls 31
3.6.1 Freie Weglänge 32
3.6.2 Gesamtzahl aller Stöße 32
3.7 Maxwell-Boltzmann-Geschwindigk.-Verteilung 32
3.7.1 Eindimensionale Verteilungsfunktion 32
3.7.2 Zweidimensionale Verteilungsfunktion 33
3.7.3 Dreidimensionale Verteilungsfunktion 33
3.7.4 Stern-Lammert-Experiment 35
3.8 Transportgesetze 35
3.8.1 Viskosität, Impulstransport 35
3.8.2 Wärmetransport 37
3.8.3 Teilchentransport, Diffusion 37
3.8.4 Expansion ins Vakuum, Fick'sche Gesetze 38
3.9 Wechselwirkungspotentiale 39

4 Thermodynamik **40**
4.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik 40
4.1.1 Zustandsfunktionen 41
4.2 Enthalpie 42
4.2.1 Reaktionsenthalpien bei Zimmertemperatur 43
4.2.2 Reaktionsenthalpien bei beliebiger Temperatur 44
4.2.3 Kirchhoff'sches Gesetz 44
4.2.4 Zusammenhang zw. Reaktionsenthalpie und -Energie . . . 45
4.2.5 Caloriemetr. Bestimmung der Reaktionsenthalpien und -Energien 45
4.2.6 Verbrennungsenthalpie 45
4.3 Innerer Druck, innere-, äußere Arbeit 46
4.4 Expansion eines idealen Gases ins Vakuum 46
4.4.1 Adiabatische Expansion ins Vakuum 47
4.5 Arbeitsleistung des Idealen Gases 48
4.5.1 Expansion ins Vakuum 48
4.5.2 reversible, isotherme Expansion 48
4.5.3 reversible, adiabatische Expansion 48
4.5.4 Isenthalpe adiabatische, reversible Expansion 49
4.6 Linde-Verflüssigung von Luft, Linde-Kälte-Maschine 50
4.7 Umwandlung von Wärme in mechanische Energie 51
4.7.1 Wärmekraftmaschine nach Carnot 51
4.7.2 Thermodynamischer Wirkungsgrad 52
4.8 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik 53
4.8.1 Wärmepumpe 53
4.8.2 Gegeneinanderschalten zweier Carnot-Maschinen 54

4.9 Entropie . . . 55
4.9.1 Clausius'sche Ungleichung . . . 57
4.9.2 Totales Differential der Entropie . . . 57
4.9.3 Poisson'sche Gleichung . . . 59
4.10 freie Energie . . . 59
4.11 freie Enthalpie . . . 60
4.12 chemisches Potential . . . 61
4.13 Aggregatzustände . . . 62
4.14 Phasenübergänge . . . 62
4.14.1 Phasengrenzlinie Flüssigkeit—Gas (Verdampfung) . . . 63
4.14.2 Phasengrenzlinie Festkörper—Dampf (Sublimation) . . . 63
4.14.3 Phasengrenzlinie Festkörper—Flüssigkeit (Schmelzvorgang) 64
4.15 Druckabhängigkeit des chem. Potentials (id. Gas) . . . 65
4.16 Trennfaktor der Destillation: . . . 66
4.17 Kolligative Eigenschaften . . . 67
4.17.1 Siedepunktserhöhung . . . 68
4.17.2 Gefrierpunktserniedrigung . . . 68
4.17.3 Osmotischer Druck . . . 69
4.17.4 Löslichkeit . . . 69
4.17.5 Löslichkeit, Temperaturabhängigkeit . . . 70
4.17.6 Löslichkeit, Druckabhängigkeit . . . 70
4.18 Chemische Gleichgewichte . . . 70
4.19 Gleichgewichtskonstante . . . 71
4.20 Zusammenfassung: Dampfdruck... . . . 71
4.21 Gleichgewichtskonstante und freie Enthalpie . . . 72
4.21.1 Umrechnung der Gleichgewichtskonstante . . . 73
4.21.2 Das Prinzip des kleinsten Zwanges . . . 75
4.22 Dissoziationsgrad . . . 76
4.23 Gekoppelte Reaktion . . . 76
4.23.1 Kohlenmonoxid Konversion . . . 76
4.23.2 Eigendissoziation von Wasser . . . 77
4.23.3 Ionenprodukt des Wassers . . . 77
4.23.4 Hydrolysegleichgewicht . . . 77
4.24 Aktivität und Fugazitätskoeffizient . . . 78
4.25 Gibbs-Duhem Gleichung . . . 80
4.26 Formeln ?! . . . 81

5 Chemische Kinetik 83
5.1 Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung . . . 83
5.1.1 Partialbruchzerlegung . . . 86
5.1.2 Gleichgewichtsreaktion . . . 86
5.1.3 Parallelreaktion . . . 87
5.1.4 Folgereaktion . . . 88
5.2 Prinzip des Quasistatischen Zustandes . . . 89

5.2.1 Folgereaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht 89
5.3 Kettenreaktionen 90
5.3.1 Knallgasreaktion 91
5.3.2 Reaktion mit Hilfe des Stoßansatzes 92
5.3.3 Aktivierungsenergie 93
5.3.4 Monomolekularer Zerfall, Peroxid Isomerisierung 96
5.4 Experimentelle Methoden für schnelle Reaktionen 97
5.4.1 Mischtechnik 97
5.4.2 Flash-Methoden 97
5.4.3 Sprung-, Relaxationsmethoden 97
5.4.4 Ultraschallabsorption 99
5.5 Katalyse 99
5.6 Theorie des Übergangszustands 102
5.6.1 Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 106

6 Elektrochemie 107
6.1 Elektrolyt-Leitfähigkeit 107
6.2 Beweglichkeit 108
6.3 Dissoziationsgrad 109
6.4 Realitätseffekte 109
6.4.1 Messung der Gleichgewichtskonstante unter Fremdstoffzugabe 112
6.5 Elektrochemie 115
6.6 Elektrochemische Zellen 115
6.6.1 Daniell-Element 115
6.6.2 Chlor-Wasserstoff-Zelle 117
6.6.3 Knallgaszelle 118
6.6.4 Gegeneinandergeschaltete Zellen 118
6.6.5 Helmholtz'sche Doppelkette, Konzentrationskette 119
6.6.6 Standardelektrodenpotential 121
6.7 Wertigkeitswechsel 122
6.8 Reduktionskraft 123
6.9 Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt (Einschub, Nachtrag) 124
6.10 Elektroden zweiter Art 124
6.10.1 Kalomel-Elektrode 125
6.10.2 Weston-Standard-Zelle 125
6.11 Glas-Elektrode 126
6.12 Silber, Chlorid, Bromid, Iodid, ...-Elektrode 127

7 Statistische Thermodynamik 132
7.1 Boltzmannverteilung 132
7.2 Zustandssumme 132
7.2.1 Einteilchenzustandssumme 132
7.2.2 Systemzustandssumme 133

7.3 Thermodynamische Zustandsfunktionen (statistisch) 133
7.3.1 Innere Energie (statistisch) 133
7.3.2 Wärmekapazität (statistisch) 134
7.3.3 Entropie (statistisch) 134
7.4 Energiezustände (Translation, Rotation, Schwingung) 135
7.4.1 Schrödinger-Gleichung, zeitunabhängig 135
7.5 Translationszustandssumme 138
7.5.1 Thermodynamische Zustandsfunktionen (der Translation) 139
7.6 Deutung der Zustandssumme 140
7.7 Heisenberg'sche Unschärferelation 140
7.8 Rotationszustandssumme 141
7.8.1 Innere Energie der Rotation 142
7.9 Schwingungszustandssumme 143
7.10 „Gesamtzustandssumme" 146
7.11 ZUSAMMENFASSUNG 147
7.11.1 Zustandssumme, allg. 147
7.11.2 TD-Zustandsfunktionen 147
7.11.3 Energiezustände 147
7.11.4 Hochtemperaturzustandssummen 148
7.11.5 Beispiel: Kohlenmonoxid 148
7.12 Deutung der Entropie (Boltzmann) 150
7.13 Modifikationen des Wasserstoffs 152
7.13.1 Drehimpuls eins linearen Moleküls 152
7.13.2 Spin 152
7.13.3 Zustandssumme 153
7.13.4 Gleichgewichtskonstante (statistisch) 154
7.14 Wärmekapazität von Festkörpern 157
7.14.1 Regel von Dulong und Petit 157
7.14.2 Einstein-Formel der Wärmekapazität 158
7.14.3 Debye-Formel der Wärmekapazität, T^3-Gesetz 159

8 Spektroskopie 160
8.1 Licht- und Absorptionsspektroskopie 160
8.1.1 Lambert-Beer'sches Gesetz 161
8.1.2 Starrer Rotator, Rotationsübergang 162
8.1.3 Harmonischer Oszillator, Schwingungsübergang 164
8.2 Morse-Potential 167
8.3 Rotations-Schwingungsspektrum 168
8.3.1 Fortrat-Diagramm 170
8.4 Raman-Spektroskopie 171
8.5 Lichtabsorption im VIS, Elektronenübergänge 173
8.6 Bohr'sches Atommodell 174
8.7 Stern-Gerlach Versuch 175
8.8 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, ESR 175

8.9 makroskopische magnetische Eigenschaften 179
8.10 Kernspinresonanzspektroskopie, NMR 180

A Übungsaufgaben Gastheorie 182
A.1 Wechselwirkung, Gleichgewichtsabstand 182
A.2 Anziehungskraftgesetz zwischen Ion und Dipol 183
A.3 Thermische Ausdehnung und Kompressibilität 184
A.4 Kompressibilität eines idealen/van-der-Waals-Gases 185
A.5 Boltzmann-verteilte Rotationsenergie 186

B Übungsaufgaben Kinetische Gastheorie 188
B.1 Trennverfahren 188
B.2 Berechnung diverser Größen des Wasserstoffgases 188
B.3 Geschwindigkeitsverteilung 189
B.3.1 Die häufigste Geschwindigkeit $\hat{u}_x$ bzw. $\hat{u}$ 190
B.3.2 Die mittlere Geschwindigkeit $\bar{u}_x$ bzw. $\bar{u}$ 191
B.3.3 Die mittlere Geschwindigkeit $\overline{u_x^2}$ bzw. $\overline{u^2}$ 192
B.4 Geschwindigkeitsverteilung im Verhältnis zu $\hat{u}$ 192
B.5 Stoßzahlen bei H_2 und I_2 193
B.5.1 H_2 und H_2 193
B.5.2 I_2 und I_2 193
B.5.3 H_2 und I_2 193
B.6 Viskosität der Luft 194
B.7 Wärmediffusion 195
B.8 Diffusion eines Teilchens in eine Richtung 196
B.9 Isotherme für ideales Gas, van-der-Waals-Gas 196
B.10 Kritischer Punkt von Stickstoff 198
B.11 Realfaktor in Abhängigkeit vom Druck 198
B.12 (Reduzierter) Kompressibilitäts-, Ausdehnungskoeffizient 199

C Übungsaufgaben Thermodynamik 201
C.1 Diff. der molaren Wärmekapazität $C_P - C_V$ bei konst. Temperatur 201
C.2 Standardbildungsenthalpie,ΔH,ΔU der Verbrennung von Glukose 201
C.3 Innerer Druck, isothermer Drosseleffekt bei van-der-Waals-Gasen 203
C.4 Kritische, Boyle-, Siede-, Inversionstemperatur 205
C.5 Innerer Druck Π und Druck für reale Gase 205
C.6 V und T bzw. p bei adiabatischer Volumenänderung 206
C.7 Volumenabhängigkeit von C_V 207
C.8 Carnot'scher Kreisprozeß mit van-der-Waals-Gas 208
C.9 Molare Wärmekapazität C_P eines van der Waals Gases 209
C.10 Wärmepumpe, Carnotmaschine im Einsatz 210
C.11 Entropieänderung bei Temperaturerhöhung 211
C.12 Entropieänderung bei Druckerhöhung 212
C.13 Schmelzpunkt berechnen 213

C.14 Druck-, Volumenabhängigkeit der Entropie 213
C.15 Entropieänderung bei Gasmischung 215
C.16 Fraktionierte Destillation einer idealen Mischung 216
C.17 Gefrierpunktserniedrigung 218
C.18 Reaktionsgrößen und Gleichgewichtskonstanten 218
C.19 Dimerisation von NO_2 220
C.20 Exzeßgrößen 221
C.21 Ideale Mischung aus idealen Gasen 222

D Übungsaufgaben Reaktionskinetik 224
D.1 Zeitgesetz einer Reaktion $A + B \rightarrow C$ 2. Ordnung 224
D.2 Zeitgesetze integrieren, Reaktionshalbwertzeit 225
D.3 Folgereaktion, Reaktion Pseudo-1.Ordnung 226
D.4 Umsatzvariable 226
D.5 Geschwindigkeitskonst. bei Gleichgewichtsreaktion 1. Ordnung . 227
D.6 Reaktionsgeschwindigkeit mal ganz einfach 228
D.7 Bestimmung der Reaktionsordnung 229
D.8 E_a bei Reaktion mit dop. vorgelagertem Gleichgewicht 230
D.9 Temperatursprungmethode 231
D.10 Drucksprungversuch bei flüssiger Phase 232
D.11 Reaktionskinetik von zwei Molekülen in Gasphase 233
D.12 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 234

E Übungsaufgaben Elektrochemie 235
E.1 Ionenäquivalentleitfähigkeiten; Ionenbeweglichkeit 235
E.2 Äquivalentleitfähigkeit konzentrationsabhängig 235
E.3 Dissoziationskonstante berechnen 236
E.4 Ionenäquivalentleitfähigkeit eines einzelnen Ions 237
E.5 Dissoziationsgrad und Ionenprodukt berechnen 238
E.6 EMK mit und ohne Aktivitätskoeffizienten 238

F Übungsaufgaben Statistische Thermodynamik 240
F.1 Unschärfe der Geschwindigkeit errechnen 240
F.2 Energie der Rotations-/Schwingungszustände 240
F.3 Zustandssummen berechnen 241
F.4 Entropie aus Zustandssummen 242
F.5 Zustandssumme und Wellenlänge 243
F.6 Heisenberg'sche Unschärferelation (Umrechnung) 244
F.7 Translationsquantenzahl des Wasserstoffs 244
F.8 Rotationsquantenzahl des Wasserstoffs 245
F.9 Schwingungsquantenzahl des Wasserstoffs 245
F.10 Besetzungsverhältnis der Rotation und Schwingung (H_2) 246
F.11 Schwingungszustandssumme aufsummieren 246
F.12 Rotationszustandssumme aufsummieren 247

F.13 Gleichgewichtskonstante aus Symmetriezahlen 247
F.14 Schwingungsfrequenzen berechnen 248
F.15 Transition-State Zustand und Arrheniusfaktor 249
F.16 Zustandssummen und sterischer Faktor 250
F.17 „Aktivierungsvolumen“ berechnen 251

G Übungsaufgaben Spektroskopie 252
G.1 Rotationskonstante von HCl-„Isotopen“ berechnen 252
G.2 Morse-Potential 253

H Praktikumsklausuraufgaben (1992) 255
H.1 reversible adiabatische Expansion 255
H.2 Verdampsfungsenthalpie 255
H.3 Kühlpumpe, Wirkungsgrad 256
H.4 EMK-Bestimmung aus Gleichgewichtskram 257
H.5 Temperaturkoeffizient aus Verdampfungsenthalpie 258

I Praktikumsklausuraufgaben (1993) 259
I.1 Gibbs-Duhem Gleichung mit chem. Potential 259
I.2 Aktivitätskoeffizienten der HCl-Zelle 260
I.3 Äquivalentleitfähigkeit berechnen 260
I.4 Aktivitätskoeffizienten mit Virialkoeffizient B 261
I.5 Adiabatische Expansion 261
I.6 mittlere Geschwindigkeit, - freie Weglänge, Stoßzahl 262
I.7 „übliches“ Rezept der T-Abhängigkeit ?! 262
I.8 Gleichgewichtskonstante aus Reaktionsenthalpie und -Entropie . 263
I.9 Geschwindigkeitsgesetz mit Umsatzvariablen 264
I.10 Umformen von cm^3/sec in $l/(Mol \cdot h)$ 265

J Praktikumsnachkachklausuraufgaben (1993) 267
J.1 pH-Wert und pK_S-Wert 267
J.2 Innere Energie, Enthalpie, Entropie, freie Energie und Enthalpie 267
J.3 Entropieänderung von Helium 268
J.4 Volumenarbeit bei isothermer reversibler Expansion 269
J.5 Beweglichkeit, Überführungszahlen 270
J.6 Löslichkeit aus EMK 271
J.7 Viskosität eines Gases 272
J.8 MBV mit häufigster Geschwindigkeit 272
J.9 Gleichgewichtskonstante aus Anfangsgeschwindigkeiten 273
J.10 Arrheniusfaktor, Aktivierungsenergie 274

K Praktikumsklausur (1988) 276
K.1 Ideales Gasgesetz . . . 276
K.2 Eigenvolumen bei van der Waals-Gas . . . 276
K.3 Viskosität, freie Weglänge und Moleküldurchmesser . . . 277
K.4 Oberflächenspannung . . . 277
K.5 Ein reversibler Kreisprozeß beim idealen Gas . . . 278
K.6 Reaktionsenthalpie und Gleichgewichtskonstante . . . 280
K.7 Gleichgewichtskonstante und Dissoziationsgrad . . . 281
K.8 Osmotischer Druck und Gefrierpunktserniedrigung . . . 281

L Nachklausur Praktikum (1988) 283
L.1 Stoßzahlen . . . 283
L.2 Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung . . . 284
L.3 Translationsenergie . . . 285
L.4 Einstein-Formel der Wärmekapazität . . . 286
L.5 Adiabatische Volumenänderung . . . 286
L.6 Wirkungsgrad . . . 287
L.7 Bildungsenthalpie . . . 288
L.8 Siedepunktserhöhung . . . 288
L.9 Dampfdruck einer realen Mischung . . . 289

M Vordiplomsklausur ’88 290
M.1 Druck des Van der Waals Gases . . . 290
M.2 Druck in einer Wasserflasche . . . 290
M.3 Expansion und thermodynamische Größen . . . 291
M.4 Molenbruch und freie Enthalpie . . . 292
M.5 Überführungszahlen und Äquivalentleitfähigkeit . . . 292
M.6 Zinn-Kupfer-Zelle mit HCl-Brücke . . . 293
M.7 Wärmediffusion, Isolierfenster . . . 294
M.8 Reaktionsgeschwindigkeiten . . . 294

N Vordiplomsklausur ’92 296
N.1 Kompressibilität eines Van-der Waals Gases . . . 296
N.2 allgemeine Geschwindigkeitsverteilung . . . 296
N.3 Molmassenbestimmung . . . 297
N.4 EMK und freie Enthalpie . . . 298
N.5 freie Entahlpie und Gleichgewicht . . . 298
N.6 Entropie der Translation, Sackur und Tetrode . . . 299
N.7 Stromfluß in einer Zelle . . . 300
N.8 Wellenzahlen und Intensitäten . . . 300
N.9 Reaktionsgeschwindigkeit, Arrhenius und Stoßtheorie . . . 301
N.10 Geschwindigkeitsgesetz herleiten . . . 301

O Sommersemesterklausur ’91 (f. Chemiker) 303
O.1 Bergsteiger 303
O.2 Barometrische Höhenformel 303
O.3 Zerfall von Radium 303
O.4 Wärmepumpe 304
O.5 adiabatische Expansion 304
O.6 pH-Bestimmung 305
O.7 Aktivierungsenergie und Arrheniusfaktor 305
O.8 Stoßzahl und freie Weglänge 305
O.9 Bildungsenthalpie von Ethanol 306
O.10 Kompressibilität am kritischen Punkt 307

P Mathematischer Anhang 308
P.1 Euler’sche Beziehungen 308
P.2 Integrale 309
P.3 Partialbruchzerlegung 309

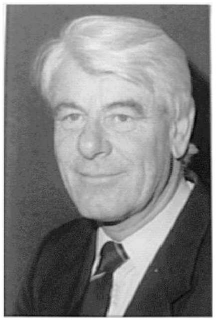
Schlußwort 310

Index 311

Vorwort

Sehr geehrte Leserin, sehr geehrter Leser,

Sie haben die neueste Auflage (236.) der erweiterten Vorlesungsmitschrift der Vorlesung „Physikalische Chemie I/II“ geschenkt bekommen, kopiert, ausgedruckt, geklaut,... und halten sie nun sicherlich in den Händen und wollen mehr wissen.



Ulrich Schindewolf

Die Vorlesung wurde von Herrn *Prof. Dr. Ulrich Schindewolf* im Wintersemester 92/93 und der Hälfte des Sommersemesters ’93 an der Uni Karlsruhe gehalten. Teils schlecht gelaunt („Ruhe jetzt!, verdammt noch mal“, „ich kann mich nicht konzentrieren bei Ihrem Gemurmel“, oder „Sch... tafel“), meist jedoch sogar in den Übungen gut gelaunt („so, jetzt rechnen Sie mal vor, ich möchte auch mal lachen“) zog dieser stets korrekt gekleidete wort- und stimmgewaltige fahrradfahrende Mann vor unseren Köpfen seine Runden und versuchte uns unten Beschriebenes mit Händen und Füßen zu vermitteln, ...

Diese Mitschrift war eigentlich eher als Formelsammlung geplant, so daß man sich an einigen Stellen nicht wundern darf, wenn der zu vermittelnde Lehrinhalt aus lieblos aneinandergereihten Formeln besteht.

An dieser Stelle will ich ein paar Worte über evtl. Fehler in der Mitschrift, bzw. in den Aufgaben am Ende dieses „Werkes“ verlieren. Eigentlich mache ich zwar nie Fehler, sollte dies jedoch wider erwarten geschehen sein, so war selbstverständlich nicht ich daran schuld (sondern der Professor, der Computer, ...) und demnach ist wohl verständlich, daß niemand für evtl. auftretende negative Folgen der auftretenden Fehler zur Rechenschaft gezogen werden kann.

Es wird keine Verantwortung für die Folgen evtl. vorhandener Fehler übernommen!

Ich wäre aber sehr erfreut, z.B. via Email über evtl. doch vorhandene „richtige“ Fehler aufheklärt zu werden...

Nun zu den behandelten Themengebieten. Anfangs wurde etwas Gastheorie (ideales Gas, reales Gas, kinetische Gastheorie Transportphänomene, etc.) behandelt. Dicht gefolgt wird die Gastheorie von einem großen Block Thermodynamik, der sich über unzählige Seiten mit noch viel mehr unzähligen Formeln erstreckt und letztlich mit der sog. Mischphasenthermodynamik vorerst endet. Daraufhin wurde ein wenig Reaktionskinetik behandelt (Reaktionsgeschwindigkeit, versch. Reaktionsmechanismen, ...). Der nächste Teil nennt sich Elektrochemie und beschreibt (hier) im wesentlichen das Verhalten von elektrochemischen Zellen (Batterien). Im zweiten Semester wurde dann die Statistische Thermodynamik, welche versucht, Thermodynamik mathematisch zu machen und die Spektroskopie behandelt.

Hinter der Vorlesung befinden sich über 100 Aufgaben (mit hoffentlich richtigen Lösungen) zu den verschiedenen Themengebieten, u.a. auch einige Klausuraufgaben.

Den krönenden Abschluß bildet der Index, der einigen anderen und mir selbst bei den Klausuren wertvolle Hilfe leistete um die 50%-Hürde zu überwinden.

Eine kleine Bemerkung am Rande. Ich bin der Ansicht, daß sich die Leute, die sich für dieses kleine Heftchen abgerackert haben, nicht unwerwähnt bleiben sollten. Aus diesem Grund denke ich, daß dieses Werk nur vollständig!!! weitergegeben werden darf.

Am Schluß dieser Einleitung möchte ich den Personen danken, die etwas positives zu diesem „Werk“ beigetragen haben. Da wäre der Herr *Achim „Dicker“ Stremplat*, der mehr als die Hälfte der Aufgaben gerechnet und kommentiert hat und dabei auch über einige Fehler(?) in der Mitschrift stolperte, der Herr *Frank „Düse, is' mir g'rad egal“ Schmithüsen*, der allüberall jede Menge Fehler gefunden hat und zu deren Verbesserung beigetragen hat und Herr *Boris „Bobo, Peace“ Postler* trug stets spielerisch zur Gestaltung dieses Werkes bei. Nicht zu vergessen, der große Meister selbst (damit meine ich nicht mich, sondern unseren Professor *Ulrich Schindewolf*), der ja auch einen nicht ganz unerheblichen Teil zur Vorlesung beigetragen hat. Auch die IBM-3090 und der Xerox-4050 Laserdrucker des Uni-Rechenzentrums dürfen natürlich nicht unerwähnt bleiben, denn mit ihnen wurden in den Katakomben des RZ so einige Schlachten geschlagen, bevor nach zähem Ringen das heißbegehrte Endprodukt an den Verbraucher übergeben wurde.

Bleibt mir nur noch übrig, viel Spaß oder besser viel Glück mit diesem „Lehrbuch“ der Physikalischen Chemie zu wünschen, welches auf über 300 Seiten über 100 Bildchen, 150 Aufgaben und um die 1500 Formeln bzw. Herleitungen oder Rechnungen beinhaltet.

Karlsruhe, den 30.9.1993,

Gerrit Jahn

Ab sofort ist dieses Skript auf folgender WWW-Seite erhältlich:

„http://www.planetjahn.de/skripte“

Meine Email-Adresse findet sich ebenfalls auf der Seite

Copyright-Geschichten:

Da das Skript ja komischerweise ;-) doch einige Fehler zu enthalten scheint, mußte ich mir bzgl. der Veröffentlichung der TEX-Files bzw. der kompletten Sourcefiles des Skriptes was einfallen lassen…

Da das Skript meinem Copyright unterliegen dürfte, darf von anderen Leuten eigentlich an den TEX-, Pic-, Plt- und PS-Files nichts verändert werden.

Um aber trotzdem anderen Leuten die Möglichkeit zu geben, Fehler zu verbessern und den Inhalt evtl. zu erweitern, versuche ich im folgenden eine sinnvolle Regelung zu finden.

Die nachstehenden Bedingungen sollten meines Erachtens erfüllt sein, wenn mit den Skriptsourcen gearbeitet wird:

- Der Autor des Skripts muß nach wie vor auf dem Deckblatt stehen ;-)
- Alle Leute, die maßgebliche Verbesserungen zu dem Skript beitragen, sollten mindestens im Vorwort bzw. dessen Erweiterung(en) aufgeführt werden. Es ist dem Autor vorbehalten diese Änderungen in angemessener Weise vorzunehmen. Er verpflichtet sich hiermit zwanglos, dies zu tun.
- Das Skript sollte möglichst nur vollständig weitergegeben werden. Das heißt nicht, dass der Sourcecode implementiert sein muss, wie das z.B. bei den GNU-lizenzierten Programmen der Fall ist. Das scheint mir im vorliegenden Fall unpraktikabel zu sein.
- Der Hinweis auf den Autor und die Original-WWW-Site, von der das Skript zu beziehen ist, darf sinngemäß nicht verändert werden.
- Um Konsistenz zu gewährleisten, sollte das Skript nur von der Original-Site zu beziehen sein. Die Original-Site ist oben angegeben.
- Die Source-Files dürfen nur komplett weitergegeben werden und nicht in anderen Dokumenten ohne Zustimmung des Autors verwendet werden.
- Die Source-Files sind auf Nachfrage via Email beim Autor erhältlich.
- Die inhaltliche Reihenfolge sollte ohne Einwilligung des Autors nicht verändert werden. Insbesondere dürfen keine Dateien weggelassen werden.
- Das Skript darf in gar keinem Fall ohne Einwilligung des Autors verkauft werden. Auch in Auszügen nicht.
- Diese „Regelungen“ finden sich u.a. nochmals in der Datei README, die den Sourcen beiliegt. Diese Datei darf nicht verändert werden und sollte von allen, die das Skript verändern wollen, gelesen werden.

Karlsruhe, den 1.6.1999,

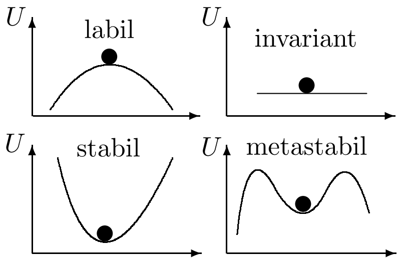
Gerrit Jahn

1 Wissenswertes

1.1 Gleichgewichte (allgemein)

Im ersten Abschnitt dieses Skripts wird kurz beschrieben, unter welchen Voraussetzungen sich ein System im Gleichgewicht befinden kann.

(Unter einem „System“ versteht man einen Ort, an dem z. B. chemische Reaktionen ablaufen oder Gase komprimiert werden, ... Die Beobachtungen finden aus der „Umgebung“ des Systems statt, da sie, sofern sie aus dem System selbst gemacht würden, die Ergebnisse vermutlich verändern würde.)



Echte Gleichgewicht stellen sich immer dann ein, wenn sich ein System niedrigsten Energiezustand befindet, also keine Arbeit mehr verrichten kann. Der zugehörige Energiegraph dieses Systems oder der Reaktion hat am Punkt des echten Gleichgewichts ein globales Minimum. Echte Gleichgewichte heißen stabil

„Unechte“ Gleichgewichte heißen metastabil, dort weist der Graph nur ein lokales Minimum auf. Die anderen beiden Fälle entnehme man der Graphik.

1.2 Physikalisches Gleichgewicht

stabiles, metastabiles Gleichgewicht folgt aus:

$$\frac{dE}{dr} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2E}{dr^2} > 0$$

r z.B. Abstand zweier Atome, E potentielle Energie

1.3 Thermisches Gleichgewicht

zwei Behälter nur über Wärmebrücke verbunden:

$$T_I = T_{II} \quad \text{aber} \quad p_I \neq p_{II}$$

I Stoff ; II Stoff 2

1.4 Physikalisch Thermodynamisches Gleichgewicht

wie oben, aber Behälter zueinander offen

$$T_I = T_{II} \quad \text{und} \quad p_I = p_{II}$$

$\Longrightarrow$ Energie bleibt konstant, Entropie steigt.

1.5 Chemisches Gleichgew., Echtes Thermodyn. Gleichgew.

z.B.

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$

Δ H < 0
$\Longrightarrow$ Gleichgewicht: Energieabnahme, Entropiezunahme

Weiteres siehe S. 2 und dem „mathematischen Anhang“.

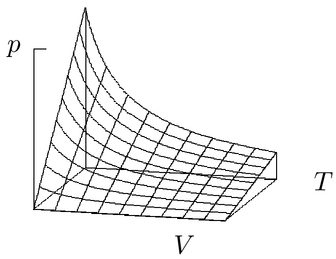
2 Gasgesetze

2.1 Ideales Gas

Im folgenden wird das ideale Gas behandelt. Es handelt sich hierbei um eine vereinfachte Theorie, die auf den Theorien von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro aufbaut. Die einzelnen Gasteilchen werden als Punkte angesehen und stehen in keinerlei Wechselwirkung zueinander. Es ergibt sich das ideale Gasgesetz:

$$\boxed{\begin{array}{c} p \cdot V = n \cdot R \cdot T \\ p = \frac{nRT}{V} \end{array}}$$

Verhalten des idealen Gases



wobei p der Druck des idealen Gase ist und V das Volumen, welches n Mole des idealen Gases bei der Temperatur T einnehmen. R heißt universelle Gaskonstante, welche in verschiedenen Einheiten folgenden Wert annimmt.

$$R = 8.314 \frac{J}{MolK} = 0.08205 \frac{latm}{MolK} = 1.99 \frac{cal}{MolK}$$

Umrechnungen der verschiedenen, mehr oder weniger gebräuchlichen Einheiten, in denen der Druck noch angegeben wird.

$$1bar = 10^5 Nm^{-2} = 10^5 Pa \approx 1atm = 760torr = 760mmHg = \ldots$$

2.1.1 Partialdruck, Konzentration, Dichte

Der Partialdruck p_i einer Komponente i eines „Gasgemisches“ ist nach Dalton der Druck, den die Teilchen dieser Komponente unter Abwesenheit anderer Teilchen bei gleichem Volumen ausüben würden.

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

Der Gesamtdruck ergibt sich als Summe der Partialdrücke:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \ldots = (n_1 + n_2 + \ldots) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}$$

Die Molzahl des Systems ergibt sich aus der Summe der Molzahlen der einzelnen Komponenten. (Die Molzahl gibt an, wieviel Mol Teilchen im System vorhanden sind.)

$$n = n_1 + n_2 + \ldots = \sum_i n_i \quad [n] = \frac{[m]}{[M]} = \frac{kg}{kg/Mol} = Mol$$

Der Molenbruch der Komponente i (x_i) ist das Verhältnis der Molzahl von i zur Gesamtmolzahl oder das Verhältnis des Partialdruckes zum Gesamtdruck.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{p_i}{\sum p_i}$$

Die Konzentration ist das Verhältnis von Partialdruck oder Molzahl der Komponente i und dem Gesamtvolumen

$$\frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT} = C_i \quad [C] = \frac{Mol}{l}$$

$m =$ Masse; $M =$Molmasse

$$\Longrightarrow p = \frac{m}{M}\frac{RT}{V} = \frac{\varrho}{M}RT$$

2.2 Zustandsfunktion

Eine Zustandsfunktion beschreibt einen Zustand eines Systems in Abhängigkeit von den Zustandsvariablen und ist unabhängig vom Weg, auf dem der Zustand erreicht werden kann.

$$V = f(T, p, n_1, n_2, \ldots) = \frac{nRT}{p}$$

$$p = \frac{n}{V}RT = C \cdot R \cdot T = \frac{\varrho}{M} \cdot RT$$

C molekulare Konzentration ($Mol/Volumen$)

2.3 Partielle Differentialquotienten

Unter einem partiellen Differentialquotienten versteht man die Ableitung einer Zustandsfunktion nach einer bestimmten Größe unter Konstanthaltung der übrigen Größen, die in der jeweiligen Funktion vorkommen. Z. B.:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \frac{nR}{P}$$

2.3.1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

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

2.3.2 Kompressibilitätskoeffizient

$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} = -\frac{nRT}{p^2}$

$$\beta \equiv \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{1}{p}$$

2.3.3 Partielle Volumenänderung

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT = \alpha V dT$$
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp = -\beta V dp$$
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} dn = V_{mol} dn$$

2.4 Totales Differential des Volumens

=Gesamtänderung des Volumens bei Änderung der Einzelkomponenten
folgt aus partiellen Volumenänderungen

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} dn \\ \Longrightarrow dV &= V\alpha dT + V\beta dp(-1) + V_{mol} dn \end{aligned}$$

2.5 Reale Zustandsgleichung von Gasen

2.5.1 Van der Waals Gleichung

Das ideale Gas wurde eingeführt, indem man annahm, daß die Gasteilchen ein verschwindendes Volumen besitzen und daß keine anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Teilchen wirken. Dies wird nun durch Einführen des Anziehungsparameters a und des Eigenvolumens b der Teilchen behoben.

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

gesucht sind folgende partielle Ableitungen:

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

und

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

Die partiellen Ableitungen vor dem Gleicheitszeichen sind i. a. nicht lösbar, da Gleichungen 3. Grades auftreten. Wendet man nun die 2. Eulersche Beziehung (Inverter, siehe P.1) an, so kann man sie recht einfach bestimmen.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} &\longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp = 0 \\ &\Longrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\beta}\end{aligned}$$

2.5.2 Virialgleichung, Abweichung vom idealen Verhalten

Das ideale Gas ist, wie wir gesehen haben, nur eine Näherung, die im wesentlichen bei kleinen Drücken und Temperaturen ihre Berechtigung hat. Will man ein Gas besser beschreiben, so entstehen in der Gasgleichung Korrekturglieder für die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander:

$$p \cdot V = RT \left\{ 1 + \underbrace{B(T)p}_{\text{2er Stöße}} + \underbrace{C(T)p^2}_{\text{3er Stöße}} + D(T)p^3 + \cdots \right\}$$

Das ist die Virialgleichung oder Virialentwicklung des realen Gases. Die Koeffizienten B, C, ... heißen Virialkoeffizienten. Möchte man nun ideale Gase betrachten, so läßt man die Koeffizienten einfach unberücksichtigt.

2.5.3 Realfaktor

Der Realfaktor eines Gases gibt seine Abweichung vom idealen Verhalten an.

$$Z = \tfrac{pV}{RT} = 1 \quad \text{(für ideale Gase)}$$
$$Z = \tfrac{pV}{RT} = 1 + \tfrac{B(T)}{RT}p + \tfrac{C(T)}{RT}p^2 + \cdots$$

Bei einer ausgesuchten Temperatur verhält sich das entsprechende Gas bei kleinen Drucken wie ein ideales Gas. Diese Temperatur wird als „Boyle-Temperatur T_B" bezeichnet. T_B ergibt sich aus:

$$\lim_{p \to 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right) = 0$$

Beim Van der Waals Gas (s. 2.5.1) haben wir die Parameter a und b kennengelernt:

a beschreibt die anziehende Wechselwirkung (Kohäsionskräfte), die die Teilchen untereinander ausüben. Diese werden z. B. durch Dipol-, bzw. Coulomb-Kräfte bewirkt.

b beschreibt die abstoßenden Wechselwirkungen, welche durch das Eigenvolumen der Teilchen hervorgerufen werden.

Das Stoßvolumen, daß sich ergibt, wenn zwei Teilchen miteinander stoßen, beschreibt folgende Formel:

$$V_{Stoß} = \frac{4}{3}\pi d^3 = \frac{4}{3}\pi \cdot 8r^3$$

mit d =Moleküldurchmesser bzw. r =Radius des Moleküls.

Das Eigenvolumen eines Teilchen ergibt sich, wenn man um die beiden stoßenden Teilchen ein Art Kugelschale mit dem Radius d legt (siehe Moore-Hummel S. 141). Die Kugelschale hat gerade die vierfache Größe des einzelnen Moleküls. Danach kann man dann, wie weiter unten beschrieben, das Eigenvolumen eines Mols Teilchen ($= b$) ausrechnen.

$$V_{eigen} = \frac{1}{2}V_{Stoß} = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$$

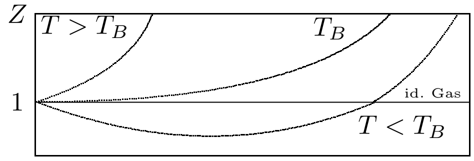
Das Volumen, welches ein Mol Teilchen tatsächlich einnimmt ergibt sich zu:

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot N_L$$

Nach irgendeiner anderen Definition ist $b = 4 \cdot V_0$, demnach ist b also:

$$b = 4 \cdot V_0 = 4 \cdot \frac{4}{3}N_L \pi r^3 \ (= V_{eigen} \cdot N_L)$$

Die Größe b wird in der Literatur auch als „molares Covolumen" bezeichnet. Sie gibt also an, wieviel Platz die Teilchen benötigen, wenn sie im Gas freudug „hin- und herwackeln". Dieser Platz wird dann bei Betrachtung eines realen Gases vom restlichen „freien" Volumen abgezogen, um zu einer etwas besseren Beschreibung eines Gases zu kommen (also durch Beachtung des 2 Virialkoeffizienten (B).

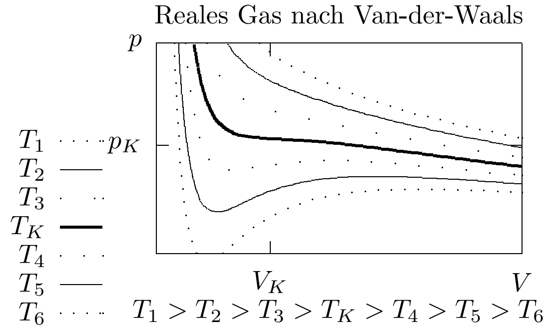


2.6 Verhalten des Van-der-Waals Gases

$$V_m^3 - V_m^2 \cdot (b + \frac{RT}{p}) + V_m \cdot \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

Das ist die Van-der-Waals Gleichung nach dem Volumen aufgelöst. Sie hat drei Lösungen, aber es gibt nur eine sinnvolle Lösung:

- 3 reelle Lösungen bei tiefen Temperaturen $T < T_K$
- 3 identische reelle Lösungen bei $T = T_K$
- 1 reelle, 2 imaginäre Lösungen bei hohen $T > T_K$

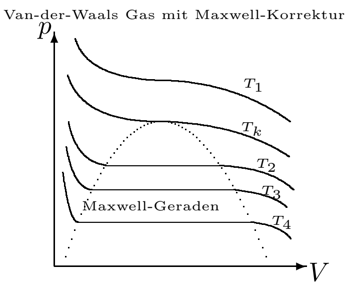


$V_K = 3b$

$p_K = \frac{a}{3V_K^2} = \frac{a}{27b^2}$

$T_K = \frac{8p_K V_K}{3R} = \frac{8a}{R27b}$

$Z_K = \frac{p_K V_K}{RT_K} = \frac{3}{8}$



Wenn man sich das obere Bildchen einmal anschaut, so stellt man fest, daß Bereiche existieren, bei denen eine Vergrößerung des Druckes zu einer Vergrößerung des Volumens führen würde. (Dies geschieht gerade im Zweiphasengebiet.) Da das aber unsinnig ist, hat Maxwell die Kurven in diesem Bereich durch Geraden ersetzt (s. links, Zweiphasengebiet ist gepunktet, $T_1 > T_k > T_2 > T_3 > T_4$)

T_K ist die Kritische Temperatur, dort befindet sich in dem p-V Diagramm des Van-der-Waals Gase eine waagerechte Wendetangente, also ein Sattelpunkt, welcher den obersten Punkt des Zweiphasengebietes markiert, in welchem gleichzeitig überhitzte Flüssigkeit und unterkühlter Dampf vorliegt (bei Temperaturen $T < T_K$)

Eine andere Definition für T_K wäre: T_K ist die höchste Temperatur, bei der ein Gas noch verflüssigt werden kann.

$$\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right) < 0 \ (f.\ T > T_K) \qquad \left(\frac{dV}{dp}\right) > 0 \ (f.\ T < T_K)$$

Wenn $T_K,\ P_K,\ V_K$ bekannt sind kann man die Anziehungs- und Abstoßungsparameter des Realen Gase a und b bestimmen:

$$p = \tfrac{RT}{V-b} - \tfrac{a}{V^2}$$
$$\Longrightarrow \left(\tfrac{dp}{dv}\right)_K = 0 \quad \text{und} \quad \left(\tfrac{d^2p}{dV^2}\right)_K = 0$$
$$\Longrightarrow b = \tfrac{1}{3}V_K \qquad a = 3p_K V_K^2 = \tfrac{9}{8}RT_K V_K$$
$$\tfrac{p_K \cdot V_K}{T_K} = \tfrac{3}{8}R$$

In dem metastabilen Zweiphasengebiet liegen gleichzeitig flüssige- und Gasphase vor, welche „dort“ nicht mehr unterscheidbar sind. Durch Einsetzen von den Anziehungsparameter a und dem Abstoßungsparameter b in die Zustandsfunktion erhält man das „Theorem der übereinstimmenden Zustände“(bzw. die „reduzierte Zustandsgleichung“):

$$p + \left(\tfrac{3p_K V_K}{V^2}\right)\left(V - \tfrac{1}{3}V_K\right) = \tfrac{8}{3}\tfrac{p_K V_K}{TK} \cdot T$$
$$\Rightarrow \left(\tfrac{p}{p_K} + \tfrac{3V_K^2}{V^2}\right)\left(3\tfrac{V}{V_K} - 1\right) = 8\tfrac{T}{T_K}$$
$$\Longrightarrow \left(\Pi + \tfrac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta$$
$$(\text{reduzierte Zustandsvariablen} : \Pi = \tfrac{p}{p_K},\ \varphi = \tfrac{V}{V_K},\ \vartheta = \tfrac{T}{T_K})$$
$$\text{Siedepunkt } T_S = (0.64 \pm 0.03) \cdot T_K \text{ , Boyletemperatur } T_B = \tfrac{27}{8}T_K$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{V}\left(\frac{RT}{1-b/V}\right) - \frac{a}{V^2} && \text{nach Druck aufgelöste V-d-W Gleichung} \\ &= \frac{1}{V}RT + \frac{bRT}{V^2} - \frac{a}{V^2} && (\text{bei } V \gg b \Rightarrow RT = pV) \end{aligned}$$

$$pV \quad = RT + \frac{bRT}{V} - \frac{a}{V} \approx RT + bp - \frac{ap}{RT} = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p$$
(Näherungsverhalten)

Dabei entspricht der Zusatzterm dem zweiten Virialkoeffizienten, der die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen relativ großen Volumens repräsentiert (s. 2.5.2)

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \qquad B = 0 \text{ für ideale Gase}$$

Man kann diesen Virialkoeffizienten aber auch berechnen:

$$B(T) = 2\pi N_L \int_0^\infty 1 - \exp\left(\tfrac{U(r)}{RT}\right))rdr$$

2.7 Verteilung der Moleküle auf versch. Energiezustände

Es folgt ein kurzer Einschub, der eigentlich eher zur statistischen Thermodynamik (vor allem die Boltzmannverteilung) gehört. Allerdings kommt die BV auch schon in den folgenden Kapiteln zum Tragen.

2.7.1 Barometrische Höheformel (Bsp. 1)

Aus

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = \int_0^h \frac{Mg}{RT} dh$$

$$\Longrightarrow \ln(\frac{p}{p0}) = -\frac{Mgh}{RT} \qquad p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

2.7.2 Halbwertsdruck

$$\ln\left(\frac{p_0/2}{p_0}\right) = -\frac{Mg}{RT} h_{1/2}$$

Beispiel:

$$M = x_{N_2} M_{N_2} + x_{O_2} M_{O_2} = 28,8 \frac{g}{Mol} \qquad T = 273K$$
$$\Longrightarrow h_{1/2} = 5568m$$

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_{pot}}{RT}\right) \qquad RT = \text{thermische Energie}$$

2.7.3 Zentrifuge (Bsp. 2)

$$\frac{n}{N_{0(r=0)}} = \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2RT}\right) = \exp\left(\frac{M}{2}\frac{v^2}{RT}\right) \qquad \exp\left(\frac{E_{kin}}{RT}\right)$$
$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(\left(-\frac{E}{RT}\right)\right)$$

2.8 Boltzmann-Verteilung

2.8.1 Bolzmann-Verteilung I

Wie verteilen sich im therm. Gleichgewicht N Teilchen auf n versch. Energiezustände $\underbrace{1, 2, \ldots, n}_{i}$ der rel. Größe g_i mit den Besetzungszahlen $N_1, N_2, \ldots, N_n$

$(N_1 + N_2 + \ldots + N_n = \sum_{i=1}^{n} N_i = N)$

$$N_i = f(\varepsilon_i, g_i)$$
$$W = \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \cdots \frac{g_n^{N_n}}{N_n!} N! \qquad (N = n)$$

W Wahrscheinlichkeit, $N!$ Gesamtpermutationen, $N_i!$ Perm. in Kasten i

2.8.2 Wahrscheinlichste Verteilung

$$\frac{dW}{dN_2} = 0$$

Zusammenhang: $s \sim \ln W$

$$\frac{d \ln W}{dN_2}$$

2.8.3 Stirling'sche Formel (Einschub)

$$N! = N(N-1)(N-2)\ldots 3 \cdot 2 \cdot 1 \approx N^N \exp(-N)\sqrt{2\pi N}$$

2.8.4 Boltzmann-Verteilung II

Nebenbedingung: $\sum N_i = konst. = N$ (konstante Teilchenzahl)
$\sum N_i \varepsilon_i = konst = E$ (konst. Energie des Gesamtsystems)

$$\Longrightarrow N_i = \exp(\ln g_i - \alpha - \beta\varepsilon_i) = g_i \exp(-\alpha)\exp(-\beta\varepsilon_i)$$
$$\sum N_i = N = \sum g_i \exp(-\alpha)\exp(-\beta\varepsilon_i)$$
$$\Longrightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$
$$\Longrightarrow \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

einfacher, wenn $g_i = 1$ (kommt oft in der Natur vor)

$$\Longrightarrow \frac{N_{\varepsilon_i}}{N_{\varepsilon_i = 0}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{e^{-\beta 0}} = e^{-\beta\varepsilon_i}$$
$$\frac{N_{\varepsilon_i}}{N_{\varepsilon_j}} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)\beta}$$

durch Vergleich zur Barometrischen Höhenformel und der Zentrifuge

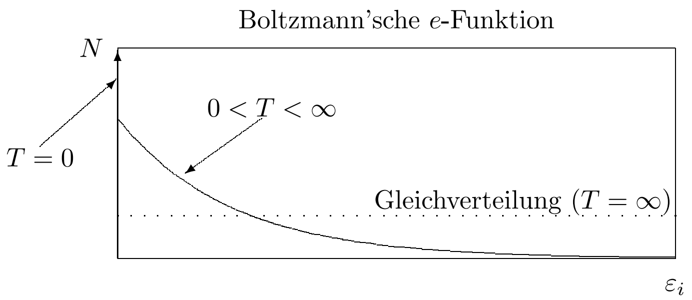
$\Rightarrow \beta = \frac{1}{RT}$ (Energie pro Mol) oder $\beta = \frac{1}{kT}$ (Energie pro Molekül)

$$\Rightarrow \frac{N_{\varepsilon_i}}{N_{\varepsilon_j}} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/RT}$$

2.8.5 Boltzmannsatz/Boltzmann'sche e-Funktion (III)

Allgemeine Lösung der Boltzmanngleichung

$$\frac{N_{\varepsilon_i}}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/RT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/RT}}$$



N =Gesamtzahl aller Teilchen

3 Kinetische Gastheorie

In diesem Kapitel wird das Verhalten von Gasen und Dingen, die man übertragen kann (z. B. Wärme, Strom) mathematisch ein wenig beschrieben. Voraussetzungen für die Kinetische Gastheorie idealer Gase ohne Wechselwirkungen:

- große Anzahl von Molekülen (Atomen)
- regellose Translationsbewegung (Brown'sche Bewegung)
- Teilchenradius r $\ll$ mittlerer Abstand der Teilchen untereinander in der Gasphase (=mittlere frei Weglänge)

  $$(\lambda \ll \text{Gefäßdimension d})$$

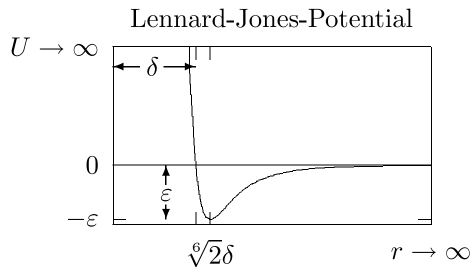
- Stoßgesetze sind voll gültig (Energie- und Impulserhaltung beim Stoß)

3.0.6 Lennard-Jones-Potential (Einschub)

Dieses WW-Potential gilt für Van-der Waals Wechselwirkungen.

$U = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\delta}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r}\right)^{6}\right)$

f. ideale Gase: $LJP = 0$



3.1 Druck des idealen Gases

Der Druck des idealen Gases in einem Würfel mit der Kantenlänge l, bedingt durch Stöße auf die Wand berechnet sich wie folgt:
Volumen $V = l^3$, Fläche $A = l^2$, u Geschwindigkeit
Impulsänderung je Stoß $= 2mu$; Wegstrecke je Zeiteinheit $= u$
Wegstrecke je Stoß (zwischen zwei Stößen) $= 2l$
Impulsänderung / Zeit $= \frac{2muu}{2l} = \frac{mu^2}{l}$ $\quad [dImp/t] = \frac{kg\frac{m^2}{sec^2}}{m} = N$
Wir berechnen nun den Druck eines Teilchens auf eine Wand:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\frac{mu^2}{l}}{l^2} = \frac{mu^2}{V}$$

Berechnung des Druckes eines Mols Teilchen auf eine Wand:

$$p = \frac{1}{3}\frac{mN_L u^2}{V}$$

(1/3 wegen Aufteilung in x-,y-,z-Richtung)

$$\Longrightarrow pV_{mol} = \frac{1}{3}N_L\overline{u^2}m\frac{2}{2} = \frac{1}{3}N_L 2E_{kin} = \frac{2}{3}N_L\overline{\varepsilon_{kin}} = \frac{2}{3}E_{kin} = \frac{1}{3}\frac{M\overline{u^2}2}{2}$$

$$pV_{mol} = RT = \frac{2}{3}N_L\overline{\varepsilon_{kin}} = \frac{2}{3}E_{kin}$$

$$E_{kin} = N_L\frac{m}{2}\overline{u^2} = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}N_L kT = \frac{M}{2}\overline{u^2}$$

$$m_1\overline{u_1^2} = m_2\overline{u_2^2}$$

$$\frac{\overline{u_1^2}}{\overline{u_2^2}} = \frac{m_2}{m_1} \qquad \Longrightarrow \frac{\overline{u_1^2}}{\overline{u_2^2}} = \sqrt{\frac{\overline{u_1^2}}{\overline{u_2^2}}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

(je schwerer ein Teilchen, desto kleiner die Geschwindigkeit / T=konst.)

3.2 Graham'sches Gesetz

Wir betrachten ein Rohr, welches ein sehr kleines Loch hat, durch das Teilchen nach außen diffundieren können. Es stellt sich die Frage nach der Anzahl der diffundierenden Teilchen. Wenn es also Teilchen der Sorte 1 und 2 gibt, so ist:

$$\frac{\left(\frac{N_1}{N_2}\right)_{Vak}}{\left(\frac{N_1}{N_2}\right)_{Rohr}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \frac{\overline{u_1}}{\overline{u_2}}$$

Pro Zeiteinheit diffundieren demnach genauso viele Teilchen wie auf die Fläche des Loches auftreffen.

3.3 Urantrennung

Um U^{235} von U^{238} zu trennen sind folgende Verfahren wichtig:

3.3.1 Trenndüsenverfahren

Uran besteht zu 0.7% aus U^{235} und zu 93.3% aus U^{238}
Bei diesem Kreisprozeß wird der „Feedstrom“ an der Trenndüse, an der der „Produktstrom“ entnommen wird, vorbeigeführt, der Rest heißt dann „Wastestrom“ und wird wieder als Feedstrom benutzt ... .
Als Trennmittel wird meist UF_6 verwendet

$$\alpha = \frac{\left(\frac{U^{235}}{U^{238}}\right)_{Produkt.}}{\left(\frac{U^{235}}{U^{238}}\right)_{Feed.}} = \sqrt{\frac{m_{238}}{m_{235}}} \Longrightarrow \alpha = 1.004$$

3.3.2 Zentrifugentrennung

Zentrifuge mit Radius r, Umdrehungsgeschwindigkeit $v = \omega r$
hier: $v = 400\frac{m}{sec}, T = 300K$, ($\omega$ = Winkelgeschwindigkeit)

$$\frac{N_r}{N_{r=0}} = e^{\frac{Mv^2}{2RT}} \Longrightarrow \alpha = e^{-\frac{(M_{235}-M_{238})v^2}{2RT}} = 1.1$$

Beispiel für die mittlere Molekülgeschwindigkeit von Stickstoff N_2: Nach 3.7.3 ergibt sich $\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$:

$$M_{N_2} = 28g = 0.028\frac{kg}{Mol}, T = 300K$$

$$\Longrightarrow \overline{u_2} = \sqrt{\frac{\frac{3\cdot 8.314 kg\frac{m^2}{sec^2}}{MolK}300K}{0.028\frac{kg}{Mol}}} \approx 500\frac{m}{sec}$$

3.4 Molare Wärmekapazität

Wenn einem System Wärme zugeführt wird, ändert sich der Zustand des Systems, es könnte z. B. eine Temperaturerhöhung auftreten. Sofern nur fast undendlich kleine (infinitesimale) Wärmeübergange stattfinden, ist die zugeführte Wärmemenge proportional der Temperatur des Systems.
D. h.

$$dq = C \cdot dT$$

und C ist die „spezifische Wärme“ oder „Wärmekapazität“. Bildet man nun das Verhältnis $C_m = \frac{C}{n}$ (n=Molzahl), so erhält man die molare Wärmekapazität.

3.4.1 Molare Wärmekapazität bei konstanten Volumen

Innere Energie der Translation $U = E_{kin} = \frac{3}{2}RT, V = konst.$

$$Q = C_V \Delta T = \Delta U = \Delta E_{kin} = \frac{3}{2}R\Delta T$$

$$\frac{Q}{\Delta T} = C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\Delta E_\alpha}{\Delta T} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{dE_kin}{dT} = \frac{3}{2}R$$
$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

3.5 Freiheitsgrade

Die Freiheitsgrade eines Moleküls geben die „Bewegungsmöglichkeit“ bezüglich der jeweiligen Bewegung an.

- Freiheitsgrade bezüglich <u>Translation</u>:
  Translationsbewegung ist in die drei Raumrichtungen möglich → 3 FG
  Translationsenergie je $FG = \frac{1}{2}RT$
  C_V je FG = $\frac{1}{2}R$

- Freiheitsgrade bezüglich Rotation:
  Rotationsbewegung ist bei gewinkelten Molekülen um 3 Achsen möglich, bei linearen nur um 2
  $\rightarrow$ gewinkeltes Molekül: 3 FG, lineares Molekül: 2 FG
  Rotationsenergie je $FG = \frac{1}{2}RT$
  C_V je FG $= \frac{1}{2}R$

- Freiheitsgrade bezüglich Schwingung:
  Die Anzahl der Freiheitsgrade der Schwingung sind aus der Formel im unteren Beispiel zu entnehmen
  Schwingungsenergie je $FG = RT$
  C_V je FG $= R$

3.5.1 Anwendung Freiheitsgrade

Die Gesamtzahl der Freiheitsgrade ändert sich z. B. beim Übergang von Atomen zu Molekülen nicht!
Molekül aus N Atomen:
N Atome haben 3N Freiheitsgrade der Translation
Molekül aus N Atomen:
3 FG der Translation
3 FG der Rotation (gewinkelt) 2 FG der Rotation (linear)
x FG der Schwingung
Da Gesamtzahl (3N) konstant

$$\Longrightarrow x\ FG_{Schwing.} = 3N - 3FG_{Trans.} - [3FG\ oder\ 2FG]_{Rot.}$$

Beispiel:

$$O - C - O : FG_{Schwing.} = 9 - 3 - 2 = 4$$
$$H_2O : FG_{Schwing} = 9 - 3 - 3 = 3$$

3.6 Molekül-Stoßzahl eines Moleküls

Die Stoßzahl gibt an, wieviele Stöße ein Atom oder Molekül mit anderen Teilchen in einem festgelegten Zeitintervall ausführt
$[Z_1] = \frac{1}{sec}$, Z_1= Zahl der Stöße eines Moleküls
Mittlere Freie Weglänge λ zwischen 2 Stößen ($[\lambda] = m]$
Gesamtzahl aller Stöße $Z_{1,1}$ ($[Z_{1,1}] = \frac{1}{m^3 sec}$)

Zur Vereinfachung der Rechnung wird folgendes vorausgesetzt: $\delta = 2r$, mittlere Geschwindigkeit $= \overline{u}$ Im Stoßzylinder werden die gestoßenen Teilchen als Punkte angenommen, dafür wird das stoßende Teilchen mit dem Radius δ (statt r) angenommen (also $\underline{\delta = 2r}$).

$$A_{Stoßzylinder} = \pi\delta^2 \qquad \overline{u} = \frac{l}{t} \qquad \frac{V_{Stoßzylinder}}{t} = \pi\delta^2\overline{u}$$

$$\text{Teilchendichte} = \frac{N}{V}$$
$$Z_1 = V_{St.}\frac{N}{V} = \pi\delta^2\overline{u}\frac{N}{V}$$

Vereinfachung der Rechnung: Alle Teilchen sind „gleich“ und treffen senkrecht aufeinander, es ergibt sich nach 3.7.3:

$$\overline{u}_{rel} = \sqrt{\overline{u}_1^2 + \overline{u}_2^2} \qquad \left(\overline{u}_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}\right)$$
$$= \sqrt{\frac{8RT}{\pi}\frac{1}{\frac{M_1 M_2}{M_1+M_2}}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \qquad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1+M_2} \text{ reduzierte Masse}$$

$$\Longrightarrow Z_1 = \pi\delta^2\overline{u_{rel}}\frac{N}{V} = \pi\delta^2\sqrt{2}\overline{u}\frac{N}{V}$$

3.6.1 Freie Weglänge

Weg zwischen zwei Stößen (frei Weglänge λ)

$$\lambda = \frac{Weg}{Stoeße} = \frac{Weg/Zeit}{Stoeße/Zeit} = \frac{\overline{u}\cdot V}{\pi\delta^2\sqrt{2}\overline{u}N} = \frac{V}{\pi\delta^2\sqrt{2}N}$$

3.6.2 Gesamtzahl aller Stöße

$$Z_{1,1} = Z_1\frac{N}{V}\frac{1}{2} \qquad 1/2 \text{ wegen Doppelzählung}$$
$$= \frac{\pi\delta^2}{\sqrt{2}}\overline{u}\left(\frac{N}{V}\right)^2 [sec^{-1}m^{-3}]$$

Beispiel N_2:

$$p_i = 1atm;\ T = 25°C;\ \delta = 2\cdot10^{-8}cm;\ M = \frac{28g}{Mol}$$
$$\Longrightarrow \overline{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 475\frac{m}{sec}$$
$$\Longrightarrow \lambda = 2.3\cdot10^{-5}$$
$$\Longrightarrow Z_1 = 2\cdot10^9 sec^{-1}$$
$$\Longrightarrow Z_{1,1} = 2.45\cdot10^{28}\cdot\frac{1}{cm^3 sec}$$
$$\left(1\frac{Mol}{l} \Longrightarrow Z_{1,1} = 5\cdot10^{10}\frac{Mol}{lsec}\right)$$

3.7 Maxwell-Boltzmann-Geschwindigk.-Verteilung

3.7.1 Eindimensionale Verteilungsfunktion

gesucht ist die Wahrscheinlichkeit einer best. Geschwindigk. eines Teilchens.
Ansatz:

$$A\frac{N_{\varepsilon_i}}{N} = g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \qquad A \text{ Normierungsfaktor}$$
$$\frac{dN_{u_x}}{N} = Ae^{-\frac{mu_x^2}{2kT}}\cdot du_x$$

(dN_{u_x} ist die Teilchenzahl mit Geschwindigkeiten zwischen u_x und $du_x + u_x$) wegen Normierung gilt:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dNu_x}{N} = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2}\frac{u_x^2}{kT}} du_x$$

$$\Longrightarrow \frac{1}{A} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2}\frac{u_x^2}{kT}} du_x = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} \frac{dz}{\sqrt{a}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} \qquad (z^2 = \frac{m}{2kT} u_x^2 = a u_x^2)$$

$$\Longrightarrow A = \sqrt{\frac{a}{\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

$$f_{n_x} = \frac{dNu_x}{Ndu_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{m}{2}\frac{u_x^2}{kT}}$$

3.7.2 Zweidimensionale Verteilungsfunktion

Bei dieser und der 3D-Herleitung hatte ich keine Lust, Bildchen zu malen, es werden hier kleine Ausschnitte eines Kreises betrachtet, in welchen die Teilchen die Geschwindigkeiten $u + dU$ haben.

$$\frac{dNu}{N} = \frac{dNu_x \cdot dNu_y}{N^2} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{2}{2}} \cdot e^{-\frac{m}{2}\frac{u_x^2+u_y^2}{kT}} \cdot du_x du_y$$

$$W = \frac{dNu}{N} = \frac{m}{2\pi kT} \cdot e^{-\frac{m}{2}\frac{u^2}{kT}} \cdot (2\pi u) du \qquad u^2 = u_x^2 + u_y^2$$

Dabei ist $2\pi u$ der Umfang des Kreisrings

$$\Longrightarrow f(u) = \frac{m}{2\pi kT} \cdot e^{-\frac{m}{2}\frac{u^2}{kT}} 2\pi u$$

3.7.3 Dreidimensionale Verteilungsfunktion

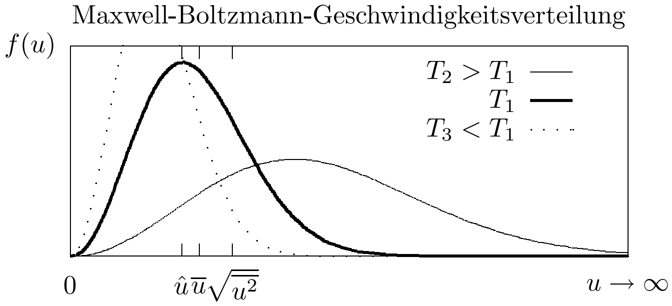
Vollständige Geschwindigkeitsverteilungsfunktion nach Maxwell und Boltzmann

Betrachtet werden Teilchen, die eine Geschwindigkeit haben, die dem Volumen eines Stückchens aus der Kugelschale entsprechen, die von den Werten $u + du$ gebildet wird.

$$W = \frac{dNu}{N} = \frac{m}{2\pi kT} \cdot e^{-\frac{m}{2}\frac{u^2}{kT}} \cdot (4\pi u^2) du \qquad \text{mit } u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

dabei ist $4\pi u^2$ die Fläche der Kugelschale

$$\Longrightarrow f(u) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m}{2}\frac{u^2}{kT}} 4\pi u^2$$



Fläche unter der Kurve = *konst.* (bei $T = konst$ oder $M = konst$)

- Häufigste Geschwindigkeit Die häufigste Geschwindigkeit erhält man, indem man nach Nullstellen der Ableitung der Verteilungsfunktion sucht. Die häufigste Geschwindigkeit wird oft auch als wahrscheinlichste Geschwindigkeit bezeichnet, da es sich bei der Funktion ja eigentlich um eine Wahrscheinlichkeitsverteilung handelt.

$$\hat{u} \Rightarrow \frac{df(u)}{du} = 0 \qquad \Longrightarrow \hat{u} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

- Mittlere Geschwindigkeit Die mittlere Geschwindigkeit erhält man, indem man die Summe der Geschwindigkeiten multipliziert mit der Anzahl der zugehörigen Teilchen durch die Gesamtzahl der Teilchen teilt. Die Gesamtzahl der Teilchen ist hier wegen der oben vorgenommenen Normierung =1.

$$\overline{u} = \frac{N_1 u_1 + N_2 u_2 \cdots}{N_1 + N_2 + \cdots} = \frac{\sum N_i u_i}{\sum Ni} = \frac{\sum f(u_i) n_i}{\sum f(u_i)} = \frac{\int_0^\infty u f(u) du}{\underbrace{\int_0^\infty f(u) du}_{=1}}$$

$$\int_0^\infty u f(u) du = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty u^2 u \cdot e^{-\frac{m}{2}\frac{u^2}{kT}} du$$

$$\Longrightarrow \overline{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Will man die mittlere Geschwindigkeit eines Gases mit unterschiedlichen Teilchen untersuchen, so hat man statt der Molmasse die „reduzierte Masse“ einzusetzen:

$$\Longrightarrow \bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \qquad \mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

- Mittlere Quadratische Geschwindigkeit Diese Geschwindigkeit erhält man wie die mittlere (s.o.) nur muß man hier statt der Geschwindigkeit das Quadrat der Geschwindigkeit einsetzen.

$$\overline{u^2} = \frac{\sum u^2 f(u)}{\sum f(u)} = (m2\pi kT)^{\frac{3}{2}}\, 4\pi \int_0^\infty u^2 u^2 \cdot e^{-\frac{m}{2}\frac{u^2}{kT}} du$$
$$\Longrightarrow \overline{u^2} = \frac{3KT}{m} = \frac{3RT}{M}$$

Die drei charakteristischen Geschwindigkeiten stehen in einem festen Verhältnis zueinander:

$$\sqrt{\overline{u^2}} : \bar{u} : \hat{u} = 1 : \sqrt{\frac{8}{3\pi}} : \sqrt{\frac{2}{3}} = 1 : 0.92 : 0.82$$

3.7.4 Stern-Lammert-Experiment

Es werden Elektronen durch zwei hintereinander liegende Blenden und zwei auf einer starren Achse rotierenden Schlitzscheiben geschossen und in einem Detektor aufgefangen. (Skizze siehe Atkins S.665, Abb. 26-5)

$$\text{Laufzeit } t_e = \frac{d}{u} \qquad \text{Geschwindigkeit } t_u = 1/\nu$$
$$\Rightarrow \frac{1}{\nu} = \frac{d}{u} \qquad \Rightarrow u = d \cdot \nu \qquad \nu = \text{Frequenz}$$

(Versuch wird bei verschiedenen T und M durchgeführt)
Anhand des Ergebnisses erkennt man die Korrektheit der Maxwell- Boltzmann Beziehung

3.8 Transportgesetze

- Newton: Impulsstrom $= A\eta\frac{dv}{dx}$ η Viskositätskoeffizient
- Ohm: Ladungstrom $= A\kappa\frac{du}{dx}$ κ spezifische Leitfähigkeit
- Fourier: Wärmestrom $= A\Lambda\frac{dT}{dx}$ Λ Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
- Fick: Teilchenstrom $= AD\frac{dc}{dx}$ D Diffusionskoeffizient

Man nennt Größen $d\xi/dx$) Gradient (hier: Geschwindigkeits-, Spannungs-, Temperatur und Konzentrationsgradient, A ist die Fläche, die durchströmt wird.

3.8.1 Viskosität, Impulstransport

Teilchensprung von einer Energieebene auf eine andere (Abstand Δx = mittlere freie Weglänge λ)

$$v_2 = v_1 + \frac{dv}{dx} \cdot \Delta x$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\text{Impulsübertragung}}{\text{Teilchensprung}} = m\Delta v = m\frac{dv}{dx}\cdot\lambda$$

$$\frac{\text{Teilchensprünge}}{\text{Zeiteinheit}} = \frac{1}{6}A\overline{u}\frac{N}{V} \qquad \text{(1/6 wegen 3 Raumrichtungen)}$$

$$\frac{\text{Impulsänderung}}{\text{Zeiteinheit}} = \frac{1}{6}m\frac{dv}{dx}\lambda A\overline{u}\frac{N}{V}\cdot 2 = K\ (Kraft)$$

($\overline{u}$ mittlere Molekulargeschwindigkeit, v Strömung)

$$\Longrightarrow \eta = \tfrac{1}{3}m\tfrac{N}{V}\lambda\overline{u} = \tfrac{1}{3}\varrho\lambda\overline{u}$$

$$\Rightarrow \varrho \sim \tfrac{N}{V} \sim p \qquad \lambda \sim \tfrac{1}{p} \qquad \Rightarrow \eta \text{ Druckunabhängigkeit}$$

$$\left(\overline{u} = \sqrt{\tfrac{8RT}{\pi m}} \sim \sqrt{T} \sim \tfrac{1}{\sqrt{m}}\right) \Rightarrow \eta \sim \sqrt{T},\ \eta \sim m\tfrac{1}{\sqrt{m}} = \sqrt{m}$$

$$[\eta] = \tfrac{g}{cm^3}\cdot cm\cdot\tfrac{cm}{sec} = \tfrac{g}{cm\cdot sec} = 1Poise = 0.1\tfrac{kg}{msec} = 0.1Pa\cdot sec$$

Beispiel: Stickstoff N_2

$$\eta_{N_2} \quad \approx 2\cdot 10^{-4}Poise \quad \text{Theorie}$$

$$\eta_{N_2} \quad (25°C;\ p \approx 1-200atm) \approx 1.77\cdot 10^{-4} - 2.2410^{-4}Poise \qquad \text{Praxis}$$

$$1atm \Rightarrow \lambda = 2\cdot 10^{-5}cm \qquad 200atm \Rightarrow \lambda = 1\cdot 10^{-7}cm$$

$$\text{bei kleinen Drucken: } \lambda \approx d \qquad \text{bei großen Drucken: } \lambda \approx \delta$$

(vorausgesetzt bei $p = p^0$ nach Kinetischer Gastheorie: $\lambda \gg \delta, \quad \lambda \ll d$, d = Gefäßdimension, δ = Moleküldurchmesser)

$$O_2 : (1-700torr)\ 0°C \Rightarrow \quad \eta = 1.92\cdot 10^{-4}Poise$$

$$100°C \Rightarrow \quad \eta = 2.44\cdot 10^{-4}Poise$$

$$(760torr = 760mmHg = 1atm)$$

$$\frac{\eta_{373}}{\eta_{273}} = 1.27\ \text{(exp.)} \qquad \frac{\sqrt{373}}{\sqrt{273}} = 1.17\ \text{(theor.)}$$

Sutherlandkorrektur:
Die „Sutherlandkorrektur“ wurde eingeführt, da sich beim Zusammenstoß zweier Teilchen (Atome) diese etwas zusammendrücken, daß heißt es muß ein Korrektur des Stoßdurchmessers durchgeführt werden, um zu besseren Ergebnissen zu gelangen. (Diese Korrektur taucht allerdings nicht in allen Lehrbüchern auf und ist daher vermutlich nicht sonderlich wichtig für die physikalisch-chemischen Anfänger)

$$\lambda = \lambda^{\infty}\cdot\frac{T}{T+C}$$

Beispiel:

$$\frac{\eta_{D_2}}{\eta_{H_2}} = \sqrt{\frac{m_{D_2}}{m_{H_2}}} = \sqrt{2} \qquad m_D = 2m_H$$

Theorie = Experiment

3.8.2 Wärmetransport

$$\eta = \tfrac{1}{3}\varrho\lambda\overline{u} = \tfrac{1}{3}m\tfrac{N}{V}\lambda\overline{u}$$

$$\text{Wärmetransport:} \quad \dot{Q} = A\Lambda\tfrac{dT}{dx}$$

$$\Longrightarrow \Lambda = \tfrac{1}{3}\tfrac{N}{V}\lambda\overline{u}C_V = \eta \cdot C_V/m \qquad [\tfrac{J}{secKcm}]$$

$$\Longrightarrow \tfrac{\Lambda \cdot m}{\eta \cdot C_V} = 1 \qquad \text{für alle Gase (theor.)}$$

$$\tfrac{\Lambda \cdot m}{\eta \cdot C_V} = 2.5 \text{ (für Edelgase)},\ 2.0\ (H_2O),\ 1.9\ (O_2),\ 1.74\ (CH_4) \qquad \text{(exp.)}$$

(Anwendung: Wärmeleitfähigkeitsmanometer)

Hierbei ist wohl Λ der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient, der allerdings z. B. im Atkins mit κ bezeichnet wird.

3.8.3 Teilchentransport, Diffusion

$$\dot{N} = \tfrac{dn}{dt} = -AD\tfrac{dc}{dx}$$

n=Anzahl der Mole, die pro Zeiteinheit durch eine Fläche strömen

$$\Longrightarrow D = \tfrac{1}{3}\overline{u}\lambda = \tfrac{n}{\varrho} \qquad [\tfrac{cm^2}{sec}]$$

$$D \sim \sqrt{T},\ D \sim \tfrac{1}{p},\ D \sim 1\sqrt{M}$$

$$N_2 \Longrightarrow D = 0.3\tfrac{cm^2}{sec}$$

unter Normalbedingungen: $\lambda = 2 \cdot 10^{-5}cm,\ \overline{u} = 4.75 \cdot 10^4\tfrac{cm}{sec}$

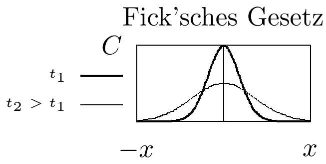
D ist der „Proportionalitätsfaktor des Materieflusses“, den man auch als „Diffusionskoefizienten“ bezeichnen könnte.
Beispiel: $H_2,\ O_2,\ CO_2,\ CO$

$$\begin{aligned}
\eta &= 0.8 - 1.6 \cdot 10^{-4} Poise \qquad \varrho = 0.9 - 2.0 \cdot 10^{-4}\frac{g}{cm^3} \\
D &= 1.3 - 0.1\frac{cm^2}{sec} \\
\Rightarrow \quad & \frac{D \cdot \varrho}{n} = 1 \text{ (theor.)} \qquad D = 1.34 - 1.50 \text{ (exp.)}
\end{aligned}$$

3.8.4 Expansion ins Vakuum, Fick'sche Gesetze

Die Expansion ist eine Form der linearen Diffusion

1.Fick'sches Gesetz: $\frac{dn}{dt} = -DA\frac{dc}{dx}$
2.Fick'sches Gesetz: $\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2}$
Grenzbedingungen:
$t = 0 \Rightarrow C(x \neq 0) = 0 = C_0$
$t = \infty,\ x = konst. \Rightarrow C(x) = konst.$
$t = \infty,\ x = \infty \Rightarrow C(x) = 0$
x = Länge der Diffusionsstrecke
C Konzentration



$$\Longrightarrow C(x,t) = \frac{n}{2(\pi D)^{\frac{1}{2}}}\frac{1}{A} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

gesucht: Anzahl der Moleküle, die nach der Zeit t die Strecke zwischen x und $x + dx$ durchlaufen haben, oder die Zeit t, die die Moleküle benötigen, um im Mittel die Strecke x zu durchlaufen. Sie werden analog den Geschwindigkeiten in der Maxwell-Boltzmann-Verteilung ausgerechnet: (s. 3.7)

$$\frac{dnx}{ndx} = p(x) \qquad \text{analog } \frac{dNu}{Ndu} = f(u)$$

$$\frac{dnx}{n} = p(x)dx = \frac{CxAdx}{n} = \frac{1}{2\sqrt{\pi D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot dx$$

Mittelwert $\overline{x}$ wie $\overline{u}$ berechnen:

$$\overline{x} = \frac{x_1N_1 + x_2N_2 + \cdots}{N_1 + N_2 + \cdots} = \frac{\sum N_i x_i}{\sum N_i} = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot p(x)dx = 0$$

Mittleres Verschiebungsquadrat wie $\overline{u^2}$ berechnen:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot p(x)dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot dx = 2Dt$$

Beispiel1: Helium (He) in Turmalin: $D = 10^{-8}\frac{cm^2}{sec}$, Durchmesser $x = 10cm$
Frage: Wie weit diffundiert das Helium in 10a?

$$\overline{u^2} = 2DT \Rightarrow \sqrt{\overline{u^2}} = 2.5cm$$

Beispiel2: Katalysator in Glaskolben: $D \approx 1\frac{cm^2}{sec}$, $x = 10cm$

$$\Rightarrow t \approx 50sec$$

$$\begin{aligned}
D_{\text{Gas}} &\approx 0.1 - 1\frac{cm^2}{sec} \\
D_{\text{Flüssigkeit}} &\approx 10^{-5} - 10^{-4}\frac{cm^2}{sec} \\
D_{\text{Festkörper}} &\approx \ldots - 10^{-8}\frac{cm^2}{sec}
\end{aligned}$$

3.9 Wechselwirkungspotentiale

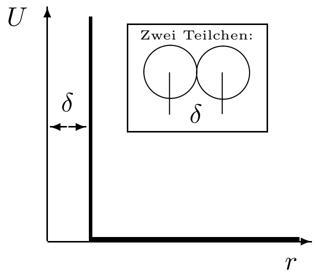
Zwischen Atomen im Molekül bestehen Wechselwirkungskräfte, anziehende abstoßende in Abhängigkeit vom Abstand der Atome zueinander.

Im folgenden sind einige bekannte Potentiale aufgeführt, die die Wechselwirkung der Atome in Molekülen beschreiben. Sie unterscheiden sich, wie man sieht, in ihren Anforderungen recht deutlich.

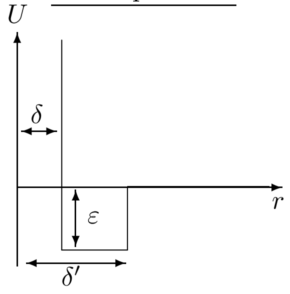
Beim „Harte Kugel Potential“, welches keine anziehenden Kräfte einbezieht, ergeben sich ab dem Abstand δ, welcher dem Moleküldurchmesser entspricht, unendliche Abstoßungstoßungskräfte.

Das Lennard-Jones Potential ist „gültig“ bei Van-der Waals Wechselwirkungen, (s. auch 3.0.6):

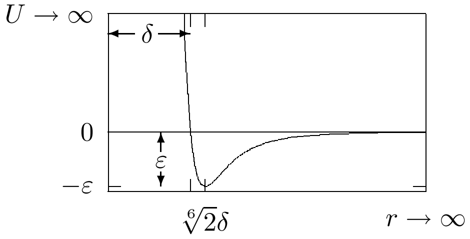
Das Harte Kugel Potential



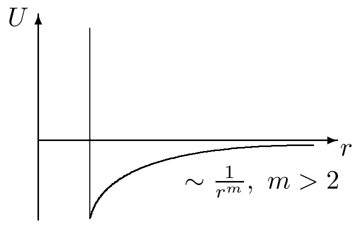
Kastenpotential



Lennard-Jones-Potential



Sutherland Potential



Die auftretenden Bezeichnungen sind:

δ	meist: σ Moleküldurchmesser
ε	Tiefe des Potentialtopfes
U	potentielle Energie (z.B.)

Wenn U minimal ist, befindet sich das Molekül im Gleichgewicht.

4 Thermodynamik

Die „Innere Energie“ eines System ist gleich der Summe der Einzelenergien

$$U = E_1 + E_2 + E_3 + \ldots + E_n = \sum_{i=1}^{n} E_i$$

Man kann prinzipiell alle Energiearten in andere umwandeln: Wärmeenergie in mechanische- in elektrische- in chemische und in umgekehrter Richtung. Dabei ist zu beachten, daß die Wärmeenergie eine niedere Energieart ist und nie vollständig in andere Energien umgewandelt werden kann!

4.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

In einem abgeschlossenen System ist die innere Energie konstant

$$\Delta U = \Delta \sum_i E_i = 0$$

U ist eine wegunabhängige Zustandsfunktion ($U(T, V, n, \ldots)$)

$$du = \delta q + \delta W \qquad \text{(W Arbeit, q Wärme)}$$

Wird z. B. ein Gas durch einen Stempel, der sich die Strecke dx bewegt, so so wird Volumenarbeit geleistet (hier: keine chem. Reaktion, $n_i = konst$)

$$F = p \cdot A \qquad \delta W = F dx = pA dx = -pdV$$

Konvention: abgegeben Arbeit und abgegeben Wärme sind negativ
Die Arbeit ist die Fläche unter der p-V Kurve:

$$\int_{V_1}^{V_2} dW = W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Verfolgt man unterschiedliche Kreisprozesse, so ergeben sich auch unterschiedliche Arbeiten, d. h. Arbeit W (und auch Wärme q) sind wegabhängig
Beispiele:

- Verbrennung, Hydratation (von HCl)

  $$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl \rightarrow 2H^+ + 2Cl^- \quad (T = 25°C,\ p = 1atm)$$

  Verbrennung bei konstantem Volumen:

  $$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \quad \Delta v = 0,\ W = 0,\ q = -43.8\frac{kcal}{Mol}$$

Hydratation:

$$2HCl\ (+H_2O) \rightarrow 2H^+ + Cl^- \quad W_{Vol} = 1.2\tfrac{kcal}{Mol}, q = -34.4\tfrac{kcal}{Mol}$$

$$\begin{aligned} \Longrightarrow \Delta U &= \underline{-77\frac{kcal}{Mol}} \\ q &= -78.2\frac{kcal}{Mol} \quad \text{(Gewinn)} \\ W &= 1.2\frac{kcal}{Mol} \quad \text{(Verbrauch)} \end{aligned}$$

- Elektrolyse

$$\begin{aligned} \text{Anode:} \quad & H_2 \rightarrow 2H - aq^+ + 2e^- \\ \text{Kathode:} \quad & CL_2 + 2e^- \rightarrow 2CL^-_{aq} \end{aligned}$$

$$\Delta E \text{ (Spannung)} = 1.36V \Rightarrow \text{W=transportierte Ladung} \cdot \text{Spannung}$$
$$\text{transportierte Ladung: } n_e \cdot e_0 \cdot N_L = n_e F$$
$$(F = 1 \text{ Faraday} = 1.6 \cdot 10^{-19} Asec \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 96000\tfrac{Asec}{Mol}$$
$$W = \text{Potentialdifferenz} \cdot \text{transportierte Ladung}$$

$$\begin{aligned} \Longrightarrow \Delta U &= \underline{-77\frac{kcal}{Mol}} \\ q &= -15.4\frac{kcal}{Mol} \\ W &= -61.6\frac{kcal}{Mol} \end{aligned}$$

Anhand dieser beiden Beispiele kann man erkennen, daß die inneren Enrgien nicht wegabhängig sind: $\Delta U_1 = \Delta U_2$. Man sieht jedoch weiterhin, daß der zweite Weg eneregetisch günstiger war, da dabei die abgegebene Wärme geringer war und keine Arbeit in das System hineingesteckt werden mußte, sondern frei wurde:

$$dU = \delta q + \delta W$$

die δ's sollen verdeutlichen, daß die Größen dahinter wegabhängig sind.

4.1.1 Zustandsfunktionen

Zustandsfunktionen sind, ganz allgemein, Funktionen, die über den „Zustand" des Systems und nicht über den Weg, wie das System zu jenem Zustand gekommen ist, informieren.

Einige, schon bekannte Beispiele:

$$\left[\begin{array}{c} dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{t,p} dn \\ \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n};\ \beta = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n};\ V_{mol} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,n} \end{array}\right]$$

Nun folgt das „Totale Differential der Inneren Energie“, welches wie oben formuliert über die Arbeitsfähigkeit des Systems, die im System enthaltene „formunabhängige“ Energie, Auskunft gibt:

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

Bei konstantem Volumen ($V = konst,\ dV = 0$) und konstanter Teilchenzahlen des Systems beschreibt eine Änderung der inneren Energie die Wärmeänderung des Systems (diese Voraussetzungen sind nicht sehr oft erfüllt, chemische Reaktionen laufen z. B. meist unter konstantem Druck und nicht unter konstantem Volumen ab).

Jetzt ergibt sich das totale Differential zu:

$$\Rightarrow dU = \delta q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT$$
$$\xrightarrow{\div dT} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta q}{\delta T}\right)_V \equiv C_V$$

C_V ist die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen (3.4).

4.2 Enthalpie

Häufig werden Prozesse nicht bei konstantem Volumen, sondern bei konstantem Druck durchgeführt (z. B. chemische Prozesse unter Atmosphärendruck). Um nun solche Prozesse einfacher beschreiben zu können, wurde die „Enthalpie“ eingeführt. Sie ist wie die innere Energie eine Systemeigenschaft und ein Maß für die Energie eines Systems.

$$\mathrm{H} = \text{Enthalpie} = U + pV$$
$$\Rightarrow dH = dU + d(pV) = \delta q - pdV + pdV + V dp$$

Daraus folgt das „Totale Differential der Enthalpie“, welches von den Änderungen der inneren Energie und der äußeren Energie (pV) (Volumenarbeit) abhängt:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{T,p} dn = \delta q + V dp$$

Hält man sowohl Druck konstant ($p = konst,\ dp = 0$), als auch die Teilchenzahl des Systems ($dn = 0$), so beschreibt eine Enthalpieänderung die Änderung der

Wärme des Systems. Es ergibt sich als übriggebliebenes totales Differential:

$$\Rightarrow dH = \delta q_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} dT$$

Aus der Zustandsfunktion der Enthalpie läßt sich somit also streng nach der Definitionsgleichung der Wärmekapaziät ($C = \frac{dq}{dT}$) die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck genauso bestimmen, wie die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen aus der Inneren Energie, man dividiert das (vereinfachte) totale Differential einfach durch dT und erhält:

$$\Longrightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\delta q}{\delta T}\right)_{p} \equiv C_p$$

Laut Konvention ist nun die Enthalpie der Elemente $H^0 = H(298K, 1atm) = 0$ (Standardenthalpie), also ergibt sich die Enthalpie als:

$$H = H(T = 298K) + \int_{298K}^{T} C_V dT \quad \text{oder}$$

$$H(p) = H(p_0) + \int_{p_0}^{p} \varepsilon dp$$

Es ergibt sich der „isotherme Drosseleffekt“:

$$\varepsilon \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T} = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}$$

Unter dem „Drosseleffekt“ versteht man die auftretende Temperaturdifferenz, die man zwischen dem komprimierten und expandierten Gas beobachtet, wenn man ein (reales) Gas über eine Drossel (im einfachsten Fall einen porösen Pfropfen) expandiert.

4.2.1 Reaktionsenthalpien bei Zimmertemperatur

Da man Reaktionsgefäße auch als „Systeme“ im thermodynamischen Sinne auffassen kann, kann man auch bei chemischen Reaktionen Enthalpien bestimmen. Sie ergeben sich aus dem beobachteten Wärmeübergang, wenn der Druck konstant gehalten wird. Ist $\Delta H_r > 0$, so spricht man von einer „endothermen“ Reaktion, andernfalls von einer exothermen. Ist eine Reaktion exotherm (endotherm), so bedeutet dies, das sie, sofern sie in einem adiabatischen Gefäß verläuft, eine Temperaturerhöhung (-erniedrigung) bewirken würde.

Die Standard-Bildungsenthalpie (ΔH_b^0)ist die Enthalpieänderung, die eine Reaktion aus reinen Elementen zu einem „neuen“ Stoff mit sich bringt. Demnach ist ΔH_b^0 von Elementen = 0.

Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion und demnach wegunabhängig ist, kann man den Hess'schen Satz, welcher besagt, daß man die Reaktionsenthalpie einer Reaktion aus den Standardbildungsenthalpien dieser Reaktion berechnen kann, anwenden. Nötigenfalls muß man die Reaktion in mehrere „kleinere“ Reaktionen aufspalten, um Reaktionen mit bekannten Bildungsenthalpien zu erhalten.

Beispiel einer einfachen Reaktion:

$$\begin{aligned} 2HN_3(fl.) &+ 2NO(gasf.) \longrightarrow H_2O_2(fl.) + 4N_2(gasf.) \\ \Delta H_r^0 &= (-187.8 + 4 \cdot 0)\, kJmol^{-1} - (2 \cdot 264.0 + 2 \cdot 90.25)\, kJmol^{-1} \\ &= -896.3 kJmol^{-1} \end{aligned}$$

Allgemein gilt:

$$\Delta H_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{b,i}^0$$

wobei ν_i der „stöchiometrische Koeffizient“ der Komponente i ist, welcher einfach die Anzahl der jeweiligen Reaktionspartner angibt. Er ist für die Produkte positiv und für die Edukte negativ.

Eine etwas kompliziertere Reaktion, die „Hydrierung von Propan„, steht im Atkins auf S. 88

4.2.2 Reaktionsenthalpien bei beliebiger Temperatur

Dummerweise laufen nicht alle chemischen Reaktionen bei $T = 298K$ ab, so daß man sich wieder einmal etwas neues ausdenken darf. Bei konstantem Druck ergibt sich die Enthalpieänderung aus:

$$H(T_2) = H(T_1) + (T_2 - T_1)\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = H(T_1) + (T_2 - T_1) \cdot C_p$$

sofern im jeweiligen Intervall die Temperatur als konstant angesehen werden kann. Dies gilt aber für jede an der Reaktion beteiligte Substanz, so daß:

$$\begin{aligned} \Delta H_r(T_2) &= \Delta H_r(T_1) + (T_2 - T_1) \cdot (C_{p,Produkte} - C_{p.Edukte}) \\ &= \Delta H_r(T_1) + \delta T \Delta C_{p,r} \end{aligned}$$

in der letzten Gleichung steht δT für die Temperaturdifferenz und $\Delta C_{p,r}$ für die Differenz der beiden Wärmekapazitäten. Ein Beispiel hierfür findet sich im Atkins auf Seite 89.

4.2.3 Kirchhoff'sches Gesetz

Etwas formaler ist folgende Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionsenthalpien, bei der auch die Einschränkung auf konstante Wärmekapazitäten in den jeweiligen Intervallen entfällt.

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)dT$$

dabei ist $C_p(T)$ die Differenz der an der Reaktion beteiligten Substanzen bei der Temperatur T. Wenn $C_{p,i}$ die molare Wärmekapazität der Substanz i ist, so gilt:

$$\Delta C_{p,r}(T) = \sum_i \nu_i C_{p,i}$$

ν_i sind wieder die stöchiometrischen Koeffizienten. Die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten schaut man laut Atkins in einer Tabelle nach (z. B. Atkins, S. 90).

4.2.4 Zusammenhang zw. Reaktionsenthalpie und -Energie

$$\Delta H_r = \Delta U_r + (pV)_{Produkte} - (pV)_{Edukte}$$

Bei Reaktionen ohne gasförmige Beteiligung kann man pV vernachlässigen, während es im Falle das Gase mitreagieren meist genügt, mit dem idealen Gas zu rechnen:

$$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta \nu_{Gas} RT$$

wobei $\Delta \nu_{Gas}$ die Molzahl n aus dem idealen Gasgesetz ist. Bei der Reaktion: $H_2O(fl.) \longrightarrow 1 \cdot H_2O(gasf.)$ ist also $\nu_{Gas} = 1$.

4.2.5 Caloriemetr. Bestimmung der Reaktionsenthalpien und -Energien

Diese gehen z. B. mit einem „Bombencalorimeter“, wie es in der Übungsaufgabe 29 aufgegriffen wird, oder mit einem Flammencaloriemeter vor sich.

Beim Bombencaloriemeter wird die Temperaturänderung gemessen, die sich im Verlauf der Reaktion ergibt. Daraus kann man dann $\Delta H = q_p$ und $\Delta U = q_V$ bestimmen, denn, wenn die Reaktion in einem adiabatischen System wie z. B. dem Bombencaloriemeter mit der Wärmekapazität C abläuft, so ergibt sich q als $q = C\delta T$, wenn δT die gemessen Temperaturdifferenz ist. Je nach Reaktionsbedingunen ist dann q entweder als ΔH_r oder ΔU_r zu identifizieren

4.2.6 Verbrennungsenthalpie

Eine weitere Reaktionenthalpie ist die „Verbrennungsenthalpie“ ΔH_c, welche allerdings im wesentlichen nicht neues bringt, da sie einfach die Reaktionsenthalpie einer vollständigen Oxidation einer best. Substanz (wie z. B. $CO_2, H_2O, \ldots$) ist. Ein angeblich wichtiges Beispiel ist die Verbrennung von Glucose:

$$C_6H_{12}O_6(fest) + 6O_2(gasf.) \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O(l)$$
$$\Delta_c H^0 = -2808 \tfrac{kJ}{Mol}$$

Anhand der „nützlichen" Reaktionsenthalpie dieser Reaktion, welche die Grundlage für die „biochemischen Aktivitäten" vieler Zellen ist, kann man so schöne Dinge wie eine Art „Wirkungsgrad" von anaeroben Zellen bestimmen (s. Atkins S.92) und auch sonst wird es einem im Leben an nichts mehr fehlen.

4.3 Innerer Druck, innere-, äußere Arbeit

$$\begin{aligned} \delta q &= dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV + pdV \\ &= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right) dV \end{aligned}$$

wenn man dies durch dT dividiert erhält man:

$$\left(\tfrac{\delta q}{dT}\right)_p = C_V + \left(\left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\tfrac{dV}{dT}\right)_p$$
$$C_P - C_V = \left(\left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\tfrac{dV}{dT}\right)_p = R \text{ (für ideale Gase)}$$
$$pdV = \text{äußere Arbeit} \qquad \left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \text{innere Arbeit}$$

$$\boxed{\Pi \equiv \left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T} \qquad \text{innerer Druck}$$

$$\begin{aligned} U(V) &= U(V_0) + \int_{V_0}^{V} \Pi dV \\ U(T,V) &= U(T_0,V_0) + \int_{T_0}^{T} C_V(V_0)dT + \int_{V_0}^{V} \Pi(T)dT = \\ &= U(T_0,V_0) + \int_{T_0}^{T} C_V(V)dT + \int_{V_0}^{V} \Pi(T_0)dT \end{aligned}$$

4.4 Expansion eines idealen Gases ins Vakuum

Bei einer Expansion eines idealen Gase ins Vakuum besteht kein Gegendruck, d. h. es muß keine Volumenarbeit aufgebracht werden. Auch entsteht keine Wärmedifferenz. Aus diesen Gegebenheiten folgt, daß sowohl die innere Energie, als auch die Temperatur konstant bleibt.

$$\Rightarrow \delta W = 0,\ \delta q = 0 \implies dU = 0,\ dT = 0$$

Die innere Energie eines idealen Gases ist demnach temperaturunabhängig.

$$\Leftrightarrow \left(\tfrac{dU}{dV}\right)_T = 0$$
$$V = \tfrac{RT}{p} \Rightarrow \left(\tfrac{dV}{dT}\right)_p = \tfrac{R}{p}$$
$$\implies C_p - C_V = R \text{ (für ideale Gase)}$$

Für ideale Gase ergibt sich also als Differenz der molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen die Gaskonstante $R = 8.314\frac{J}{Mol\cdot K}$. Diese Beziehung ist z. B. wichtig, wenn man in der Thermodynamik die molare Wärmekapazität C_p unter Zuhilfenahme der Kenntnis über Freiheitsgrade berechnen soll. (s. 3.5)

4.4.1 Adiabatische Expansion ins Vakuum

„Adiabatisch“ nennt man einen Prozeß, wenn in seinem Verlauf kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, also eine perfekte Wärmeisolierung vorliegt.

$$\text{d. h. } \delta W = 0,\ \delta q = 0,\ dU = 0$$
$$\Pi \equiv \left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\tfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\tfrac{dT}{dV}\right)_u = -C_V \left(\tfrac{dT}{dV}\right)_u$$

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, den wir bisher eigentlich noch gar nicht kennen, gilt angeblich folgendes:

$$\Pi = T\left(\tfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \text{und} \quad \tfrac{dp}{dT} = \tfrac{\alpha}{\beta}$$
$$\implies C_P - C_V = \left(T\left(\tfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p + p\right)\left(\tfrac{dV}{dT}\right) = \tfrac{\alpha}{\beta} T \cdot \alpha \cdot V = TV\tfrac{\alpha^2}{\beta}$$

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ist der thermische Ausdehnungskoeffizient (siehe 2.3.1),
$\beta = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n}$ der Kompressibilitätskoeffizient (siehe 2.3.2)

Daraus ergeben sich noch ein paar Ableitungen:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}{\partial V} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) = \frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\partial T} = \frac{\partial \Pi}{\partial T} \\
&= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) + T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \\
\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)
\end{aligned}$$

4.5 Arbeitsleistung des Idealen Gases

4.5.1 Expansion ins Vakuum

$\delta W = 0;\ dT = 0;\ \delta q = 0 \Rightarrow dU = 0$ (da für ideale Gase $\Pi = 0$ ist)

4.5.2 reversible, isotherme Expansion

Wenn ein Prozeß reversibel ist, bedeutet das, daß er immer im Gleichgweicht abläuft, es können also immer nur infinitesimales Schritte unternommen werden. Isotherm bedeutet, daß im Verlauf des Prozesses keine Temperaturänderungen auftreten ($dT = 0$).

$$dU = 0 \Longrightarrow \delta q = -\delta W$$
$$\delta W = -pdV \qquad \left(p = \tfrac{nRT}{V}\right)$$
$$-q = W = -nRT \int\limits_{V_1}^{V_2} \tfrac{dv}{V} = -nRT \ln\left(\tfrac{V_2}{V_1}\right) = nRT \ln\left(\tfrac{p_2}{p_1}\right)$$

Daß heißt, das die Wärmedifferenz proportional dem Logaritmus des Verhältnisses der Anfangs- und Enddrucke verhält (für ideale Gase).

4.5.3 reversible, adiabatische Expansion

$$dU < 0;\ dU = C_V dT = \delta W = -pdV$$
$$\Rightarrow C_V dT = -\tfrac{RT}{V} dV = \tfrac{-T(C_p - C_V)}{V} dV$$
$$\Rightarrow \tfrac{dT}{T} = \tfrac{-(C_p - C_V)}{C_V} \cdot \tfrac{dV}{V}$$
$$= (-\kappa - 1)\tfrac{dV}{V} \qquad \kappa = \tfrac{C_p}{C_V}\ (\kappa > 1)\ \underline{\text{(Adiabatenkoeffizient)}}$$
$$\Longrightarrow \ln T = -(\kappa - 1) \ln V + C. = \ln \tfrac{1}{V^{\kappa-1}} + C.$$
$$\Longrightarrow \ln T \cdot V^{\kappa-1} = konst \quad TV^{\kappa-1} = konst = T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} = \dots$$

Setzt man jetzt für $T = \frac{pV}{nR}$ ein. so folgt:

$$\Longrightarrow \tfrac{pV}{nR} V^{\kappa-1} \Rightarrow pV^{\kappa} = konst. = p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa} = \dots$$

im p-V Diagramm sind Adiabaten steiler als Isothermen:

$$\left(\frac{p}{V}\right)_{iso} = -\frac{p}{V} \qquad \left(\frac{p}{V}\right)_{ad} = -K\frac{p}{V}$$

$\Longrightarrow$ adiabatische Kompression erfordert mehr Arbeit als isotherme Kompression (allerdings wird bei der ad. Expansion auch mehr Arbeit frei)

Beispiel: ideales einatomiges Gas bei einer Kompression 10:1. d.h. es wird komprimiert z. B. von $10l$ auf $1l$ oder $100l$ auf $10l$, usw. .

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} \qquad C_V = \frac{3}{2}R \quad C_P = (\frac{3}{2}+1)R = \frac{5}{2}R$$

$$\kappa = \frac{5}{2}/\frac{3}{2} = 1.\hat{6}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 0.1 \quad T_1 = 273K,\ p = 1atm,\ n = 1Mol$$

$$T_2 = 273K\left(\frac{0.01atm}{0.001atm}\right)^{5/3-1} \Rightarrow T_2 = 1267K$$

Die Molzahl n kürzt sich bei obiger Rechnung raus, denn $C_{V_{ges}}$ ergibt sich als n mal C_V und $C_{p_{ges}}$ als $C_{V_{ges}} + n \cdot R$. Bei der Berechung von κ dividieren sich die n's also einfach weg.

Nach Poisson gilt angeblich bei Volumenänderung:

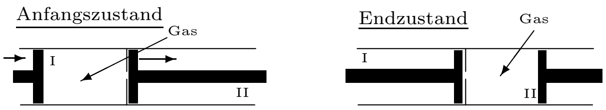
$$\text{Ad.}: \ p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa} = 46.4atm \qquad \text{Iso.}: \ p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa} = 10atm$$

$$\Delta U = W_{ad} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \frac{3}{2}R \cdot (1267-273)K = 2967cal$$

$$W_{iso} = -RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = 1251cal$$

4.5.4 Isenthalpe adiabatische, reversible Expansion

Zwei „gekoppelte“ Zylinder in einem Rohr mit Gas, zwischen den Zylindern befindet sich ein Ventil. Nun wird Zylinder-I in Richtung Ventil geschoben, woraufhin sich Zylinder-II zwangsläufig vom Ventil wegbewegt.
Anfang: $T_1;\ V_1;\ p_1;\ U_1;\ n = 1Mol,\ V_2 = 0;\ p_i = konst.$
Ende: $T_2;\ V_2;\ p_2 < p_1;\ U_2;\ V_1 = 0$



$$(1.HS: \ \Delta U = W + q)$$

wobei q entfällt, da der Prozeß adiabatisch verläuft:

$$W = W_1 + W_2 \qquad W = -\int_{V_A}^{V_E} pdV$$

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= -p_1\int_{V_1}^{0} dV - p_2\int_{0}^{V_2} dV \\ &= -p_1(0-V_1) - p_2(V_2 - 0) = p_1V_1 - p_2V_2 \end{aligned}$$

$$\Longrightarrow U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1 \qquad H = U + pV$$
$$\Longleftrightarrow H_2 = H_1$$
aus totalem Differential der Enthalpie:
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0 \quad (n_i = konst.)$$
$$\Rightarrow \text{ aus } \Delta p \Rightarrow \Delta T$$
$$\Longrightarrow \left(\frac{dT}{dp}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$
$$= -\frac{\varepsilon}{C_p} \equiv \delta = \text{Joule-Thomson-Koeffizient}$$

a) ideale Gase: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0;\ \varepsilon = 0 \Rightarrow \delta = 0$
b) reale Gase: $\varepsilon \neq 0;\ \delta \neq 0$

$$\delta > 0 \widehat{=} \text{Abkühlung bei Expansion } (\varepsilon < 0)$$
$$\delta < 0 \widehat{=} \text{Erwärmung des Gase bei Expansion } (\varepsilon > 0)$$

Frage: Wie groß ist die Erwärmung bzw. Abkühlung?

$$pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right) p$$
$$\Rightarrow V = \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$
$$\varepsilon = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} - T\left(\frac{R}{p} \cdot \frac{a}{RT^2}\right) = b - \frac{2a}{RT} \Rightarrow \delta = \frac{\left(\frac{2a}{RT} - b\right)}{C_p}$$
$$\text{bei tiefen T} \Rightarrow \delta > 0, \text{bei hohen T} \Rightarrow \delta < 0$$

Die Temperatur, bei der der Joule-Thomson-Koeffizient δ sein Vorzeichen ändert, heißt „Inversionstemperatur“, ist :

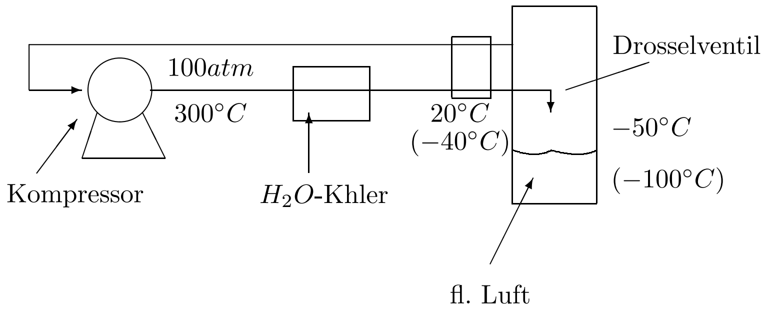
- $\delta > 0$, so erfolgt ein Abkühlung bei der Expansion
- $\delta < 0$, so erfolgt ein Erwärmung bei der Expansion

$$\delta = 0 \text{ bei } T_i = \frac{2a_i}{Rb} \qquad b = \frac{V_K}{3};\ a = \frac{9}{8}RT$$
$$\Longrightarrow T_i = \frac{27}{4}T_K = 2 \cdot T_B$$

Technische Bedeutung erlangt der Joule-Thomson-Koeffizient bei folgender Anwendung

4.6 Linde-Verflüssigung von Luft, Linde-Kälte-Maschine

Bei diesem Vorgang wird in einem Kreisprozeß Luft soweit abgekühlt, bis sie flüssig ist. Sie wird dadurch gekühlt, daß sie durch das Ventil expandiert wird, solange $also\delta > 0$ (in einem bestimmten Druck- und Temperaturbereich kann man das erreichen), wird sie also gekühlt

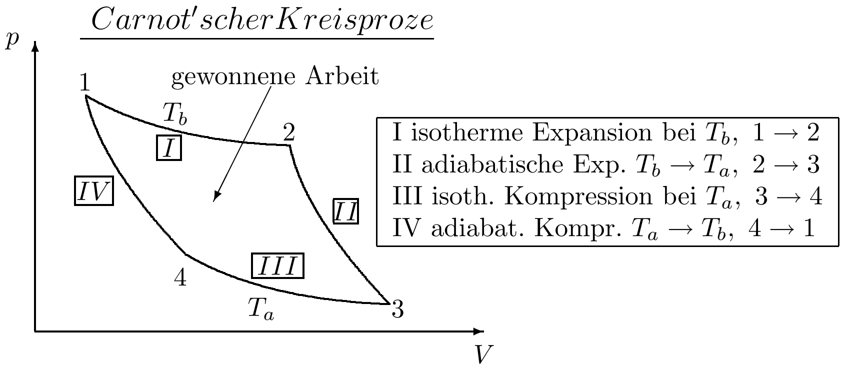


Oberhalb der Inversionstemperatur gibt es bei Ausdehnung ein Erwärmung
Beispiel H_2 Verflüssigung von H_2 nur mit fl. N_2 Vorkühlung

4.7 Umwandlung von Wärme in mechanische Energie

4.7.1 Wärmekraftmaschine nach Carnot

Die Carnot Maschine ist eine hypothetische Maschine, anhand derer man feststellen kann, in welchem Maß sich Wärme in Arbeit verwandeln läßt. Diese Maschine vollführt einen Kriesprozeß, den „Carnot'schen Kreisprozeß“, der aus den folgenden vier Einzelschritten besteht:



(Diese Zeichnung ist nur schematisch, in der Realität sehen die Kurve etwas verzerrter aus.) Im p-V Diagramm ergibt sich die gewonnene Arbeit als Fläche zwischen den Adiabaten bzw. Isothermen Die isotherme Expansion/Kompression

ergibt sich nach 4.5.2, die adiabatische Kompression nach :

$$w = \Delta U = \int\limits_{V} pdV = RT \int\limits_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

also ergibt sich die gesamte Arbeit wie folgt:

$$\begin{array}{ll} I & \Delta U = 0,\ \Delta T = 0,\ W_I = -RT_b \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right),\ q_1 = -W_1 \\ II & q = 0,\ \Delta U = W_{II} = C_V(\Delta T) = C_V(T_a - T_b) \\ III & \Delta U = 0,\ \Delta T = 0,\ W_{III} = -RT_a \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \\ IV & q = 0,\ \Delta U = W_{IV} = C_V(\Delta T) = C_V(T_b - T_a) \end{array}$$

Wie man leicht sieht, heben sich die beiden adiabatischen Schritte gerade auf, da $W_{IV} = -W_{II}$ ist. Die geleistete Arbeit ergibt sich demnach durch:

$$\Rightarrow W_{ges} = \sum_i W_i = W_I + W_{III} = -RT_b \ln\left(\tfrac{V_2}{V_1}\right) - RT_a \ln\left(\tfrac{V_4}{V_3}\right)$$

Nach den Beziehungen aus 4.5.4 folgt:

$$\text{da } TV^{\kappa-1} = \text{konst. ,folgt nach Poisson}$$
$$\Rightarrow \tfrac{T_b V_2^{\kappa-1}}{T_b V_1^{\kappa-1}} = \tfrac{T_a V_3^{\kappa-1}}{T_a V_4^{\kappa-1}} \Longrightarrow \tfrac{V_2}{V_1} = \tfrac{V_3}{V_4}$$

—damit ist der Kreisprozeß geschlossen.

Jetzt betrachtet man die bei T_b aufgenommene q_b und die bei T_a abgegebene Wärme q_a.

$$\text{aufgenommene Wärme bei } T_b\text{:} \quad q_b = RT_b \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$
$$\text{abgegebene Wärme bei } T_a\text{:} \quad q_a = RT_a \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Jetzt kann man, wie im folgenden beschriebn den thermodynamischen Wirkungsgrad berechnen.

4.7.2 Thermodynamischer Wirkungsgrad

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene therm. Energie}} \\ &= \frac{W}{q_b} = \frac{T_b - T_a}{T_b} = \left(1 - \frac{T_a}{T_b}\right) \end{aligned}$$

Man sollte beachten, daß man die Temperatur in Kelvin einsetzt!

Der Wirkungsgrad hat eine enorme Bedeutung, denn er drückt aus, daß man mit keiner Maschinem, die Wärme in Arbeit umwandelt, hundertprozentige

Ausbeute erlangen kann, da man den absoluten Nullpunkt schwerlich erreichen kann (3. HS).

Man kann jedoch, um einen etwas besseren Wirkungsgrad zu erzielen, statt der Erniedrigung der Temperatur des kälteren Reservoirs, versuchen die des anderen möglichst hoch zu halten. (Das folgt, wenn man sich die Formeln genauer anschaut.)

Aus diesen Beziehungen folgt also:

4.8 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Es ist unmöglich, mit einer periodisch arbeitenden Maschine (im Kreisprozeß) Wärme vollständig in Arbeit umzuwandeln ($T_a \neq 0$)
Beispiel:

$$\begin{aligned} T_a &= 20°C,\ T_b = 100°C \Rightarrow \eta = \frac{80}{373} = 21\% \\ &\text{79\% Wärmeenergie als Verlust} \\ T_a &= 100°C,\ T_b = 350°C \Rightarrow \eta = 40\% \end{aligned}$$

Betrachtet man den Menschen als Carnot-Maschine, so erhält man folgenden Wirkungsgrad:

$$T_b = 37°C,\ T_a = 20°C \Rightarrow \eta = 5\%$$

Im Experiment hat man jedoch gefunden, daß der Mensch, wenn man ihn nicht als Carnot-Maschine betrachtet, sondern die Nahrungsaufnahme mit den „erbrachten Leistungen“ vergleicht, einen deutlich besseren Wirkunsgrad besitzt:
$100W \cdot 8h/d = 2880kJ$, aufgenommene Nahrung: $10kJ \Rightarrow \eta \approx 29\%$
Der Mensch gibt also ein Beispiel für die direkte Umwandlung von chemischer in mechanische Energie.

4.8.1 Wärmepumpe

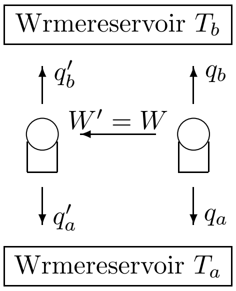
Um Wärme von einem Wärmereservoir a ($T = T_a$) zu einem Wärmereservoir b ($T = T_b$) zu transportieren benötigt man ein Wärmepumpe:

Die Arbeit W, die man in das System stecken muß, ist $W = q_b \cdot \eta$. Die Maschine arbeitet also umso günstiger, je kleiner ΔT ist und je höher T_a ist

Bei einer Kühlmaschine ist die Arbeit $W = \frac{q_b \eta}{q_b(1-\eta)} \cdot q_a$
Man sieht, um den absoluten Nullpunkt zu erreichen ($T = 0,\ \eta \approx 1$) müßte man eine unendlich hohe Arbeitsleistung aufbringen.

Umformulierung des zweiten Hauptsatzes oder:
Dritter Hauptsatz der Thermodynamik: Es ist unmöglich den absoluten Nullpunkt in einer endlichen Anzahl von Schritten zu erreichen.

4.8.2 Gegeneinanderschalten zweier Carnot-Maschinen



$$W = \eta \cdot q_b = W' = \eta' q_b'$$
$$\text{Wenn } \eta = \eta' \Rightarrow q_b = q_b',\ q_a = q_a'$$

Dies ist einigermaßen sinnlos, da keine makroskopischen Veränderungen auftreten, denn das was die eine Maschine „an Arbeit der Wärme entzieht“, wird durch die andere gegenläufige Maschine gerade wieder zurücktransportiert. Wenn allerdings $\eta > \eta'$ ist:

$$\Rightarrow q_b' = \frac{\eta}{\eta'} q_b \Rightarrow q_b' > q_b,\ q_a' > q_a,\ \text{Widerspruch zu 2.HS!!!}$$

Denn: ohne Aufwand von Arbeit kann Wärme nicht gegen einen positiven Temperaturkoeffizienten übergehen (nicht von niederem auf höheres Temperatur-Niveau)

Betrachte man nochmals den „Graphen“ zum Carnot'schen Kreisprozeß:

$$1 \xrightarrow{\text{iso.}} 2 \xrightarrow{\text{ad.}} 3 \ q_{1,2,3} = RT_b \ln\left(\tfrac{V_2}{V_1}\right) \ (rev.)$$
$$1 \xrightarrow{\text{ad.}} 4 \xrightarrow{\text{iso.}} 3 \ q_{1,4,3} = RT_a \ln\left(\tfrac{V_2}{V_1}\right) \ (rev.)$$

$\Longrightarrow$ ausgetauschte Wärme ist wegabhängig!

$$dU = \delta q + \delta W \qquad \frac{q_{1,2,3}}{T_b} = \frac{q_{1,4,3}}{T_a} = R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$\Longrightarrow$ reversibel ausgetauschte Wärme dividiert durch die Temperatur ist wegunabhängig!

Man kann diesen letzten Teil auch auf allgemeine Kreisprozesse verallgemeinern, indem man von dem großen Kreisprozeß ein Grenzübergang zu differentiell kleinen Kreisprozessen durchführt, welche nach Carnot wieder beschreibbar sind:

$$w = \sum_i w_i = \oint \delta w = \oint p dV$$

Um nun die entlang des Weges zugeführte Wärme zu bestimmen muß man analog die differentiellen Wärmebeträge „aufsummieren“:

$$q = \sum_i q_i = \oint \delta q$$

Nun folgt angeblich aus obengenannten und der Definition des Wirkungsgrades:

$$\sum_i \frac{q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta q}{T} = 0$$

Damit hat man, wie es oben schon einmal getan wurde, erhalten, daß q/T eine Zustandsfunktion ist, da das Kreisintegral verschwindet. q/T beschreibt also als Zustandsfunktion eine thermodynamische Eigenschaft, nämlich die „Entropie“ S, die differentielle Änderung der Entropie ist demnach gegeben durch:

$$dS = d\left(\frac{q}{T}\right) = \frac{\delta q}{T}$$

endliche Änderungen der Entropie lassen sich so ausdrücken:

$$\Delta S = S_b - S_a 0 \int\limits_{S_a}^{S_b} dS = \int\limits_0^q \frac{\delta q}{T}$$

Im weiteren beschäftigen wir uns nun mit den Abhängigkeiten der Entropie (vom Druck, von der Temperatur).

4.9 Entropie

Man hat festgestellt, daß man mit dem ersten Hauptsatz zwar wunderbar feststellen kann, wie Zustandsänderungen vor sich gehen (welche Vorgänge erlaubt sind), aber man weiß nicht warum sich gerade ein bestimmter Zustand einstellt (man weiß nicht, welche Vorgänge spontan ablaufen). Man könnte mit dem ersten Hauptsatz nicht erklären, warum sich Cola und Fanta zu Spezi vermischen und nicht genau das Gegenteil veranstalten. Das kann aber man mit der Entropie erklären, welche den „Unordnungsgrad“ eines Systems beschreibt, oder etwas formeller: die Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Zustand eintritt. Und es liegt nun einmal auf der Hand, daß der Zustand „Spezi“ äußerst wahrscheinlich ist (s. auch 7.6).

Denn wenn man sich den Spezi als Cola- und Fanta-Teilchen vorstellt, und den Trinkbehälter in zwei Räume unterteilt, so kann man evtl. die Wahrscheinlichkeit ausrechnen, daß sich alle Teilchen einer Sorte in einem Raum befinden, außerdem kann man dann die Wahrscheinlichkeit ausrechnen, mit der relative Durchmischung herrscht. Wenn man nun die Wahrscheinlichkeiten vergleicht, sieht man vermutlich was ich meine.

Eine etwas schönere Herleitung und Verdeutlichung steht im Atkins ab S. 102. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Entropie eines Systems immer maximal werden möchte, das System will also möglichst unordentlich oder möglichst „wahrscheinlich“ werden.

Nun zu der etwas formelleren Definition:

$$\Longrightarrow \Delta S = \frac{\text{reversibel ausgetauschte Wärme}}{\text{Temperatur bei Austausch}} = \frac{\Delta q_{rev}}{T}$$

Diese Formel geht bei kleinen, aber endlichen Vorgängen über in:

$$\Delta S = S_E - S_A = \int\limits_A^E \frac{dq_{rev}}{T}$$

adiabatische Prozesse = isentrope Prozesse!

$$\begin{aligned} \text{reversible Expansion: } \Delta S_{Gas} &= \frac{q_{rev}}{T} \quad \Delta S_{Umgebung} = \frac{-q_{rev}}{T} \\ & \Delta S_{ges} = \Delta S_{Gas} + \Delta S_{Umgeb.} = 0 \\ \text{irreversible Expansion: } \Delta S_{Gas} &= R\ \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \frac{q_{rev}}{T} \\ & \Delta S_{Umgebung} = 0 \Rightarrow \Delta S_{ges} = \frac{q_{rev}}{T} \end{aligned}$$

Ist bei der reversiblen Expansion noch ein ideales Gas vorausgesetzt, so ergibt sich die Entropieänderung als:

$$\Delta S = \tfrac{1}{T} \int\limits_E^A dq_{rev} \qquad \text{für konstantes } T$$

Für die reversible, isotherme Expansion (siehe 4.5.2) hatten wir gefunden, daß:

$$q = nRT \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right)$$

so daß die Entropieänderung sich wie folgt ergibt:

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right)$$

Einige Beispiele, wie man Entropien reversibler Prozesse berechnet, sind im Moore ab S.190 angegeben.

Halten wir noch einmal fest, daß die Entropie bei reversiblen Prozessen unverändert bleibt (oder zumindest bleiben kann), während sie sich bei irreversiblen Vorgängen, wie z. B. Expansion ins Vakuum, Konzentrationsausgleich ($\rightsquigarrow$ „Spezi“), Druckausgleich, Temperaturausgleich, . . . , zwangsläufig ändert.

4.9.1 Clausius'sche Ungleichung

Die Clausius'sche Ungleichung sieht so aus:

$$dS^{Sys} \geq dq^{Sys}/T^{Sys}$$

Demnach ist in einem isolierten System, in dem dann natürlich $dq = 0$ sein muß $dS \geq 0$, man kann also in einem isolierten System, wie z. B. auch das Weltall eines ist, die Entropie nicht vermindern, denn die Gesamtentropie besteht aus lauter kleinen Schritten, die alle obiger Gleichung gehorchen müssen, also ist ΔS immer nichtnegativ, demnach kann keine Entropieverminderung auftreten. Andere Formulierung: Die Energie des Universums ist konstant, während die Entropie des Universums einem Maximum zustrebt.

Es kann auch nur dann Teilschritte geben, deren Entropieänderung = 0 ist, wenn sich das entsprechende System im Gleichgewicht befindet.

Kurz gesagt kann das Integral über dq/T eines Systems längs eines Kreisprozesses niemals größer als Null sein.

Andere Formulierung des 2. Hauptsatzes: Die Entropie eines isolierten Systems nimmt bei einem spontanen Vorgang zu.

4.9.2 Totales Differential der Entropie

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta q_{rev}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_1,n_2} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j \neq i} dn_i}_{\text{bei uns: } (dn_i = 0)} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned}$$

Nach dem Ersten Hauptsatz gilt: $dU = \delta q + \delta W$

$$\Rightarrow \delta q = \delta U - \delta W = \delta U + pdV$$

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

$$\Longrightarrow dS = \tfrac{1}{T}\left(\left(\tfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV\right)$$

$$\left(\tfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \tfrac{1}{T}\left(\tfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \tfrac{C_V}{T} \qquad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \tfrac{C_V}{T} dT$$

$$\left(\tfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\tfrac{1}{T}$$

$$\left(\tfrac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) = \tfrac{1}{T}\left(\left(\tfrac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) + \left(\tfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right) - \tfrac{1}{T^2}\left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \tfrac{p}{T^2}$$

Diese wunderbaren Beziehungen veranlaßten unseren Professor zu einem verzweifelten Ausruf: „Was steht hier nun?“. Kurz darauf stellte er uns einen alten

Bekannten, den „Inneren Druck„ mal wieder vor. (Das ist der, der zur Abwechslung mit π bezeichnet wird):

$$\left.\begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V dT}\right) = \left(\frac{\partial C_V}{\partial C dT}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V dT}\right) = \left(\frac{\partial C_V}{\partial C dT}\right)_T \end{array}\right\} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) - p \equiv \Pi \text{ (\underline{inn. Druck})}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \equiv \varepsilon \text{ (\underline{isothermer Drosseleffekt (siehe 4.2)})}$$

$$\begin{array}{ll} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V > 0 & \text{mit steigendem Druck} \\ & \text{nimmt die Entropie ab} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} & \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0 & \text{mit steigender Temperatur} \\ & \text{nimmt die Entropie zu} \end{array}$$

$\Longrightarrow$ Die <u>Entropie</u> steigt mit T, V, $\frac{1}{p}$, d.h. mit steigendem Volumen nimmt die Unordnung zu, es ist schwieriger die Teilchen zu lokalisieren. Die Entropie ist eine Funktion des Unordnungsgrades oder die Wahrscheinlichkeit, daß diese Unordnung eintritt.

Es folgen einige Beziehungen, anhand derer wir in die Lage vesetzt werden, Entropien aus einer vorgegebenen Anfangsentropie und einer Druck-, Volumen- oder Temperaturdifferenz, zu berechnen

$$\begin{aligned} dS &= C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \qquad dS = C_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \\ \Rightarrow S(T,V) &= S(T_0,V_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_0}^{V} \left(\frac{dp}{dT}\right)_V dV \\ &= S(T_0,V_0) + C_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \\ S(T,p) &= S(T_0,p_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_0}^{p} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p dp \\ &= S(T_0,p_0) + C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \\ & \quad C_p,\ C_V = konst., \text{ im idealen Gas } pV = RT \end{aligned}$$

Entropieänderungen in der Umgebung:
Die Umgebung eines Systems kann man als Bezugssystem ansehen, da sie ein sehr großes Wärmereservoir darstellt. Es gilt:

$$\Delta S^{Umg} = q^{Umg}/T^{Umg}$$

Damit kann man nun bei einer chemischen Reaktion recht einfach die Entropie der Umgebung bestimmen, sofern man die Enthalpieänderung kennt (dabei ist natürlich konstanter Druck vorausgesetzt). Sie ergibt sich als

$$\Delta S^{Umg} = -\Delta H / T^{Umg} \qquad \text{da } (q^{Umg})_p = -\Delta H$$

4.9.3 Poisson'sche Gleichung

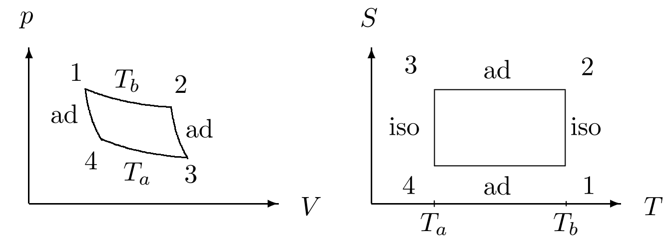
Für ideale Festkörper ist die Entropie aufgrund ihrer perfekten Bauweise existieren keine Fehler in der Kristallstruktur, außerdem befinden sich die Einzelteilchen in einem Zustand höchster Ordnung.

$$\text{reversibel: adiabatisch } (dq = 0) \mathrel{\hat{=}} \text{isentrop } (dS = 0)$$
$$\text{Expansion: } \frac{C_V}{T} dT = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = -\frac{R}{V} \cdot dV$$

Obige Gleichung ist die eigentliche Poisson'sche Gleichung!

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{T}{C_p} > 0 \text{ Expansion: } dp < 0 \Rightarrow dT < 0$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{T}{C_p} - \frac{V}{C_p} \ (> 0, \ = 0, \ < 0)$$
$$\text{für ideale Gase} = 0, \text{ für } T = T_i \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$$

Das Bildchen zu der nach außen abgegebenen Arbeit ergibt sich jetzt (im Vergleich mit einem Carnot-Kreisprozeß):



Gesucht ist nun eine Funktion zur Beschreibung eines Gleichgewichtszustandes

$$\text{Beispiel: } H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \qquad \Delta U < 0$$
$$\text{Entropie bei Druck-, Konzentrations-, Temperaturausgleich, } \Delta S > 0$$
$$\text{Beispiel Wärmepumpe:} \Delta S = \Delta S_a - \Delta S_b = \frac{q}{T_A} - \frac{q}{T_b} > 0$$

4.10 freie Energie

Die freie Energie F kann man sich anschaulich verdeutlichen, indem man von folgendem „System“ ausgeht: Eine Kugel befindet sich irgendwo in einer parabolischen Schüssel. Die freie Energie beschreibt nun die Arbeitsfähigkeit des

Systems, in diesem Fall entspricht sie also der potentiellen Energie der Kugel. Befindet sich dieses System im Gleichgewicht, so ist eben $F = 0$, die Kugel befindet sich im tiefsten Punkt, hat also keine potentielle Energie und kann demnach keine Arbeit verrichten.

$$\begin{aligned} dU = \delta W + \delta q = \delta W_{rev} + \delta q_{rev} = \delta W_{rev} + TdS \\ (d(TS) = SdT + TdS) \Rightarrow dU = \delta W_{rev} + d(TS) - SdT \\ dU - d(TS) = \delta W_{rev} - SdT \qquad \text{isotherm, d.h. } dT = 0 \\ \Rightarrow d(U - TS) = \delta W_{rev} = dF \quad \Longrightarrow \boxed{F = U - TS} \end{aligned}$$

Dabei ist F die freie Energie, die auch als *Helmholtzfunktion* bekannt ist.

Die Änderung der freien Energie ist bei isothermen Prozessen gleich der reversibel ausgetauschten Arbeit. Die Freie Energie beschreibt die Arbeitsfähigkeit eines Systems.

Der Gleichgewichtszustand ist der Zustand der kleinsten freien Energie, das System besitzt im Gleichgewichtszustand keine Arbeitsfähigkeit.
Beispiel Kugel in parabolischer Schüssel:

$$\begin{aligned} dF &= 0 \qquad \Delta F = F_2 - F_1 = 0 \qquad n_i = konst. \downarrow \\ dF &= dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - SdT \\ &= C_V dT + \left(T\left(\frac{dp}{dT}\right) - p\right) dV - \frac{C_V}{T} dT \cdot T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \cdot T - SdT \\ &= -SdT - pdV \\ \left(\tfrac{\partial F}{\partial T}\right) V &= -S \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = -p \end{aligned}$$

4.11 freie Enthalpie

Analog definiert man die freie Enthalpie aus

$$\begin{aligned} H &= U + pV \quad \text{Enthalpie} \\ G &= F + pV \quad \boxed{\text{Freie Enthalpie}} \text{ oder „Gibbs-Funktion“} \\ &= H - TS \end{aligned}$$

Das totale Differential der freien Enthalpie lautet:

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

Irgendwie ergibt sich noch folgendes:

$$
\begin{aligned}
dG &= -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} dn_i \\
(dF &= -SdT + pdV + \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} dn_i)
\end{aligned}
$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man jetzt recht einfach

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

Die freie Entahlpie wird in der Chemie viel häufiger gebraucht, als die freie Energie, da chemische Reaktionen meist unter konstantem Druck und nicht unter konstantem Volumen ablaufen.

Abgesehen davon ist die freie Enthalpie *die* Größe, durch die sich in der Thermodynamik Reaktionen bzw. Gleichgewichte beschreiben lassen. Denn G verknüpft die „normalen“ Reaktionsenergien (Enthalpie) und das Produkt aus Temperatur und Entropieänderung. Man kann anhand von G recht gut erkennen, daß eine Reaktion nur dann spontan verläuft, wenn entweder Energie frei, oder die Entropie sehr groß wird, denn immer dann ist $\Delta G < 0$, was ein absolutes Kriterium für das Ablaufen von Prozessen jeder Art ist. Im Gleichgewicht tritt keine Änderung mehr von G auf, man kann also $dG = 0$ bzw. $\Delta G = 0$ ansetzen.

Zusammengefaßt: Chemische Reaktionen laufen unter konstantem Druck und Temperatur nur dann freiwillig ab, wenn die freie Enthalpie abnimmt.

4.12 chemisches Potential

Das chemische Potential einer Komponente ergibt sich aus der freien Enthalpie, bezogen auf die jeweilige Teilchensorte.

$$
\begin{gathered}
\left(\tfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = G_i \equiv \mu_i = \text{chem. Potential der Komp. i} \\
\left(\tfrac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = F_i \equiv \mu_i \\
G_i \equiv \mu_i = H_i - TS_i = \left(\tfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \qquad G = H - TS
\end{gathered}
$$

Damit ist also das chemische Potential (einer Komponente i) festgelegt, als Änderung der freien Enthalpie eines Systems oder einer Phase bei Änderung der Molzahl der Komponente i. Demnach ist $dG =$:

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

Das ist die „Gibbs'sche Fundamentalgleichung". Analog gilt:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

Demnach gilt für konstante Temperatur und konstanten Druck:

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

Abhängigkeiten des Chemischen Potentials von Druck und Temperatur

$$d\mu_i = d\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T dp$$

4.13 Aggregatzustände

- gasförmiger Zustand: hohe Temperaturen, hohe Entropien, kleine Drucke (überkritischer Zustand)
- flüssiger Zustand: tiefere Temperaturen, mittlere Entropien und Drucke (Gläser, fl. Kristalle)
- fester Zustand: niedere Temp., tiefste Entropie, hohe Drucke (Kristalle)

4.14 Phasenübergänge

Im nächsten Abschnitt werden Phasenumwandlungen bzw. -Gleichgewichte behandelt. Grundlage ist dabei, daß, sofern sich ein „Stoff" im Gleichgewicht befindet, die chemischen Potentiale der einzelnen Phasen (fest, flüssig, gasförmig) gleichgroß sind (eigentlich ist die freie Enthalpie der Phasen gleichgroß, aber bei reinen Substanzen enstpricht diese dem chemischen Potential). Ein System hat immer die Tendenz, das kleinstmögliche chemische Potential zu erreichen (die kleinstmögliche freie Enthalpie).

Die „ultimative" Gleichung, aus der sich die Steigungen der Phasengrenzlinien (im (p,T)-Diagramm (s. u.)) ergibt, heißt Clapeyron'sche Gleichung und ergibt sich mit dem totalen Differential der freien Enthalpie aus:

$$dG_1 = dG_2 \Leftrightarrow -S_1 dT + V1dp = -S_2 dT + V_2 dp$$
$$\Rightarrow dT(S_2 - S_1) = dp(V_2 - V_1) \Leftrightarrow dT\Delta S = dp\Delta V$$
$$\Longrightarrow \boxed{\tfrac{dp}{dT} = \tfrac{\Delta S_m}{\Delta V_m}}$$

wobei die Δ's den molaren Differenzen der jeweiligen Größe entsprechen.

4.14.1 Phasengrenzlinie Flüssigkeit—Gas (Verdampfung)

hierbei ergibt sich die molare Verdampfungsentropie bei der Temperatur T zu

$$\begin{aligned}\Delta G = 0 \quad (G_1 = G_2) \qquad &\text{(Gleichgewichtsbedingung)}\\ \Leftrightarrow H_1 - TS_1 &= H_2 - TS_2\\ \Longrightarrow \Delta S_m &= \tfrac{\Delta H_{verd,m}}{T}\end{aligned}$$

Dies in die Clapeyron'sche Gleichung eingesetzt ergibt:

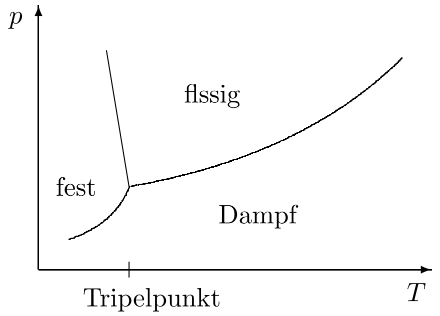
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ver}}{T\Delta V}$$

Wenn man jetzt das Volumen der Flüssigkeit, das ja sehr klein gegenüber dem des Dampfes ist, vernachlässigt, und außerdem das Volumen des Dampfes durch das ideale Gasgesetz ersetzt, erhält man die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung:

$$\frac{dp}{p \cdot dT} = \frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{ver}}{RT^2}$$

Wenn man jetzt noch Temperaturunabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie voraussetzt und obige Gleichung integriert, erhält man die August'sche Dampfdruckformel:

$$\begin{aligned}p_1 &= p_2 \cdot \exp\left(-\tfrac{\Delta H_{verd}}{R} \cdot \left(\tfrac{1}{T_1} - \tfrac{1}{T_2}\right)\right)\\ \Longrightarrow \Delta H_{ver} &= \frac{-R\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}\end{aligned}$$



4.14.2 Phasengrenzlinie Festkörper—Dampf (Sublimation)

Gegenüber dem letzten Fall ändert sich nur der Name der Enthalpie, die nun Sublimationsenthalpie heißt:

$$\begin{aligned}\tfrac{d\ln p}{dT} &= \tfrac{\Delta H_{sub}}{RT^2}\\ \Longrightarrow p_1 &= p_2 \cdot \exp\left(-\tfrac{\Delta H_{sub}}{R} \cdot \left(\tfrac{1}{T_1} - \tfrac{1}{T_2}\right)\right)\end{aligned}$$

Nach dem 1. HS gilt:

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{ver} + \Delta H_{schmelz}$$

woraus folgt, daß die Sublimationswärme (-enthalpie) größer ist, als die Verdampfungswärme.

4.14.3 Phasengrenzlinie Festkörper—Flüssigkeit (Schmelzvorgang)

Hierbei ergibt sich die molare Schmelzentropie zu $\Delta H_s/T$ und die Clapyron'sche Gleichung lautet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T \Delta V}$$

Dies nach Druck und Temperatur integriert, unter „Konstanthaltung“ von ΔV und ΔH führt zu:

$$p_1 = p_2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_s}{\Delta V}\right) \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

Für sehr kleine Temperaturunterschiede ergibt sich $ln(1+x) \approx x$ und somit lautete die integrierte Gleichung:

$$p_1 = p_2 \cdot \left(\frac{\Delta H_s}{T_2 \Delta V}\right) \cdot (T_1 - T_2)$$

Am Beispiel des Wassers kann man die letzten Überlegungen evtl. verstehen. Nach dem 1. HS gilt: $\Delta H_{sub} = \Delta_{verd} + \Delta H_s$, woraus folgt, daß die Sublimationsenthalpie größer als die Verdampfungsenthalpie ist. Wenn man Eis in einer Umgebung mit der Temperatur $T > T_{schmelz}$ aufbewahrt, so ist also $p_{fest} > p_{fl}$ und somit schmilzt das Eis zu Wasser. Analog funktioniert der umgekehrte Vorgang. Wenn $T < T_s$ ist, hat Wasser den höheren Dampfdruck, ist also instabil und gefriert.

Die obige Zeichnung verdeutlicht in etwa, wie sich die einzelnen Phasen bei bestimmten Temperatur und Druckverhätnissen untereinander verschieben. Wenn man sich im Gleichgewicht zwischen zwei Phasen befindet, kann man sofern man Druck und gleichzeitig Temperatur ändert, dieses Gleichgewicht beibehalten. Dies ist nicht möglich am sog. Tripelpunkt, an dem alle drei Phasen im Gleichgewicht vorliegen, da dieser gerade nur bei einer festen Temperatur und einem bestimmten Druck existiert.

Bei Wasser liegt der Tripelpunkt bei $0.0094°C$ und irgendeinem erstaunlich niedrigem Druck.

4.15 Druckabhängigkeit des chem. Potentials (id. Gas)

$$p^0 = \text{Standarddruck } 1bar$$
$$\mu(p^0) = \text{chemisches Standardpotential bei } p = 1bar$$
$$\text{id.Gas.: } d\mu = VdP = RT\frac{dp}{p} \Rightarrow \mu(p) = \mu(P^0) + RT\ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$$
Das chem. Potential beschreibt die Arbeitsfähigkeit des Gases
$$\text{Mischung: } \mu_i = \mu_i^0 + RT\ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) \qquad \mu^0 = \mu\left(\substack{p=1atm\\ x_i=1}\right),\ p_i = x_i p$$
$$\overset{id.Gas}{\Longrightarrow} \mu_i = \mu_i^0 + RT\ln x_i + RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$
Mischung: ideale kondensierte Phase:
$$\mu_i = \mu_i^0(x=1) + RT\ln x_i (p = konst.)$$

Will man das Gleichgewicht zwischen Dampf- und flüssiger Phase (2 Komponenten) beschreiben, geht man wieder von der Gleichgewichtsbedingung $\Delta\mu = 0$ aus und erhält:

$$\mu_{i,d} = \mu_{i,fl} \quad \mu_i^0 + RT\ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) = \mu_{i,fl}^0 + RT\ln x_{i,fl}$$
„delogarithmieren den ganzen Krempel„.:
$$\Rightarrow p_i = konst \cdot x_{i,fl} \qquad x_{i,fl} = 1,\ p = {}^0p_i$$
<u>Raoult'sches Gesetz:</u> $p_i = {}^0p_i \cdot x_{i,fl}$

Wir haben also das Raoult'sche Gesetz $\boxed{p_A = x_A \cdot p_A^0}$ erhalten, welches (im Gegensatz zum Henry'schen Gesetz) für *ideale Lösungen* ($x_A \approx 1$) überwiegend gilt.

$$x_1 + x_2 = 1$$
$$p_1 = {}^0p_1 x_1 = {}^0p_1(1 - x_2)$$
$$\Longrightarrow \boxed{\frac{{}^0p_1 - p_1}{{}^0p_1} = \frac{\Delta p}{p_1} = x_2 = 1 - x_1}$$
$$\begin{array}{l} p_1 = {}^0p_1 x_{1_{fl}} \\ p_2 = {}^0p_2 x_{2_{fl}} \end{array} \qquad \boxed{\frac{x_{1,Da}}{x_{2,Da}} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{{}^0p_1}{{}^0p_2} \cdot \frac{x_{1,fl}}{x_{2,fl}}}$$
$$\boxed{1 - x_A = x_B = \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}}$$

Es sei kurz noch das Henry'sche Gesetz beschrieben, welches für *ideal verdünnte Lösungen* ($x_A \approx 0$) gültig ist.

$$\boxed{p_B = x_B \cdot K_B}$$

Zur Verdeutlichung der Anwendung dieser beiden Gesetze (Raoult und Henry) lese man im Atkins Kap. 8.2c (S.173ff).

4.16 Trennfaktor der Destillation:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{x_{1,Da}}{x_{2,Da}}\right)}{\left(\frac{x_{1,fl}}{x_{2,fl}}\right)} = \frac{{}^0p_1}{{}^0p_2}$$

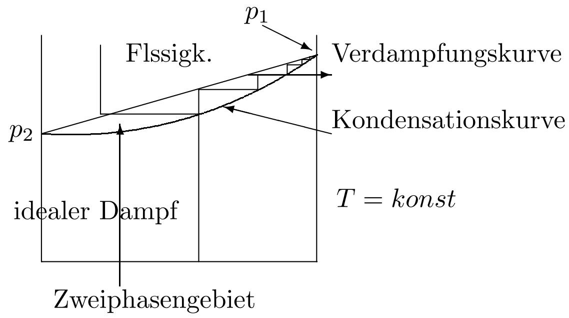
$$x_{1,Da} = \frac{x_{1,fl}}{\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha}x_{1,fl} + x_{1,fl}}$$

$\alpha = 0 \Rightarrow x_{1,Da} = 0$	Abreicherung d. Komp.1 in Gasphase
$\alpha = 1 \Rightarrow x_{1,Da} = x_{1,fl}$	(wie oben ↑)
$\alpha = \infty \Rightarrow x_{1,Da} = 1$	„Anreicherung“

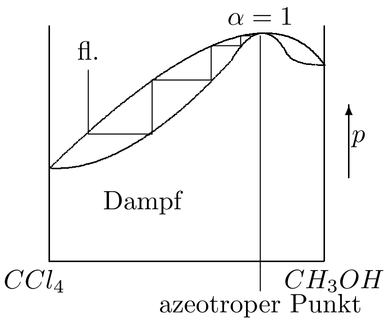
Das sind die Grundlagen der destillativen Trennung.

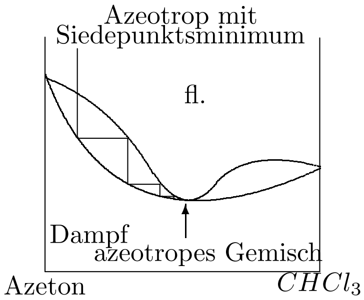
Hierbei muß unterschieden werden zwischen idealen Mischungen, bei denen die die Komponenten prinzipiell vollständig getrennt werden können (1. Bildchen) und den realen Mischungen, bei denen der „azeotrope“ Punkt nicht überschritten werden kann und somit keine saubere Trennung erfolgen kann. (Der azeotrope Punkt ist der Punkt, in dem das Zweiphasengebiet zwischen z. B. der Kondensationskurve und der Verdampfungskurve auf einen Punkt zusammenschrumpft)

Fraktionierte Destillation



Azeotrop mit Siedepunktsmaximum

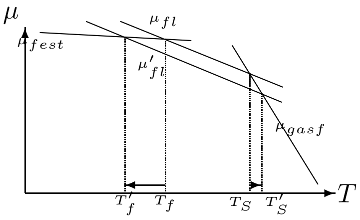




4.17 Kolligative Eigenschaften

Im weiteren wird behandelt, was passiert, wenn gelöste Substanzen das Verhalten von Mischungen verändern. Da es nicht von der Art der „verunreinigenden" Substanz, sondern nur von der Menge abhängt, was geschieht nennt man diese Eigenschaften von Mischungen *kolligative Eigenschaften*.

Aufgrund der Anwesenheit der glösten Substanz wird das chemische Potential der Mischung herabgesetzt, was dann zur Folge hat, daß eine Siedepunktserhöhung, bzw. eine Gefrierpunkterniedrigung der Mischung auftritt. (Zur Veranschaulichung s. Bildchen)



Man kann erkennen, daß durch die Erniedrigung des chemischen Potentials der flüssigen Phase ($\mu_l \longrightarrow \mu'_l$) die Siedetemperatur leicht nach oben und die Schmelztemperatur relativ stark nach unten verschoben worden ist. Das hängt mit der Steigung des chemischen Potential der jeweiligen Phase ab. Und da diese wegen

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

der Entropie entspricht, ist es logische, daß sie bei dem Festkörper relativ klein gegenüber dem flüssigen und noch kleiner gegenüber dem gasförmigen Stoff ist. Da sich sich eine Verschiebung der Geraden des chemischen Potentials der fl. Phase stärker auf die T-Koordinate der weniger steilen μ-Gerade auswirkt, ergibt sich also, wie beschrieben, eine größere Temperaturabweichung bei der Kryoskopie (s.u.).

Die Erniedrigung des chemischen Potentials ergibt sich zu:

$$\mu_{neu} = \mu_{rein} + RT \ln x_a$$

wobei x_a der Molenbruch des Lösungsmittels ist, und demnach der Logarithmus negativ sein muß. Das chemische Potential wird also nach obiger Gleichung tatsächlich kleiner.

Das chemische Potential des Dampfes und Festkörpers ändert sich normalerweise nicht, was dann eben eine Siedepunktserhöhung, etc. zur Folge hat.

Um oben genannte Phänomene quantitativ erfassen zu können, muß eine neue Gleichgewichtstemperatur bestimmt werden, bei der die chemischen Potentiale der reinen Phase (Dampf, Festkörper) und des Lösungsmittels in der Lösung gleichgroß sind.

4.17.1 Siedepunktserhöhung

Wenn A das Lösungsmittel und B die gelöste Substanz ist, gilt, wie oben beschrieben:

$$\begin{array}{rl} \mu_A(gasf) = \mu_A(fl,rein) + RT\ln x_A & \quad x_A + x_B = 1 \\ \Rightarrow \ln(1-x_B) = \frac{\mu_A(gasf)-\mu_A(fl,rein)}{RT} & = \frac{\Delta G_{verd,m}(T)}{RT} \end{array}$$

für x_B=0 bezeichnen wir den Siedpunkt mit T_S, es gilt dann:

$$\ln(1) = \frac{\Delta G_{verd,m}(T_S)}{RT_S}$$

Zieht man die letzten beiden Gleichungen voneinander ab, erhält man, wenn außerdem $G = H - TS$ verwendet wird:

$$\begin{aligned} \ln(1-x_B) - \ln(1) &= \{\Delta H_{verd,m}(T)/RT - \Delta S_{verd,m}(T)/R\} \\ &\quad -\{\Delta H_{verd,m}(T_S)/RT_S - \Delta S_{verd,m}(T_S)/R\} \end{aligned}$$

nimmt man an, $x_b \ll 1$, folgt: $\ln(1-x_B) \approx -x_B$, dann ist aber auch Siedepunktserhöhung klein. Weiterhin soll die Verdampfungsenthalpie und -entropie temperaturunabhängig sein, dann folgt:

$$x_b = -\frac{\Delta H_{verd,m}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S}\right)$$

Daraus folgt, da $T \approx T_S$ für die Siedpunktserhöhung ΔT_S:

$$\boxed{\Delta T_S = \frac{RT_S^2}{\Delta H_verd,m} x_B = K_E \cdot m_B}$$

$$K_E = \underline{\text{Ebullioskopische Konstante}} = \frac{RT_{Siede}^2 M_1}{\Delta H_{verd}}$$

laut Vorlesung kann man x_B auch als $M_A \cdot m_B$ ausdrücken. m_B ist die Molalität von B (s.u.).

4.17.2 Gefrierpunktserniedrigung

die Herleitung läuft analog der Herleitung der Siedepunktserhöhung ab, man erhält:

$$\boxed{\Delta T_{schmelz} = (-)\frac{RT_{schm}^2}{\Delta H_{schm,m}} x_B = K_K \cdot m_B}$$

$$K_K = \underline{\text{Kryoskopische Konstante}} = \frac{-RT_{Schmelz}^2 M_1}{\Delta H_{Schmelz}}$$

(m: Molalität $= \frac{\text{Anzahl der Mole gel. Stoffes}}{\text{kg Lösungsmittel}}$, M: Molmasse des Lösungsmittels)
Beispiel H_2O:

$$
\begin{aligned}
T_{Siede} &= 100°C \quad \Delta H_{verd} = 9.72\frac{kcal}{Mol_{H_2O}} \qquad M_{H_2O} = 18.06\frac{g}{Mol} \\
\Longrightarrow K_E(H_2O) &= 0.512\frac{kgK}{Mol} \quad (T_S = 0°C,\ \Delta H_S = 1.44\frac{kcal}{Mol}) \\
K_K(H_2O) &= -1.859\frac{kgK}{Mol}
\end{aligned}
$$

4.17.3 Osmotischer Druck

ein Osmotischer Druck Π baut sich immer dann auf, wenn zwei Komponenten (z. B. Flüssigkeiten) unterschiedlicher Konzentration eines gelösten Stoffes durch eine semipermeable Membran getrennt sind. Das Lösungsmittel kann durch die Membran diffundieren, der gelöste Stoff nicht.

$$\Pi \equiv \tfrac{n_2 RT}{V} = C_2 RT \quad \text{(analog Gasgesetz)}$$

4.17.4 Löslichkeit

Wenn ein Stoff in einem Lösungsmittel gelöst wird, löst er sich so lange, bis eine Sättigung der Lösung auftritt. Diese Sättigung ist ein Gleichgewichtszustand, bei dem gilt:

$$\mu_B^*(fest) = \mu_B^*(fl) + RT\ln x_B$$

hierbei beziehen sich die B's auf den gelösten Stoff. Obige Formel umgeformt ergibt:

$$\ln x_B = -\frac{\mu_B^*(fl) - \mu_B^*(fest)}{RT}$$

und

$$\ln x_B = -\left(\frac{\Delta G_{schm,m}(T)}{RT} - \frac{\Delta G_{schm,m}(T_S)}{RT}\right)$$

wenn man nun annimmt, ΔH und ΔS seien konstant, folgt:

$$\ln x_B = -\left(\frac{\Delta H_{schm,m}}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S}\right)$$

soweit der Atkins, es folgt die Vorlesung:

$$\left.\begin{array}{r}\text{id. Gas.:}\ \ \mu_{i,g}=\mu^0_{i,p}+RT\ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)\\ \text{id. Lsg.:}\ \ \mu_{i,l}=\mu^0_{i,C}+RT\ln\frac{C_i}{C^0}\end{array}\right\}\text{Löslichkeit eines Gases}$$

$$\mu_{i,l}=\mu_{i,g}$$

$$\mu^0_{i,p}+RT\ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)=\mu_{i,l}=\mu^0_{i,C}+RT\ln\frac{C_i}{C^0}$$

$$C_i=konst\cdot p_i\qquad\underline{\text{Henry'sches Gesetz}}$$

$$\frac{C_i}{p_i}=konst(\mu^0_{i,C},\mu^0_{i,p},T)$$

$$\text{Gleichgewichtslöslichkeit: }A_{fest}\rightleftharpoons A_{gel.}$$

$$\mu_{i(fest)}=\mu_{i(gel)}$$

$$\mu_{i(fest)}=\mu^0_{i(C=1)}+RT\ln\left(\frac{C_{i,S}}{C^0}\right)\qquad C_{i,S}\ \text{Sättigungskonz.}$$

$$\ln\left(\frac{C_{i,S}}{C^0}\right)=\frac{-\mu_{i(C=1)}-\mu^0_{i(fest)}}{RT}=-\frac{\Delta G^0}{RT}$$

4.17.5 Löslichkeit, Temperaturabhängigkeit

$$\frac{d\ln C_{i,S}}{dT}=\frac{d\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)_p}{dT}=\frac{\Delta S^0}{RT}+\frac{\Delta G^0}{RT^2}=\frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$(da:\ \Delta G=\Delta H-T\Delta S;\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)=-S,\ \left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)=-\Delta S,\ \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT}=-\frac{1}{T^2})$$

$$\Delta H^0=\text{Lösungsenthalpie oder Wärmetönung}$$

4.17.6 Löslichkeit, Druckabhängigkeit

$$\frac{d\ln C_{i,S}}{dp}=\frac{d\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)_T}{dp}=\frac{\Delta V^0}{RT}$$

$$(\text{da: }\left(\frac{dG}{dp}\right)=V;\ \left(\frac{d\Delta G^0}{dp}\right)=\Delta V^0)$$

4.18 Chemische Gleichgewichte

$$n_AA+n_BB\ldots\rightleftharpoons n_CC+n_DD$$

$$dG=-SdT+Vdp+\mu_1dn_1+\mu_2dn2+\ldots$$

$$\text{Betrachtung vom chemischen Gleichgewicht bei }dT=0,dp=0$$

$$\Rightarrow dG=\mu_1dn_1+\mu_2dn_2$$

Eingeführt wurden/werden:

$$n_i \text{ Äquivalenzzahl} \quad +n_i \text{ für Produkte/ } -n_i \text{ für Ausgangsstoffe}$$
$$\nu_i \text{ stöchiometr. Koeff.,} \quad \lambda \text{ Reaktionslaufzahl}$$
$$dN_i = \nu_i d\lambda$$
$$dG = \mu_a \nu_a d\lambda + \mu_b \nu_b d\lambda + \mu_c \nu_c d\lambda + \mu_d \nu_d d\lambda + \dots$$
$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{p,T} \equiv \Delta G_R = \mu_a \nu_a + \mu_b \nu_b + \dots = \sum_i \nu_i \mu_i$$
$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{p,T} = \Delta G_R = 0 \Rightarrow \text{Gleichgewicht}$$

4.19 Gleichgewichtskonstante

Die Gleichgewichtskonstante beschreibt, in welchem Verhältnis die Edukte und Produkte nach der Einstellung des Gleichgewichts vorliegen. Es gilt:

$$K = \frac{\prod \text{Produkt}_i^{\nu_i}}{\prod \text{Edukt}_i^{\nu_i}}$$

Zum Verdeutlichen ein Beispiel:

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$K_p = \frac{p_{NH3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}}$$

hierbei sind die p_i die Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer. Man kann die Gleichgewichtskonstante K auch noch durch Konzentrationen oder Molenbrüche ausdrücken. K ist dimensionslos und muß je nach Bedarf auf die gewünschte Einheit normiert werden.

4.20 Zusammenfassung: Dampfdruck...

<u>Dampfdruckggew.</u> $A_{fl} \rightleftharpoons A_{dampf} (z.B.\ H_2O)$	
p_S <u>Sättigungsdampfdr. = Gleichgew.dampfdruck</u>	$\Delta G^0 = \mu_{da}^0 - \mu_{fl}^0$
$\frac{p_S}{p^0} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad \frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta H_{verd}^0}{RT^2}$	$\Delta H^0 = H_{da}^0 - H_{fl}^0$
<u>Lösungsggew.</u>: $A_{fest} \rightleftharpoons A_{gel} (z.B. CaSO_4)$	$\Delta G^0 = \mu_{gel}^0 - \mu_{fest}^0$
$\frac{C_S}{C^0} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad \frac{d \ln C_S}{dT} = \frac{\Delta H_{gel}^0}{RT^2}$	$\Delta H^0 = H_{gel}^0 - H_{fest}^0$
$\frac{d \ln C_S}{dp} = \frac{-\Delta V}{RT^2}$	$\Delta V^0 = V_{gel}^0 - V_{fest}^0$

<u>Chemisches Gleichgewicht</u>: $n_A A + n_B B \dots \rightleftharpoons n_C C + n_D D$

$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots$	$n_i =$ Äquivalenzzahl
$dT = 0;\ dp = 0$ (isotherm, isobar)	$\nu_i =$ stöch. Koeff.
$dG = \sum_i \nu_i = mu_i \cdot d\lambda$	$\nu_i = n_i$ Produkte
$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right)_{p,T} \equiv \Delta G_R = \sum_i \nu_i \mu_i$	$\nu_i = -n_i$ Ausgangsstoffe
	$\lambda =$ Reaktionslaufzahl
	$dn_i = \nu_i d \cdot d\lambda$

ΔG_R freie Reakt.enth.	$\nu_{NH_3} = 2;\ \nu_{H_2} = -3$	Änderung der Molzahl
Gasphasenreaktion:	$\nu_{N_2} = -1 \Rightarrow$	in der Gasphase
$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	$\sum_i \nu_i = -2 = \Delta\nu$	Standardchem. Pot
$\mu_i =_m u_i^0 + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$	p^0 Standarddruck	der reinen Komp. i
	$\mu_i^0 = \mu_i\binom{x_i=1}{p=p^0=1atm}$	bei Standarddruck

4.21 Gleichgewichtskonstante und freie Enthalpie

Wir leiten jetzt den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante und der freien Enthalpie her. ΔG ergab sich als

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i + \sum \nu_i RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$$

dabei ist p_i der Gleichgewichtspartialdruck. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\left(\frac{dG}{d\lambda}\right) \equiv \Delta G_R = 0$$
$$\Rightarrow \sum \nu_i \mu_i + \sum \nu_i RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) = 0$$
$$\Rightarrow \sum \nu_i \mu_i = \Delta G^0 = konst$$

bei konstanter Temperatur und unter Standardbedingungen. Man erhält also

$$\Delta G^0 = -\sum RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_i} = -RT \ln \prod \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_i}$$

Setzt man jetzt nach Definition die Gleichgewichtskonstante in das Beispiel aus (4.19) an, erhält man

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} \cdot \frac{(p^0)^3 \cdot (p^0)^1}{(p^0)^2} = -RT \ln \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 p_{N_2}} \cdot (p^0)^2$$
$$\Longrightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_p (p^0)^{-\Delta\nu}$$

Halten wir dieses Ergebnis noch einmal allgemein fest:

$$\boxed{\Delta G^0 = -RT \ln K}$$

Es folgt ein Beispiel:

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O_{dampf}$$

Wir wollen ΔG berechnen, dazu benötigen wir ΔS und ΔH. Diese ergeben sich wie folgt:

Es gilt: $H_i^0 = 0$ für reine Elemente unter Standardbedingungen. Weiter ist $H_{H_2O}^0 = -57.8\ kcal/mol$.

$$\Longrightarrow \Delta H^0 = \sum \nu_i H_i^0 = H_{H_2O}^0 - H_{H_2}^0 - \frac{1}{2} H_{O_2}^0 = -57.8 \frac{kcal}{mol}$$

Die Entropien der Reaktionspartner sind bekannt:

$$S_{H_2}^0 = 31.2 \tfrac{cal}{MolK};\ S_{O_2}^0 = 49.0 \tfrac{cal}{MolK};\ S_{H_2O}^0 = 45.1 \tfrac{cal}{MolK}$$
$$\Longrightarrow \Delta S^0 = \sum \nu_i S_i^0 = S_{H_2O}^0 - S_{H_2}^0 - \tfrac{1}{2} S_{O_2}^0 = -10.6 \tfrac{cal}{mol \cdot K}$$

Da gilt

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \qquad (T = konst = 298K) \\ &= (-57800 - 298 \cdot (-10.6)) \frac{cal}{Mol} = -54600 \frac{cal}{Mol} \end{aligned}$$

Mit diesem Wert ist es nun möglich, mit obigen Formeln die Gleichgewichtskonstante zu berechnen.

$$\Rightarrow -R \underbrace{T}_{=298K} \ln K = -54600 \tfrac{cal}{Mol}$$
$$\Longrightarrow K = 10^{40} (= \tfrac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}})$$
$$\text{bei } 25°C\text{:}\ \Rightarrow p_{H_2O} = \tfrac{1}{30} atm;\ p_{H_2} = 2 \cdot p_{O_2}$$
$$p_{H_2} \approx 3 \cdot 10^{-27} atm$$

das ist der Partialdruck des H_2 oberhalb reinen Wassers.

4.21.1 Umrechnung der Gleichgewichtskonstante

Durch den vorigen Abschnitt sind wir nun in der Lage, die Gleichgewichtskonstante auf andere thermodynamische Größen zu beziehen.

$$\begin{aligned} K_p &= \prod p_i^{\nu_i} \qquad \text{Gasphase } p_i = x_i p \quad \text{p = Gesamtdruck} \\ &= \prod x_i^{\nu_i} p^{\nu_i} = K_x \cdot p^{\Delta\nu} \\ p_i &= C_i RT = \frac{n_i}{V} RT \\ \Rightarrow K_p &= \prod C_i^{\nu_i} (RT)^{\nu_i} = K_C (RT)^{\Delta\nu} \end{aligned}$$

Es gilt (s.o.)

$$\ln K_p (p^0)^{\Delta\nu} = -\tfrac{\Delta G^0}{RT}$$
$$\tfrac{d \ln K_p}{dT} = \tfrac{-\partial(\Delta G^0/RT)}{dT}$$

da $\Delta G/dT = \Delta S$. Mit $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ folgt

$$\begin{aligned}\frac{d\ln K_p}{dT} &= \frac{\Delta S^0}{RT} + \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \\ \Longrightarrow \ln K_p \cdot p^{\Delta\nu} &= -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 < 0 \;\; &\text{exotherm: } K_p \text{ sinkt mit } T \\ \Delta H^0 > 0 \;\; &\text{endotherm: } K_p \text{ steigt mit } T\end{aligned}$$

Die neu erworbenen Kenntnisse werden nun durch folgende Formel mit K_C verknüpft

$$\ln K_C = \ln K_p - \Delta\nu \ln RT$$

$$\begin{aligned}\frac{d\ln K_C}{dT} &= \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \Delta\nu\frac{1}{T} \\ &= \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \Delta\nu\frac{RT}{RT^2} \\ &= \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \frac{\Delta\nu(pV)}{RT^2} = \frac{\Delta H^0 - \Delta(pV)}{RT^2}\Bigg|\text{da } H = U + pV \\ &= \frac{d\ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}\Bigg|\text{gilt f. Gasphasenreaktion}\end{aligned}$$

Für Reaktionen in flüssiger Phase ist folgende Näherung zulässig

$$\Delta U^0 = \Delta H^0$$

Die obigen Überlegungen lassen sich auch auf K_x übertragen (x ist der Molenbruch).

$$\begin{aligned}& K_x = K_p \cdot p^{-\Delta\nu} \\ & \ln K_C = \ln K_p - \Delta\nu \ln p \\ \frac{d\ln K_x}{dp} &= \frac{d\ln K_p}{dp} - \Delta\nu\frac{1}{p}\Bigg|\text{da } \ln K_p = -\tfrac{\Delta G^0}{RT} \\ &= -\Delta\nu\frac{V_{Mol}}{RT} = \frac{-\Delta V^0}{RT}\end{aligned}$$

Nochmal:

$$K_p = \prod p_i^{\nu_i}; \quad K_C = \prod C_i^{\nu_i} = Kp(RT)^{-\Delta\nu}$$
$$\text{Aus: } \tfrac{d\ln K_p}{dT} = \tfrac{\Delta H}{RT^2} \quad \tfrac{dlnK_p}{dp} = 0 \; (\Delta H, \Delta U > 0) \Rightarrow K\text{steigt mit } T$$

$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}; \quad \frac{d \ln K_x}{dp} = \frac{-\Delta V}{RT}$ ($\Delta V < 0 \Rightarrow K_x$steigt mit p

(ΔV ist die Änderung des Volumens, wenn die Reaktion abläuft)

$\Longrightarrow$ Reaktion in Lsg: $(C_i \sim x_1 \ll 1; H \approx U)$

$\Rightarrow \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \approx \frac{\Delta U}{RT^2}; \quad \frac{d \ln K_C}{dp} = \frac{-\Delta V}{RT^2}$

4.21.2 Das Prinzip des kleinsten Zwanges

Das Prinzip des kleinsten Zeanges (Braun, LeChatelier,1887):
Übt man auf ein Gleichgewichtssystem durch Änderung der äußeren Zustandsvariablen p, T oder C einen Zwang aus, so ändern sich die übrigen Zustandsvariablen in dem Sinne, daß der Zwang auf das System vermindert wird.
Temperaturerhöhung durch Wärmezufuhr: Gleichgewicht wird in Richtung des Wärmeverbrauchs verschoben (wirkt der T-Erhöhung entgegen)
Druckerhöhung durch Volumenverminderung: Gleichgewicht wird in die Richtung verschoben, in der das System ein kleineres Volumen einnimmt.
Beispiel:

$$
\begin{aligned}
3H_2 \quad &+ \quad N_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \text{ (Reaktion läuft in Gasphase ab)} \\
\Delta G^0 \quad &= \quad 2 \cdot \mu^0_{NH_2} \mu^0_{N_2} - 3\mu^0_{H_2} = \sum \nu_i G_i^0 \,\Big|\, G_i^0 \hat{=} \mu_i^0 \\
&= \quad \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad \Delta H^0 = \sum \nu_i H_i^0, \quad \Delta S^0 = \sum \nu_i S_i \\
& \quad\quad \Delta\nu = -2, \quad \Delta V < 0
\end{aligned}
$$

	H_i^0	S_i^0	$(T = 298K,\ p = p^0 = 1atm)$
N_2	0	45.77	$\Rightarrow \Delta H, \Delta S$
H_2	0	31.21	f. $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightleftharpoons NH_3$
NH_2	-11.04	46.01	
	$\frac{kcal}{Mol}$	$\frac{cal}{MolK}$	$\Delta G^0 = -3.08\frac{kcal}{Mol};\ \Delta H^0(298K) = -22.08\frac{kcal}{Mol}$

$$
\begin{aligned}
1) \Rightarrow K_p \quad &= \quad 180atm^{-1} \quad \text{(für 1 } Mol\text{)} \\
2) \Rightarrow K_p \quad &= \quad (180)^2 atm^{-2} \quad \Big| \Delta G = -3.08\frac{kcal}{FU}
\end{aligned}
$$

(FU = Formelumsatz) Bei anderen unterschiedlichen Temperaturen (analog - Drucken):

$$
\begin{aligned}
H(T) \quad &= \quad H(T^0) + \int_{T^0}^{T} C_p dT \\
S(T) \quad &= \quad S(T^0) + \int_{T^0}^{T} C_p \frac{dT}{T}
\end{aligned}
$$

zu 2)

$T/°C$	$p = 1atm$	$100atm$	$300atm$	$600atm$	K_p/atm^{-2}
400	0.004(=)	0.248(0.254)	0.429(0.470)	0.546(0.652)	$1.84 \cdot 10^{-4}$
500	$\vdots$	$\vdots$	0.225(0.262)	$\vdots$	$1.48 \cdot 10^{-5}$
600	$\vdots$	$\vdots$	0.113(0.138)	$\vdots$	$2.14 \cdot 10^{-6}$

Die Zahlen in der Tabelle geben den Gleichgewichtsmolenbruch des Ammoniak ($K_x \vee \; \ln K_x$) pro Formelumsatz ($2Mol$) an
$\Rightarrow$ Mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an Ammoniak ab.
Die Abweichungen des theoretischen (und des experimentellen) Wertes ergeben sich wegen Berechnung des „idealen" Gases, welches natürlich bei z.B, $600atm$ nicht mehr vorliegt.

4.22 Dissoziationsgrad

Beispiel: Säuredissoziation

$$\begin{aligned} HA &\rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad (A^- \text{ Anion}) \\ H_2O + HA &\rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad (H^+ \text{ Wasserstoff-Ion}) \\ K_C &= \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}(Mol/l) = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}C^0 \\ \underline{\text{Dissoziationsgrad}}\ \alpha = \frac{[H^+]}{C^0} &\Rightarrow \alpha \cdot C^0 = [H^+] = [A^-] \Rightarrow [HA] = (1-\alpha)C^0 \end{aligned}$$

Einige Vereinfachungen:

$$C^0 \ll K_C \Longrightarrow \alpha \approx 1 \qquad (\alpha = 1 - \tfrac{C^0}{K_C})$$
$$C^0 \gg K_C \Longrightarrow \alpha = 0 \qquad (\alpha = \sqrt{\tfrac{K_C}{C^0}})$$
$$C^0 = 2 \cdot K_C \Longrightarrow \alpha = 0.5$$

4.23 Gekoppelte Reaktion

4.23.1 Kohlenmonoxid Konversion

1) $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 \quad K_1 = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2};\ \Delta G_1^0$

2) $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 \quad K_2 = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}};\ \Delta G_2^0$

3=1+2) $2H_2O + 2CO \rightleftharpoons 2H_2 + 2CO_2 \quad K_3 = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2}^2}{p_{H_2O}^2 \cdot p_{CO}^2}$

$$\begin{aligned} \Delta G_3^0 &= \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \\ \Delta H_3^0 &= \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_3^0 &= \Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 \\ \Longrightarrow K_3 &= K_1 \cdot K_2 \end{aligned}$$

Wir haben also als Ergebnis erhalten, daß sich die Gleichgewichtskonstante der gekoppelten Reaktion als Produkt der Konstanten der Einzelreaktionen ergibt.

4.23.2 Eigendissoziation von Wasser

$$H_2O \to H^+ + OH^- \quad G^0_{H^+} = 0 \quad G^0_{OH^-} = -37.6\frac{kcal}{Mol} \quad G^0_{H_2O} = -56.9\frac{kcal}{Mol}$$

$$\Delta G^0 = +19.1\tfrac{kcal}{Mol}$$

4.23.3 Ionenprodukt des Wassers

Das Ionenprodukt des Wassers ergibt sich als Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion

$$K_W = \frac{[H^+][OH^-]}{\underbrace{[H_2O]}_{=1}} = 1.05 \cdot 10^{-14}$$

Eine wichtige Tatsache: K_W ist immer konstant $= 10^{-14}$. Mit K_W lassen sich pH-Werte ($=-\lg[H^+]$) und analog pOH-Werte bestimmen, da man die Konzentrationen dieser Ionen über das Ionenprodukt ausrechnen kann. Bei reinem Wasser ergibt sich dann

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\tfrac{Mol}{l}$$

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 = 13.6\tfrac{kcal}{Mol}; \quad \Delta V^0 = -20\tfrac{ml}{Mol} \text{ (wg. „Elektrostriktion“)}$$

$$1000atm(25°C): \ K_W = 2.2 \cdot 10^{-14}\tfrac{Mol^2}{l^2}; \ [H^+] = [OH^-] = 1.5 \cdot 10^{-7}\tfrac{Mol}{l}$$

$$100°C(1atm): \ K_W = 8.2 \cdot 10^{-12}\tfrac{Mol^2}{l^2}; \quad [H^+] = [OH^-] = 2.9 \cdot 10^{-6}\tfrac{Mol}{l}$$

4.23.4 Hydrolysegleichgewicht

1) $HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_S = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

2) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$

3=2 − 1) $H_2O + A^- \to HA + OH^- \quad K_B = \frac{K_w}{K_S}$

Das Salz einer starken Säure ($K_S \ll 1$) hydrolysiert in Wasser; Bildung von OH^--Ionen und der undissoziierten Säure ⇒ Die Lösung wird basisch.

Heterogene Reaktion:

$$\begin{array}{r|c} FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 & \Delta G^0 = -RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i \\ \Delta G = \mu^0_{CO_2} + RT \ln p_{CO_2} & \text{Gasph. } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \\ +\mu^0_{Fe} - \mu^0_{CO} - RT \ln p_{CO} & \text{reine feste Ph. } \mu_i = \mu_i^0 \ (x_i = 1) \\ +\mu_{FeO} & \Delta G = \sum \nu_i \mu_i \end{array}$$

$$\Longrightarrow K_p = \frac{p CO_2}{p_{CO}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Der feste Bestandteil ist nicht zu beachten, da $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ unabhängig von dem Feststoff (FeO, Fe) ist. Analog verhält sich die Rechnung beim Kalk ($CaCO_3$)

$$\Longrightarrow K_p = p_{CO_2}$$

Nochmal:
<u>Homogenes Gasphasengleichgewicht</u>

$$\frac{K_p}{p^{0\,\Delta\nu}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \quad K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2} p_{N_2}} {p^0}^2 = 2\mu^0_{NH_3} - 3\mu^0_{H_2} - \mu^0_{N_2}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{K_p}{p^{0\,\Delta\nu}} \qquad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0_{Reaktion}}{RT^2}$$

<u>Gleichgewicht: Gas—reine feste Phase</u>

$$CACO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p^0} = \mu^0_{CO_2} + \mu^0_{CaO} - \mu^0_{CaCO_3}$$

Die Konzentration (wegen Molenbruch=1) der reinen Feststoffe tritt in K nicht auf

4.24 Aktivität und Fugazitätskoeffizient

Bei den bisherigen Überlegungen (z.B. Berechnung chemischer Potentiale) wurde davon ausgegangen, daß sich die Stoffe ideal verhalten. Deswegen wurde die *Aktivität a* eingeführt, welche man erhält, indem man die „normalen“ Größen mit dem sog. *Fugazitätskoeffizienten f* multipliziert.

$$\Longrightarrow \underbrace{a_{i_C} = C_i \cdot f_{i_C}; \quad a_{i_x} = x_i \cdot f_{i_x}}_{\text{thermodyn. Aktivität}}; \quad f_{i_x} \neq f_{i_p} \neq f_{i_C}$$

Dabei ist zu beachten, daß man immer den entsprechenden Fugazitätskoeffizienten für die jeweilige Größe benutzt, da die Koeffizienten untereinander völlig verschieden sein können.

Zum Vergleich: Chemisches Potential des idealen und des realen Systems:

$$\begin{aligned}
\text{ideal: } \mu_i &= \mu_i^0 + RT\ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) \\
\text{real: } \mu_i &= \mu_i^0 + RT\ln\left(\frac{a_{i_p}}{a_i^0}\right) = \mu_i^0 + RT\ln p_i \cdot f_{i_p} \\
&= \mu_i^0 + RT\ln p_i + RT\ln f_{i_p} \\
a_{i_p} &= p_i \cdot \boxed{\underbrace{f_{i_{real}}}_{\text{Akt.koeff.}}} \qquad \text{Fugazität (Aktivität)}
\end{aligned}$$

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten treten folgende Änderungen auf

$$\Longrightarrow K_p = \frac{p_{NH_3}^2 \cdot f_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot f_{H_2}^3 \cdot p_{N_2} \cdot f_{N_2}}$$

Den Unterschied zwischen realen und idealen Größen nennt man Exzeßgrößen

$$\mu_{real} = \mu_{ideal} + RT\ln f$$
$$\mu_{real} - \mu_{ideal} = RT\ln f = \mu^{Ex}$$

Beispiel: Volumenarbeit

$$\underbrace{A_{real}}_{Arbeit} = \int_0^p V_r dp; \quad A_{ideal} = \int_0^p V_{id} dp = RT\int \frac{dp}{p}$$
$$A_{real} - A_{idea} = \mu_r - \mu_i = \mu^{Ex} = RT\ln f_i = \int \left(V_r - \frac{RT}{p}\right) dp$$

Die Virialentwicklung (s. 2.5.2) des realen Gases ergab sich zu

$$\begin{aligned}
pV_r &= RT + Bp + Cp^2 + \ldots \\
\Rightarrow V_r &= \frac{RT}{p} + B + Cp + \ldots
\end{aligned}$$

Dies in obige Gleichung eingesetzt ergibt

$$\Longrightarrow RT\ln f_{i_p} = \int_0^p \left(\frac{RT}{p} + B + Cp + \ldots - \frac{RT}{p}\right) dp = Bp + \frac{C}{2}p^2 + \frac{D}{3}p^3 + \ldots$$
$$\boxed{\Longrightarrow RT\ln f_{i_p} = Bp}$$

(Reihenabbruch nach dem ersten Glied). Nochmal zur Erinnerung:

$$\begin{aligned}
id:\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT\ln x_i \\
real:\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT\ln x_i f_{i_r} = \mu_i^0 + RTlnx_i + RT\ln f_i \\
&= \mu_i(id) + RT\ln f_i = \mu_i(id) + \mu^{Ex}
\end{aligned}$$

Für die Exzeßgröße der Entropie ergibt sich damit:

$$-S_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right) \Rightarrow \quad id: \quad S_i = S_i^0 - R\ln x_i$$

$$real: \; S_i = \underbrace{S_i^0 - R\ln x_i}_{S_i^{ideal}} \underbrace{- R\ln f_i - RT\frac{d\ln f_i}{dT}}_{S_i^{Ex}}$$

Und für die Enthalpie folgt:

$$\begin{aligned} H &= G + TS \Longrightarrow H_i = \mu_i + TS_i \\ H_1^{Ex} &= \mu_i^{Ex} + TS_i^{Ex} = RT\ln f_i + (-RT\ln f_i) - RT^2\frac{d\ln f_i}{dT} \end{aligned}$$

Das Exzeßvolumen ergibt sich durch:

$$\begin{array}{c} \text{auf} \\ \text{1 Mol} \\ \text{in einer} \\ \text{Mischung} \\ \text{bezogen} \end{array} \left\{ \begin{array}{c} V_i = V_{mol} \quad id. \\ V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\ldots} \\ real: \; V_i = V_{mol} + V^{Exzeß} \\ V^{Ex} = \left(\frac{\partial \mu^{Ex}}{\partial p}\right)_{T,\ldots} \\ V_i = V_{mol} + \left(\frac{\partial \mu^{Ex}}{\partial p}\right)_T = \\ V_{mol} + RT\left(\frac{d\ln f_i}{dp}\right)_{T\ldots} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{partiell} \\ \text{molare Größen} \\ \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,\ldots} \\ V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,\ldots} \\ \square_i \text{steht für 1 Mol} \end{array}$$

$$\begin{aligned} V &= n_1V_1 + n_2V_2 \quad \Big| \; V_i = \frac{RT}{p} = f(x_i) = f(\frac{n_1}{n_2}) \\ &= (n_1 + n_2)\frac{RT}{p} \end{aligned}$$

analog dem idealen Gasgesetz, $p = p_1 + p_2$ unter konstanter Zusammensetzung: $n_1 + n_2 = konst$,$V = konst$

$$\begin{aligned} &\Longrightarrow \quad i) \quad dV = V_1dn_1 + V_2dn_2 \\ &\Longrightarrow \quad ii) \quad dV = (V_1dn_1 + n_1dV_1) + (V_2dn_2 + n_2dV_2) \end{aligned}$$

dabei ist: n_1dV_1 - $n_2dV_2 = 0$ wegen $dV_2 = -dV_1$.

4.25 Gibbs-Duhem Gleichung

$$\boxed{\sum x_i d\mu_i = 0} \qquad \sum n_i dV_i = 0$$

Setzt man ein *binäres Gemisch* voraus ($x_1 + x_2 = 1$), so erhält man:

$$\begin{aligned} n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0 \quad &| \div n_1 + n_2 \\ x_1 dV_1 + x_2 dV_2 = 0 \quad &| \div dx_1 \\ \Rightarrow x_1 \left(\frac{\partial dV_1}{\partial dx_1}\right) + x_2 \left(\frac{\partial dV_2}{\partial dx_1}\right) &= 0 \end{aligned}$$

Da gilt: $dx_2 = d(1 - x_1) = -dx_1$

$$\Longrightarrow x_1 \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right) = x_2 \left(\frac{dy_2}{dx_2}\right) \qquad \text{für } y = V, H, U, S, G, F, \mu, \ldots$$

Beispiel zur Anwendung: s. (I.1)

4.26 Formeln ?!

Die Vielfalt der Formeln (bzw. der partiellen Ableitungen) in der Thermodynamik ist leider recht groß (336), daher hat Bridgeman den Versuch unternommen, alle partiellen Ableitungen der Zustandsfunktionen p, V, T, U, S, H, F, G als Funktionen von drei Standardableitungen auszudrücken. Diese sind die experimentell zugänglichen Größen: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha \cdot V^0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa \cdot V^0$, $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$. Anhand folgender Beziehung kann man nun die anderen berechnen:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z}{\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z}$$

Für die Variablen u, x, y, z setzt man eine der acht Grundgrößen ein. In der folgenden Auflistung findet man die wichtigsten Typen von Formeln, nämlich die der Bauart

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V$$

$$\boxed{\begin{array}{lll} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, & \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, & \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - S, & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S & , \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha \cdot V^0 \end{array}}$$

$$\boxed{\begin{array}{lll} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa \cdot V^0, & \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p & \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, & & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \end{array}}$$

$$\boxed{\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}, \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S = \frac{V C_p}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}\\
&\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}\frac{C_V}{T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}\left[\frac{C_p}{T} + \frac{\frac{V}{T}p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\right]\\
&\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = -p\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}\frac{C_V}{T} = -p\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}\left[\frac{C_p}{T} + \frac{\frac{V}{T}p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\right]\\
&\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S = -p\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}\frac{C_V}{T} - S = -p\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}\left[\frac{C_p}{T} + \frac{\frac{V}{T}p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\right] - S\\
&\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = \frac{V C_p}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} - S
\end{aligned}}$$

$$\boxed{\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \frac{C_p}{T} + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\\
&\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V - V\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = C_p + T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} - V\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\\
&\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = C_p + T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\\
&\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S - V\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}
\end{aligned}}$$

5 Chemische Kinetik

Im thermischen Gleichgewicht gilt folgendes:

$$\begin{array}{c} A + B \rightleftharpoons C + D \\ C_C = f(C_A, C_B, C_D, K) \\ K = F(T, p, \text{Lös.mittel}) \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{im G.gew., } t \to \infty \\ K \text{ Gleichgewichtskonstante} \end{array}$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}; \qquad \frac{d \ln K_C}{dp} = \frac{\Delta V^0}{RT}$$

Das Chemische Gleichgewicht kann man ebenfalls als Funktion schreiben:

5.1 Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung

$$C_C = f(C_A, C_B, C_D, K, k, t) \qquad k = \text{Geschwindigkeitskonstante}$$

$$v_{Reak.} = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{-dC_B}{dt} = \frac{+dC_C}{dt} = \frac{+dC_D}{dt} = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt}\frac{1}{N_L}$$

$$(C_i = \frac{n_i}{V}; \qquad n_i = \frac{N_i}{N_L})$$

$$\text{wenn } A \longrightarrow 2B \Rightarrow \frac{dC_B}{dt} = -2 \cdot \frac{dC_A}{dt}$$

$$\boxed{\Longrightarrow v = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dC_A}{dt} = \ldots = \frac{1}{\nu_C} \cdot \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\lambda}{dt}}$$

(λ = Formelumsätze, $\frac{d\lambda}{dt}$ = Zahl der mol. FU je Zeit. i. d. Volumeneinheit

ν_i = stöchiom. Koeff. = Äquivalenzzahlen d. Prod. − Äquz. d. Edukte)

Es gibt mehrere Möglichkeiten zur analytischen Bestimmung der Konzentrationen während einer Reaktion: Man könnte jeweils nach einem best. Zeitintervall eine Probe des Reaktionsgemisches entnehmen und diese mit einem der folgenden Verfahren auswerten:
Chemische Titration, gravimetrische Methoden, physikalische Methoden:

Lichtabsorption, Leitfähigkeit, EMK (elektromototische Kraft), optische Aktivität, Brechungsindex, Druck-, Volumenmessungen, ...

Mann kann aber auch durch Durchstrahlen des Gefäßes, welches das Gemisch während der Reaktion beinhaltet, mit monochromatischem Licht, aufgrund des Heligkeitsunterschiedes auf die Konzentration des Inhalts schließen.

Aber es stellt sich die Frage, wie man die Konzentration exakt bestimmen kann (empirisch):

$$\begin{aligned} v = \frac{-dC_A}{dt} &= k(s.o.) \text{ Reaktionsgeschw. 0. Ordnung} \\ \ldots &= k \cdot C_A \text{Reakt.geschw. 1. Ord.} \\ \ldots &= k \cdot C_A \cdot C_B \text{Reak.geschw. 2. Ord} \\ & \text{ 1.Ord. bezügl. Komponente A und B (Bsp: } H_2 + I_2 \to 2HI) \\ &= k \cdot C_A^2 \; v \text{ 2. Ord., bzgl Komp A (Bsp: } 2HI \to H_2 + I_2) \\ &\vdots \end{aligned}$$

$$v = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \cdot \ldots \quad \text{Gesamtreaktionsordnung: } n = \sum_i n_i$$
$$n_i = \text{pos., neg., ganze, gebrochene, kleine Zahlen}$$

Beispiel:

$$H_2 + I_2 \to 2HI$$
$$N_{H_2 I_2} = konst \cdot \frac{N_{H_2}}{V} \frac{N_{I_2}}{V}$$
$$konst = \text{Moleküleigenschaften: Größe, Temperatur, Masse, } \ldots$$
$$\overrightarrow{v} = \frac{dC_{HI}}{dt} = \overrightarrow{k}\, C_{H_2} \cdot C_{I_2} \quad \text{Teilchen reagieren nur, wenn sie stoßen}$$
$$\overleftarrow{v} = \frac{C_{HI}}{dt} = -\overleftarrow{k}\, C_{HI}^2$$
$$\begin{array}{c} H \quad I \\ |+| \\ H \quad I \end{array} \rightleftharpoons \begin{pmatrix} H & \cdots & H \\ \vdots & & \vdots \\ I & \cdots & I \end{pmatrix} \rightleftharpoons \begin{array}{c} H\text{—}I \\ \\ H\text{—}I \end{array}$$
$$\Longrightarrow v = \overleftarrow{v} + \overrightarrow{v} = \frac{dC_{HI}}{dt} = \overrightarrow{k} \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2} - \overleftarrow{k} \cdot C_{HI}^2$$

Ähnlich der obigen Reaktion verlaufen viele Reaktionen viel komplizierter, als ihre relativ „einfache“ Reaktionsgleichung vermuten läßt. Im Gegensatz zu obiger Gleichung kann man jedoch die Zwischenprodukte meist auch experimentell bestimmen.
Beispiele:

$$\underline{Pb(CH_3)_4} \longrightarrow Pb^+ + CH3 \longrightarrow \underline{Pb + 2C_2 + H_6}$$

Ein weiteres Beispiel hierzu steht in den Aufzeichnungen vom 11.1.93

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Beziehungen bei Reaktionen der Ordnung 0,1,2 etwas näher erläutert

0.Ordnung

Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht von C ab

$$\boxed{dC_A = -kdt}, \quad \int dC_A = \int -kdt \Rightarrow C_A = -kt + K$$

wenn $t = 0 \Rightarrow K = C(t=0) = C_0$

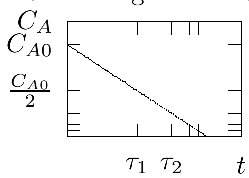
$$\Longrightarrow \boxed{C_A = C_0 - kt}$$

Halbwertszeit τ : $C = \frac{1}{2} C_0$

$$\frac{C_{A0}}{2} = C_{A0} - k\tau \Longrightarrow \boxed{\tau = \frac{\frac{1}{2} C_{A0}}{k}}$$

$$[k] = \frac{\text{Konzentration}}{\text{Zeit}} = M/sec$$

Reaktionsgeschw.1.Ord.



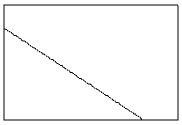
Bsp: Kupferionenelektrol.

Um zu testen, ob eine Reaktion 0.Ordnung vorliegt, bildet man das Verhältnis $\boxed{C_t/C_0 \cdot t = konst}$ für verschiedene Zeiten. Erhält man eine Konstante, so liegt eine Reaktion 0.Ordnung vor mit *konst* als Geschwindigkeitskonstante k.

1.Ordnung

$$\boxed{\frac{dC_A}{C_A} = -kdt}$$
$$\ln C_A = -kt + K$$
$$t = 0 \Rightarrow C_A = C_{A0} \Rightarrow K = \ln C_{A0}$$
$$\boxed{\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt \Leftrightarrow C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt}}$$
$$\tau: \ C_A = \frac{1}{2} C_{A0} \Rightarrow \boxed{\tau = \frac{\ln 2}{k}}$$
$$[k] = \frac{1}{\text{Zeit}} = 1/sec$$

Reaktionsgeschw.2.Ord.



Bsp: radioakt. Zerfall

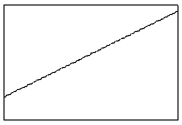
In diesem Fall ist τ unabhängig von der Konzentration.

Wenn $\boxed{(\ln \frac{C_t}{C_0})/t = konst}$ gilt, liegt vermutlich eine Reaktion erster Ordnung vor.

2.Ordnung [a)] $C_A = C_B$

$$\boxed{\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2} \qquad \frac{dC_A}{C_A^2} = -kdt$$
$$\Rightarrow -\frac{1}{C_A} = -kt + K$$
$$t = 0 \Rightarrow K = \frac{-1}{C_{A0}}$$
$$\Longrightarrow \boxed{-\frac{1}{C_{A0}} + \frac{1}{C_A} = kt}$$
$$\boxed{\tau = \frac{1}{k \cdot C_{A0}}} \qquad [k] = \frac{1}{\text{Konz.} \cdot \text{Zeit}} = \frac{l}{Mol \cdot sec}$$

Reaktionsgeschw.3.Ord.



Soll eine solche Reaktion 2.Ordnung vorliegen, so muß gelten:

$$\boxed{\frac{(1/C_t) - (1/C_0)}{t} = konst}$$

[b)] $C_B \gg C_A \rightarrow C_B \approx konst = C_{B0}$

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \cdot C_{B0} \rightarrow \frac{dC_A}{C_A} = -\underbrace{kC_{B0}}_{k'} \cdot dt = -k'dt$$
$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k't = -k \cdot C_{B0} \cdot t$$

Hier spricht man von „Pseudo-1.Ordnung“, da sich die Reaktion wie eine 1.Ordnung verhält.

[c)] $C_A \neq C_B$

$$\boxed{\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \cdot C_B}$$

Diese Gleichung ist wegen den zwei nur bedingt voneinander abhängigen Variablen (Konzentrationen) nicht so einfach zu lösen, wie die vorherigen. Es muß eine *Umsatzvariable* (X) eingeführt werden:

$$\underbrace{[A]}_{Konz.} = \underbrace{[A]_0}_{Konz.\ bei\ t=0} - X \qquad [B] = [B]_0 - X$$

$$\Longrightarrow \frac{[A]}{dt} = -\frac{dX}{dt} \Rightarrow -\frac{dX}{dt} = -k([A]_0 - X)([B]_0 - X)$$

$$\Rightarrow \frac{dX}{([A]_0-X)([B]_0-X)} = kdt$$

Durch eine Partialbruchzerlegung (s. u.) erhält man:

$$\Longrightarrow kt = \frac{1}{B_0 - A_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0}$$

5.1.1 Partialbruchzerlegung

Um den Nenner auseinanderzuziehen wird nun eine Partialbruchzerlegung durchgeführt:

$$\frac{1}{(A_0-X)(B_0-X)} = \frac{a}{A_0-X} + \frac{b}{B_0-X} = \frac{a(B_0-X)+b(A_0-X)}{(A_0-X)(B_0-X)}$$

$$\Rightarrow 1 = a(B_0 - X) + b(A_0 - X)\ \forall X$$

$$\left.\begin{array}{l} 1)\ X = A_0 \Rightarrow a = \frac{1}{B_0-A_0} \\ 2)\ X = B_0 \Rightarrow b = \frac{1}{A_0-B_0} \end{array}\right\} \Rightarrow a = -b$$

$$\Longrightarrow \frac{dX}{(A_0-X)(B_0-X)} = \frac{1}{B_0-A_0} \cdot \frac{dX}{A_0-X} - \frac{1}{B_0-A_0} \cdot \frac{dX}{B_0-X}$$

$$\Longrightarrow \int_0^t kdt = \frac{1}{B_0-A_0} \left(\cdot \int_0^x \frac{dX}{A_0-X} - \int_0^x \frac{dX}{B_0-X} \right)$$

$$\Longrightarrow kt = \frac{1}{B_0-A_0}((-\ln(A_0 - X) + \ln A_0) + (\ln(B_0 - X) - \ln B_0))$$

$$\ln \frac{B_0-X}{A_0-X}\frac{A_0}{B_0} = kt \,\Big|\, \text{Umsatzvariable zurücksubstituieren}$$

$$\Longrightarrow kt = \frac{1}{B_0-A_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0}$$

5.1.2 Gleichgewichtsreaktion

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \quad \text{dynamisches Gleichgewicht}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_1[B] \quad \text{Anf.beding.: } t = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0;\ [B] = 0$$
$$\Rightarrow [A] + [B] = [A]_0$$
$$\Longrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}\underbrace{([A]_0 - [A])}_{[B]} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_1[A]_0$$
$$\boxed{\Longrightarrow [A]_t = [A]_0 \cdot \left(\frac{k_{-1} + k_1 \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}\right)}$$

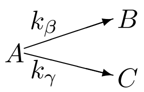
<u>Herleitung obiger Beziehung:</u>

$$\frac{d[A]}{dt} = \underline{y} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_1[A]_0$$
$$\Rightarrow \underline{\frac{-dy}{dt}} = +(k_1 + k_{-1}) \cdot \frac{dA}{dt} = \underline{(k_1 + k_{-1}) \cdot y}$$
$$\Rightarrow \int_{y_0}^{y} \frac{dy}{y} = \int_0^t -(k_1 + k_{-1})dt \Rightarrow \ln\frac{y}{y_0} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t$$
$$\Rightarrow y = e^{-(k_1+k_{-1})t} \cdot y_0 \quad \Big|\, y \text{ zurücksubstituieren}$$
$$\Rightarrow [A]_t = \frac{k_1[A]_0 + e^{-(k_1+k_{-1})t}(k_1[A]_0)}{k_1 + k_{-1}}$$
$$\Longrightarrow [A]_t = [A]_0\left(\frac{k_1 + k_{-1} \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}\right) \qquad \square$$

$$[A]_{t\to\infty} = [A]_0 \cdot \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$
$$[B]_{t\to\infty} = [A]_0 \cdot \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}$$
$$\text{Gleichgewichtskonstante} \quad \boxed{K = \frac{[B]_{t\to\infty}}{[A]_{t\to\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}}}$$

Dieses Gleichgewicht ist unabhängig von der Ordnung der Reaktion (s. o.) und der Konzentration evtl. zugegebener Katalysatoren.

5.1.3 Parallelreaktion



$unitlength = 1.00mm$

$$\frac{d[A]_t}{dt} = -(k_\beta + k_\gamma) \cdot [A] \qquad \cdots \Longrightarrow \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = (-k_\beta - k_\gamma) \cdot t$$
$$\frac{d[B]}{dt} = k_\beta[A] \quad \frac{d[C]}{dt} = k_\gamma[A]$$
$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_\beta[A]_t \cdot e^{-(k_\beta - k_\gamma)t}; \quad \text{mit}[B]_0 = 0$$

$$\Rightarrow \underbrace{[B]}_{[B]-[B]_0} = k_\beta [A]_0 \cdot \int_0^T e(-(k_\beta - k_\gamma) \cdot dt \qquad \Bigg| \; da \int_0^X e^{-Xa} dX = \frac{-1}{a} \cdot e^{-aX}\Big|_0^X$$

$$\Longrightarrow [B]_t = \frac{k_\beta}{k_\beta + k_\gamma} [A]_0 \cdot (1 - e^{-(k_\beta - k_\gamma)T})$$

$$\Rightarrow [C]_t = \frac{k_\gamma}{k_\beta + k_\gamma} [A]_0 \cdot (1 - e^{-(k_\beta - k_\gamma)T}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_\beta}{k_\gamma}}$$

Im obigen Fall hängt die Bildung von B und C von der Konzentration [A] ab. Je höher die Konzentration, desto schneller die Bildung von B,C

5.1.4 Folgereaktion

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Beispiel:

$$\begin{aligned} D_2 + H_2O &\rightarrow HD + HDO \\ H_2O + HD &\rightarrow H_2 + HDO \end{aligned}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]; \qquad [A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \underset{\text{einsetzen}}{=} k_1[A]_0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad \Big| t = 0 \Rightarrow [B] = 0$$

$$\overset{\text{Diffgl.}}{\Longrightarrow} [B]_t = [A]_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

Diese Reaktion verläuft ebenfals umso schneller, je mehr „A“ vorhanden ist
Weiter stellt sich die Frage, wann die Konzentration von B im Verlauf dieser Reaktion am höchsten ist. Dazu muß man $[B]_t$ einmal differenzieren und nach der einzigen Nullstelle der Ableitung (die hier natürlich eib Maximum ist) suchen:

$$\frac{d[B]_t}{dt} = 0$$

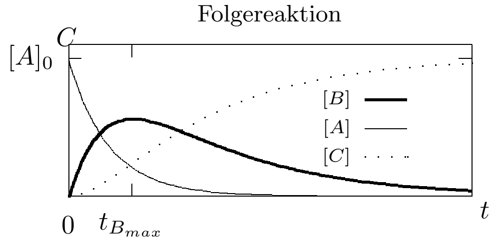
$$\Longrightarrow -k_1[A]_0 \left(\frac{k_1 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}}{k_2 - k_1} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\Longrightarrow \boxed{t_{B_{max}} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1}}$$

Die Konzentration $[C]_t$ ergibt sich aus der Anfangskonzentration und den beiden anderen (zeitabhängigen) Konzentrationen zu:

$$[C]_t = [A]_0 - ([A]_t + [B]_t)$$



5.2 Prinzip des Quasistatischen Zustandes

5.2.1 Folgereaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht

Halogenierung von Aceton über Enolisierung im Geichgewicht:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E \xrightarrow{k_2} P$$

$$H_3C - CO - CH_3 + 3X_2 + 4OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CHX_3 + 3H_2O + 3X^-$$

$$(X_{1,2,3} \text{ ist ein Halogenmolekül})$$

$$X_2 = Br_2,\ I_2 \Rightarrow v = -k[Aceton][OH^-]$$

$$X_2 = Cl_2 \Rightarrow v = \frac{-k[Aceton][OH^-][Cl_2]}{k' + [Cl_2]} \quad (k' = Konstante?!)$$

1) Gleichgewichtseinstellung des Zwischenproduktes

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_1[A][OH^-] - k_1[E]$$

2) Produktbildung

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[E][X_2]$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_1[A][OH^-] - k_1[E] - k_2[E][X_2]$$

Diese Gleichung ist jedoch mit einfachen Mitteln kaum (oder gar nicht) zu lösen. Man kann aber, indem man sich auf das „Quasistatische Prinzip“ beruft, trotzdem Lösungen erhalten.

Das Quasistatische Prinzip besagt folgendes: wenn man die Konzentration der Edukte als klein ansehen kann, so wird die Änderung der Konzentration verschwindend sein, sie kann also im weiteren Verlauf vernachlässigt werden.

$$\text{Da } [E] \text{ klein} \qquad \Rightarrow \frac{d[E]}{dt} \approx 0$$

$$\Rightarrow [E] = \frac{k_1[A][OH^-]}{k_1+k_2[X_2]}$$
$$\Longrightarrow \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [A][OH^-][X_2]}{k_1+k_2 \cdot [X_2]}$$

Betrachten wir nun die Grenzfälle:

1)

$$k_{-1} \ll k_2[X_2] \Rightarrow v = k_1 \cdot [A][OH^-] \quad (X_2 = Br_2, I_2)$$

2)

$$k_{-1} \gg k_2[X_2] \underbrace{\Rightarrow}_{\frac{k_1}{k_{-1}}=K=\frac{[E]}{[A][OH^-]}} v = k_2 \cdot [E][X_2] \quad (X_2 = CL_2 \text{ -Grenzfall})$$

$(X_2 = Cl_2)$ nicht im Grenzfall:

$$v = \frac{k_1}{k_{-1}}[A][OH^-]k_2[X_2]$$

5.3 Kettenreaktionen

Einige Beispiele zu mehr oder weniger einfachen Zeitgesetzen:

1) $$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

$$v = \frac{d[HI]}{dt} = k[H_2][I_2] \qquad \Delta H = 6.2\frac{kcal}{Mol} \Rightarrow \text{endotherm}$$

Dies ist eine echte Reaktion 2. Ordnung, bei der vorausgesetzt wird, daß die Reaktion dann stattfindet, wenn ein Stöße zwischen den jeweiligen Teilchen stattfinden. Die Reaktion benötigt um ablaufen zu können wegen diesem „Bimolekukarem Mechanismus“ eine Temperatur von $800°C$

2) $$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

$$v = \frac{k[H_2][BR_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]} \qquad \Delta H = -8.7\frac{kcal}{Mol} \Rightarrow \text{schwach exotherm}$$

3) $$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

$$\text{explosionsartig} \qquad \Delta H = -22.1\frac{kcal}{Mol} \Rightarrow \text{stark exotherm}$$

4) $$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF$$

$$\text{„noch viel mehr“} \qquad \Delta H > 40\frac{kcal}{Mol} \Rightarrow \text{stärker exotherm}$$

Herleitung von 2) (beruht auf Max Bodenstein):

$$\begin{array}{rcl}
Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br & \text{Kettenstart} & \Delta H = 23\frac{kcal}{Mol} \\
Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H & \text{Reaktionskette} & \Delta H = 31\frac{kcal}{Mol} \\
H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br & \text{„} & \Delta H = -49\frac{kcal}{Mol} \\
H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br & \text{„} & \Delta H = -31\frac{kcal}{Mol} \\
2Br \xrightarrow{k_5} Br_2 & \text{Kettenabbruch} & \Delta H = -23\frac{kcal}{Mol} \\
2H \not\longrightarrow H_2 & \text{läuft nicht ab} & \Delta H = -100\frac{kcal}{Mol} \\
Br + HBr \not\longrightarrow Br_2 + H & \text{„} & \Delta H = +49\frac{kcal}{Mol}
\end{array}$$

Die vorletzte Reaktion läuft nicht ab, da dort das Reaktionsprodukt zu hohe Energie besäße und sich demnach in einem hochangeregtem, instabilen Zustand befände, bzw. weil für die (letzte) Reaktion nicht genügend Energie zur Verfügung steht.

i) $v = \frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]$

ii) $\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][Br]$

iii)

$$\frac{d[Br]}{dt} = \text{unter Beachtung der stöchiometrische Koeffizienten}$$
$$= 2 \cdot k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - \underbrace{k_5[Br]^2}_{\text{Stoßwahrsch.}}$$
$$Da\ [H] \approx [Br] \approx 0 \Rightarrow \text{nach quasistat. Zustand } \frac{d[H]}{dt} = 0;\ \frac{d[Br]}{dt} = 0$$
$$\text{Aus } ii),\ iii)\ = 0 \Rightarrow \frac{k_2[Br_2][H_2]}{k_3[Br_2]+k_4[HBr]};\ [Br] = \sqrt{2\frac{k_1}{k_5}} \cdot [Br_2]^{1/2}$$
$$\Longrightarrow v = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\sqrt{2\frac{k_1}{k_5}}[H_2][Br]^{1/2}}{1+(k_4/k_5)\cdot[HBr]/[Br_2]}$$

Die ist das Zeitgesetz für die Bildung von Brom (s. o.)

Der Grund für die Explosion bei 3) ($H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$) liegt im sogenannten „Wärmestau“: Die Reaktion ist stark exotherm, daraus folgt Aufheizung, gefolgt von einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche eine schnellere Aufheizung zur Folge hat ...

5.3.1 Knallgasreaktion

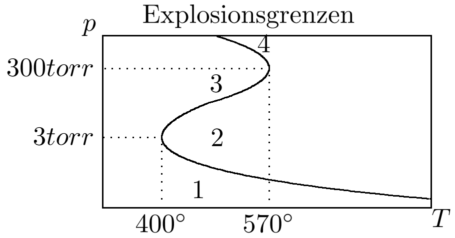
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -55\frac{kcal}{Mol}$$

$$\begin{array}{lrl}
\text{Kettenstart:} & H_2 \longrightarrow 2H & \\
 & H_2 + O_2 \longrightarrow 2OH & \\
\text{Reakt.kette:} & \left.\begin{array}{r} H + O_2 \longrightarrow OH + O \\ O + H_2 \longrightarrow OH + H \end{array}\right\} & \begin{array}{l} \text{ein Radikal} \rightarrow 2 \text{ Radikale,} \\ \Rightarrow \text{Kettenverzweigung} \\ \Longrightarrow \text{Reaktion wird schneller} \end{array} \\
\text{Kettenreaktion} & OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H &
\end{array}$$

$$M + H + H \longrightarrow H_2 + M^*; \qquad M + OH + OH \longrightarrow H_2O_2 + M^*$$
$$M + H + OH \longrightarrow H_2O + M^*$$

Dabei ist M der dritte Stoßpartner oder die Wand des Gefäßes, in dem die Reaktion stattfindet. M^* ist M mit hoher kinetischer Energie.

Explosionsgrenzen



2 $\longrightarrow$ 3 Kettenabbruch wird durch trimolekulare Stöße begünstigt
2 $\longrightarrow$ 1 Kettenabbruch wird druch Stöße mit der Wand begünstigt
3 $\longrightarrow$ 4 Wärmestau (s. o.)

5.3.2 Reaktion mit Hilfe des Stoßansatzes

<u>Stoßansatz durch Kinetische Gastheorie</u> $A + B \rightarrow Produkt$

$$Z_{1,1} \sim \sigma^2 \pi \overline{u_{rel}} \left(\tfrac{N}{V}\right)^2 \Big| \text{nur eine Teilchensorte}$$

$\sigma^2\pi$ Reaktionsquerschnitt, σ Moleküldurchmesser
Gesamtzahl aller Stöße (AA,BB,AB,BA):

$$Z \sim \sigma^2 \pi \overline{u_r} \left(\frac{N_A + N_B}{V}\right)^2 \Bigg| \sigma \text{ Mittelwert?}$$

$$v = Z_{A,B} \sim \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \pi \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} = \frac{\text{Stöße}}{\text{Zeit}} \Bigg| \mu = \text{red. Masse}$$

$$\Longrightarrow \frac{dN_A}{Vdt} = -v, \text{ wenn jeder Stoß zur Reaktion führt}$$
$$\frac{N_i}{V} = \frac{n_i \cdot N_L}{V} = C_i \cdot N_L; \quad \frac{dN_i}{V} = dC_i N_L$$
$$\Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} N_L = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \pi \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot C_A N_L C_B N_L$$
$$\Longrightarrow v = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A C_B \Rightarrow \boxed{k = \left(\pi \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \underbrace{\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}}_{\overline{u_{rel}}} N_L}$$

Dieses k entspricht dem Arrheniusfaktor $A \cdot p$ (s.u.).
<u>Angenommen:</u> $(\sigma_A + \sigma_B) \approx 2 \cdot 10^8 cm, \overline{u_r} = 300 \frac{m}{sec}$

$$\Longrightarrow k \approx 10^{10} \frac{l}{Mol \cdot sec}$$

ferner: $C_A \approx C_B = 1 \frac{Mol}{l} \Longrightarrow v = 10^{10} \frac{Mol}{lsec}; \quad \tau = \frac{1}{kC} \approx 10^{-10} sec$

5.3.3 Aktivierungsenergie

Das Experiment sagt aber, daß Reaktionen tatsächlich erheblich langsamer verlaufen, als es uns die Kinetische Gastheorie beschreibt. Die Annahme $v \sim \sqrt{T}$ ist daher nicht realistisch. Einige Werte aus dem Experiment:

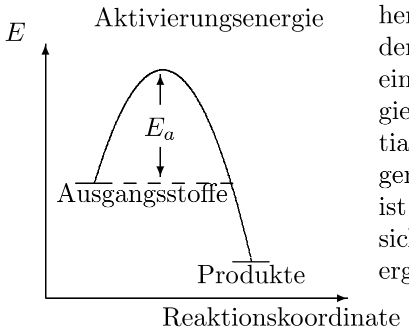
$$CH_3I + C_2H_5ONa \longrightarrow CH_3 - O - C_2H_5 + NaI$$

$T/°C$	$k/(10^{-5} \frac{l}{Mol \cdot sec})$
0	5.6
6	11.8
12	24.5
18	48.8
24	100.0
30	208.0

Man erhält also etwa eine Verdopplung der Reaktionsgeschw bei einer Temperaturerhöhung um 6K. Man merke sich folgende Faustregel:
Temperaturerhöhung um $10K$ ergibt $k_{n+1} = 2k_n$, also eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit. $\ln k \sim \frac{1}{T} \Rightarrow k \sim konst \cdot \exp(-\frac{a}{T})$

Aus dem letztgenannten und dem Boltzmannsatz: $\frac{N_E}{N_0} = \exp(-\frac{E}{RT})$ folgt:

$$k \sim konst \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT}) = \text{Stoßzahl} \cdot \text{Boltzmannfaktor}$$



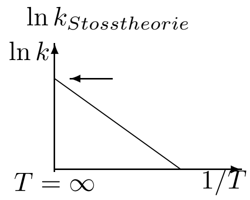
Anhand obiger Beziehungen und nebenstehender Skizze kann man sehen, daß nicht jeder Stoß zur Reaktion führt. Nur Stöße, die eine gewisse Energie (die Aktivierungsenergie) aufbringen, überwinden diesen „Potentialberg" der Aktivierungsenergie und tragen somit zur Reaktion bei. Die Energie ist in diesem Fall kinetische Enegergie, dich sich aus der Maxwell-Boltzmann Verteilung ergibt

Betrachtet man nun die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung, sieht man, daß der Potentialberg umso niedriger ist, je höher die Temperatur ist. D. h. bei höheren Temperaturen fällt es den Teilchen leichter die nötige kinetische Energie zu erreichen, um „über den Berg" zu gelangen um zur Reaktion beizutragen. Es werden also mehr Teilchen die Aktivierungsenergie erreichen, wodurch die Reaktion schneller abläuft.

Um eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment auch mathematisch zu erreichen wird der sogenannte <u>*Arrheniusfaktor*</u> eingeführt: Da nicht jeder Stoß zur Reaktion führen kann, müssen die, die eine zu niedrige Energie aufbringen übergangen werden:

$$k_{exp} = k = k_{Stossth.} \cdot \exp(-E_a/RT)$$

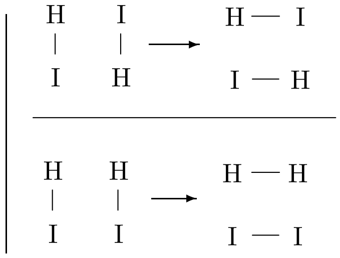
$$\ln k_{Exp} = \ln K_{Stoss} - \frac{E_a}{RT}$$



$$k = \text{Stoßzahl} \cdot \text{sterischer Faktor} \cdot \text{Aktivierungsfaktor}$$

$$\boxed{\Rightarrow k = A \cdot p \cdot \exp(-\tfrac{E_a}{RT})} \quad ,(0 \leq p \leq 1); \quad p = 0 \Longrightarrow \text{Keine Reaktion}$$

$$2HI \rightleftharpoons I_2 + H_2$$



(Der sterische Faktor gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die beiden zusammengestoßenen Moleküle in die Produkte zerfallen) Beispiel:

$$H_2 + I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2HI; \quad k_1 = 3.3 \cdot 10^9 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp(-\tfrac{38.9kcal}{RT}) \tfrac{l}{Mol \cdot sec}$$

$$k_{-1} = 2 \cdot 10^9 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp(-\tfrac{42.5kcal}{RT}) \tfrac{l}{Mol \cdot sec} \quad (R = 1.99 \tfrac{cal}{Mol \cdot K})$$

$$T = 700°C \Longrightarrow k_1 = 1.03 \cdot 10^{11} \cdot 1.88 \cdot 10^{-9} = 1.94 \cdot 10 \quad (A \cdot p\ Exp.)$$

$$k_{-1} = 6.24 \cdot 10^{10} \cdot 2.93 \cdot 10^{-10} = 1.83$$

$$\Longrightarrow v = \tfrac{dC}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_{-1} C_D \cdot C_C \quad A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$t \to \infty \Rightarrow \text{Gleichgewicht; } v = 0, \text{konst. Konzentration}$$

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten:

$$\Longrightarrow K = \tfrac{C_C C_D}{C_A C_B} = \tfrac{k_1}{k_{-1}}$$

$$\boxed{K = \tfrac{A_1 p_1 \exp(-E_{a_1}/RT)}{A_{-1} p_{-1} \exp(E_{a_{-1}}/RT)} = \tfrac{A_1 p_a}{A_{-1} p_{-1}} \exp(\tfrac{-(E_{a_1} - E_{a_{-1}})}{RT}) = \exp(-\tfrac{\Delta G^0}{RT})}$$

$$(A_1 \text{ ist der Arrheniusfaktor (s. o.)})$$

$$= \exp(\tfrac{\Delta S^0}{RT}) \cdot \exp(\tfrac{-\Delta H^0}{RT})$$

$$(\text{da } \Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0)$$

Irgendwo in diesen oder den folgenden Regionen ist auch das Massenwirkungsgestz von Guldberg und Waage anzusetzen oder abzuleiten
Durch Vergleich der beiden e-Funktionen erhält man:

$$\boxed{\Delta H^0 = E_{a_1} - E_{a_{-1}} \quad \text{und} \quad \Delta S^0 = R \ln \tfrac{A_1 p_1}{A_{-1} p_{-1}}}$$

Noch einmal zurück zur obigen Reaktion $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

Kinetik	Thermodynamik
$\Delta H = -3.6 \frac{kcal}{Mol}$	$\Delta H = -3.2 \frac{kcal}{Mol}$
$\Delta S = 1 \frac{cal}{MolK}$	$\Delta S = 3.6 \frac{cal}{MolK}$
$K_{700°C} = \frac{k_{-1}}{k_1} = 10.6$	$K = 8.6$

Wie man sieht, erhält man hier eine „recht gute Übereinstimmung“, da sich der Fehler z. B. bei der Entropieänderung gerade mal auf 260% beläuft ...

Außerdem wurde hier irgendwo die Mikroreversibilität der chemischen Reaktion angesprochen, welche besagt, daß bei einer chemischen Reaktion, die in zwei Richtungen abläuft, bei der Hin- und bei der Rückrichtung jedesmal derselbe „Aktivierungsberg“ (s.o) von den Teilchen überwunden werden muß.

5.3.4 Monomolekularer Zerfall, Peroxid Isomerisierung

In diesem Abschnitt kommt der Lindemann-Mechanismus, den man angeblich kennen sollte, zum Tragen. (Kann man in jedem besseren Buch evtl. nachlesen ...)

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_3 + NO_2$$
$$A \longrightarrow B + C; \qquad A \longrightarrow B \quad v = \frac{dp}{dt} = k_2[A^*]$$
$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*]$$

(für den Radioaktiven Zerfall gilt folgendes Zeitgesetz: $\frac{dCA}{dt} = -kCA$, welches allerdings in der Chemie selten angewandt wird.)

Berechnung mit Hilfe der Stoßaktivierung:

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A^-, \; A^* \xrightarrow{k_2} p$$

Daraus folgt mit Hilfe des Quasistatischen Zustandes ($\frac{d[A^*]}{dt} = 0$):

$$\Rightarrow A^* = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A]+k_2} \Longrightarrow v = \frac{k_2 k_1[A]^2}{k_{-1}[A]+k_2}$$

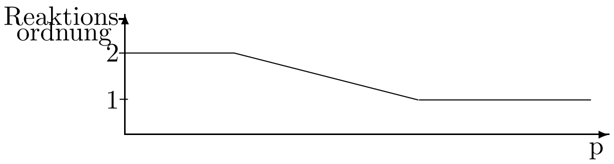
$$1) \; \underbrace{k_{-1}[A] \ll k}_{\text{sehr kl. Druck}} \Rightarrow v = k_1 \cdot [A]^2$$

Hierbei handelt es sich um eine Reaktion 2.Ordnung, wobei die Stoßaktivierung geschwindigkeitsbestimmend ist.

$$2) \; k_{-1}[A] \gg k \Rightarrow v = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2[A] = k_2[A^*] \qquad \text{sehr hoher Druck}$$

Bei dieser Reaktion 1. Ordnung ist der Zerfall der aktivierten Teilchen geschwindigkeitsbestimmend.

Vereinfachte Theorie des Zerfalls monomolekularer Teilchen:



N_2O_5-Zerfall 1. Ordnung:
für folgende Lösungsmittel wurden ähnliche Werte ermittelt:
$Gas,\ CCl_4,\ CHCl_3,\ Nitromethan,\ C_6H_{12}$

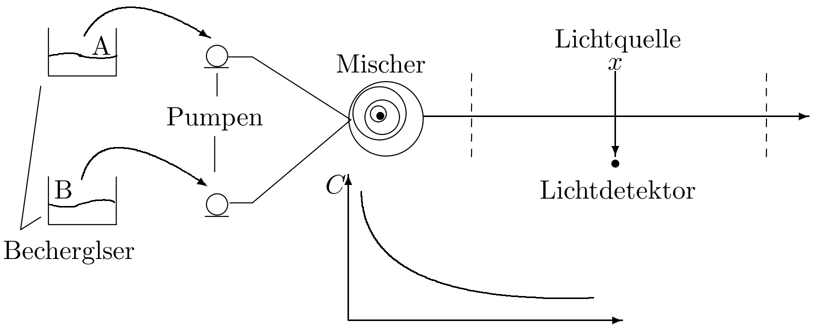
$\log A_{Arh}/\frac{l}{Mol}$	$E_a/\frac{kcal}{Mol}$	$k(25°C)/\frac{1}{sec}$
$13.6 - 14.2$	$24.2 - 25.0$	$3.4 - 6.6 \cdot 10^{-5}$

Nochmal zur Erinnerung:

$$k = A_p \cdot \exp(-\tfrac{E_a}{RT})$$
$$\text{für } E_a \ll RT \Longrightarrow k \rightsquigarrow A = 10^{10}\,\tfrac{1}{sec}$$

5.4 Experimentelle Methoden für schnelle Reaktionen

5.4.1 Mischtechnik



Das Gemisch wird sich aus dem Mischer mit größerer Geschwindigkeit in x-Richtung bewegen. Im Verlaufe dieser Bewegung kann man anhand von Messungen über die Lichtintensität an verschieden x-Orten Rückschlüsse über die Konzentration und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ziehen.

5.4.2 Flash-Methoden

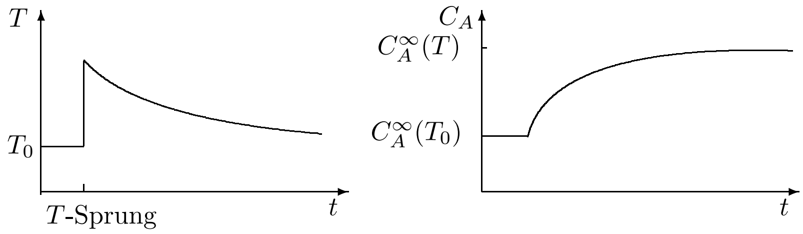
Bei dieser Methode zur Messung schneller Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch Beschuß des Reaktionsgemisches mit Licht hoher Frequenzen (Photochemische Reaktion, Blitzlichtphotolyse) oder mit Gammastrahlen (in der Radiolytischen Strahlenchemie) instabile Teichen erzeugt, welche normalerweise im Gleichgewicht nicht vorliegen. Dadurch kann man irgendwie Rückschlüsse auf die Kinetik ziehen.
Beispiel:

$$\begin{array}{rcll} I^- & \xrightarrow{h\nu} & I + e_s^- & \quad e^- \text{ werden säuratisiert} \\ H_2O & \xrightarrow{\gamma} & H_2O^+ + e_s^- & \\ H_2O & \longrightarrow & H^+ + OH & \end{array}$$

5.4.3 Sprung-, Relaxationsmethoden

Wenn sich eine Reaktion im Gleichgewicht befindet, kann man dieses Gleichgewicht verschieben, indem man innerhalb kürzester Zeit die Temperatur (heutzutage z. B. mit Laserstrahlen, oder mit Strom, der durch eine Elektrolytlösung geschickt wird) oder den Druck erhöht. Die Reaktionspartner wollen nun das neue Gleichgewicht erreichen, und zwar mit Geschwindigkeiten, die von den „neuen“ Geschwindigkeitskonstanten abhängen. Anhand der alten und der neuen Gleichgewichtskonstante und den neuen Geschwindigkeitskonstanten, die man z. B. über die Leitfähigkeitsänderung bestimmt hat, kann man nun irgendwie die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen.

a) Temperatur-Sprung:



$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B], [A] + [B] = konst = [A]^\infty + [B]^\infty$$
$$\Rightarrow [B] = [A]^\infty + [B]^\infty - [A]$$
$$\Longrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[A] + k_2\left[[A]^\infty + [B]^\infty\right]$$
$$= (-k_1 + k_2)\left[[A] - \frac{k_2}{k_1+k_2}\left[[A]^\infty + [B]^\infty\right]\right]$$
$$\text{da } \frac{k_2}{k_1+k_2} = \frac{1}{\frac{k_1}{k_2}+1} = \frac{1}{K+1} = \frac{[A]^\infty}{[B]^\infty+[A]^\infty} \Bigg| K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]^\infty}{[A]^\infty}$$
$$\Longrightarrow \frac{d[A]}{d}t = -(k_1+k_2)\left([A] - [A]^\infty\right)$$
$$\Longrightarrow \ln\frac{[A]-[A]^\infty}{[A]^0-[A]^\infty} = -(k_1+k_2)\cdot t$$
$$\boxed{t_{1/2} \Rightarrow [A] - [A]^\infty = \frac{1}{2}\left([A]^0 - [A]^\infty\right) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1+k_2}}$$
$$\boxed{\text{Relaxationszeit } \tau = [A] - [A]^\infty = \frac{1}{e}\left([A]^0 - [A]^\infty\right) \Longrightarrow \tau = \frac{1}{k_1+k_2}}$$

Die Temperatur-Sprung-Methode ist nur anwendbar, wenn die Reaktionsenthalpie $\Delta H \neq 0$ ist, d. h. die Reaktion temperaturabhängig ist.

$$\text{es muß gelten: } \boxed{\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}} \qquad \underline{\Delta H \neq 0}$$

$$\text{nach Manfred Eigen: } H^+ + OH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2O; \quad \Delta H = -13.6\frac{kcal}{Mol}$$

$$k_1 \approx 10^{11}\frac{l}{Mol\cdot sec} \qquad K = 10^{15}\frac{l}{Mol/l}$$

$$\Longrightarrow k_2 = 2 \cdot 10^{-5} \cdot sec^{-1}$$
$$\Longrightarrow \text{alle } 10\ h \text{ dissoziiert ein } H_2\text{-Molekül}$$

b) Druck-Sprung:
Wenn die Gleichgewichtszusammensetzung druckabhängig ist, kann man die Druck-Sprung-Methode anwenden. Hierbei kann man z. B. die Änderung der Schallgeschwindigkeit des Mediums messen, um die „neuen“ Geschwindigkeitskonstanten zu messen um so auf die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit zu schließen.

$$\boxed{\frac{d\ln K}{dp} = -\frac{\Delta V^0}{RT}}$$

5.4.4 Ultraschallabsorption

Hierbei werden Schallwellen variabler Frequenz durch das Reaktionsgemisch geleitet. Wenn die Schwingingsdauer ungefähr der Relaxationszeit entspricht, treten Resonanzerscheinungen auf. Anhand der Relaxationszeit kann man nun wieder auf die Reaktionsgeschwindigkeiten rückschließen.

5.5 Katalyse

Viele Reaktionen laufen relativ langsam ab. Da die Aktivierungsenergie dieser Reaktionen sehr hoch ist, haben nur wenige Teilchen genügend große Energie, um zur Reaktion beizutragen. Ein Katalysator setzt vermeidet nun die Teilreaktion mit hoher Aktivierungsenergie, er leitet die Reaktion also um (ändert den Reaktionsmechanismus). Das letztendliche Gleichgewicht wird durch Zugabe von Katalysatoren nicht beeinflußt.
a) Homogene Katalyse (gelöste Stoffe):
Beispiel: Esterhydrolyse

$$E(ster) + H^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} EH^+ \overset{H_2O,k_R}{\rightleftharpoons} S_{\text{äure}} + A_{\text{lkohol}} + H^+$$
$$\Longrightarrow v = k \cdot E \cdot H_2O \cdot H^+ = k_R \cdot [EH^+][H_2O]$$

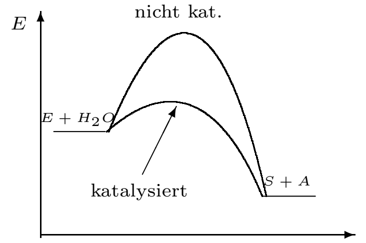
da $K = \frac{[EH^+]}{[E][H^+]}$

$$\Longrightarrow v = k_R \cdot K \cdot [E][H^+][H_2O]$$

Experimentelles erhält man für k:

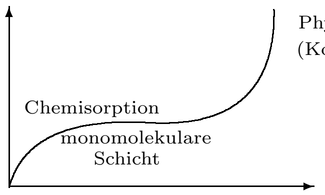
$$\begin{aligned} k &= k_R \cdot K \\ \frac{dlnk}{dt} &= \frac{d\ln k_r}{dt} + \frac{d\ln K}{dt} \\ &= \frac{E_a}{RT^2} + \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{E_{Exp}}{RT^2}; \end{aligned}$$

Dabei ist E_{Exp} die scheinbare Aktivierungsenergie



b) heterogene Katalyse (feste, zugegebene Stoffe): Bei dieser Art der Katalyse wird einer der an der Reaktion beteiligten Stoffe (Gase) von der Oberfläche des Katalysators absorbiert. Dadurch kann die Geschwindigkeitskonstante erheblich größer als bei der nicht-katalysierten Reaktion sein.

Es folgt ein Bildchen, welches die Adsorptionsisotherme der Stoffe (Gase) auf der Oberfläche des Katalysators beschreibt:



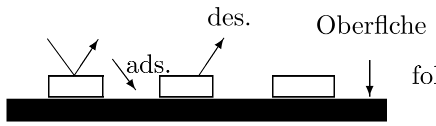
Anhand dieses Bildchens kann man erkennen (oder auch nicht), daß sich die Teilchen erst einmal an der Oberfläche anlagern, bis diese mit einer monomolekularen Schicht überzogen ist. Dieser Vorgang läuft chemisch ab. Weitere Anlagerung finden durch physikalische Vorgänge (z. B. Kondensation) statt. Die Formel, die dieses Bildchen mathematisch beschreibt nennt man „BET-Isotherme“ (nach Brunauer, Emmet und Teller), die Herleitung ist kompliziert und kann in den meisten Lehrbüchern evtl. nachvollzogen werden. Hier nur kurz die Formel:

$$\frac{p}{n_a(p-p_0)} = \frac{1}{c \cdot n_{a,\infty}} + \frac{(c-1)p}{n_{a,\infty} \cdot c \cdot p_0} \qquad c = \exp\left(\frac{E_A - E_K}{RT}\right)$$

p_0 ist der Dampfdruck des zu ads. Gases, n_a die Molzahl des schon adsorbierten Gases, $n_{a,\infty}$ die Molzahl der zur monomolekularen Bedeckung benötigten Teilchen und c ein Parameter, der die Adsorptionsenergie E_A der ersten Schicht und die Kondensationsenergie E_K der folgenden Schichten beinhaltet und sehr viel größer als eins sein sollte. Es folgt die Herleitung der einfacheren „Langmuir-Isotherme“, die nur die Chemisorption beschreibt.

Man geht von einem Reaktionsgleichgewicht zwischen der Adsorption und der Desorption aus:

$$V_{ads} = V_{desorption} \quad \text{(im chemischen Gleichgewicht)}$$
$$V_{ads} = k_{ads} \cdot p$$

Unter Beachtung von: 

folgt:

$$v_{ads} = k_{ads} \cdot p(1-\Theta) \qquad \Theta = \frac{\text{belegte Oberfläche}}{\text{gesamte Oberfläche}}$$

$$v_{ads} = k_{des} \cdot \Theta$$

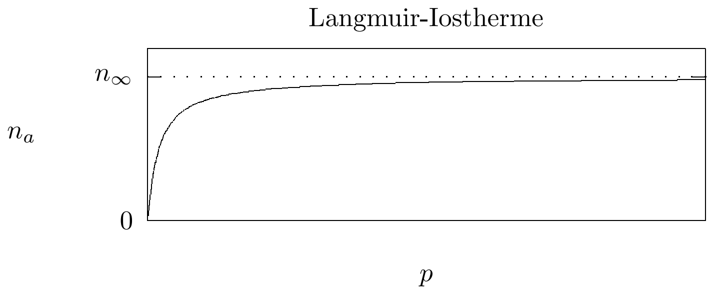
$$\Longrightarrow \boxed{\text{Bedeckungsgrad } \Theta = \frac{k_{ads} \cdot p}{k_{ads} \cdot p + k_{des}}}$$

Grenzfälle:

$$i) \qquad k_{ads} \cdot p \ll k_{des} \Longrightarrow \Theta = \frac{k_{ads}}{k_{des} \cdot p}$$

$$ii) \qquad k_{ads} \cdot p \gg k_{des} \Longrightarrow \Theta = 1$$

Mit obigem Verfahren kann man u. a. die Oberfläche von Festkörpern bestimmen. Graphisch sieht die Langmuir-Isotherme so aus:



Es sei noch gesagt, daß diese Isothermen eher zu den Transportphänomenen zu rechnen sind, da der Transport von Teilchen auf eine Oberfläche betrachtet wird, da sie aber nur mit Kenntnissen der Kinetik hergeleitet werden können, sollen sie an diesem Platz verweilen.

Zurück zur Kinetik:

$$v = k_{reakt} \cdot \Theta \qquad A \rightleftharpoons A_{ads} \xrightarrow{k_{reakt}} p$$

Danach und nach dem „Quasistatischen Zustand“ (siehe 5.2) folgt:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \underbrace{k_{ads} \cdot p(1-\Theta)}_{v_{ads}} - \underbrace{k_{des}\Theta}_{v_{des}} - k_{reakt}\Theta = 0$$

$$\Rightarrow \Theta = \frac{k_{ads} \cdot p}{k_{ads} p + k_{des} + k_{reakt}}$$

$$\Longrightarrow \boxed{v = k_{reakt}\Theta = k_r \frac{k_{ads} \cdot p}{k_{ads} p + k_{des} + k_{reakt}}}$$

Betrachtung von drei Grenzfällen:

$$1)\ k_r \gg k_{ads} \cdot p + k_{des} \Longrightarrow v = k_{ads} \cdot p$$

In diesem Fall liegt eine Reaktion 1. Ordnung vor und die Adsorption ist geschwindigkeitsbestimmend

$$2)\ k_{des} \gg k_{ads} + k_{reakt} \Longrightarrow v = k_{reakt} \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

Ebenfalls eine Reaktion 1. Ordnung, welche allerdings äußerst langsam ist, da die Desorption sehr schnell ist.

$$3)\ k_{ads} \cdot p \gg k_{reakt} + k_{des} \Longrightarrow v = k_{reakt}$$

Hier liegt eine Reaktion 0. Ordnung vor, welche druckunabhängig ist.

5.6 Theorie des Übergangszustands

Für den folgenden Abschnitt, der Theorie des Übergangszustands nach Eyring, bzw. dem Transition-State Zustand sind einige Kenntnisse aus der Statistischen Thermodynamik notwendig.

Wir hatten bereits die Theorie von Arrhenius behandelt, die z.B. bei einer Reaktion

$$A + B \longrightarrow P$$

folgendes Geschwindigkeitsgesetz haben mag

$$v = k \cdot [A][B]$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k beschreibt nun die Theorie von Arrhenius

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

Betrachtet werden nun folgende „Reaktionen“

$$\begin{array}{rcl} D + H - H & \longrightarrow & D \ldots H \ldots H \text{ aktivierter Komplex } \longrightarrow D - H + H \\ H + (p)H - H & \longrightarrow & H \ldots H \ldots H \text{ aktivierter Komplex } \longrightarrow (o)H_2 + H \end{array}$$

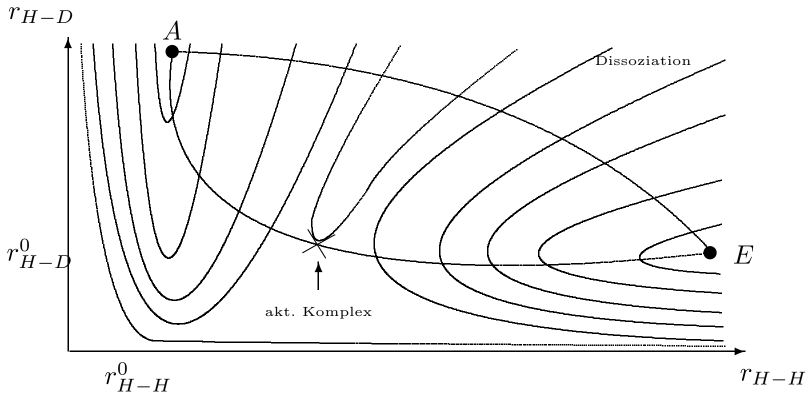
Anfangs haben die Teilchen folgender Abstände untereinander

$$A: \qquad r_{H-H} = r^0_{H-H} = 0.8\text{Å} \quad r_{D-H} = \infty$$

Nach der Reaktion sieht es dann wie folgt aus

$$E: \qquad r_{D-H} = r^0_{D-H} = 0.8\text{Å} \quad r_{H-H} = \infty$$

Folgendes Bildchen verdeutlicht den Reaktionsweg



Dabei markieren die Linien gleiche Energieniveaus (das kann man sich wie Höhenlinien auf der Landkarte vorstellen, allerdings kommen hierbei keine Berge, sondern Energiemulden vor).

Die Verbindungslinien von A nach B geben den möglichen Reaktionsverlauf wieder. Allerdings ist nur der untere von beiden realistisch, da er energetisch günstiger ist. Bildet man einen Schnitt längs dieses unteren Weges, so erhält man das bekannte Bild im Abschnitt (5.3.3).

Der markierte Punkt gibt die „Stelle" der Reaktion an, an der der aktivierte Komplex vorliegt. Würde man sich während der Reaktion rechts oben im Diagramm befinden, so wären die Moleküle dissoziiert, die Atome lägen einzeln vor.

Aus der (statistischen) Thermodynamik erhält man bei der Reaktion

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

folgendes

$$\Delta F^0 = \Delta G^0 = -RT \ln K$$
$$F = -kT \ln Z = -kTln\tfrac{Q_i^N}{N!} \overset{\text{Stirling}}{=} -kT \ln \tfrac{Q_i^N \cdot e^N}{N^N} = -RT \ln\left(\tfrac{Q_i}{N} \cdot e\right)$$

dabei ist Q_i die Einteilchenzustandssumme der Teilchensorte i und Z die Systemzustandssumme. Weiterhin ergibt sich Q aus

$$Q_i = Q_{tr} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib}$$

und die Gleichgewichtskonstante K

$$K_x = K_C = K_P = \left(\frac{Q_C \cdot Q_D}{Q_A \cdot Q_B}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U^0}{RT}\right)$$

dabei ist Q_i auf den untersten Schwingungszustand bezogen und ΔU^0 die Rotationsenergie bei (T_0) (geht später über in die Aktivierungsenergie $E_A = \Delta U^0 - \frac{1}{2}RT$ (s.u.)).

Bei Kenntnis der Massen, Molekülgeometrie und der Schwingungsfrequenz $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ kann nun das Gleichgewicht berechnet werden.

Aus der Kinetik ergibt sich

$$D + H - H \rightleftharpoons (D \ldots H \ldots H)^{\neq} \longrightarrow D - H + H$$
$$\text{analog } A + B \rightleftharpoons (AB)^{\neq} \longrightarrow Produkte$$

dabei bezeichnet „$\neq$" den Übergangszustand. Im folgenden ist $K^{\neq}$ die Gleichgewichtskonstante zwischen $A + B \rightleftharpoons (AB)^{\neq}$ und $k^{\neq}$ die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsgeschwindigkeit des aktivierten Komplexes in die Produkte.

$$\left.\begin{array}{r} v = k^{\neq}[AB^{\neq}] \\ K^{\neq} = \frac{[AB^{\neq}]}{[A][B]} \end{array}\right\} \Longrightarrow v = k^{\neq}K^{\neq}[A][B] = k[A][B]$$

mit $k = k^{\neq}K^{\neq} = pA\exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ (p sterischer Faktor, A Arrheniusfaktor) analog den anfänglichen Überlegungen.

Der aktivierte Komplex zerfällt nach einer Schwingung $k = \nu^{\neq}K^{\neq}$ ($k^{\neq} = \nu^{\neq}$). Daraus ergibt sich (s.o.) $K^{\neq}$ zu

$$\Longrightarrow K^{\neq} = \frac{\frac{Q^{\neq}}{V \cdot N_L}}{\frac{Q_A}{V \cdot N_L}\frac{Q_B}{V \cdot N_L}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U^{0,\neq}}{RT}\right)$$

mit $Q = Q_{tr}^{\neq} \cdot Q_{rot}^{\neq} \cdot \prod Q_{vib}^{\neq}$ ($Q_{vib} = \frac{1}{1-\exp(-h\nu/kT)}$).

Da die Bindung, die gebrochen wird ist sehr „weich", d.h. $h\nu \ll kT$, man kann also die e-Funktion in eine Reihe entwickeln und erhält somit für $Q_{vib}^{\neq}$

$$Q_{vib}^{\neq} = \frac{1}{1 - 1 + \frac{h\nu_0^{\neq}}{kT}} = \frac{kT}{h\nu_0^{\neq}}$$

Setzt man diese Erkenntnis oben irgendwo ein, erhält man für k

$$\begin{aligned} \Longrightarrow k &= k^{\neq} \cdot K^{\neq} \qquad (k^{\neq} = \nu^{\neq}) \\ &= \nu^{\neq}\frac{kT}{h\nu^{\neq}}\frac{Q_{tr}^{\neq}Q_{rot}^{\neq}\prod Q_{vib}^{\neq} \cdot VN_L}{Q_{A,tr}Q_{A,rot}\prod Q_{A,vib} \cdot Q_{B,tr}Q_{B,rot}\prod Q_{B,vib}} \\ &\quad \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U^{0,\neq}}{RT}\right) \end{aligned}$$

Die ist die eigentliche „Eyring'sche Gleichung". In das Produkt der Schwingungszustandssummen gehen alle Q_{vib}'s ein, außer der, die in Richtung der Reaktionskoordinate liegt, also später zerreißt, da diese am Anfang vorgezogen wurde ($kT/h\nu^{\neq}$).

Beispiel

$$A + A \rightleftharpoons (AA)^{\neq} \longrightarrow A + A$$

Abschätzung:

$$k \approx 10^{13} \frac{1}{sec} \cdot 10^{24} \frac{1}{mol} \cdot \frac{\overbrace{10}^{Q_{rot}}}{\underbrace{10^{25}}_{\text{von } Q_{vib}}} \cdot \underbrace{10^{-3} dm^3}_{\text{von } Q_{vib}} = 10^{10} \frac{l}{mol \cdot sec}$$

Aus der Kinetik (Arrhenius) ergibt sich

$$k = pA \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \underbrace{\exp\left(\frac{-\Delta F^0}{RT}\right)}_{\text{aus} \Delta F = -RT \ln K}$$

mit $\Delta F \approx \Delta H = \Delta U - T\Delta S$.

$$\Longrightarrow k = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U^{0,\neq}}{RT}\right)$$

Vergleicht man das mit oben, so ergibt sich, daß der große Bruch oben einem Maß für die Entropie entspricht.
Beispiel 1:

$$A + B \rightleftharpoons (AB)^{\neq}$$

bringt eine Abnahme der Entropie mit sich, da die Teilchenzahl abnimmt. $\Longrightarrow$ $\Delta S^0 < 0 \Longrightarrow k$ klein $\Longrightarrow$ langsame Reaktion.
Beispiel 2:

$$A + B \rightleftharpoons (A \cdots B)^{\neq} \qquad \Delta S > 0$$

Daraus folgt, daß die Reaktion schnell abläuft.
Beispiel 3:

$$A^+ + B^- \rightleftharpoons (A^+ B^-)^{\neq}$$

Die Bindungsstärke der Lösungsmittelionen nimmt bei der Bildung des aktivierten Komplexes ab, daher folgt $\Delta S^0 > 0$, also ist die Reaktion schnell.
Beispiel 4:

$$AB \rightleftharpoons (A^+ \cdots B^-)$$

Hierbei werden im Laufe der Reaktion die Lösungsmittelionen gebunden, demnach gilt also $\Delta S < 0$, die Reaktion ist also langsam.

5.6.1 Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\ln k = \ln T^{1/2} - \frac{E_A}{RT} + \ln konst = \ln T - \frac{\Delta U^{0,\neq}}{RT} + \ln konst$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} \tfrac{d\ln k}{dT} &= \tfrac{1}{2T} + \tfrac{E_A}{RT^2} = \tfrac{1}{T} + \tfrac{\Delta U^{0,\neq}}{RT^2} \\ \Longrightarrow \tfrac{RT}{2RT^2} + \tfrac{E_A}{RT^2} &= \tfrac{RT}{RT^2} + \tfrac{\Delta U^{0,\neq}}{RT^2} \end{aligned}$$

Für die Aktivierungsenergie ergibt sich also

$$E_A = \frac{1}{2}RT + \Delta U^{0,\neq} \Longrightarrow E_A \approx \Delta U^{0,\neq} \approx \Delta H^{0,\neq}$$

Dies eingesetzt in die Arrheniusbeziehung

$$\begin{aligned} k &\sim \exp\left(\frac{-\Delta F^{0,\neq}}{RT}\right) \sim \exp\left(\frac{-\Delta G^{0,\neq}}{RT}\right) \\ \Longrightarrow \ln k &\sim -\frac{\Delta G^{0,\neq}}{RT} \Longrightarrow \boxed{\tfrac{d\ln k}{dp} = -\tfrac{\Delta V^{\neq}}{RT}} \end{aligned}$$

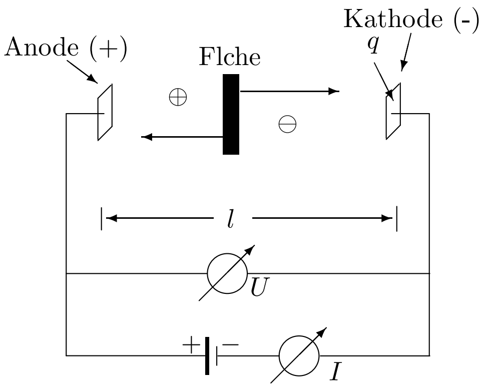
mit $\Delta V^{\neq} = V^{\neq} - V_A - V_B$. Halten wir also zum Schluß nochmal fest

$\Delta V^{\neq} < 0$	Geschwindigkeit sinkt mit wachsendem Druck
$\Delta V^{\neq} > 0$	Geschwindigkeit steigt mit wachsendem Druck

6 Elektrochemie

6.1 Elektrolyt-Leitfähigkeit

In einer Anordnung die folgendes Bild illustriert wird die Leitfähigkeit der Lösung anhand des Stromes, der durch eine festgelegte Fläche fließt, bestimmt.



q Elektrodenfläche
l Elektrodenabstand

Strom I = je Zeiteinheit durch die Fläche q (Querschnitt) transportierte Ladung

$$I = \frac{U}{R} = L_{\text{eitfähigkeit}} \cdot U = \frac{q}{l}\sigma \cdot U$$

$$\sigma = \text{Stoffkonstante, spezifische Leitfähigkeit, } [\sigma] = \Omega^{-1}cm^{-1}$$

KCl	C	$\sigma(0°C)$	$\sigma(25°C)$
für	0.01	0.00077	0.0014
wässrige	0.1	0.0071	0.012
Lösungen	1.0	0.065	0.11
Viskosität des Wassers		1.79 $cPoise$	0.91 $cPoise$

1. Näherung: $\sigma \sim C$

Viskosität nimmt um Faktor 2 ab
Fluidität nimmt um Faktor 2 zu
$\Longrightarrow \sigma \sim \frac{1}{\eta}$

$\Longrightarrow$ es gilt:

$$\boxed{\Lambda = \frac{\sigma}{C}} \cdot (1000) \qquad [\Lambda] = \Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}$$

Λ ist die „Äquivalentleitfähigkeitszahl“ auf ein Mol bezogen, welche konzentrationsunabhängig sein sollte.
Walden'sche Regel:

$$\boxed{\eta \cdot \Lambda = konst}$$

Die Walden'sche Regel kann aufgrund der „Solvatation“ nur als Näherung angewandt werden. (Solvatation ist das Lösen von Ionen mit darauffolgenden elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, welche Lösungsmittelabhängig sind)

6.2 Beweglichkeit

Die Beweglichkeit μ ergibt sich aus der Driftgeschwindigkeit und der Stärke des angelegten Feldes. μ ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Feldstärke und Driftgeschwindigkeit.

$$F = Z \cdot e_0 \cdot E \quad \Big| E = \tfrac{U}{l}, Z \cdot e_0 = \text{Ladung des Ions}$$
$$v = \tfrac{F}{R} \quad R = \text{(nach Stokes) } 6\pi\eta \cdot r$$
$$\Longrightarrow \text{Driftgeschwindigkeit } v = \tfrac{Z \cdot e_0 \cdot E}{6\pi\eta r}$$
$$\Longrightarrow \boxed{\text{Beweglichkeit } \mu = \tfrac{v}{E} = \tfrac{Z \cdot e_0}{6\pi\eta r}} \quad [\mu] = \tfrac{cm^2}{V \cdot sec}$$

Daraus ergibt sich folgendes für den Strom:

$$I = e_0(N_+ \cdot Z_+ \cdot v_+ + N_- \cdot Z_- \cdot v_-) \cdot q$$
$$N_x = \text{Anzahl der Kationen, bzw. Anionen pro Fläche}$$

Außerdem:

$$I = e_0(N_+ \cdot Z_+ \cdot \mu_+ + N_- \cdot Z_- \cdot \mu_-) \cdot q \cdot \underbrace{\frac{U}{l}}_{E}$$

Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich die Leitfähigkeit als:

$$\sigma = e_0(N_+ \cdot Z_+ \cdot v_+ + N_- \cdot Z_- \cdot v_-)$$

Für 1—1 wertige Elektrolyte (z. B. KCl) ergeben sich untenstehende Beziehungen:

$$N_+ = N_- = N = C \cdot N_L \tfrac{1}{1000} \quad Z_+ = Z_- = 1$$
$$\Longrightarrow \sigma = e_0 N_L \cdot C(\mu_+ + \mu_-)/1000 \,|\, C = \text{molare Konz.}$$

Durch Einsetzen der Faraday-Zahl $F = e_0 \cdot N_L = 96496 \frac{Asec}{Mol}$ ergibt sich:

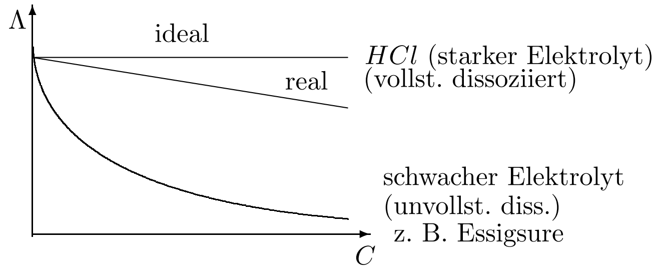
$$\sigma = F(\mu_+ + \mu_-) \cdot \tfrac{C}{1000}$$
$$\boxed{\Longrightarrow \Lambda = F(\mu_+ + \mu_-) = \lambda_+ + \lambda_-} \quad \Big| \lambda_i = F \cdot \mu_i$$

λ_i ist die Ionenäquivalentleitfähigkeitszahl, welche für „normale“ Elektrolyte in der Größenordnung $\lambda = 100\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}$ liegt.
Zurück zur „Praxis“:

$$\begin{array}{r} \Lambda_{KCl} = \lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-} \\ \Lambda_{LiCl} = \lambda_{Li^+} + \lambda_{Cl^-} \\ \hline \Lambda_{KCl} - \Lambda_{LiCl} = \lambda_{K^+} - \lambda_{Li^+} \\ \Lambda_{KClO_4} - \Lambda_{LiClO_4} = \lambda_{K^+} - \lambda_{Li^+} \end{array}$$

Daraus folgt, daß die Äquivalenzleitfähigkeit gegeben ist durch die Differenz der Ionenbeweglichkeiten, welche vom Gegenion unabhängig sind

Es folgt ein Bildchen, welches die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Konzentration verschiedener Elektrolytklassen zeigt:



6.3 Dissoziationsgrad

Die folgenden Berechnungen gelten z. B. für Essigsäure:

$$HA_c \rightleftharpoons H^+ + A_c^-; \quad K = \frac{H^+ \cdot A_c^-}{HA_c}; \quad \text{Dissoziationsgrad } \alpha = \frac{[H^+]}{C_0}$$

Nach dem *Ostwaldt'schen Verdünnungsgesetz* gilt:

$$\boxed{K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha}} \qquad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} \quad \Lambda^\infty_{HA_c} = \lambda_{H^+} + \lambda_{A_c^-}$$

Letzteres können wir wegen unvollständiger Dissoziation nicht bestimmen, aber, da $\Lambda^\infty_{HA_c}$ bei undendlicher Verdünnung gesucht ist, gilt folgendes:

$$\Lambda^\infty_{HA_c} = \Lambda_{HCl} + \Lambda_{NaA_c} - \Lambda_{NaCl}$$
$$= \lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-} + \lambda_{Na^+} + \lambda_{A_c^-} - \lambda_{Na^+} - \lambda_{Cl^-} = \lambda_{H^+} + \lambda_{A_c^-}$$

6.4 Realitätseffekte

In einem Lösungsmittel befinden sich Ionen. Nach Debye-Hückl existiert nun um ein positives Ion eine negative Ionenwolke. Legt man nun ein äußeres E-Feld an, so versucht das positive Ion nach „rechts“ zu gelangen (zum Minuspso), während die Ionenwolke das Gegenteil versucht. Es entsteht eine asymetrische Wolke und ein inneres E-Feld. Aufgrunddessen und der Viskosität des Lösungsmittlels, die von der Wolke mit nach „links“ bewegt wird, wird das positive Ion gebremst. Das ist der sogenannte „Relaxationseffekt“. Das Lösungsmittel führt wie gesagt mikroskopische Bewegungen aus, was als „Elektrophoretischer Effekt“ bezeichnet wird.

$$\Longrightarrow \Lambda = \Lambda^\infty - \left(\left(\frac{konst}{\varepsilon T}\right)^{3/2} \cdot \Lambda^\infty + \left(\frac{konst}{\varepsilon T}\right)^{1/2} \eta \right) \cdot \sqrt{C_m}$$

Dabei ist ε die Dielektrizitätskonstante und Λ^∞ die Äquivalenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Dieses Gesetz ist ein Grenzwertgesetz, da es für

höhere Konzentrationen nicht mehr gültig ist. (Es wurde bereits von Kohlrausch empirisch gefunden)
Für 1—1-wertige Elektrolyte ergeben sich Werte bis $10^{-2}\frac{Mol}{l}$

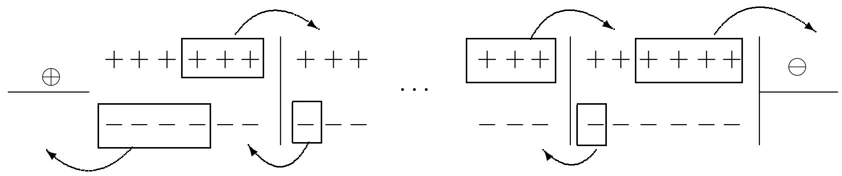
Wenn man nun z. B. die Leitfähigkeit gemessen hat folgt:

$$\lambda_+ + \lambda_- = \Lambda = F(\mu_+ + \mu_-)$$

Das ist allerdings nur die Summe der Beweglichkeiten, wenn man aber die Einzelbeweglichkeiten haben möchte muß eine „Überführungszahl“ t eingeführt werden:

$$t_+ = \tfrac{I_+}{I} = \tfrac{\lambda_+}{\Lambda} = \tfrac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-}; \quad t_- = \tfrac{I_-}{I}; \quad I_+ + I_- = 1$$

Es folgt ein Bild zur Verdeutlichung der Überführungszahlbenutzung. Im linken und rechten Zwischenraum befinden sich anfangs jeweils 6 gebunden Elektrolytmole oder -Teilchen.



$t_+ = 3t_- \Rightarrow \lambda_+ = 3\lambda_-$
Es werden 4 Ladungsäquivalente (4F) „durchgeschickt“, es stellt sich die Frage der Konzentrationsänderung im Anoden- und Kathodenraum.
Anode:

$$\left.\begin{array}{l} -4\text{Anionen; Abscheidung} \\ +1\text{Anion; Wanderung} \\ -3\text{Kationen; Wanderung} \end{array}\right\} \Delta n_- = -3; \quad \Delta n_+ = -3$$

Kathode:

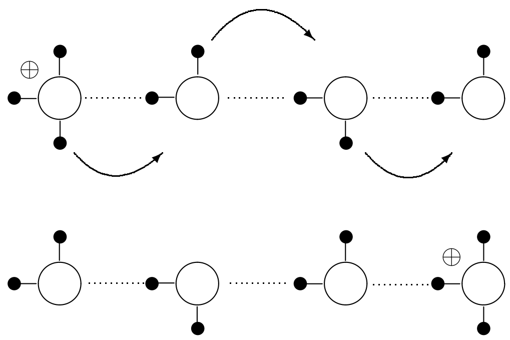
$$\left.\begin{array}{l} -4\text{Kationen; Abscheidung} \\ +3\text{Kationen; Wanderung} \\ -1\text{Anion; Wanderung} \end{array}\right\} \Delta n_+ = -1; \quad \Delta n_- = -1$$

$$\left.\begin{array}{l} \Delta n(Kath.) = -1 \\ \Delta n(Anod.) = -3 \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{\Delta n_K}{\Delta n_A} = \frac{t_+}{t_-} = 3$$

Daraus folgt nach Hittorf die Einzelionenbeweglichkeit (s.o.).

Wir kommen noch einmal zurück zur Ionenäquivalentleitfähigkeit. Es stellt sich die Frage, warum Protonen (H^+) und Hydroxid-Ionen (OH^-) eine im Vergleich zu anderen Ionen extrem hohe Ionenäquivalentleitfähigkeit in Wasser besitzen.

Dies kann man dadurch erklären, daß Wasser ein Dipol ist, welcher sich mit anderen Wassermolekülen zu einer Kette zusammenschließt (Das ist die sogennante Wasserstoffbrückenbindung). Wenn sich nun ein Proton der Kette nähert, „klappen" die Wasserstoffbrücken sehr schnell um, es hat nach außen hin den Anschein, als sei das Proton über die Kette „geflogen" (s. Skizze). Dies nennt man den H^+-Leitungsmechanismus nach Grotthus. Ähnlich verhält es sich beim OH^--Ion. Das ist der Grund für die hohe Beweglichkeit dieser beiden Ionen. Da die Beweglichkeit proportional der Inenäquvalentleitfähigkeit ist, ist also unsere Frage geklärt.



Außerdem ist erstaunlich, daß ein Lithium-Ion eine kleinere Beweglichkeit besitzt, als ein Kalium-Ion, welches wesentlich größer als Lithium ist. Das kann man dadurch erklären, daß Lithium eine kleinere Oberfläche und demnach eine größere Ladungsdichte besitzt als Kalium, da es sich in der selben Hauptgruppe befindet. Aus diesem Grund lagern sich mehr Wassermoleküle an das Lithium-Ion an, es hat also eine größere Hydrathülle als das Kalium und ist deswegen „größer". Daher rührt die kleinere Beweglichkeit.

Kommen wir noch einmal zurück zur Wanderungs- oder Driftgeschwindigkeit: Wir legen ein E-Feld der Stärke $1V/cm$ an und messen die Driftgeschwindigkeit:

$$v = \lambda_i / F \approx 5 \cdot 10^{-4} \frac{cm}{sec} \quad F = \text{Faradayzahl} = n_e \cdot N_L$$

Zum Vergleich die relative Geschwindigkeit nach der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung:

$$\hat{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} = 5 \cdot 10^3 \frac{cm}{sec}$$

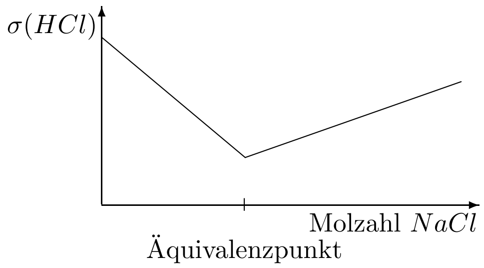
Daraus kann man erkennen, daß die Teilchen ohne E-Feld recht schnell „hin- und herwackeln"; mit E-Feld erreichen sie allerdings eine relativ langsame Geschwindigkeit, wobei man jedoch bedenken sollte, daß sie pro Sekunde etwa 10000 Lösungsmittel-Ionen passieren müssen.

Der Diffusionskoeffizient D ergibt sich (siehe auch „Transportgesetze“ (3.8)) als:

$$D = \frac{RT}{F^2} \cdot \Lambda$$

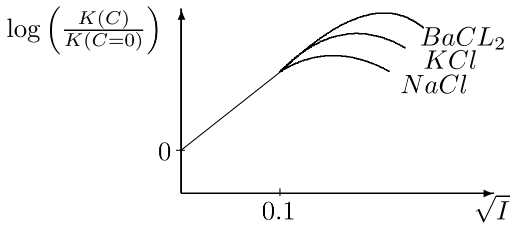
D. h. je schneller die Äquivalentleitfähigkeit Λ, desto schneller diffundiert das Ion in Richtung des Konzentrationsgefälles.

In einer Lösung befindet sich dissoziierte Salzsäure (HCl). Gibt man nun langsam Natriumhydroxid ($NaOH$) hinzu, so neutralisiert dieses die Salzsäure und verbindet sich zu Kochsalz ($NaCl$) und Wasser. Im folgenden Bildchen ist die Leitfähigkeit der HCl-Lösung gegen die Molzahl des $NaOH$ aufgetragen:



6.4.1 Messung der Gleichgewichtskonstante unter Fremdstoffzugabe

In diesem Bildchen ist der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante bei der Konzentration C dividiert durch diejenige bei der Konzentration $C(t = 0)$ gegen die Wurzel aus der „Ionenstärke“ I aufgetragen.



Die Ionenstärke ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$\boxed{I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 \cdot C_i} \quad (i \text{ ist „+“ oder „−“})$$

für 1–1-wertige Elektrolyte ergibt sich also: $I = C$

Betrachtet wir nun noch die Löslichkeit verschiedener Stoffe, z. B. bei der Calciumsulfatdissoziation, so ergibt sich, wenn man den Logarithmus der Löslichkeit wiederum gegen die Quadratwurzel aus der Ionenstärke aufträgt ein ähnliches Bild wie das Obige.

Wir stellen also fest, daß die Gleichgewichtskonstante nicht, wie man aus der Thermodynamik erwarten könnte, konstant ist, sie muß „verbessert“ werden:

$$K_{Thermo.} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \cdot \frac{f_+ \cdot f_-}{f_0} = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_0} = K_{(C=0)} \cdot f_\pm^2$$

f_i sind die Aktivitätskoeffizienten, a_i die Aktivitäten. Außerdem ergibt sich : $f_\pm = f_+ = f_-$ und $f_0 \approx 1$ wegen unseren 1–1-wertigen Elektrolyten. Aus diesen

Beziehungen ergibt sich folgendes:

$$\boxed{\log f_i = -A \cdot \sqrt{I} = konst}$$

Dies gilt allerdings nur im Wurzel- bzw. linearen Bereich der obigen Kurve. A wird weiter unten bestimmt.

Errinnern wir uns noch einmal des „chemischen Potentials“ bei der realen Zustandsgleichung (von Gasen?), es gab die Arbeitsfähigkeit eines Systems an.

$$\mu_{i,real} = \mu_{i,id} + RT \ln f_i$$

mit

$$RT \ln f_i = \int_0^p (V_{real} - V_{ideal})dp = \mu_{re} - \mu_{id} (= \mu^{Ex})$$

(Der zweite Summand ($RT \ln f_i$) ergibt sich aus den Wechselwirkungskräften)

Weiter oben haben wir schon einmal Debye-Hückl mit ihrer Ionenwolke erwähnt. Wir wollen nun die vollständige Gesetzmäßigkeit angeben:

Der Radius $\frac{1}{K}$ entspricht dem Abstand eines Gegenions r, in dem das Zentralion gleiche potentielle Energie hat.

folgende Voraussetzungen wollen wir nun annehmen:

a) Es existieren ausschließlich Coulomb-Wechselwirkungen

b) Coulomb Energie $\ll$ thermische Energie (kT)

c) Das Zentralion hat einen verschwindenden Radius Ionenradius $\ll \frac{1}{K}$

d) Die Dielektrizitätskonstante ε ist auch in direkter Ionennähe noch konstant

Dann gilt:

$$E_{Coul.} = \frac{-Z_i^2 \cdot e_0}{\varepsilon \cdot r} = \frac{-Z_i^2 \cdot e_0 \cdot K}{r} = \mu_{re} - \mu_{id} = Rt \ln f_i$$

Weiter folgt aus dem Boltzmannsatz und den Poisson'schen Gleichungen aus der Quantenphysik:

$$\frac{1}{r^2} = K^2 = \frac{8\pi e_0^2}{1000 \cdot kT\varepsilon} \cdot N_L \cdot I$$
$$\Longrightarrow r = \frac{1}{K} = 2 \cdot 10^{-10}\sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}}$$

Für die Werte $T = 300K$ und $\varepsilon = 80Asec$ ergibt sich folgende Tabelle:

I	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	$\frac{Mol}{l}$
$\frac{1}{K}$	10	30	100	300	Å$= 10^{-10}m$

Bei Konzentrationen oberhalb von $10^{-1}\frac{Mol}{l}$ sagt das Gesetz nicht mehr viel aus, da dort die Voraussetzung c) nicht mehr gegeben ist.

$$\Longrightarrow \boxed{\log f_i} = -\frac{Z_i^2 \cdot e_0^2}{2 \cdot T\varepsilon} \cdot K = \frac{-1.83 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$
$$= \boxed{-A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}} = \boxed{-0.5 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}$$

Letzteres gilt für Wasser bei $T = 300K$ und $\varepsilon = 80Asec$. Das $\ln f_i$ ist der individuelle Aktivitätskoeffizient. Die 2 im Nenner des ersten Bruches stammt von „irgendwelche Integrationen zwischendurch“. Insgesamt haben wir nun unser „A“ gefunden, welches wir oben noch bestimmen mußten (bei $\log f_i = -A\sqrt{I}$).

Als Bemerkung läßt sich vielleicht noch sagen, daß man „so“ irgendwie die Aktivität von Elektrolyten bestimmen kann ...

Zurück zum chemischen Potential:
Wir wollen das chemische Potential von Elektrolyten errechnen:

$$\mu_{i,real} = \mu_{i,ideal} + RT\ln f_i = \underbrace{\mu_i^0 + RT\ln C_i}_{\text{id. Verhalten}} + RT\ln f_i$$

Letzterer Summand ergibt sich als Abweichung aufgrund der elektrostatischen Anziehung

Das chemische Potential eines 1–1-wertigen Elektrolyten ist also:

$$\begin{aligned}
\mu_{Elektrolyt} &= \mu_+ + \mu_- \\
&= \mu_+^0 + RT\ln C_+ + RT\ln f_+ + \mu_-^0 + RT\ln C_- + RT\ln f_- \\
&= \mu_{El}^0 + RT\ln(C_+ \cdot C_-) + RT\ln(f_+ \cdot f_-) \\
&= \mu_{El}^0 + RT\ln C^2 + RT\ln f_\pm^2 = \mu_{El}^0 + RT\ln a_\pm^2 \\
&\quad \text{da } \ C_i \cdot f_i = a_i; \quad f_+ \cdot f_- = f_\pm^2; \quad a_+ \cdot a_- = a_\pm^2
\end{aligned}$$

Diese Theorie läßt sich anhand irgendwelcher Dissoziationsversuche überprüfen, man erhält eine „vorzügliche Übereinstimmung“.

6.5 Elektrochemie

Bis hier war alles nur als Einleitung zur „richtigen“ Elektrochemie zu verstehen.

In der Elektrochemie geht es u. a. darum, aus chemischer Energie elektrische Energie zu herzustellen (Batterie) und umgekehrt (Elektrolyse).

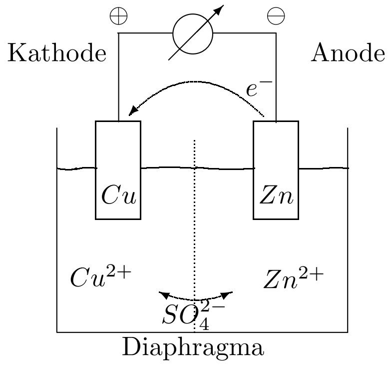
6.6 Elektrochemische Zellen

Bei der einfachsten Art dieser Zellen tauchen einfach zwei Elektroden in denselben Elektrolyten. Der Potentialunterschied zwischen den beiden Polen ergibt sich aus den Einzeldifferenzen zwischen den Grenzflächen und dem Elektrolyten an den Elektroden.

6.6.1 Daniell-Element

Manchmal werden die Elektroden in verschiedene Elektrolyte gebracht, so z. B. beim „Daniell-Element“. Dabei ist die Kupferelektrode bezüglich der Kupferionen reversibel, die Zinkelektrode bezüglich der Zinkionen. Bei dieser Zelle kommt eine weitere Potentialdifferenz hinzu, verursacht durch die unterschiedichen Potentiale der Elektrolyten an der Grenzschicht (Diaphragma)

Skizze: Daniell-Element:



Im weiteren wird für eine derartige Zelle folgende Schreibweise benutzt:

$$Cu|Cu^{2+}|Zn^{2+}|Zn$$

Ladungsübertragung an den getrennten Elektrolyten:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$$

$$\begin{aligned} Zn &\longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad \text{„Oxidation“ an der Anode} \\ 2e^- + Cu^{2+} &\longrightarrow Cu \quad \text{„Reduktion“ an der Kathode} \end{aligned}$$

Bei dieser Konstellation ist zu beachten, daß im Gegensatz zu sonstigen Erfahrungen die Kathode positiv ist und die Anode negativ. Dies ist auch bei den weiteren Beispielen der Fall.

Wir wollen nun die Energiedifferenz ausrechnen, die sich aus der freien Enthalpie ergibt, welche ja ein Maß für die abgegebene Arbeit eines Systems darstellt:

$$\Delta E \cdot F \cdot n_e = -\Delta G \Longrightarrow \boxed{\Delta E = \frac{-\Delta G}{n_e \cdot F}}$$

Dabei ist F die Faraday-Zahl ($= e_0 \cdot N_L$) und n_e die „elektrochemische Äquivalenzzahl“ oder auch der „Ladungsumsatz“, welcher einfach die Zahl der ausgetauschten Elektronen angibt (hier: $n_e = 2$). Die freie Enthalpie ist hier negativ, da die Reaktion „freiwillig“ abläuft.

Aus der Thermodynamik: $\Delta G = \sum \nu_i \cdot \mu_i$

$$\Rightarrow \Delta G = \mu_{Zn^{2+}} + \mu_{Cu} - \mu_{Zn} - \mu_{Zn^{2+}}$$

Da $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$, ($C^0 = 1 Mol$) für gelöste Stoffe und zur Vereinfachung $f_i = 1$ ist (für ideale Festkörper), außerdem $\mu_i = \mu_i^0$ für feste Stoffe, folgt:

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Delta G &= \mu^0_{Zn^{2+}} + RT \ln C_{Zn^{2+}} + \mu^0_{Cu} - \mu^0_{Zn} - \mu^0_{Cu^{2+}} - RT \ln C_{Cu^{2+}} \\ &= \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}}\right)\end{aligned}$$

Letzteres in $\Delta E = \frac{-\Delta G}{n_e \cdot F}$ ergibt:

$$\Delta E = \frac{-\Delta G^0}{F \cdot n_e} + \frac{RT}{n_e F} \ln\left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}\right) = \Delta E^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

$\Delta E^0 = \frac{-\Delta G^0}{F \cdot n_e}$ bezeichnet man als „Normalpotential„ oder „Standard-EMK“

Nun ist man in der Lage, entweder durch Ablesen der ΔG^0-Werte aus irgendwelchen Tabellen die Potentialdifferenz zu bestimmen, oder über EMK-Messungen [1] die Potentialdifferenz und damit die Änderung der freien Standardenthalpie bestimmen.

Man kann also nun anhand elektrochemischer Messungen thermodynamische Reaktionsdaten sehr präzise bestimmen. In unserem ersten Beispiel (Daniell-Zelle) wurde der EMK-Wert mit dem Voltmeter bestimmt, daraus folgt dann ΔG^0:

$$\Delta E^0 = 1,10V \Longrightarrow \Delta G^0 = -214 \frac{kJ}{Mol}$$

Betrachten wir selbige Reaktion im Gleichgewicht:

$$\Delta G^0 = 0 \Rightarrow, E^0 = 0 \Longrightarrow \Delta E^0 = -\frac{RT}{n_e F} \cdot \ln\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}\right)_{\text{Glgew.}}$$

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 5 \cdot 10^{36}$$

[1] Unter der elektromotorischen Kraft (EMK, Symbol E, ΔE) versteht man die Potentialdifferenz einer Zelle, wenn kein Strom fließt und die Zelle reversibel arbeitet

Der Wert der Gleichgewichtskonstante K gibt also an, daß das Gleichgewicht stark in Richtung der Zink-Ionen verschoben ist. Es existiert demnach in Gleichgewicht eine wohl kaum meßbare Konzentration von Cu-Ionen, welche also fast volständig zu Kupfer reduziert wurden.

Man erhält die „Nernst'sche Gleichung“, welche nun allgemein die Konzentrationsabhängigkeit der EMK beschreibt:

$$\boxed{\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{n_e \cdot F} \ln \left(\frac{\prod (\text{Ausgangsstoffe})^{|\nu_i|}}{\prod (\text{Produkte})^{\nu_i}} \right)}$$

Im Gleichgewicht stellt die Klammer unter dem Logarithmus die reziproke Gleichgewichtskonstante (K^{-1}) dar.

6.6.2 Chlor-Wasserstoff-Zelle

Als nächstes wollen wir unsere Aufmerksamkeit einer Zelle widmen, in welche „links“ Chlor und „rechts“ Wasserstoff eingeleitet wird. In diesem Elektrolyten hängen zwei Platinelektroden, es wird wieder ein Stromfluß festgestellt ...

Ersatzschaltbild:

$$\underbrace{(Pt)}_{\text{Kathode}}\ Cl_2|Cl^- \ldots H^+|H_2\ \underbrace{(Pt)}_{\text{Anode}}$$

Das Platin wirkt in diesem Beispiel auch als Katalysator.

Nun zum Mechanismus:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2H^+_{aq} + 2CL^-_{aq}$$

$$\begin{aligned} H_2 &\longrightarrow 2H^+_{aq} + 2e^- && \text{Oxidation an der Anode} \\ 2e^- + Cl_2 &\longrightarrow 2Cl^-_{aq} && \text{Reduktion an der Kathode} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Longrightarrow \Delta E &= \Delta E^0 + \tfrac{RT}{2F} \ln \tfrac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}/(p^0)^2}{[Cl^-]^2 [H^+]^2/(C^0)^4} \\ &= \Delta E^0 + \tfrac{RT}{F} \ln \tfrac{\sqrt{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}}{[H^+][Cl^-]} \end{aligned}$$

(Angeblich werden in den meisten Lehrbüchern die „Standarddinger“ (hier: C^0, p^0) im Nenner einfach weggelassen, da ihr Zahlenwert=1 ist. Im Atkins sind sie jedoch vorhanden, so daß man nicht um seine Einheiten fürchten, bzw. nach ihnen suchen muß.)

Es folgt weiter, da $C_{HCl} = C_{H^+} = C_{Cl^-}$:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}}{[HCl]^2}$$

Die Werte für obiges Experiment ($p_i = p^0 = 1atm,\ C_i = C_i^0 = \frac{Mol}{l}$ (id.)):

$$\begin{aligned} \Delta E^0 = 1.3595V &\Longrightarrow \Delta G^0 = -262 \tfrac{kJ}{Mol} \text{je } 2HCl \\ &\Longrightarrow K = \ldots \end{aligned}$$

6.6.3 Knallgaszelle

Wir wollen doch einmal folgende Zelle betrachten:

$$(Pt)\ O_2|H_2O|H_2\ (Pt) \quad \text{„Knallgaszelle“}$$

$$\begin{aligned} 2H_2 &\longrightarrow 4H^+ + 4e^- \quad (\text{Ox.}) \\ 4e^- + O_2(+H_2O) &\longrightarrow 4OH^- \end{aligned}$$

(Im Atkins auf S. 825 steht auch eine Knallgasreaktion, die aber meines Erachtens unvollständig ist. Kann aber auch sein, daß ich irgendetwas nicht so ganz verstanden habe. Die EMK's stimmen in beiden Fällen überein.)

$$\Longrightarrow \Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{O_2}(\cdot [H_2O]^2)}{[H^+]^4 \cdot [OH^-]^4}$$

Streng nach dem Motto „wird schon stimmen, was da steht!“ und dem Ionenprodukt des Wassers ($K_W = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \frac{Mol^2}{l^2}$) folgt:

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^{0'} + \frac{RT}{4F} \ln(p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}^2)$$

Anhand dieser Formel kann man sehen, daß das EMK der Knallgaszelle nicht von dem verwendeten Elektrolyten abhängt, sondern nur von den Partialdrücken der Ausgangsstoffe

$$\Rightarrow \Delta E^{0'} = 1.23V$$

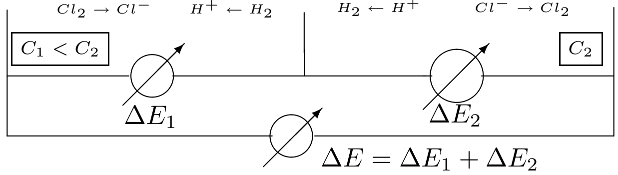
Bis hier haben wir uns in der Elektrochemie nur mit Zellen beschäftigt, bei denen aus chemischer Energie elektrische hergestellt wird. Als nächstes wollen wir zwei der HCl-Zellen gegeneinanderschalten und „schauen“, was passiert.

6.6.4 Gegeneinandergeschaltete Zellen

Ersatzschaltbild:

$$(PT)\ CL_2|Cl^- \ldots H^+|H_2\ (Pt)\ H_2|H^+ \ldots CL^-|CL_2\ (Pt)$$

$$\scriptstyle Cl_2 \rightarrow Cl^- \qquad H^+ \leftarrow H_2 \qquad H_2 \leftarrow H^+ \qquad Cl^- \rightarrow Cl_2$$



Die Partialdrücke sind jeweils $p_i = 1atm$. Die Konzentration der linken Seite C_1 ist <u>kleiner</u> als die der rechten Seite (C_2)!

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_r \cdot [CL^-]_r}{[H^+]_l [CL^-]_l}$$

Mit dem Index „l“ ist die linke Seite, mit „r“ die rechte gemeint. Da $[H^+] = [Cl^-] = [HCl]$ setzen wir $C = [HCl]^2$:

$$\Longrightarrow \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right)$$

Daß heißt, daß das EMK nur von dem Konzentrationsverhältnis des HCl der beiden Zellen abhängig ist. In unserem Beispiel wirkt also die linke Seite wie eine Batterie, während in der rechten ein Elektrolysevorgang stattfindet.

Es wird $1F$ (Faraday) umgesetzt:

$$\left.\begin{array}{rl} \text{rechts:} & -1Mol\ HCl \\ \text{links:} & +1Mol\ HCl \end{array}\right\} \Delta G = -RT \ln \tfrac{p_r}{p_l} = -RT \ln \tfrac{C_r}{C_l}$$

$$\Longrightarrow \Delta G = \Delta E \cdot F = 2 \cdot RT \ln \tfrac{C_r}{C_l}$$

Die Zwei in der letzten Zeile rührt daher, daß ein Mol HCl zwei Molen Teilchen entspricht.

6.6.5 Helmholtz’sche Doppelkette, Konzentrationskette

Bei dieser Doppelzelle liegt im Prinzip die gleiche Anordnung wie oben vor, jedoch wurden die mittleren Elektroden aus der Anordnung entfernt und die äußeren beiden miteinander verbunden.

Ersatzschaltbild:

$$(Pt)\ Cl_2|Cl^- \ldots H^+|Cl_2\ (Pt)$$

Zwischen den mittleren Zwischenräumen werden Cl^- -Ionen von links nach rechts ausgetauscht, während H^+-Ionen von rechts nach links wandern. Ganz links werden C_2-Ionen dissoziiert zu Cl^-, ganz rechts läuft der umgekehrte Vorgang ab. In der Mitte tritt eine Änderung des Diffusionspotentials ε_{Diff} auf.

Bei einem F Durchlauf ergibt sich folgendes:

$$\boxed{\Delta E = \Delta E_{Elektroden} + \varepsilon_{Diff}}$$

Zur Vereinfachung wird $p_{Cl_2} = 1atm$ gesetzt, außerdem entfallen bei der Berechnung des Potentials die Wassertstoff-Ionen, da die Elektroden nicht auf sie ansprechen.

$$\Rightarrow \boxed{\Delta E_{Elektroden}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]_r}{[Cl^-]_l} = \boxed{\tfrac{RT}{F} \ln \tfrac{C_r}{C_l}}$$

Daß heißt wieder, daß links ein Mol HCl dazu kommt, während rechts eines abgewandert ist.

Im folgende werden die Vorgänge an der Kathode beschrieben, an der Anode geschehen die entsprechenden Vorgänge in der anderen Richtung.

$$\text{Kathode:} \quad + 1 Mol\ HCl\text{-Ionen}$$

Insgesamt fließt 1 Faraday, es werden wieder die Überführungszahlen t_- und t_+ eingeführt, $(t_+ + t_- = 1)$:

$$\begin{aligned} \text{Ionentransport:} \ - t_- Mol\ Cl^- \quad &\text{–Ionen} \\ +t_+ Mol\ H^+ - \quad &\text{–Ionen} \end{aligned}$$

Daraus folgt der insgesamt an der Kathode geflossene „Strom":

$$\begin{aligned} &(1 - t_-)\ Mol\ Cl^- \quad \text{und} \quad t_+\ Mol + H^+ \\ &\text{d. h.:} \quad t_+\ Mol\ Cl^- \quad \text{und} \quad t_+\ Mol\ H^+ \end{aligned}$$

Demnach sind insgesamt $+_t + Mol\ HCl$ überführt worden (im Kathodenraum) und $-t_+ Mol\ HCl$ im Anodenraum.

Vergleicht man dieses Beispiel mit dem davor, so stellt man fest, daß während im oberen Beispiel $1Mol$ transportiert wurde, hier nur t_+ Mol reversibel überführt. Daß heißt, die osmotische Arbeit ist kleiner nämlich nur $t_+ \cdot W_{oben}$

Die Arbeit für $1Mol$ bei Durchgang eines F ergibt sich also als:

$$\Delta E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{C_r}{C_l} \Longrightarrow \Delta E = t_+ \cdot \frac{2RT}{F} \ln C_r C_l \quad t_+ \leq 1$$

Daraus folgt, daß sich ohne die Zwischenschaltung der beiden Platin-Elektroden bei der Doppelkette (wie sie bei dem vorigen Beispiel angewandt wurde) ein kleineres EMK (= ΔE) ergibt.

Demnach ist also:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{RT}{F} \ln \frac{C_r}{C_l} + \varepsilon_{Diff} \\ \Longrightarrow &\boxed{\varepsilon_{Diff} = (t_+ - t_-) \cdot \tfrac{RT}{F} \ln \tfrac{C_r}{C_l}} \end{aligned}$$

Man sieht, daß das Diffusionspotential vom Logarithmus der Konzentrationsverhältnisse abhängt, d. h. bei gleichen Konzentrationen besteht kein Diffusionspotential. Außerdem besteht auch kein Diffusionspotential, wenn die Überführungszahlen $t_+ = t_- = 0.5$ sind. Dies ist zum Beispiel bei Kalium- und Chloridionen der Fall, welche gleichschnell überführt werden:

$$KCl: \quad t_+ = t_- \Longrightarrow \varepsilon_{Diff} = 0$$

Nochmal zurück zur HCl-Kette: $(H_2 + CL_2 \to 2H^+_{aq} + 2CL^-_{qa})$

$$\oplus\ (Pt)\ Cl_2 | CL^- \ldots H^+ | H_2\ (Pt)\ \ominus$$

links ist die Kathode, rechts die Anode.

Bei diesem Vorgang wird also aus chemischer Energie Elektrische Energie hergestellt, die Potentialdifferenz (die nutzbare Spannung) ΔE ergibt sich wie oben angegeben:

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\frac{\Delta G}{n_e F} = \Delta E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{p_{Cl_2}\cdot p_{H_2}}{[Cl^-]^2[H^+]^2}\\ &= \Delta E^0\frac{RT}{F} + \ln\frac{p_{Cl_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}}{[CL^-][H^+]}\end{aligned}$$

(Nachtrag:) Es gilt folgendes bei der HCl-Zelle, wenn mann, wie es sich eigentlich gehört, mit Aktivitäten rechnet:

$$\boxed{\Delta E = E^0 + \tfrac{RT}{F}\ln\left(\tfrac{\sqrt{p_{Cl_2}p_{H_2}}}{[Cl^-][H^+]\cdot f_-\cdot f_+}\right)}$$

mit $\log f_+ = \log f_- = -0.5Z^2\sqrt{I}$, wobei Z die Wertigkeit der Ionen ist und $I = \frac{1}{2}\sum Z_i^2 C_i$ die Ionenstärke bei $25°C$

6.6.6 Standardelektrodenpotential

Potentialsprünge entstehen jeweils an den Phasengrenzflächen, die Potentialdifferenzen sind hierbei bedingt durch zwei Potentialsprünge. Das sich ergebende Gesamtpotential kann man aufteilen in zwei Einzelelektrodenpotentiale:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \varepsilon_{Kath} - \varepsilon_{Anode} = \Delta E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{p_{Cl_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}}{[Cl^-][H^+]}\\ &= \underbrace{\varepsilon^0_{Cl_2/Cl^-} + \frac{RT}{F}\ln\frac{p_{Cl_2}^{1/2}}{[Cl^-]}}_{\varepsilon_{Cl_2/Cl^-}} - \underbrace{\varepsilon^0_{H_2/H^+} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[H^+]}{p_{H_2}^{1/2}}}_{\varepsilon_{H_2/H^+}}\end{aligned}$$

An der einen Elektrode geschieht folgendes:

$$\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \to Cl^- \qquad \text{Reduktion, Kathode}$$

an der anderen:

$$\frac{1}{2}H_2 \to H^+ + e^- \qquad \text{Oxidation, Anode}$$

Nun kommt erschwerend hinzu, daß man die freien Entahlpien der einzelnen Vorgänge nicht messen kann und demnach nur eine fiktive elektrochemische Größe ohne thermodynamischen Zugang definiert hat. Aber:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \frac{RT}{|Z_i|F}\ln\frac{[Ox]^{|\nu_{Ox}|}}{[Red]^{|\nu_{Red}|}}; \qquad \text{mit } \varepsilon_i^0 = -\sum\frac{\nu_0\mu_0}{|Z_i|F}$$

Dabei ist $|Z_i|$ die Wertigkeit des Ions und mit den eckigen Klammern ist hier Druck oder Konzentration (irgendsowas) gemeint.

Wenn man jetzt durch Messung der EMK-Werte folgendes herausfindet:

$$\boxed{E^0 = \varepsilon^0_{Kath} - \varepsilon^0_{Anode}} = \varepsilon^0_{Cl_2} - \varepsilon^0_{H_2} = 1.3595V$$

und wenn außerdem die Nernst'schen Konvention bekannt ist, welche besagt, daß das Standardelektrodempotential von Wasserstoff $\varepsilon^0_{H_2} = 0$ ist, fällt es nicht mehr schwer, das das Standardelektrodenpotential von Chlor zu $\varepsilon^0_{Cl_2/Cl} = 1.3595V$ zu bestimmen. Anhand weitere Vergleichsmessungen wie z. B.:

$$Kath: \ (Pt)\ H_2|H^+ \ldots Li^+|Li\ (Pt)\ \ : Anode$$
$$Li + H^+ \rightarrow Li^+ + \tfrac{1}{2}H_2$$

Hierbei hat sich ein EMK-Wert von $\Delta E = 3.01V$ ergeben, da aber

$$\Delta E = \varepsilon^0_{H_2/H^+} - \varepsilon^0_{Li/L^+},$$

ergibt sich das Standardelektrodenpotential von Lithium zu $\varepsilon^0_{Li/Li^+} = -3.01V$.

Man beachte, daß die H^+-Elektrode hier die Anode ist, und nicht wie in obiger Anordnung die Kathode. Welche Position die Elektrode einnimmt hängt also immer vom Reaktionspartner ab. Hat der Reaktionspartner ein negativeres Standardelektrodenpotential, so wird dieser oxidiert (gibt Elektronen ab), befindet sich also an der Anode, während der mit dem höheren Stepot. reduziert wird, sich demnach an der Kathode befindet. (Tabelle: Atkins S. 868 T.12-1)

Wenn man jetzt das Stepot. von Lithium kennt, kann man das des Silbers anhand folgender Anordnung bestimmen:

$$Ag|Ag^+ \ldots Li^+|Li \qquad | \ Li + Ag^+ \rightarrow Li^+ + Ag$$
$$\Delta E = \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} - \varepsilon^0_{Li/Li^+} = 3.81V$$

Nach Vergleich zu obiger Anordnung ergibt sich: $\varepsilon^0_{Ag/Ag^+} = 0.799V$

Dieses Spielchen kann man nun solange treiben, bis man alle gewünschten Standardelektrodenpotentiale bestimmt hat. Daraus ergibt sich die „Elektrochemische Spannungsreihe“, mit oben angesprochener Tabelle.

6.7 Wertigkeitswechsel

Bei folgender Reaktion ändert sich die Wertigkeit der Chromionen:

$$Cr^{2+} + H^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + \frac{1}{2}H_2$$

Anhand folgender Zelle ergeben sich dann einige Beziehungen:

$$(Pt)\ H^-|H^+ \ldots Cr^{2+}, Cr^{3+}|\ (Pt)$$

wobei das Platin u. a. widerum die Reaktion katalysiert. Folgende Vorgänge laufen an den Elektroden ab:

$$\begin{aligned}\text{Anode: } Cr^{2+} &\rightarrow Cr^{3+} + e^- \quad \text{Oxidation, } e^-\text{-Abgabe}\\ \text{Kathode: } e^- + H^+ &\rightarrow \frac{1}{2}H_2 \quad \text{Reduktion, } e^-\text{-Aufnahme}\end{aligned}$$

$$E = E^0 + \tfrac{RT}{n_e F} \ln \tfrac{[Cr^{2+}][H^+]}{[Cr^{3+}]p_{H_2}^{1/2}} = \varepsilon_{H_2/H^+} - \varepsilon_{Cr^{3+}/Cr^{2+}};$$
$$E^0 = \varepsilon^0_{H_2/H^+} - \varepsilon^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = 0.41V$$
$$\Longrightarrow \varepsilon^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0.41V$$

Anhand weitere Messungen gleicher Bauart erhält man die „Spannungsreihe der Redoxreaktionen“. (im Atkins stehen diese Potentiale in der gleichen Tabelle wie die „normalen“). Bei dieser Spannungsreihe verhält sich alles analog der obigen, auch hier werden die Reaktionspartner mit niedrigerem Potential denjenigen mit dem höheren reduzieren (ihn dazu veranlassen, Elektronen aufzunehmen).

6.8 Reduktionskraft

Für die EMK gilt:

$$\Delta E^0 = \frac{\Delta G^0}{n_e \cdot F}; \qquad \Delta E = \frac{-\Delta G}{n_e \cdot F}$$

im Gleichgewicht ist aber gerade: $\Delta E = 0,\ \Delta G = 0$. Wenn man jetzt für obige Chrom-II, Chrom-III-Zelle $C_i = 1Mol$ setzt, so ergibt sich:

$$p_{H_2} = 6 \cdot 10^{13} atm$$

D. h., daß die Reduktionskraft des Chroms sehr groß ist. (Die Fähigkeit des Cr, dem H^+ ein Elektron zu übermitteln ist groß).

Als nächstes betrachten wir die „Chinhydron-Elektrode“ (Chinhydron ist so etwas wie ein Benzolring mit verschobenen Doppelbindungen, an dem „oben“ und „unten“ jeweils noch ein Sauerstoffatom gebunden ist).

$$\text{(Hydro-Chinon)} \rightarrow \text{(Chinon)} + 2H^+ + 2e^-; \qquad 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \tfrac{RT}{F \cdot \underbrace{2}_{n_e}} \ln \tfrac{[Chinon][H^+]^2}{[Hydrochinon]}$$

$\varepsilon^0 = 0.699V \Rightarrow$ Gleichgewichtspartialdruck des Wasserstoffs: $p_{H_2} = 2 \cdot 10^{-24} bar$. Demnach ist hierbei, obwohl es sich ebenfalls um ein Redoxpaar handelt (was die Bemerkung soll, weiß ich selber nicht), die Reduktionskraft, die am Wasserstoff wirkt, außerordentlich schwach.

6.9 Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt (Einschub, Nachtrag)

Unter der Löslichkeit s einer Substanz versteht man die Molalität einer gelösten Substanz in ihrer gesättigten Lösung. Wenn das Salz MX schwerlöslich ist, kann man seine Löslichkeit anhand des Gleichgewichtes:

$$MX \rightleftharpoons M^+_{aq} + C^- aq$$

die Gleichgewichtskonstante$K_L = (a_{M^+} \cdot a_{X^-})$ diskutieren. K_L ist das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Salzes (a_{MX} welches im Nenner stehen würde ist für feste Stoffe ≈ 1). Ist die Löslichkeit nun so gering, daß man für die mittleren Aktivitätskoeffizienten ebenfalls Eins einsetzen kann, so ist $a_{M^+} = m_{M^+}/m^0$ und $a_{X^-} = m_{X^-}/m^0$, (m Molalität). Da aber in gesättigten Lösungen beide Molalitäten gleich s sind, gilt:

$$K_L = \left(\frac{s}{m^0}\right)^2 \quad \text{und damit} \quad \boxed{s = \sqrt{K_L} \cdot m^0}$$

K_L kann man aus der Standard-EMK einer Zelle mit einer Zellreaktion, welche das Löslichkeitgleichgewicht enthält, berechnen (s. u.)

6.10 Elektroden zweiter Art

Ag-Elektrode:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\ (\downarrow)$$

Die Einzelreaktionen, die an den einzelnen Elektroden ablaufen, ergeben sich als:

$$\begin{array}{rcl} e^- + AgCl & \longrightarrow & Ag + Cl^- \\ 2e^- + Hg_2Cl_2 & \longrightarrow & 2Hg + 2Cl^- \end{array}$$

Daraus folgt dann irgendwie nach einer obengenannten Formel:

$$\varepsilon_{Ag} = \varepsilon^0_{Ag} + \tfrac{RT}{1 \cdot F} \ln \tfrac{[Ag^+]}{\underbrace{[Ag]}_{=1}}$$

Das Löslichkeitsprodukt ergibt sich also als:

$$K_L = [Ag^+][Cl^-] = konst$$

Wenn man nun eine Seite der Gleichung kennt, kann man, wie das bei Gleichungen in der Tat öfter mal vorkommt, die andere bestimmen.

$$\Rightarrow [Ag^+] = K_L/[Cl^-]$$

$$\Longrightarrow \varepsilon_{Ag} = \underbrace{\varepsilon^0_{Ag} + \frac{Rt}{F} \ln K_L}_{\varepsilon^0_{AgCl/Ag}} - \tfrac{RT}{F} \ln[Cl^-]$$

Wir haben nunmehr aus einer Elektrode, die auf Silberionen anspricht eine konstruiert, die auf Chloridionen reagiert. Das ist der Witz an der Elektrode zweiter Art, man hält eine Elektrode (hier Silber-) in eine Lösung, die auf diese Elektrode irgendwie abgestimmt ist (hier Silberchlorid) und erhält letztendlich eine Elektrode, die auf die „andere“ Substanz der Lösung anspricht. (Hierzu gibt es wieder eine Tabelle, Atkins S. 868 T 12-1 (immer noch dieselbe Tabelle !?)).

Diese hier angesprochene Elektrode wird u. a. als Referenzelektrode in der Elektrochemie benutzt.

Das Löslichkeitsprodukt K_L ergibt sich also letztlich durch:

$$\Longrightarrow K_L = 1.8 \cdot 10^{-10} \tfrac{Mol^2}{l^2}$$

Anhand obiger Tabelle (,die man erst einmal sortieren müßte) kann man dann einige der Elektroden 2. Art feststellen, z. B. spricht eine Ag-Elektrode in einer AgI-Lösung auf Iod an, ...

Auf diese Art kann man auch Elektroden herstellen, die es natürlicherweise gar nicht gibt, wie z. B. $Hg/HgSO_4$, ...

6.10.1 Kalomel-Elektrode

Diese Elektrode ist folgendermaßen aufgebaut:

$$Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-|AgCl|Ag$$

Damit ergibt sich für:

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \varepsilon_{AgCl/Ag} - \varepsilon_{Hg_2Cl_2/Hg} \\
&= \varepsilon^0_{Ag/AgCl} + \frac{RT}{F}\ln[Cl^-] - \varepsilon^0_{Hg/Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{F}\ln[Cl^-] \\
&= \varepsilon^0_{Ag/AgCl} - \varepsilon^0_{Hg/Hg_2Cl_2}
\end{aligned}$$

D. h., daß das EMK unabhängig von allen Konzentrationen der Ionen ist und demnach konstant.

Ähnlich verhält es sich im folgenden Fall:

6.10.2 Weston-Standard-Zelle

Diese Zelle ist wie folgt aufgebaut:

$$Cd|CdSo_4|SO_4^{2-}|HgSO_4|Hg$$

Bei einer Temperatur von $20°C$ ergibt sich für diese Zelle: $\Delta E = 1.1083V$, was auch als Spannungsnormal bezeichnet wird.

6.11 Glas-Elektrode

Die Glaselektrode ist durch folgendes Schema beschrieben:

$$Ag|AgCl|KCl_{\text{gesättigt}}|H^+Cl^-||GLAS||H^+Cl^-|KCl_{ges}|AgCl|Ag$$

Bei dieser Anordnung liegen drei Phasengrenzflächen vor. Zwei jeweils zwischen der gesättigten KCl-Lösung ($\varepsilon_1,\ \varepsilon_2$) und die in der Mitte ($\varepsilon_{Diff}$). Wir wollen die linke Seite mit „1“ und die rechte mit „2“ bezeichnen.

$$\Delta E = \underbrace{\varepsilon_{Ag_1} - \varepsilon_{Ag_2}}_{=0} + \underbrace{\varepsilon_1}_{\approx 0} + \varepsilon_{Diff} + \underbrace{\varepsilon_2}_{\approx 0},$$

da $\varepsilon_i = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$. Jetzt folgt weiter:

$$\lambda_{Cl^-} \approx \lambda_{K^+} \Rightarrow t_+ = \frac{\lambda_i}{\sum \lambda_i}$$

$$\Longrightarrow t_{Cl^-} = t_{K^+} = 0.5 = (t_{H^+} + t_{Cl^-})\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$$

Daß heißt, daß Glas die Überführungszahl $t_{H^+} = 1$ und $t_{Cl^-} = 0$ hat. Daraus folgt letztlich der EMK-Wert:

$$\Delta E = \underbrace{(\overbrace{t_{H^+}}^{=1} - \overbrace{t_{Cl^-}}^{=0})}_{=1} \cdot \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$$

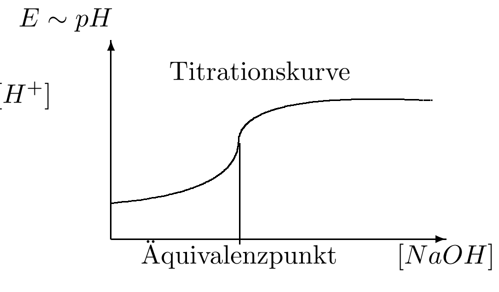
Die Glaselektrode wird zur Messung von pH-Werten benutzt, indem man die Konzentration der Salzsäure ($[HCl]$) mißt…

ΔE ergibt sich nämlich auch (wenn die KCl-Brüche ungefähr 0 sind, wegen $t_+ = t_-$) als :

$$\Delta E = \varepsilon_{Glas-Membran} = \frac{RT}{F}\ln\frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{RT}{F} \cdot 2.303 \cdot ((PH)_2 - (PH)_1)$$

Das ist das „Glasmembranen-Potential“.

$$PH = -\log_{10}[H^+]$$



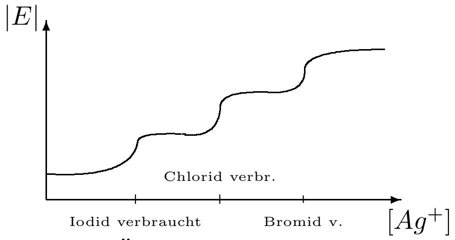
6.12 Silber, Chlorid, Bromid, Iodid, ...-Elektrode

Bei dieser wertvollen Elektrode ergibt sich folgendes Schaltbild:

$$Ag|Cl^-, Br^-, I^-|NH_4NO_{3_{ges}}|KCl|AgCl|Ag$$

Wichtig ist, daß sich in der Mitte kein KCl begindet, da gerade die Konzentration der Chloridionen gemessen werden soll.

Bei dieser Zelle fällt nacheinander (wahrscheinlich nach ihrem Löslichkeitsprodukt) zuerst Iodid, dann Chlorid und letztlich Bromid aus. (Diese Stoffe fallen natürlich alle gleichzeitig aus, aber nicht gleichschnell!). Jedesmal, wenn eine der Substanzen vollständig verbraucht ist, steigt die EMK der Zelle sprunghaft an:



Äquivalenzpunkte

Jetzt folgt mal wieder ein kurzer Ausflug des Professors zum hin- und herrechnen einiger Beziehungen (hier: EMK-Bez.):

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G}{n_e \cdot F} \qquad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_= - \Delta S$$

Daraus folgt durch Einsetzen:

$$\left(\frac{dE^0}{dT}\right)_p = \frac{\Delta S^0}{n_e F} \quad \text{auch für nicht-Standardbedingungen}$$
$$\Delta H = \Delta G - T\Delta S = -n_e F \cdot E + T n_e F \left(\frac{dE}{dT}\right)$$

Wie man sieht (ich nicht) erhält man auch hier Übereinstimmungen mit der Thermodynamik (äh) „höchster“ Präzision.

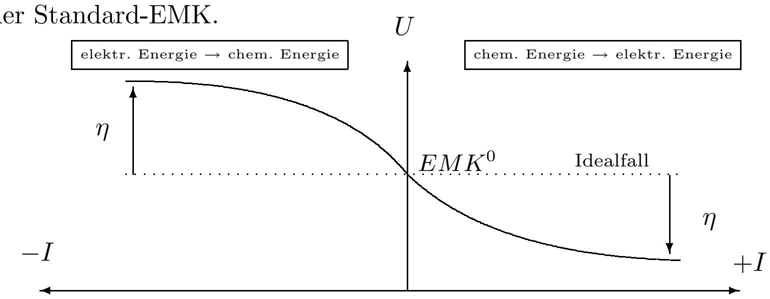
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V \qquad \left(\frac{dE}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V}{n_e F}$$

Beispiel:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_{2_{fl}} \qquad \Delta V < 0,\ \Delta S < 0$$
$$\Rightarrow \left(\frac{dE}{dT}\right)_p < 0 \quad \text{EMK nimmt mit steigendem } T \text{ ab}$$
$$Rig \left(\frac{dE}{dp}\right)_T > 0$$

So, kommen wir zurück, zu unseren heißgeliebten Zellen. Wir wollen nämlich nun die Ergebnisse, die uns die Thermodynamik geliefert hat in der „Praxis" überprüfen. Wir stellen natürlich fest, daß „leichte Differenzen" auftreten.

Wenn wir einen Strom durch unsere Zelle fließen lassen, messen wir nämlich eine höhere EMK, wenn wir Strom abgreifen einer niedrigere EMK gegenüber der Standard-EMK.



In diesem Bildchen ist η die oben angesprochen Überspannung.

$$\boxed{\eta = \Delta U = I \cdot R}$$

wobei R der ohm'sche Widerstand in den Zellen ist.

Unten sind jetzt einige mögliche Gründe angeführt, warum die Zellen sich nicht thermodynamische ideal verhalten, bzw. warum irreversible Spannungsverluste auftreten.

1. Es tritt ein „Ohm'scher Spannungsabfall" innerhalb der Zellen auf, wenn man einen Strom anlegt oder abgreift.

   Dies könnte man beheben, indem man größere Elektroden nimmt und den Elektrodenabstände verringert. Eine weitere Möglichkeit wäre, die Leitfähigkeit dee Elektrolyte zu verbessern, indem man die Elektrolytkonzentration erhöht oder die Temperatur steigert.

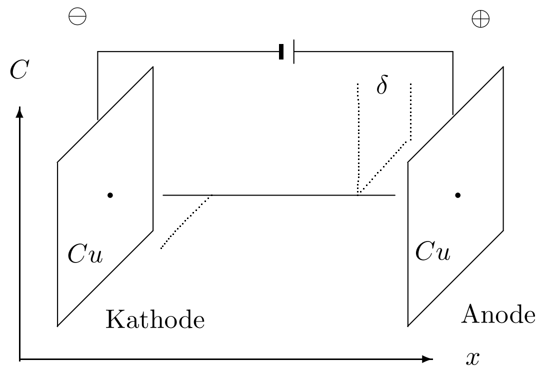
2. Konzentrationsänderung an den Elektroden, wodurch ein Änderung des Potentials auftritt.

   Diesen Effekt könnte man durch Rühren der Flüssigkeit etwas abschwächen. Da allerdings die Flüssigkeit eine wohldefinierte Viskosität besitzt, wird man auch durch Rühren die Elektro-lytschicht an den Elektroden nicht ablösen können. (Weiter unten etwas ausführlicher)

3. Kinetische Hemmnungen an den Elektroden.

   Um dies zu beheben könnte man Platinelektroden verwende, um die Reaktionen zu katalysieren.

Wir wollen den zweiten Teil noch einmal anhand der Elektrolyse von einer Kupfersulfat-Lösung ($CuSO_4$) durchrechnen: (Die Skizze hierzu ist so eine Mischung aus zwei- und dreidimensionalen Zeichnungen/Kurven, etwas konfus):



In dieser Zeichnung die dreidimensional Elektroden eingezeichnet, vor denen man sich die Elektrolytschicht vorstellen muß. Diese bewirkt dann, wenn die Batterie „eingeschaltet“ wird, daß sich der Verlauf der Kurve im Bereich der Schichtdicke δ verschiebt (wie es die gestrichelten Linien zeigen, welche ein Linearisierung darstellen).

Im weiteren wird nur die Kathode betrachtet, die Vorgänge laufen analog an der Anode mit umgekehrten Vorzeichen ab (hoffe ich).

Im Gleichgewicht gilt:

$$\varepsilon_{K,Glgew.} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{Z \cdot F} \ln C^0$$

bei Stromfluß gilt:

$$\varepsilon_{K,Strom} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{Z \cdot F} C_K$$

C_K ist die Konzentration an der Kathode. Daraus folgt, daß die Überspannung η gleich der „Polarisation“ der Kathode (p_K) ist und sich folgendermaßen ergibt:

$$\eta_K = \boxed{p_K = \varepsilon_{K,Strom} - \varepsilon_{K,Gl} = \tfrac{RT}{ZF}\left(\tfrac{C_K}{C^0}\right)}$$

Wir wollen nun mit dem Fick'schen Diffusionsgesetz (3.8.4) die Anzahl der Teilchen ausrechnen, die zur Elektrode diffundieren.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = -DA\left(\frac{dC}{dx}\right)$$

dabei ist A die Fläche und D der Diffusionskoeffizient. Im weiteren ergibt sich aufgrund der Linearisierung:

$$\left(\frac{dC}{dx}\right) = \frac{C^0 - C_K}{\delta}$$

Das Eingesetzt in $I = -ZF\left(\frac{dn}{dt}\right)$ (I Strom, Z Wertigkeit, F Faradayzahl) ergibt:

$$I = -ZF\left(\tfrac{dn}{dt}\right) = ZFDA\tfrac{C^0 - C_K}{\delta} \Longrightarrow C_K = C^0 - \tfrac{I\cdot\delta}{ZFDA}$$
$$\Rightarrow p_K = \eta_K = \tfrac{RT}{ZF}\ln\left(1 - \tfrac{I\delta}{ZFDAC^0}\right)$$
$$\Longrightarrow I = \tfrac{ZFDA}{\delta}\left(1 - \exp(-\tfrac{p_K ZF}{RT})\right)C^0$$

Wenn man jetzt $p = p_k - p_A$ (Polarisation) einsetzt, erhält man:

$$\boxed{I = \tfrac{2ZFDA}{\delta}C^0\left(\tfrac{1-\exp(-\frac{pZF}{RT})}{1+\exp(-\frac{pZF}{RT})}\right)}$$

Betrachtung der Extremfälle:

1. $PZF \ll RT$: Eine Grenzwertbeziehung lautet: $\lim_{\alpha\to 0} e^{-\alpha} = 1 - \alpha$, danach folgt:

$$I = \frac{2ZFDA}{\delta}C^0\frac{ZF}{RT}\cdot p$$

Da aber $U = R \cdot I$ folgt:

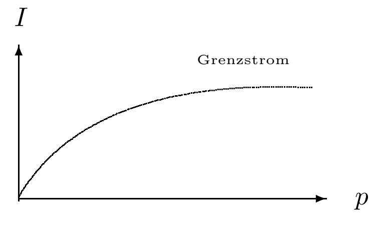
$$I = \frac{1}{R_Diff}\cdot p$$

Der Kram vor der Polarisation entspricht also dem elektrischen Widerstand, der sich aufgrund der Diffusion ergibt,

2. $pZF \gg RT$:

$$\Rightarrow I = \frac{2ZFDA}{\delta}C^0$$

Der Strom I ist in diesem Falle also vom Potential unabhängig. Es entsteht ein „Grenzstrom“ (eine Art Sättigungsstrom), da jedes diffundierte Teilchen auch entladen wird.



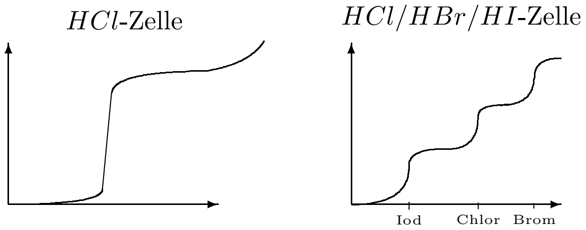
Insgesamt ensteht keines Veränderung $\Leftrightarrow$ Anordnung symmetrisch.

Wollen wir uns doch zur Abwechslung mal wieder mit der HCl-Elektrolyse beschäftigen:

ΔE war gegeben als:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{H_2} p_{Cl_2}}}{[H^+][Cl^-]}$$

Die Zerstetzungsspannung des HCl ist gegeben durch ΔE und wird hervorgerufen durch die Überwindung des Druckes von H_2 und Cl_2



Das andere aufzugreifende Beispiel ist die Mischung von HCl, HBr und HI. Hierbei ist erst eine Abscheidung möglich, wenn die Spannung größer ist, als das Potential.

$\Longrightarrow$ Die Konzentrationen an Jod-, Brom- und Chlorionen bestimmen die Größe des Grenzstromes.

Aus den Potentialsprüngen kann man qualitative Aussagen über die abgeschiedene Menge des jeweiligen Stoffes (irgendwie) treffen. Es wird eigentlich erwartet, daß zuerst Sauerstoff und dann Chlor entsteht, was aber irgendwie auch nicht stimmt (wegen einem der oben angeführten Gründe für die irreversiblen Spannungsverluste, die in der Zelle entstehen).

7 Statistische Thermodynamik

Die Statistische Thermodynamik hat sich zur Aufgabe gemacht, Zustandsgrößen aus der Thermodynamik (s. dort) mit Hilfe von mathematischen und quantenmechanischen Hilfsmitteln, zu berechnen.

Als ein sehr wichtiges Hilfsmittel der ST wird die bereits in Abschnitt (2.8) kurz angeführte Boltzmannverteilung nochmals beschrieben.

7.1 Boltzmannverteilung

Mit der Boltzmannverteilung hat man ein Werkzeug in der Hand, mit dem man das Verhältnis der Teilchen, die sich in einem best. Energiezustand befinden, in einem thermodynamischen System zueinander berechnen kann.
Der spezielle Boltzmannsatz lautet:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i \cdot \exp(-\frac{\varepsilon_i}{k \cdot T})}{g_j \cdot \exp(-\frac{\varepsilon_j}{k \cdot T})}$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante, ε_i der Energiezustand und g_i der sog. „Entartungsfaktor“, der angibt, wieviele der jeweiligen Energiezustände mit gleicher Energie vorhanden sein können, bzw. wieviele gleiche Energiezustände pro Quantenzahl (s.u) existieren (letzteres gilt übrigens nur für kanonische Ensembles!?).

Der allgemeine Boltzmannsatz beschreibt das Verhältnis der Teilchen eines Energieniveaus zu allen Teilchen:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{g_i \cdot \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}{\sum_i g_i \cdot \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}$$

Wir kommen nun zu einem weiteren Grundelement der stat. Thermodynamik, der Zustandssumme, welche einfach dem Nenner obiger Gleichung entspricht.

7.2 Zustandssumme

Die Zustandssumme beschreibt die Anzahl der Möglichkeiten, daß sich bestimmte Systemzustände einstellen.

7.2.1 Einteilchenzustandssumme

$$Q = \sum_i g_i \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)$$

Q nennt man Einteilchenzustandssumme.

7.2.2 Systemzustandssumme

Unter Kenntnis von Q erhält man die Systemzustandssumme Z. Bei der Systemzustandssumme ergeben sich Unterschiede, je nachdem, ob Teilchen eines Systems energetisch unterscheidbar (z. B. in einem idealen Kristall) oder nicht unterscheidbar (z. B. in idealen Gasen, etc.) sind. Bei den nicht unterscheidbaren Teilchen kann man (logisch, nicht) die Teilchen also nicht voneinander unterscheiden, deswegen muß man die Zustandssumme für unterscheidbare Teilchen noch durch die Anzahl der Vertauschungen dividieren.
Es gilt also für unterscheidbare Teilchen (und bei der Translation):

$$Z_{unt} = Q^{N_L}$$

und für nicht unterscheidbare (und bei Rotation und Schwingung)

$$Z_{n.unt} = \frac{Q^{N_L}}{N_L!}$$

Aus dem allgemeinen Boltzmannsatz (s. o.) erhält man mit der Definition der Einteilchenzustandssumme

$$Q = \frac{N}{N_i} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) \qquad (g_i = 1)$$

Greift man jetzt auf die Thermodynamik zurück und setzt obiges einfach mal in die Definition der Inneren Energie ($U = \sum \varepsilon_i$) ein, so ergibt sich:

7.3 Thermodynamische Zustandsfunktionen (statistisch)

7.3.1 Innere Energie (statistisch)

$$\begin{aligned} U &= N_1 \cdot \varepsilon_1 + N_2 \cdot \varepsilon_2 + \cdots = \sum N_i \cdot \varepsilon_i = \sum \varepsilon_i \cdot \frac{N}{Q} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) \\ &= N \cdot \frac{\sum \varepsilon_i \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)} \end{aligned}$$

Außerdem ergibt sich für U (Beweis rückwärts)

$$\begin{aligned} U &= N_L \cdot kT^2 \frac{d\ln Q}{dT} = N_L \cdot kT^2 \frac{dQ}{Q \cdot dT} \\ &= N_L kT^2 \cdot \frac{\sum \frac{\varepsilon_i}{kT^2} \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)} = N_L \cdot \frac{\sum \varepsilon_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)} \end{aligned}$$

Man hat also obiges bestätigt und führt eine weitere Größe ein:

$$\Longrightarrow U = \underbrace{R}_{=k\cdot N_L} \cdot T^2 \frac{d\ln Q}{dT} = kT^2 \frac{d\ln Q^{N_L}}{dT} = kT^2 \frac{d\ln Z}{dT}$$

mit der Systemzustandssumme Z (s.o.).

7.3.2 Wärmekapazität (statistisch)

Unter Kenntnis von U kann man nun aber die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen (C_V) berechnen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2kT\frac{d\ln Z}{dT} + kT^2\frac{d^2\ln Z}{dT^2}$$

Daraus folgt die Entropie

7.3.3 Entropie (statistisch)

$$\left(\tfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \tfrac{C_V}{T} \Rightarrow \partial S = \tfrac{C_V}{T} \cdot \partial T$$

$$\Longrightarrow S = \underbrace{S_0}_{=S(T=0)} + \int_0^T \tfrac{C_V}{T} dT$$

$$\Longrightarrow S = S_0 + \int_0^T 2k\tfrac{d\ln Z}{dT} dT + \int_0^T kT\tfrac{d^2\ln Z}{dT^2} dT$$

Nach partieller Integration des hinteren Teils (vorderer irgendwie konst) erhält man

$$\begin{aligned} S &= S^0 + 2k\ln Z + kT\frac{d\ln Z}{dT} - k\ln Z \\ &= S^0 + k\ln Z + kT\frac{d\ln Z}{dT} \end{aligned}$$

Betrachtet man ideale Festkörper, so ist laut Nernst (3. Hauptsatz) die Entropie derselben am absoluten Nullpunkt = 0. Man erhält also für diesen Fall

$$S = 0 + k\ln Z + kT\frac{d\ln Z}{dT}$$

Mit einer kleinen Anleihe aus der „normalen" Thermodynamik $F = U - TS$ (freie Energie F) erhält man

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{U}{T}$$

Durch Koeffizientenvergleich der beiden oberen Gleichungen erkennt man, daß

$$F = -kT\ln Z$$

sein muß, da der hintere Teil dem schon bekannten U/T entspricht.

Man kann also nun mit obigen Hilfsmitteln, sofern man die Zustandssummen kennt, thermodynamische Funktionen berechnen.

Die folgende Aufgabe besteht also in der Berechnung der Zustandssummen, die sich aus den Energiezuständen ergibt.

7.4 Energiezustände (Translation, Rotation, Schwingung)

Es folgt eine kleine Anleihe aus der Quantenmechanik.

Verknüpft man die Theorien von Planck und Einstein, so ergibt sich die deBroglie-Beziehung, die „Wellen“ best. Wellenlänge einen Impuls zuordnet und umgekehrt jedem bewegten „Teilchen“ eine best. Wellenlänge.
Planck:

$$\varepsilon = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum $h = 6.6 \cdot 10^{-34} J \cdot sec$, der Fortbewegungsgeschwindigkeit der Welle c und der Wellenlänge λ.
Einstein:

$$\varepsilon = mc^2$$

Kombination

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = mc^2 \Longrightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

Beispiele: 1. Elektron:

$$U = 100V \Rightarrow v = 5.9 \cdot 10^6 \frac{m}{sec} \Longrightarrow \lambda = 0.12nm = 1.2\text{Å}$$

2. Proton

$$U = 0.01V \Rightarrow v = 1.4 \cdot 10^3 \frac{m}{sec} \Longrightarrow \lambda = 2.9\text{Å}$$

3. Flintengeschoß

$$m \approx 2g,\ v \approx 300 \frac{m}{sec} \Longrightarrow \lambda \approx 1.1 \cdot 10^{-33} m$$

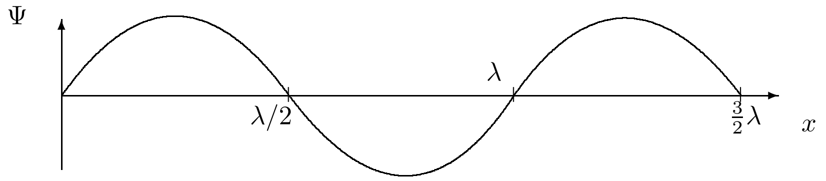
Man kann also erkennen, daß dieser Beziehung im Makroskopischen keine Bedeutung beizumessen ist.

Zur weiteren Berechnung wird die Schrödinger-Gleichung benötigt.

7.4.1 Schrödinger-Gleichung, zeitunabhängig

Die Schrödinger-Gleichung kann erstmal als „fast normale“ Schwingungsgleichung aufgefaßt werden.

zeitunabhngige Schrdingergleichung



Es existieren Schwingungsknoten bei $x = \frac{n}{2}\lambda$ und Schwingungsbäuche bei $x = \frac{1}{4}\lambda + \frac{n}{2}\lambda$
Man setzt jetzt analog einer mechanischen Schwingung an und erhält

$$\begin{aligned}
\Psi &= A \cdot \sin(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x) \\
\frac{d\Psi}{dx} &= A \cdot \cos(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x) \\
\frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -A \cdot \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \sin(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \Psi
\end{aligned}$$

Die Gesamtenergie eines Systems besteht aus kinetischer und potetielle Energie

$$E = U + E_{kin}$$

Setzt man für die kinetische Energie die deBroglie-Beziehung an, so erhält man

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}m^2v^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$$

Das oben eingesetzt ergibt für die Gesamtenergie

$$E = U + \frac{p^2}{2m} \Longrightarrow p = \sqrt{2m(E-U)} \overset{deBroglie}{\Longrightarrow} \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E-U)}}$$

Setzt man diese Beziehung für λ in obige Schwingungsgleichung ein, erhält man die „eindimensionale Schrödingergleichung“

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 \cdot 2m(E-U)}{h^2} \cdot \Psi$$

Die dreidimensionale Schrödingergleichung erhält man analog

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m(E-U)}{h^2}\Psi = 0$$

Dabei ist

$$\nabla^2(=\Delta) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

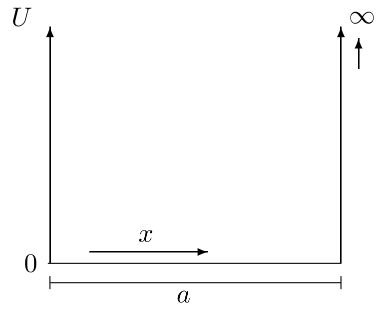
Betrachtet man akustische oder Licht(-wellen), so entspricht das Quadrat der Schwingungsfunktion $\Psi^2(x)$ der Intensität, bei deBroglie-Wellen nach Max Born der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen am Orte x.

„Jetzt wollen wir diese Differentialgleichung einfach mal lösen“, dazu wird vereinfacht angenommen, das sich „unser Teilchen“ im unendlich großen eindimensionalen Raum befindet (U $(= E_{pot}) = 0$). Wir setzen also an:

$$\begin{aligned}
\Psi &= A \cdot \sin(k \cdot x) + B \cdot \cos(k \cdot x) \\
&= A \cdot \exp(ikx) + B \cdot \exp(-ikx)
\end{aligned}$$

mit $k = \frac{2\pi}{h} \cdot (2mE)^{1/2}$ und der imaginären Einheit i.

Im unendlichen Raum können die „Variablen“ k, E und λ aber beliebige Werte annehmen, es kann also jede beliebige Energie angenommen werden, das Teilchen kann sich überall befinden. Dieser Fall ist also uninteressant. Wir führen als Randbedingung ein, daß sich das Teilchen im Potentialtopf befindet.



Die Randbedingungen für stehende Wellen lauten also

$$U = 0 \text{ für } 0 < x < a \qquad U = \infty \text{ für } x \leq 0 \ \vee \ x \geq a$$

Das bedeutet, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Wand = 0 ist

$$\Psi^2(x = 0) = \Psi^2(x = a) = 0$$
$$\Longrightarrow \Psi(x = 0) = \Psi(x = a) = 0$$

Nimmt man nun wieder die Scheödinger Gleichung (ohne den wegen $\cos(0) = 1$) uninteressanten Term zur Hand, erhält man

$$\Psi = A \cdot \sin(kx) = A \cdot \sin\left[\frac{2\pi}{h} \cdot (2mE)^{1/2} \cdot x\right]$$

Das soll jetzt = 0 sein f. $x = 0$ (ok.) und $x = a$. Der Sinus verschwindet, wenn das Argument $n \cdot \pi$ entspricht, d.h.

$$\tfrac{2\pi}{h}(2mE)^{1/2}a = n\pi \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$
$$\Longrightarrow E = \tfrac{h^2}{8ma^2} \cdot n^2 = \varepsilon^0_{trans} \cdot n^2$$

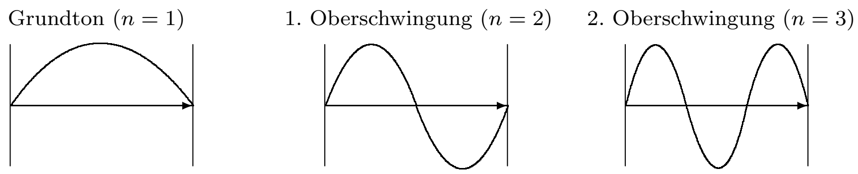
Und schon haben wir die Energiequantelung. Der Fall $n = 0$ kann nicht eintreten, da dann der Sinus über den ganzen Bereich = 0 wäre (ein Teilchen ist aber mindestens im Kasten).

Man kann nun erkennen, daß auch die Geschwindigkeit gequantelt sein muß

$$E_{tr} = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot n^2 = E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \Longrightarrow v = \frac{hn}{2ma}$$

Dieser Tatsache ist allerdings keine Bedeutung beizumessen, da sie normalerweise nicht wahrnehmbar ist.

Für alle natürlichen n treten also stehende Wellen auf:



Beispiele zur Verdeutlichung der Größe der Energiequantelung: H-Atom

$$m = \tfrac{1}{6\cdot 10^{23}} g = 1.6 \cdot 10^{-27} kg,\ a = 1cm = 1 \cdot 10^{-2} m$$
$$\Longrightarrow \varepsilon_0 = \tfrac{(6.6\cdot 10^{-34} kg\cdot m\cdot sec)^2}{8\cdot 1.6\cdot 10^{-27} kg\cdot 10-4m^2} = 3.4 \cdot 10^{-34} J \hat{=} 2 \cdot 10^{-13} J/mol$$

Das ist im Vergleich zur thermischen Energie $RT = 2500 J/mol$ vernachlässigbar wenig und im Makroskopischen nicht meßbar.
Anders sieht die Sache beim Elektron aus

$$m = \tfrac{1}{1834} m_H,\ a = 10^{-10} m = 1\text{Å}$$
$$\Longrightarrow \varepsilon_0 = 3.6 \cdot 10^6 J/mol$$

7.5 Translationszustandssumme

Überträgt man jetzt den eindimensionalen auf den dreidimensionalen Fall, so erhält man

$$E_{tr} = \varepsilon_{0,tr}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Bei der Translation gibt es keine Entartung (?!), die Zustandssumme (s.o) ergibt sich also zu

$$\begin{aligned}
Q &= \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{0,tr}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{kT}\right) \\
&= \sum_{1}^{\infty} \exp(-\frac{\varepsilon_{0,tr}}{kT} n_x^2) \cdot \sum_{1}^{\infty} \exp(-\frac{\varepsilon_{0,tr}}{kT} n_y^2) \cdot \sum_{1}^{\infty} \exp(-\frac{\varepsilon_{0,tr}}{kT} n_z^2) \\
\Longrightarrow Q &= q^3 = \left(\sum_{1}^{\infty} \exp(-\frac{\varepsilon_{0,tr}}{kT} n^2)\right)^3
\end{aligned}$$

q nennt man Zustandssumme der eindimensionalen Bewegung. Da der Quotient $\varepsilon_0/kT \ll 1$ ist, kann man die Summenzeichen durch Integrale ersetzen (?!)

$$\Rightarrow q = \int_1^{\infty} \exp(-\frac{\varepsilon_{0,tr}}{kT} n^2) dn \approx \int_0^{\infty} \exp(-\frac{\varepsilon_{0,tr}}{kT} n^2) dn$$

Jetzt substituiert man den Exponenten mit $-z^2$ und erhält letztlich

$$\begin{aligned} q &= \sqrt{\frac{kT}{\varepsilon_{0,tr}}} \int\limits_0^\infty \exp(-z^2)dz \\ &= \sqrt{\frac{kT}{\varepsilon_{0,tr}}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi kT 8ma^2}{h^2}} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \cdot a \end{aligned}$$

Wir sind also jetzt in der Lage, die Zustandssumme der Translation aus den Zustandssummen der eindimensionalen Bewegung zu berechnen.

$$Q = q_{1D}^3 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot a^3 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

7.5.1 Thermodynamische Zustandsfunktionen (der Translation)

Mit dieser Zustandssumme sind wir aber wiederum in der Lage gemäß (7.3) Zustandsfunktionen zu berechnen:

$$\ln Q = \ln konst + \ln T^{3/2} \qquad \ln konst \text{ entfällt beim Ableiten}$$
$$\Longrightarrow U = RT^2 \tfrac{d \ln T^{3/2}}{dT} = RT^2 \tfrac{3}{2} \tfrac{d \ln T}{dT} = \tfrac{3}{2} RT$$
$$\Rightarrow C_{V,trans} = \left(\tfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \tfrac{3}{2} R$$

In voller Analogie zu (3.5).

Um die freie Energie F berechnen zu können, benötigen wir die anfangs vorgestellte Stirling'sche Formel ($N_L! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$).

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln\left(\frac{Q^N}{N^N} \cdot e^N\right) = kTN_L \ln(\frac{Q}{N} e) \\ &= -RT \ln(\frac{Q}{N} e) \end{aligned}$$

für Helium ($T = 298,\ p = 1atm$) ergibt sich $F_{He} = -33.93 kJ/mol$. Damit kann man die Entropie berechnen

$$S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} = 126.33 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Vergleicht man diesen theoretischen, berechneten Wert mit dem experimentell gefundenen von ($S_{ex} = 125.94 J/(mol \cdot K)$), so stellt man eine "vorzügliche Übereinstimmung" fest. Es ist nun also möglich TD-Größen innerhalb kürzester Zeit relativ schnell zu berechnen, statt langwierige Messungen durchfühen zu müssen.

Aus der „normalen“ Thermodynamik folgt, daß

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

ist, weiterhin ist F, wie oben gezeigt

$$\begin{aligned} F &= -kT\ln Z = -kT\ln\left(\frac{Q^N}{N^N}e^N\right) = -RT\ln(\frac{Q}{N}e) \\ &= -RT\ln konst - RT\ln V \end{aligned}$$

$$\Longrightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -RT\frac{1}{V} = -p \Longrightarrow pV = RT$$

Das ist wohl eine Herleitung des idealen Gasgesetzes. Aus den Werten weiter oben für F kann man die Zustandssummen berechnen (um ein Gefühl für die Größenordnung zu bekommen).

$$\begin{gathered} He: \ T = 298K, \ p = 1atm \Rightarrow V = 24l \\ \Rightarrow Q = 1.94\cdot 10^{29} \Rightarrow q = \sqrt[3]{Q} \approx 10^{10} \end{gathered}$$

7.6 Deutung der Zustandssumme

Wir hatten bereits erhalten

$$\begin{gathered} q = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h}a \\ \Rightarrow \frac{q}{a} \approx \frac{(mkT)^{1/2}}{h} \end{gathered}$$

Vergleicht man dies mit der deBroglie-Beziehung

$$\begin{gathered} \lambda = \frac{h}{m\cdot v} \approx \frac{h}{\sqrt{mkT}} = \frac{a}{q} \\ \Longrightarrow q = \frac{a}{\lambda} \end{gathered}$$

Die erste Umformung kommt aus der kin. Gastheorie ($v \approx \sqrt{kT/m}$).

Wir haben also als Ergebnis erhalten, daß die Zustandssumme der *Anzahl der „deBroglie-Wellenlängen“, die auf der Strecke a untergebracht werden können*, entspricht.

Man erhält die mittlere Quantenzahl $\bar{n}$ aus

$$\begin{gathered} E = \frac{h^2}{8ma^2}\cdot n^2 = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \frac{h}{2ma}n \approx \sqrt{\frac{kT}{m}} \\ \Longrightarrow \bar{n} \approx \frac{(mkT)^{1/2}}{h}a \approx q \end{gathered}$$

7.7 Heisenberg'sche Unschärferelation

$$\begin{gathered} E = \frac{h^2}{8ma^2}\cdot n^2 = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} \\ \Longrightarrow p = \frac{h}{2a}\cdot n \end{gathered}$$

$$\underbrace{\Delta p = \frac{h}{2a}\cdot n}_{\text{Impulsunsicherheit}} \qquad \underbrace{\Delta x = a}_{\text{Ortsunsicherheit}}$$

Als Kombination aus den beiden Unsicherheiten folgt

$$\Rightarrow \Delta p \cdot \Delta x = \tfrac{h}{2} \cdot n$$
$$\Longrightarrow \Delta p \cdot \Delta x \geq \tfrac{h}{2} (\text{eigentlich } \hbar)$$
$$\overset{\text{s. Aufgaben}}{\leadsto} \Delta E \cdot \Delta t \geq \tfrac{h}{2}$$

Die letzteren beiden Gleichungen bezeichnet man als *die* Heisenbergsche Unschärferelation. Sie verdeutlicht, daß man (im ersten Fall) niemals gleichzeitig den Ort und die Geschwindigkeit eines (kleinen) Teilchens exakt und zur gleichen Zeit kennen kann.

7.8 Rotationszustandssumme

Ausgegangen wird bei den folgenden Überlegungen von der Tatsache, daß zwei Massepunkte (z. B. Teilchen im Molekül) umeinander um den gemeinsamen Schwerpunkt rotieren können. Außerdem wird diese Bewegung durch eine Bewegung eines Massenpunktes mit der reduzierten Masse ersetzt. Dazu einige phys. Grundlagen

$$F_{Z,1} = F_{Z,2} \Rightarrow m_1 \omega^2 r_1 = m_2 \omega^2 r_2 \qquad r_1 + r_2 = r$$
$$\Longrightarrow r_1 = r \cdot \tfrac{m_2}{m_1+m_2} \qquad r_2 = r \cdot \tfrac{m_1}{m_1+m_2}$$

Das Trägheitsmoment ergibt sich als $I{=}mr^2$, die Rotationsenergie als $\frac{1}{2}mr^2\omega^2 = \frac{1}{2}I\omega^2$. Man erhält also folgendes Trägheitsmoment

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2$$

mit der red. Masse μ. Man sieht also, daß man tatsächlich, wie oben angeführt, die Rotation der beiden Körper durch die Rotation eines Körpers mit der Masse μ im Bindungsabstand vom Drehpunkt beschreiben kann.

Als *Randbedingung* legen wir fest, daß auf einer Kreisbahn nur geschlossene Wellenzüge bestehen dürfen (damit stehende Wellen erreicht werden).
Damit ergibt sich

$$j \cdot \lambda = 2\pi r$$

dabei ist j die Rotationsquantenzahl.
Damit erhält man für den eindimensionalen Fall (irgendwie)

$$\Longrightarrow E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} j^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} j^2$$

Damit erhalten wir also eine Bedingung für eine im Raum festgelegte Kreisbewegung (da j eine ganze Zahl sein muß).

Für dem dreidimensionalen Fall ergibt sich nur eine kleine Änderung

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2}(j(j+1)) = \frac{h^2}{8\pi^2 I}(j(j+1))$$

Im dreidimensionalen ist das ganze eine Kugelfunktion $\varphi(\varphi, \vartheta)$, die irgendwas mit den Legendren Polynomen zu tun hat.

Man erhält für jedes j $2j+1$ Wellenfunktionen mit der gleichen Energie als Lösung, man erhält die zusätzliche Quantenzahl

$$m_j = -j, \ -(j-1), \ \ldots, \ 0, \ \ldots, \ (j-1), \ j$$

Für den Entartungsfaktor der Rotation ergibt sich also

$$g_j = (2j+1) \qquad j = 0, 1, 2, \ldots$$

Als Beispiel sei hier die Rotationsgrundenergie des Wasserstoffatoms berechnet

$$\mu = \frac{1 \cdot 1 \frac{g^2}{mol^2}}{(1+1)\frac{g}{mol}} / N_L = \frac{0.5g}{mol} / \frac{6 \cdot 10^{23}}{mol} \qquad r = 1\text{Å} = 10^{-10}m$$

$$E = \varepsilon_{0,rot} \cdot (j(j+1)) \Longrightarrow \varepsilon_{0,rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2}$$

$$\Longrightarrow \varepsilon_{0,rot} = \frac{(6.6 \cdot 10^{-34})^2}{8\pi^2 \cdot \frac{0.0005}{N_L}} \cdot (10^{-10})^2 J = 6.6 \cdot 10^{-22} J = 400 J/mol$$

Nochmal zum Vergleich $RT \approx 2500 J/Mol$.

Jetzt sind die Voraussetzungen geschaffen, um die Rotationszustandssumme berechnen zu können.

$$\begin{aligned} Q_{rot} &= \sum_{j=0}^{\infty} g_j \exp\left(\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left(\frac{-\varepsilon_0(j(j+1))}{kT}\right) \\ &= \int_0^{\infty} (2j+1) \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT} \cdot (j(j+1))\right) dj \overset{subst}{=} 2\frac{kT}{\varepsilon_0} \int_0^{\infty} z dz \exp(-z^2) \end{aligned}$$

Mit $\int_0^{\infty} z \exp(-z^2) dz = 1/2$ ergibt sich also

$$Q_{rot} = \frac{kT}{\varepsilon_0} = \frac{kT 8\pi^2 I}{h^2} \qquad Q_{rot} = \frac{kT}{\varepsilon_0} = \frac{kT 8\pi^2 I}{\sigma \cdot h^2}$$

σ ist die Symmetriezahl (s. dort). Nun ist es möglich, die Innere Energie der Rotation zu bestimmen

7.8.1 Innere Energie der Rotation

$$U = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} = RT$$

Da ein Freiheitsgrad (s. 3.5) die Energie $U = \frac{1}{2}RT$ besitzt, liegen hier (bei einem linearen Molekül) zwei Freiheitsgrade der Translation vor, da im Gegensatz zu gewinkelten Molekülen keine Rotation um die Molekülachse auftritt (die auftretende Energien würden vorher die Dissoziation des Moleküls einleiten).

Bei gewinkelten Molekülen sieht das dann so aus

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}(j(j+1)) + \frac{h^2}{8\pi^2 I_a}\left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b}\right) \cdot K^2$$

mit der Quantenzahl $K = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j$.

$$\begin{aligned} \Longrightarrow Q &\approx \frac{(kT)^{1/2}}{h^2}(I_a I_b I_c)^{1/2} \\ \Longrightarrow U_{rot} &= RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} = \frac{3}{2}RT \end{aligned}$$

Man erhält also tatsächlich 3 Freiheitsgrade der Rotation bei gewinkelten Molekülen. (I_a, I_b, I_c = Trägheitsmoment der jeweil Achse).

7.9 Schwingungszustandssumme

Bei den die Molekülschwingung betreffenden Überlegungen verhält es sich ähnlich denen der Rotation, es wird wiederum die Bewegung zweier Teilchen durch eine Bewegung eines Teilchens mit der reduzierten Masse ersetzt.

Man setzt die Spannkraft der „Feder“ ($F = -kx$) der Trägheitskraft des Teilchen ($m \cdot a$) gleich und erhält eine Differentialgleichung

$$-kx = \mu \frac{d^2x}{dt^2}$$

Als Ansatz verwendet man nun die gebräuchliche Formel aus der Mechanik

$$\begin{aligned} x &= x_0 \cdot \sin(2\pi\nu_0 t) \\ \frac{d^2x}{dt^2} &= 4\pi^2\nu_0^2 \sin(2\pi\nu_0 t) \end{aligned}$$

Setzt man dieses nun in die Differentialgleichung ein, so ergibt sich für ν_0

$$-kx_0 \sin(2\pi\nu_0 t) = \mu 4\pi^2\nu_0^2 \sin(2\pi\nu_0 t)$$
$$\Longrightarrow \nu_0 = \tfrac{1}{2\pi}\sqrt{\tfrac{k}{\mu}}$$

Die Energie der Schwingung setzt sich aus potentieller und kinetischer Energie zusammen, man erhält also

$$E = U_{pot} + E_{kin} \qquad dU = Fdx = kxdx \qquad E_{kin} = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}kx_0^2 \sin^2(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\mu x_0^2 4\pi^2 \nu_0^2 \cos(2\pi\nu_0 t) \\
&= \frac{1}{2}kx_0^2 sin^2(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\mu x_0^2 4\pi^2 \frac{1}{4\pi^2}\frac{k}{\mu} \cos(2\pi\nu_0 t) \\
&= \frac{1}{2}kx_0^2(\sin^2(2\pi\nu_0 t) + \cos^2(2\pi\nu_0 t)) = \frac{1}{2}kx_0^2
\end{aligned}$$

Man erhält

$$\begin{aligned}
x = 0 &\implies U_{pot} = 0 \Longrightarrow E_{kin} = E \\
x = x_0 &\implies U_{pot} = E \Longrightarrow E_{kin} = 0
\end{aligned}$$

Das war ein bißchen Mechanik, verallgemeinert man die vorangegangen Überlegungen auf die Quantenphysik, bzw. auf die zeitunabhängige Schrödingergleichung, ergibt sich

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi\mu}{h^2}(E - U_x)\Psi = 0$$

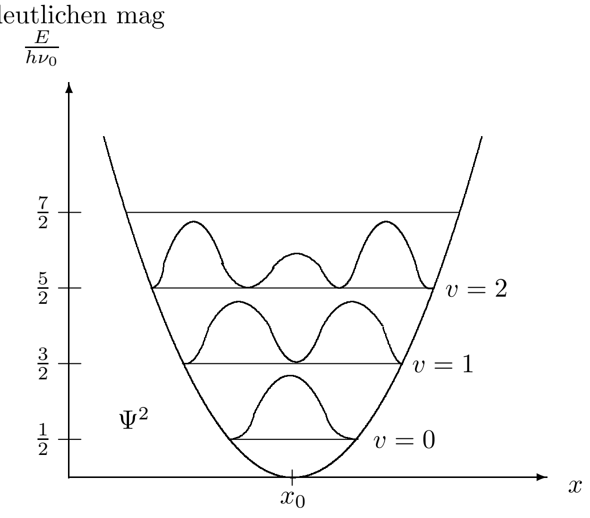
Die Lösung folgt aus den sog. „Hermitischen Polynomen“

$$E = h \cdot \nu_0 \cdot (v + \frac{1}{2})$$

dabei ist $v = 0, 1, 2, \ldots$ die Schwingungsquantenzahl. Setzt man $v = 0$, so erhält man die „Nullpunktsenergie“, daß ist die Energie, die auch am absoluten Nullpunkt dem System nicht entzogen werden kann.

$$E_0(v = 0) = \frac{1}{2}h \cdot \nu_0$$

Wir haben jetzt also wieder unsere stehenden Wellen erhalten, was folgendes Bildchen verdeutlichen mag



Bei $v = 0$ ist bei x_0 die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am größten, daß kann man sich verdeutlichen anhand einer Feder, die ausgeschwungen ist, sich also in der Ruhelage befindet, denn die ist gerade bei x_0.

Ein Beispiel (wahrscheinlich Wasserstoff)

$$\nu_0 = 1.3 \cdot 10^{-14} s^{-1} \Longrightarrow \frac{1}{2} h\nu_0 = 52 kJ/mol \gg 2.5 kJ/mol = RT$$

Man kann erkennen, daß bei diesem Molekül die untere Ebene fast voll bestetzt sein muß, da die thermische Energie nicht annähernd so groß wie die „Aktivierungsenergie“ zum Sprung auf die nächste Ebene ist.

Bei der Schwingung liegt keine Entartung vor, d.h pro Quantenzahl liegt nur ein Energiezustand vor. Es gilt

$$g_v = 1$$

Demnach ergibt sich die Zustandssumme, die die Anzahl der Möglichkeiten bestimmte Systemzustände einzunehmen beschreibt, zu

$$\begin{aligned} Q_v &= \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h \cdot \nu_0 (v + \frac{1}{2})}{kT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{h \cdot \nu_0}{kT}\right) \cdot \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu_0 v}{kT}\right) \end{aligned}$$

Folgendes gilt (mathematisch) allgemein und wird dann umgesetzt

$$\begin{aligned} \underline{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha n)} &= 1 + \exp(-\alpha) + \exp(-2\alpha) + \cdots \\ &= 1 + \exp(-\alpha) \cdot \underline{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha n)} \end{aligned}$$

Daraus folgt jetzt recht einfach die gesuchte Summe

$$\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha n) = \frac{1}{1 - \exp(-\alpha)}$$

Dieses wertvolle Ergebnis wenden wir jetzt auf unsere Schwingungszustandssumme an und erhalten

$$\Longrightarrow Q_v = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{h \cdot \nu_0}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h \cdot \nu_0}{kT}\right)}$$

Hierbei bezieht sich der Nenner auf den Nullpunkt der Schwingungsparabel, diese Formel berücksichtigt also die Nullpunktsenergie. Die nächste, etwas einfachere läßt die Nullpunktsenergie unberücksichtigt

$$Q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h \cdot \nu_0}{kT}\right)}$$

bildet man die Grenzfunktion (z.B. durch Reihenentwicklung) für $T \to \infty$, erhält man

$$„\lim_{T\to\infty}“\ Q_V = \frac{kT}{h\nu_0}$$

je Freiheitsgrad.

Laut (3.5) existieren für gewinkelte Moleküle $3N-6$, für lineare Moleküle $3N-5$ FG der Schwingung (N ist hierbei die Anzahl der Atome pro Molekül).

7.10 „Gesamtzustandssumme“

Die Gesamtzustandssumme setzt sich einfach aus denen der Translation, der Rotation und der Schwingung zusammen, da

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib}$$
$$\Longrightarrow Q = \sum \exp(-(\varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib})/(kT)) = Q_{tr} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib}$$

Für den folgenden Abschnitt wird die Systemzustandssumme Z (s. auch oben) benötigt

$$Z = Q_1 \cdot Q_2 \cdot \dots \cdot Q_N = Q^N$$

für unterscheidbare Teilchen, wie sie z. B. in idealen Kristallen vorkommen,

$$Z = \frac{Q_1}{N} \cdot \frac{Q_2}{N} \cdots = \frac{Q^N}{N!}$$

für nicht unterscheidbare Teilchen, wie sie ideale Gase z. B. vorzuweisen haben.

Die Entropie ergibt sich (s.o.) zu

$$S = k \cdot \ln Z + kT\frac{d\ln Z}{dT}(+S(T=0)) = \frac{kT\ln Z + kT^2\frac{d\ln Z}{dT}}{T}(+S(T=0))$$

Die freie Energie ergab sich als

$$F = U - TS = -kT\ln Z$$

Als Beispiel (f. Transl) sei hier die Entropie eines einatomigen Gases (Argon, $m = 40g/mol$) berechnet, bei $T = 300K$ und $V = 24l/mol$

$$Q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V \approx 6 \cdot 10^{30}$$

Man erhält für Q ungefähr 10^{10} je Freiheitsgrad.

$$U = RT^2\frac{d\ln Q}{dT}$$
$$\Longrightarrow S = R\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^3 N_L} \cdot V \cdot \exp(5/2)\right) = 37\frac{cal}{Mol\cdot K}$$

7.11 ZUSAMMENFASSUNG

Es seien hier nochmal kurz die letzten 15 Seiten formelmäßig zusammengefaßt.

7.11.1 Zustandssumme, allg.

$$\begin{aligned} Q &= \sum g_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) \\ Z_1 &= \frac{Q^{N_L}}{N_L!} \\ Z_2 &= Q^{N_L} \end{aligned}$$

dabei ist z.B. Z_1 bei der Translation anzuwenden und Z_2 bei der Rotation und der Schwingung

7.11.2 TD-Zustandsfunktionen

$$\begin{aligned} U &= kT^2 \frac{d \ln Z}{dT} \\ F &= -kT \ln Z \\ S &= S_0 - \frac{F}{T} + \frac{U}{T} = S_0 + k \ln Z + kT \frac{d \ln Z}{dT} \\ C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

7.11.3 Energiezustände

Translation

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \quad g_i = 1$$

Rotation (starrer Rotator)

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} j(j+1) \qquad j = 0, 1, 2, \ldots \quad g_j = 2j + 1$$

Schwingung (harmonischer Oszillator)

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= h \cdot \nu_0 (v + \frac{1}{2}) \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \quad g_v = 1 \\ & \nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \end{aligned}$$

7.11.4 Hochtemperaturzustandssummen

$$
\begin{aligned}
Q_{tr} &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot V}{h^3} \\
Q_{rot} &= \frac{8\pi^2 \mu r^2 kT}{\sigma \cdot h^2} \\
Q_{vib,1} &= \frac{\exp\left(\frac{-h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)} \\
Q_{vib,2} &= \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)}
\end{aligned}
$$

Dabei bezieht sich $Q_{vib,2}$ auf den Nullpunkt der Schwingungsparabel, $Q_{vib,1}$ auf die unterste Schwingung.

Es sei nochmals gesagt, daß sich die einzelnen Zustandssummen „aufmultiplizieren“, da sich die Energien aufaddieren

$$
Q = Q_{tr} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib} \qquad \varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib}
$$

7.11.5 Beispiel: Kohlenmonoxid

$$
\begin{aligned}
m &= \frac{(12+16)g}{mol \cdot N_L} = 4.67 \cdot 10^{-23} g \\
\mu &= \frac{(12 \cdot 16)\frac{g^2}{mol^2}}{(12+16)\frac{g}{mol}} \cdot N_L = 1.14 \cdot 10^{-23} g \\
r &= 1.128 \cdot 10^{-10} m \\
\nu_0 &= 6.5 \cdot 10^{-13} sec^{-1} \qquad T = 298K
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
U_{tr} &= \frac{3}{2} RT \\
U_{rot} &= \frac{2}{2} RT \\
S_{tr} &= 35.8 \frac{cal}{mol \cdot K} \\
S_{rot} &= 11.3 \frac{cal}{mol \cdot K}
\end{aligned}
$$

Schwingung

$$
U = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} = RT^2 \frac{d \ln}{dT} \exp\left(\frac{-h\nu_0}{2kT}\right) - RT^2 \frac{d \ln}{dT} (1 - \exp\left(\frac{-h\nu_0}{2kT}\right))
$$

$$= \underbrace{RT^2 \frac{h\nu_0}{2kT^2}}_{N_L \frac{h\nu_0}{2}} + \underbrace{RT^2 \frac{\exp\left(\frac{-h\nu_0}{kT}\right) \cdot \frac{h\nu_0}{kT^2}}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu_0}{kT}\right)}}_{N_L h\nu_0 \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) - 1}}$$

$$= \underbrace{N_L \cdot \frac{h \cdot \nu_0}{2}}_{\text{Nullpunktsenergie } U_0} + N_L \frac{h\nu_0}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) - 1}$$

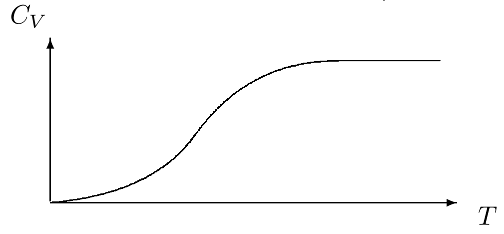
Entwickelt man diesen Term in eine Reihe und betrachtet die Grenzfunktion, erhält man

$$\lim_{T\to 0} U = U_0$$

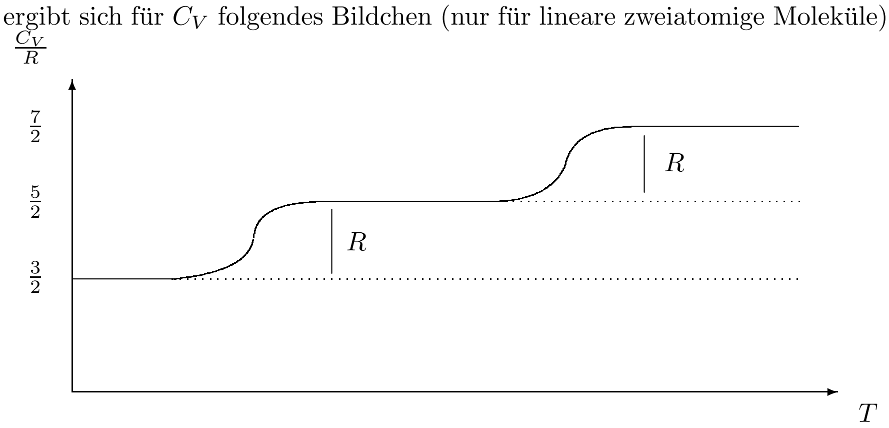
$$\lim_{T\to\infty} U = U_0 + \frac{h\nu_0 N_L}{h\nu_0/(kT)} = U_0 + RT$$

Da die Schwingungsenergie zusammengesetzt ist aus kinetische und potentieller Energie, besitzt das schwingende System je Freiheitsgrad der Schwingung die Energie von $2 \cdot \frac{1}{2}RT$.

Betrachtet man die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen nur bei der Schingung, ergibt sich also mit $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ folgendes Bildchen



Verbindet man alle drei Bewegungen (Translation, Rotation und Schwingung), so ergibt sich für C_V folgendes Bildchen (nur für lineare zweiatomige Moleküle)



Jetzt sind wir soweit, daß wir auch S_{vib} von Kohlenmonoxid ausrechnen können

$$S_{vib} = -R\ln(1-\exp\left(\frac{-h\nu_0}{kT}\right)) + \frac{N_L h\nu_0}{T}\cdot\frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)-1} < 10^{-3}\frac{cal}{mol\cdot K}$$

Im Vergleich zu S_{rot} und S_{trans} ist dieser Betrag verschwindend klein.

Berechnet man nun die gesamte thermische Entropie aus der Summe der obigen, erghält man

$$S_{ther} = S_{tr} + S_{rot} = 47.1\frac{cal}{mol\cdot K}$$

Das ist der Theoriewert, der experimentelle lautet aber

$$S_{therm,exp} = 46.2\frac{cal}{mol\cdot K}$$

Dieser Wert wird auch nicht von der Theorie erreicht, wenn man die ε_{rot} aufsummiert und nicht integriert ($\Longrightarrow S_{therm} = 47.3\frac{cal}{mol\cdot K}$).
Normalerweise berechnet man

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T}dT + S_0$$

Das Problem liegt darin, daß das Nernst'sche Wärmetheorem (3. HS) in diesem Fall nicht stimmt, da die Entropie am Nullpunkt aufgrund der nicht „idealen“ Kohlenmonoxidkristalle (Die Moleküle liegen nicht alle wie sortiert in einer Reihe $COCOCOCOCOCO$, sondern z.B. $COCOOCCOCOOCCO$) $\neq 0$ ist.

Jedes Molekül hat also 2 Einstellmöglichkeiten, daraus folgen 2^{N_L} Permutationsmöglichkeiten pro Mol, man erhält demnach für die Nullpunktsentropie

$$S_0 = k\ln 2^{N_L} = R\ln 2 = 1,38\frac{cal}{Mol\cdot K}$$

Berücksichtigt man nun diesen Betrag, erhält man die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

7.12 Deutung der Entropie (Boltzmann)

Die Wahrscheinlichkeit irgendeinen (best.) Zustand zu realisieren, ergibt sich zu

$$W = \left(\frac{g_1^{N_1}}{N_1!} + \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} + \cdots\right) N!$$

dabei ist $N = \sum N_i$ und $N!$ ist mit der Stirling'schen Formel auszudrücken ($N! = (N/e)^N$).

Möchte man nun den wahrscheinlichsten Zustands bekommen (Die Wahrscheinlichkeitskurve hat ein globales Maximum), muß gelten

$$\frac{d\ln W}{dN_i} = 0$$

außerdem gilt

$$\begin{aligned} \sum N_i &= konst \qquad \text{bzw} \quad \frac{d\sum N_i}{dN_i} = 0 \\ \sum \varepsilon_i \cdot N_i &= konst \qquad \text{bzw} \quad \frac{d\sum \varepsilon_i \cdot N_i}{dN_i} = 0 \end{aligned}$$

Das kann man jetzt irgendwie mit Hilfe des LaGrange'schen Theorems lösen

$$\Longrightarrow \frac{d\ln W}{dN_i} - \frac{d(\alpha \cdot \sum N_i)}{dN_i} - \frac{d(\beta \cdot \sum \varepsilon_o N_i)}{dN_i} = 0$$

Dabei sind α und β die Lagrange'schen Multiplikatoren.

$$\overset{\text{irgendwie}}{\Rightarrow} \beta = \frac{1}{kT} \qquad \exp(\alpha) = \frac{N}{Q} \Rightarrow \alpha = \ln\frac{Q}{N}$$

Integrierte man jetzt das Ganze, erhält man

$$\begin{aligned} \ln W &= N\ln\frac{Q}{N} + \frac{1}{kT} \cdot \sum \varepsilon_i N_i + konst \\ \Longrightarrow k \cdot \ln W &= \underbrace{k\ln\frac{Q^N}{N!}}_{F/T} + \frac{1}{T}U \underbrace{-k\ln\exp(N) + konst}_{=0} = -\frac{F}{T} + \frac{U}{T} = S \end{aligned}$$

Wir haben also erhalten

$$S = k \cdot \ln W (+S_0)$$

Beispiel: Hat man z.B. eine Entropie von $S = 40\frac{cal}{Mol \cdot K}$ vorgegeben, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit

$$S_{tr} = 40\frac{cal}{Mol \cdot K} = k\ln W \Longrightarrow W = \exp(10^{25})$$

Die Wahrscheinlichkeit ist dabei die Anzahl der versch. Mikrozustände, die das System einnehmen kann.

Damit ist die Entropie zu einem Maß für die Wahrscheinlichkeit geworden. Da mit zunehmender Ordnung die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Zustands abnimmt (und umgekehrt), ist die Entropie gleichzeitig ein Maß für die Unordnung des Systems (Als Beispiel möge die Nullpunktsentropie des CO angeführt sein (s.o.)).

7.13 Modifikationen des Wasserstoffs

Es existieren zwei Arten von Wasserstoff, die sich bei gleicher Kraftkonstante und gleichem Bindungsabstand nur in ihrem Drehimpuls (bzw. der Rotationszustandssumme) bei kleinen Temperaturen unterscheiden, der para- und der ortho-Wassertstoff.

Erinnern wir uns nochmal an den (normalen) Drehimpuls eines linearen Moleküls (wie z. B. Wasserstoff). Es gilt

7.13.1 Drehimpuls eins linearen Moleküls

$$\begin{aligned}
E_{kin} &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \qquad p = mv \text{ Translation} \Longrightarrow p = \sqrt{2mE_{kin}} \\
E_{rot} &= \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2}j(j+1) = \frac{p_r^2}{2\mu r^2} \qquad p_r = \mu r^2\omega = I\omega \\
p_r &= \underbrace{\frac{h}{2\pi}}_{\hbar}\sqrt{j(j+1)}
\end{aligned}$$

Dabei ist p_r der Drehimpuls eines linearen Moleküls senkrecht zur Molekülachse.

7.13.2 Spin

Nun ist es aber so, daß auch die Kernbausteine (Protonen, Elektronen und Neutronen) einen Drehimpuls besitzen

$$p = \hbar\sqrt{s(s+1)} \qquad g_j = 2j + 1$$

Dabei ist g_j der Drehimpulsentartungsfaktor und s die Spinquantenzahl, die für Fermionen (Protonen, Neutronen und einige Atomkerne) halbzahlige Werte annimmt, für Bosonen (z. B. Photonen) hingegen ganzzahlige.

Da das Wasserstoffmolekül aus zwei Protonen besteht, deren Drehimpuls entweder gleich- (1.) oder entgegengerichtet (2.) sein kann, ergeben sich zwei Fälle.

$$\begin{aligned}
&1. \quad I = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \Longrightarrow g_I = 2 + 1 = 3 \\
&2. \quad I = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Longrightarrow g_I = 0 + 1 = 1
\end{aligned}$$

Dabei ist I die Gesamtdrehimpulsquantenzahl und $g_I = 2I+1$ der Kernspinentartungsfaktor.

Der Übergang von $I = 0$ zu $I = 1$ oder umgekehrt ist „verboten“, d.h. er findet unter natürlichen Verhältnissen nicht statt, man kann ihn nur durch äußere Einflüsse erzwingen (E-Felder oder katalysiert mit Platin, das ein typischer H_2-Katalysator ist).

Es existiert ein sog. Eigenfunktion des Kernspins, bzw. Wellenfunktion des Kernspins, die sich durch folgende Eigenschaft bemerkbar macht. Sie ist für gleichgerichtet Drehimpulse ($\Longrightarrow I = 1$) symmetrisch, d.h. ihr Vorzeichen ist invariant gegenüber der Vertauschung der Ortskoordinaten. ($\uparrow\uparrow=\uparrow\uparrow$). Für entgegengerichtete Spins ($I = 0$) ist sie asymmetrisch, denn $\uparrow\downarrow\neq\downarrow\uparrow$.

Für Fermionen muß gelten, daß die Gesamtwellenfunktion, die sich aus dem Produkt der Wellenfunktionen des Kerns und der „normalen“ Molekülrotation ergibt, asymetrisch ist.

$$\text{für Fermionen } \Psi_{ges} = \Psi_{Kern} \cdot \Psi_{rot} \text{ asymmetrisch}$$

Es existieren zwei Fälle für Ψ_{rot}

$$\begin{aligned} j &= 0, 2, 4, 6, \ldots \Longrightarrow \Psi_{rot} \text{ ist symmetrisch} \\ j &= 1, 3, 5, 7, \ldots \Longrightarrow \Psi_{rot} \text{ ist asymmetrisch} \end{aligned}$$

dabei ist j die Rotationsquantenzahl

Damit jetzt das Kriterium der asymmetrischen Wellenfunktion erfüllt ist, ergibt sich zwangsläufig

$$\begin{aligned} ortho - H_2 &\Rightarrow I = 1 \Longrightarrow j = 1, 3, 5, \ldots \\ para - H_2 &\Rightarrow I = 0 \Longrightarrow j = 0, 2, 4, \ldots \end{aligned}$$

Andere Möglichkeiten gibt es nicht, da die Kernspinquantenzahl s nur $s = \pm\frac{1}{2}$ annehmen kann.

Es liegen also zwei stabile Modifikationen des Wasserstoffs vor

$$\text{para} - H_2 \Longrightarrow I = 0 \quad \text{und} \quad \text{ortho} - H_2 \Longrightarrow I = 1$$

Ähnlich verhält es sich beim Cl^{35}, der ebenfalls para- und ortho-Modifikationen aufweist. Dieser Fall ist jedoch uninteressant, da sich Chlor bei den nötigen (niedrigen) Temperaturen im festen Aggregatzustand befindet.

7.13.3 Zustandssumme

Damit ergibt sich für die Rotationszustandssumme

$$\begin{aligned} Q_{rot}^{p-H_2} &= \underbrace{1}_{g_I} \cdot \sum_{j=0,2,4,\ldots}^{\infty} \underbrace{g_j}_{2j+1} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_0 \cdot j(j+1)}{kT}\right) = 1 \cdot \frac{1}{2} Q_{klassisch} \\ Q_{rot}^{o-H_2} &= \underbrace{3}_{g_I} \cdot \sum_{j=1,3,5,\ldots}^{\infty} \underbrace{g_j}_{2j+1} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_0 \cdot j(j+1)}{kT}\right) = 3 \cdot \frac{1}{2} Q_{klassisch} \\ \Longrightarrow Q_{ges} &= \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2} Q_{klass} + \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2} Q_{klass} = \frac{1}{2} Q_{klass} = \frac{Q_{klass}}{\sigma} \end{aligned}$$

dabei ist

$$Q_{klass} = \frac{8\pi^2 kT}{h}$$

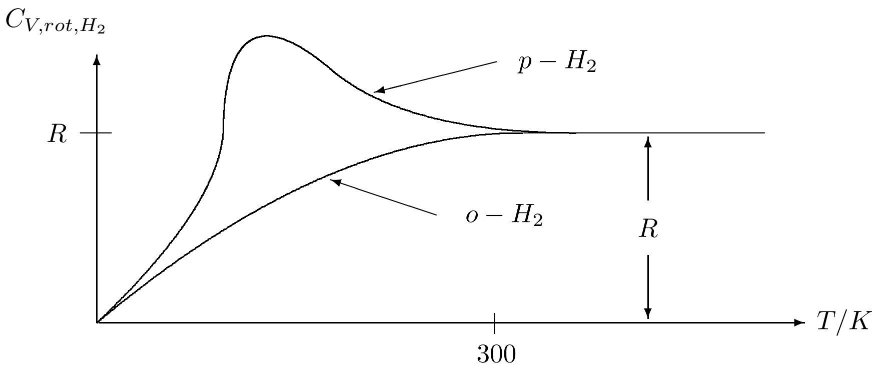
die wegen $\varepsilon_0 \ll kT$ durch Integration (statt Summation) erhaltene Zustandssumme für ein „klassischen lineares Molekül“. σ nennt man Symmetriezahl, die angibt, wieviele identische Zustände man während einer Drehung um 360° erhält.

Einige Beispiele $\sigma_{NH_3} = 3$, $\sigma_{O_2} = 2$, $\sigma_{HD} = 1$, $\sigma_{Benzol} = 6$.

Wir sind jetzt in der Lage die innere Energie und damit auch die molare Wärmekapaziät des Wasserstoffs zu berechnen

$$U = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Es ergibt sich folgendes Bildchen



Abgesehen davon möchten wie “doch so gerne Gleichgewichtskonstanten berechnen“

7.13.4 Gleichgewichtskonstante (statistisch)

Da wir mittels diverser Rechnereien in der Lage sind, thermodynamische Zustandsfunktionen zu bestimmen, können wir dann über diese die Gleichgewichtskonstanten einiger chemischer Reaktionen berechnen. Beispiel:

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$$

bei dieser Gasphasenreaktion ist $\Delta n = 0$ und daher ändert sich auch weder Volumen noch Druck. Die Gleichgewichtskonstante kann man gemäß (4.19) berechnen

$$K \quad = \quad K_x = K_p = K_C = \frac{[HD]^2}{[H_2][D_2]}$$

$$-RT\ln K \quad = \quad \Delta G^0 \stackrel{(pV=konst)}{=} \Delta F$$

Die freie Energie ergibt sich zu

$$\Delta F = 2F_{HD} - F_{H_2} - F_{D_2} \qquad F_i = -kT\ln Z \qquad Z = \frac{Q^{N_L}}{N_L!}$$

Das N_L kürzt sich irgendwie raus und man erhält

$$-RT\ln K = \ldots = -RT\ln\left(\frac{Q_{HD}^2}{Q_{H_2}\cdot Q_{D_2}}\right)$$
$$\Longrightarrow K = \frac{Q_{HD}^2}{Q_{H_2}\cdot Q_{D_2}}$$

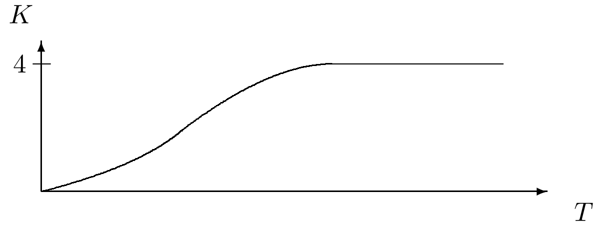
Da $Q_i = Q_{tr}\cdot Q_{rot}\cdot Q_{vib}$

$$K = \frac{Q_{rot,HD}^2}{Q_{rot,H_2}\cdot Q_{rot,D_2}}\cdot\frac{Q_{tr,HD}^2}{Q_{tr,H_2}\cdot Q_{tr,D_2}}\cdot\frac{Q_{vib,HD}^2}{Q_{vib,H_2}\cdot Q_{vib,D_2}}$$

Da, wie oben gezeigt $Q_{HD} = Q_{klass}$, $Q_{H_2} = \frac{1}{\sigma}Q_{klass}$ und $Q_{D_2} = \frac{1}{\sigma}Q_{klass}$

$$\Longrightarrow K = \frac{1}{\sigma_{HD}^2}/\left(\frac{1}{\sigma_{D_2}}\cdot\frac{1}{\sigma_{H_2}}\right) = \frac{1}{1/4} = 4 \qquad f.\ T > 500K$$

Das ist die sog. stat. Hochtemperaturgleichgewichtskonstante (s. Aufgaben)



Ein weiteres Beispiel ist die „Reaktion“

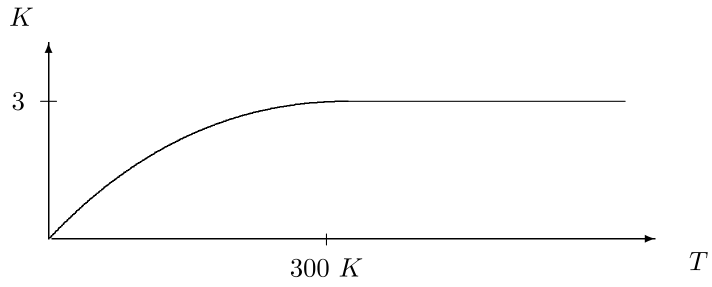
$$p - H_2 \rightleftharpoons o - H_2$$

Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich analog oben zu

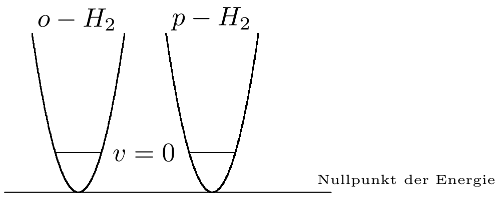
$$K \quad = \quad \frac{Q_{o-H_2,rot}}{Q_{p-H_2,rot}} = \frac{3\cdot\sum\limits_{j=1,3,5,\ldots}^{\infty}(2j+1)\cdot\exp\left(\frac{-\varepsilon_0\cdot j(j+1)}{kT}\right)}{1\cdot\sum\limits_{j=0,2,4,\ldots}^{\infty}(2j+1)\cdot\exp\left(\frac{-\varepsilon_0\cdot j(j+1)}{kT}\right)}$$

$$\stackrel{T\to\infty}{=} \quad \frac{3\cdot\frac{1}{2}Q_{klass}}{1\cdot\frac{1}{2}Q_{klass}} = 3$$

d.h. für $T > 300K$ existieren 25% $p - H_2$ und 75% $o - H_2$. Anhand des folgendes Bildchens kann man erkennen, daß es (theoretisch bei tiefen Temperaturen) möglich ist, 100% $p - H_2$ herzustellen. Im Gegensatz dazu ist es mit „normalen“ Mitteln unmöglich hochprozentigen $o - H_2$ herzustellen



Als Beispiel seien zuerst noch einmal die Energieniveaus der beiden Wasserstoffmodifikationen im Vergleich (graphisch) angeführt



In diesem Beispiel ist es egal, wo man den Nullpunkt hinlegt, da beide Modifikationen dieselbe Nullpunktsschwingung ausführen. Nähme man z.B. HD, H_2 und D_2, so müßte man berücksichtigen, daß diese untersch. Nullpunktsschwingungen ausführen.

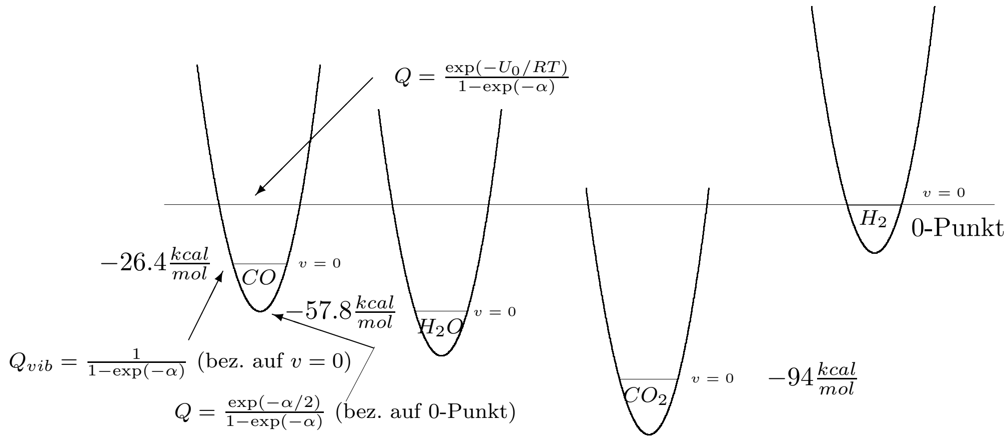
Dies ist etwas anders auch an folgendem Beispiel zu sehen

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$
$$\Delta H = \Delta U = -9.8 \frac{kcal}{mol}$$

Im folgenden Bildchen wird die Abkürzung

$$\alpha = \frac{h \cdot \nu}{kT}$$

benutzt. Anhand der eingezeichneten Energien läßt sich dann die (oben schon berechnete) Reaktionsenthalpie ermitteln.



Man kann nun die Gleichgewichtskonstante berechnen

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \left(\frac{Q_{CO_2} \cdot Q_{H_2}}{Q_{CO} \cdot Q_{H_2O}}\right)^{v=0} \cdot \frac{\exp\left(\frac{-U_{CO_2}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-U_{H_2}}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{-U_{CO}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-U_{H_2O}}{RT}\right)}$$

$$= \left(\frac{Q_{CO_2} \cdot Q_{H_2}}{Q_{CO} \cdot Q_{H_2O}}\right)^{v=0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right)$$

Als Wert erhält man für die Gleichgewichtskonstante (im Vergleich zum experimentellen Wert)

$$K_{900K} = 2.22 \qquad K_{900K,theor.} = 2.17$$
$$K_{1200K} = 0.71 \qquad K_{1200K,theor.} = 0.73$$

7.14 Wärmekapazität von Festkörpern

In diesem Abschnitt werden drei Theorien zur Berechnung von Wärmekapazitäten von Festkörpern vorgestellt.

Grundvoraussetzung ist wie so oft

$$U = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

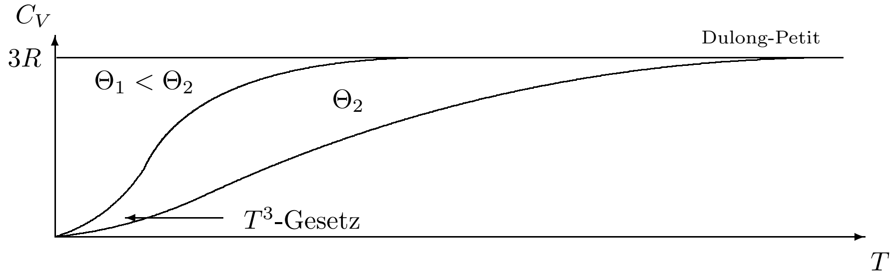
7.14.1 Regel von Dulong und Petit

Da die Atome eines Festkörpers (Kristalls) weder Translations-, noch Rotationsbewegungen ausführen könne, sondern einzig und allein gegeinander schwingen können, haben Dulong und Petit die innere Energie dieser Teilchen aus den Freiheitsgraden der Schwingung zusammengesetzt. Dies ergibt für einen einatomigen Festkörper 3 Freiheitsgrade mit je $2 \cdot \frac{1}{2}RT$ an innerer Energie. Dies abgeleitet nach T ergibt

$$C_V = 3 \cdot R \qquad R \text{ je Freiheitsgrad}$$

Diese Regel besteht allerdings nur für hohe Temperaturen, für niedrige Temperaturen haben Einstein und Debye Theorien entwickelt, welche den experimentellen Gegebenheiten etwas mehr Respekt zollen

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0 \qquad \lim_{T\to\infty} = 3R \rightsquigarrow C_V \sim T^3 \text{ für } T \to 0$$



7.14.2 Einstein-Formel der Wärmekapazität

Einstein ging davon aus, daß in dem Kristallgitter jedes Atom unabhängig von den anderen in alle drei Raumrichtungen mit einer festen Frequenz schwingen kann. Er erhielt

$$Q = \frac{\exp(-\alpha/2)}{1-\exp(-\alpha)} \qquad \Longrightarrow U = \frac{N_L h\nu_0}{\exp(h\nu_0/kT)} + \underbrace{\frac{1}{2}N_L h\nu_0}_{=U_0}$$

($\alpha = h\nu/kT$) Bildet man nun von U den Grenzwert für $T \to \infty$, ergibt sich

$$\lim_{T\to\infty} U = \frac{N_L h\nu_0}{1+\alpha-1} = \frac{N_L h\nu}{h\nu kT} = RT$$

Wenn man obiges richtig differenziert, bzw. im richtigen Lehrbuch nachschaut, erhält man die Einstein'sche Formel der Wärmekapazität eines Festkörpers

$$C_{V_{vib}} = 3R \cdot \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left(1-\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)\right)^2}$$

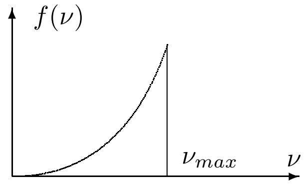
Den Grenzwert von C_V für $T \to 0$ erhält man, indem man U logarithmiert, ableitet und vereinfacht zu

$$\lim_{T\to 0} C_V \sim \exp\left(\frac{-h\nu_0}{kT}\right) \neq T^3$$

Da das Experiment zeigte, daß die molare Wärmekapazität mit T^3 sinkt, hat Einstein also in seinen Überlegungen einen Fehler gemacht, der aber von Debye etwas verbessert wurde.

7.14.3 Debye-Formel der Wärmekapazität, T^3-Gesetz

Debye nahm nicht wie Einstein an, die Atome könnten unabhängig voneinander und mit einer festen Frequenz schwingen, sondern er ließ ein Frequenzspektrum zu (bzw. ein Wellenlängenspektrum) mit der zweifachen Kristallänge als größter Wellenlänge und zwei Gitterabständen als kleinster Wellenlänge. Es ergab sich folgende Frequenzverteilungsfunktion



Wendet man dies an, so stimmt die Theorie mit dem Experiment überein, Debye erhielt

$$C_V \sim \frac{T^3}{\Theta^3}$$

für kleine Temperaturen. Bei Metallen können die Elektronen auch noch Energie speichern und es kommt noch ein linearer Term dazu

$$C_{V,Metall} \sim \alpha \cdot T^3 + \gamma \cdot T \qquad T \text{ klein}$$

In den beiden letzten Theorien kommt die sog. charakteristische Schwingungstemperatur Θ vor

$$\Theta = \frac{h \cdot \nu_{max}}{k}$$

Θ bildet ein Kriterium für die Härte der Stoffe (da in der Formel ν steckt). Es seien hier einige charakteristische Temperaturen angeführt

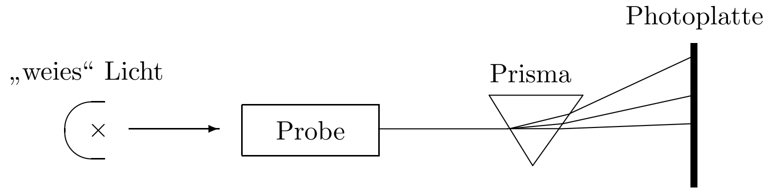
Stoff	Hg	Na	Al	Fe	$C_{Diamant}$
Θ/K	96	159	298	420	1840

8 Spektroskopie

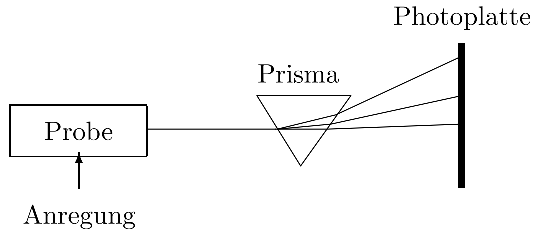
In der Spektroskopie, speziell in der bei uns behandelten Molekülspektrosopie wird versucht den, auf anderem Wege schwierig meßbaren, Molekülaufbau (z. B. Bindungsabstand einzelner Atome im Molekül) geeigneter Moleküle zu erhalten.

Wir wollen folgende drei Möglichkeiten der Spektroskopie genauer behandeln

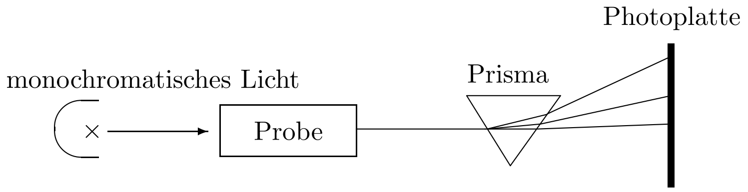
- Licht- und Absorptionsspektroskopie



- Emissionsspektroskopie



- Raman-Spektroskopie



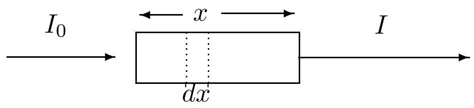
8.1 Licht- und Absorptionsspektroskopie

Wie man anhand des obigen Bildchens erkennen kann, wird bei der Absorptionsspektroskopie Licht eines ganzen Frequenzbereiches in die Probe gestrahlt. Einige Frequenzen werden bevorzugt absorbiert, da die Moleküle gerade diese Energie in Rotations-, Schwingungs-, oder andere Energien umsetzen können, was sich dann im Spektrum in den sog. „Peaks“ (das sind die Spitzen im Spektrum) zu sehen ist.

Grundlage für die Absorptionsspektroskopie ist folgendes Gesetz

8.1.1 Lambert-Beer'sches Gesetz

Strahlt man Licht in eine Probe der Dicke x mit der Intensität I_0 ein, dann wird die Intensität I nach Drurchgang der Probe geringer sein.



Es gilt

$$dI = -c\varepsilon dx \cdot I$$

dabei ist c die Konzentration des Stoffes (der Probe) und ε nennt man Extinktionskoeffizient, er beschreibt das Absorptionsvermögen des Stoffes und ist frequenzabhängig.

$$\Longrightarrow \frac{dI}{I} = -c\varepsilon x \Longrightarrow \ln I = -c\varepsilon x + K$$

mit $x = 0$ folgt $K = \ln I_0$

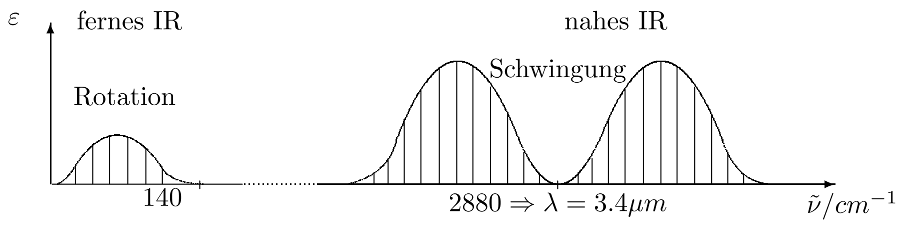
$$\begin{aligned} \ln \frac{I}{I_0} &= -c\varepsilon x \\ \Longrightarrow \frac{I}{I_0} &= 10^{-c\varepsilon' x} = 10^{-A} \end{aligned}$$

dabei ist ε' der „dekadische molare Extinktionskoeffizient" (auch Absorptionskoeffizient). $A = -c\varepsilon' x$ nennt man Absorption und $I/I_0 = T$ Durchlässigkeit (Transmittance).

Trägt man den Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenzahl

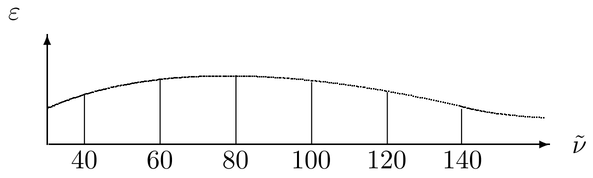
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\text{Energie}}{hc}$$

auf, erhält man ein Spektrum (unten als Beispiel das von HCl-Gas bei 300 K). ($\tilde{\nu}$ gibt an, wieviele Wellenzüge auf eine Strecke von $1cm$ passen und ist proportional der Energie, λ = Wellenlänge, ν = Frequenz, c = Lichtgeschw.).



Ein Spektrum ist normalerweise *keine* Kurve, sondern besteht aus scharf abgebildeten Linien!

Nochmal herausgehoben: der Teil des Sepktrums, in dem die Rotationsabsorption stattfindet (fernes Infrarot), man kann ebenfalls scharfe Linien erkennen.



Oben wurde bereits erwähnt, daß die Moleküle best. Energien absorbieren können, im weiteren wird behandelt, welche.

8.1.2 Starrer Rotator, Rotationsübergang

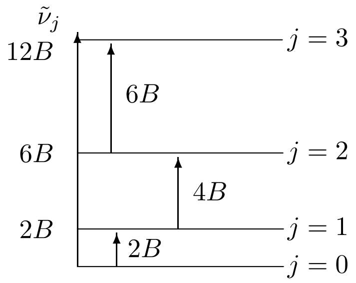
Wir hatten bereits in der Statistischen Thermodynamik den starren Rotator (ideales rotierendes Gebilde) und die Rotationsenergie kennengelernt (s. 7.8). Dabei wurde ebenfalls die Rotationsquantenzahl j eingeführt. Bei einem „Rotationsübergang“ ist nun einfach so, daß die Energie, die absorbiert wird genau so groß sein muß, daß sich die Rotationsquantenzahl um ± 1 ändert (s.u.).

$$\varepsilon_{j,rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \cdot j(j+1) = hcB \cdot j(j+1) \quad B = \frac{\varepsilon_{0,rot}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c}$$

B nennt man Rotationskonstante. $\tilde{\nu}$ ergab sich u.a. zu (s.o.)

$$\tilde{\nu}_j = \frac{\varepsilon_j}{hc} = B \cdot j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, \ldots$$

Damit erhält man folgendes Bildchen, welches die Energiesprünge bei den einzelnen Übergängen veranschaulicht



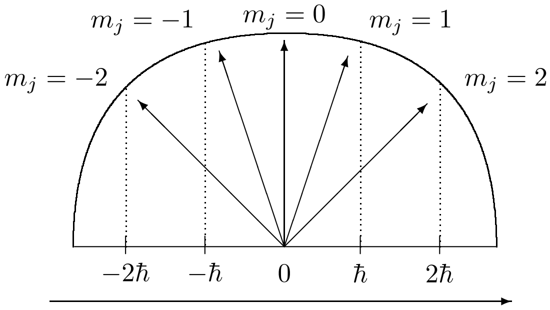
Wir erhalten ebenfalls aus der Statistischen Thermodynamik den Drehimpuls

$$p_j = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{j(j+1)} = \hbar \cdot \sqrt{j(j+1)}$$

bei einem Übergang von $j = 3 \rightarrow j = 2$ erhält man somit für den Drehimpuls

$$p_{j,3\rightarrow 2} = \hbar\sqrt{6} = \hbar 2.45$$

Der Wert von p_j stellt dabei den Radius eines Kreises dar, anhand dessen man recht gut (graphisch) erkennen kann, welche magnetische Quantenzahl erlaubt ist (für $j = 2$), denn es ist nur die Richtung des Drehimpulses erlaubt, deren Projektion in Vorzugsrichtung (z.B. durch Feld) ganzzahlige Vielfache von $\hbar$ ergibt.



man erhält also

$$m_j = -2, -1, 0, 1, 2 \Longrightarrow p_{m_j} = m_j \cdot \hbar$$

Um ein solches Spektrum, wie oben gezeigt, „berechnen“ zu können, bedarf es u.a. ein wenig Quantenmechanik, aus der dann die sog. Auswahlregeln stammen. Bei dem starren Rotator, bzw. bei Rotationsübergängen ergeben sich folgende Auswahlregeln

- Das Dipolmoment des Molekül muß sich mit der Bewegung (Rotation) ändern (d.h., daß nur Dipole Licht in Rotations- und Schwingungsenergie umsetzen können, symmetrische Moleküle sprechen auf diese Art der Spektroskopie nicht an)
- $\Delta j = \pm 1$

Damit kann man nun die Energie des Lichtes berechnen, welches absorbiert wird

$$h\nu = \varepsilon_E - \varepsilon_A \qquad \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_E - \tilde{\nu}_A$$

Es gilt (s.o.)

$$\begin{aligned} \varepsilon_A &= hcB \cdot j_A(j_A + 1) \\ \varepsilon_E &= hcB \cdot (j_A + 1)(j_A + 1 + 1) \end{aligned}$$

Dies obendrüber eingesetz ergibt

$$\Longrightarrow h \cdot \nu = hcB(j_A^2 + 3j_A + 2 - j_A^2 - j_A) = hcB(2j_A + 2) = 2hcB(j_A + 1)$$

Einige Werte des Salzsäuregases (HCl)

$j_A \to j_E$	$\tilde{\nu}$
$0 \to 1$	$2B \hat{=} 20.8cm^{-1}$
$1 \to 2$	$4B \hat{=} 41.6cm^{-1}$
$2 \to 3$	$6B \hat{=} 62.3cm^{-1}$
$3 \to 4$	$8B \hat{=} 83.0cm^{-1}$

Der Abstand zweier benachbarter Linien sollte nach der Theorie immer gleich sein beim starren Rotator, in der Realität ist dieser starre Rotator allerdings nicht so starr, die Bindungslänge ändert sich (wird größer, wegen Trägheit) bei zunehmender Energie, dieses Phänomen nennt man Zentrifugaldehnung.

Aus der obigen Tabelle kann man nun den Wert der Rotationskonstante B entnehmen und dann mit einer der obigen Formeln aus B den Bindungsabstand der beiden Atome im Moleül berechnen.

$$\begin{aligned} B = 10.4cm^{-1} \qquad B = \tfrac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c} \\ \Rightarrow I = \mu r^2 = \tfrac{h}{8\pi c B} = 2.678 \cdot 10^{-40} \dot{g} \cdot cm^2 \\ \mu = \tfrac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} / N_L = 1.623 \cdot 10^{-24} g \\ \Longrightarrow r = 1.285 \cdot 10^{-8} cm = 1.285 \text{Å} \end{aligned}$$

(Im HCl-Spektrum treten eigentliche keine scharfen Linien, sonder Doppellinien sog. „Dubletten“ auf, da sich zwei Isotope des Chlors (Cl^{35} und Cl^{37}) im HCl in befinden

Schreibt man mal die Boltzmanverteilung für den starren Rotator auf, erhält man

$$\frac{N_j}{N_{j=0}} = \frac{(2j+1) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{kT}\right)}{1}$$

Würde man das Bild des (idealen) starren Rotators mit dem obigen („gemessenen“) Rotationsspektrum vergleichen, so fällt auf, daß diese beiden nicht sehr gut übereinstimmen, was mit der oben angesprochenen Zentrifugaldehnung zu tun hat. Man führt Korrekturterme ein und erhält

$$\varepsilon = \underbrace{\varepsilon_0 \cdot j(j+1)}_{\text{starrer Rotator}} - konst \cdot j^2(j+1)^2 + konst \cdot j^3(j+1)^3 + \cdots$$

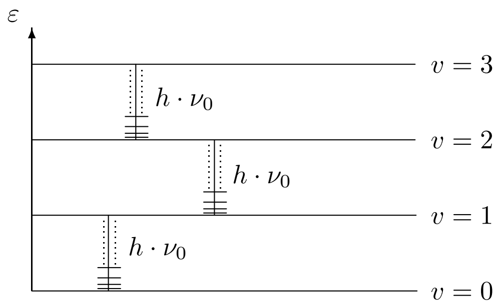
8.1.3 Harmonischer Oszillator, Schwingungsübergang

Ebenfalls aus der statistischen Thermodynamik haben wir beim harmonischen Oszillator (ebenfalls eine Idealisierung) folgendes erhalten

$$\varepsilon_0 = h\nu_0(v + \frac{1}{2} \qquad v = 0, 1, 2, \ldots$$

mit der Schwingungsquantenzahl v und der Nullpunktsschwingungsfrequenz ν_0.

Im Vergleich zu den Rotationsübergängen bedarf es einer viel höheren Energie, um einen Schwingungsübergang zu erzwingen (Faktor ~ 1000)). Graphisch sieht das dann (Rotationsübergänge sind nicht maßstabsgetreu) so aus



Die Abstände zwischen den einzelnen Schwingungsübergängen sind also konstant $= h \cdot \nu_0$.

Man erhält wiederum aus der Quantenmechanik die Auswahlregeln für den Schwingungsübergang

- Das Dipolmoment des Moleküls muß sich mit der Bewegung (Schwingung) ändern

- $\Delta v = \pm 1$

Um eine Vorstellung zu bekommen, wieviele Teilchen sich im ersten im Vergleich zum untersten ($v = 0$) Schwingungszustand befinden ziehen wir mal wieder die Boltzmannverteilung (s. 7.1) zu Rate und erhalten für HCl

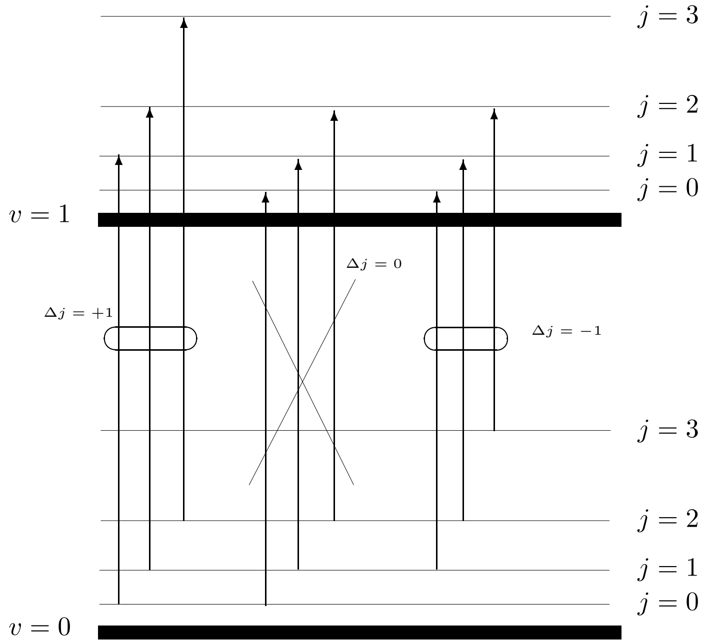
$$\begin{aligned} \frac{N_v}{N} &= \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_0}{RT}(v+\frac{1}{2})\right)}{\exp\left(-\frac{h\nu_0}{RT}(0+\frac{1}{2})\right)} \\ &= \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{kT}\right) \overset{T=300K}{\approx} 10^{-6} \end{aligned}$$

Man kann erkennen, daß sich fast alle Teilchen im untersten Schwingungszustand bei Zimmertemperatur befinden.

Eine interessante Tastache ist, daß sich bei Änderung der Schwingungsenergie auch die Rotationsenergie ändern muß, d.h. *es kann keinen Schwingungsübergang ohne Rotationsübergang geben!!!* (beim HCl). Das stammt irgendwie aus der Quantenmechanik. Anders formuliert

$$\Delta v \Longrightarrow \Delta j \qquad \Delta j = 0 \text{ verboten!}$$

Oder graphisch

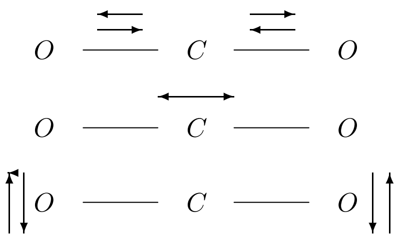


Wir behalten uns dieses Bildchen in Erinnerung, es wird in Abschnitt (8.3) noch einmal benötigt.

Zwei Beispiele zur ersten Auswahlregel (Molekül muß bei Schwingung sein Dipolmoment ändern)
1. Beispiel Kohlendioxid CO_2
Anzahl der Freiheitsgrade der Schwingun

$$SFG = 3N - 3_{tr} - 2_{rot} = 9 - 3 - 2 = 4$$

Diese vier Freiheitsgrade veranschaulicht folgendes Bildchen



1. symmetrische Valenzschwngung
2. asymmetrische Valenzschwingung
3.,4. Deformationsschwingung

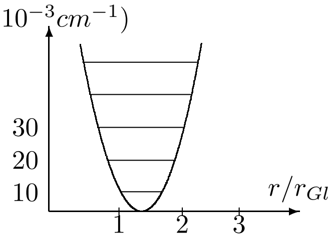
Dabei ist die Deformationsschwingung zweifach entartet, da sie in zwei Raumrichtungen stattfinden kann.

Von diesen 4 versch. Schwingungsbewegungen ist die symmetrische Valenzschwingung als einzige nicht mit einer Veränderung des Dipolmoments verbunden und daher *nicht* ultrarotaktiv.

2. Beispiel Wasser H_2O Dieses Molekül ist gewinkelt und hat daher einen Schwingungsfreiheitsgrad zugunsten eines Rotationsfreiheitsgrades weniger (die 2. Deformationsscwhingung). Diese drei Schwingungen sind alle ultrarotaktiv.

Wir hatten bisher vereinfacht angenommen, die Moleküle würden wie ein harmonischer Oszillator schwingen, was natürlich der Realität nicht ganz entspricht. Man kann sich leicht vorstellen, daß man einem Molekül nicht beliebig viel Energie zuführen kann, da es ansonsten irgendwann auseinanderbrechen (dissoziieren) würde. Außerdem ist es, wie man anhand des Bildchens erkennen kann auch möglich, die y-Achse zu schneiden, was bedeuten würde, daß sich die Atome beliebig weit ineinander verschieben, was aber wegen dem Pauli-Prinzip unmöglich ist.
Es sei noch einmal kurz die idealisierte Theorie skizziert

$$E(v) = h\nu_0(v + \frac{1}{2}) \qquad \nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

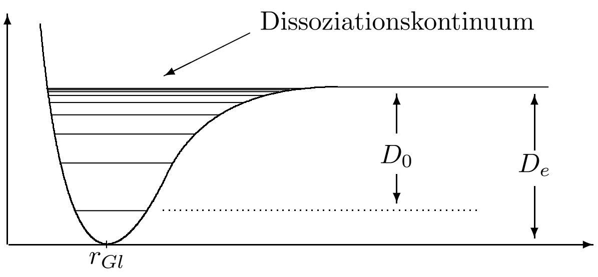


8.2 Morse-Potential

Ein Abhilfe gegen diese unerfreuliche Tatsache hat Morse empirisch gefunden, sein Ansatz sieht so aus

$$V(r) = D_e \cdot [1 - \exp(-\beta \cdot (r - r_{Gl}))] \qquad \beta = \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{2\pi^2 \cdot c \cdot \mu}{D_e \cdot h}}$$

Dabei ist D_e die Disszationsenergie, r_{Gl} der Gleichgewichtsabstand und $\tilde{\nu}_0$ die Wellenzahl, die auch dem harmonischen Oszillator entsprechen würde. Das Morse-Potential sieht so aus



Die Abstände der einzelnen Schwingungsübergänge sind hierbei nicht mehr gleich, sonder nehemen mit zunehmendem v ab, bis sie im sog. Dissoziationskontinuum fast verschwinden. Führt man dann noch mehr Energie zu, dissoziiert das Molekül (s. u.).
Entwickelt man das Morse-Potential in eine Reihe, erhält man

$$V(r) = D_e \cdot \beta^2(r - r_{Gl})^2 - D_e \cdot \beta^3(r - r_{Gl})^3 + \frac{7}{12}D_e \cdot \beta^4(r - r_{Gl})^4 - \ldots$$

Setzt man dieses nun in die Schrödingergleichung ein, erhält man für die Schwingunsenergie folgendes

$$E(v) = h \cdot \nu_0(v + \frac{1}{2}) - h \cdot \nu_0 \cdot \chi_e(v + \frac{1}{2})^2 + h \cdot \nu_0 \cdot y_e(v + \frac{1}{2})^3 - \cdots$$

dabei nennt man χ_e und y_e Anharmonizitätskonstanten.
Es tritt nun auch eine Änderung der 2. Auswahlregel auf

- harmonischer Oszillator $\Longrightarrow \Delta v = \pm 1$
- anharmonischer Oszillator $\Longrightarrow \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

Dabei nennt man $\Delta v = \pm 1$ den Grundton und die anderen Übergänge Obertöne.

Die folgende Tabelle zeigt einige Werte bei Schwingungsübergängen von $^1H^{35}Cl$-Gas

$v_A \rightarrow v_E$	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/cm^{-1}$
$0 \rightarrow 1$	2885.9	103.7
$1 \rightarrow 2$	2782.2	103.3
$2 \rightarrow 3$	2678.9	102.8
$3 \rightarrow 4$	2576.1	

Es ergibt sich

$$\Delta G = \underbrace{G(v')}_{\text{höhere Energie}} - \underbrace{G(v'')}_{\text{niedrigere Energie}} = 0 \qquad \text{mit } \Delta G = \tilde{\nu}_0[1 - \chi_e(v + \tfrac{1}{2})]$$

$$\Longrightarrow 0 = 1 - 2\chi_e \cdot (v + 1) \Longrightarrow v_{max} = \tfrac{1}{2\chi_e} - 1$$

$$\Rightarrow \Delta(\Delta G) = -2\tilde{\nu}_0\chi_e$$

Die „maximale“ Schwingungsquantenzahl, die man aus der zweiten Zeile erhält, ergibt sich bei HCl zu $v_{max} = 28$, d.h., ein v später ist das Molekül dissoziiert.

8.3 Rotations-Schwingungsspektrum

Bei einem Rotationsschwingungsspektrum treten, wie der Name schon sagt, sowohl Rotations-, als auch Schwingungsübergänge auf, anhand derer man den Bindungsabstand und derlei Dinge ableiten kann.

Man betrachte nochmals die große Zeichnung aus Abschnitt (8.1.3), dort sind die Schwingungs- und Rotationsübergänge eingezeichnet.

Wir erinnern uns: Es waren nur Schwingungsübergänge mit gleichzeitigen Rotationsübergängen erlaubt, formell sieht das so aus

$$\text{Auswahlregeln} \quad \left.\begin{array}{l}\Delta v = \pm 1\\ \Delta j = \pm 1\end{array}\right\} \text{beim (idealen) harmonischen Oszillator}$$

Weiterhin haben wir den Schwingungsübergang von $v = 0 \rightarrow v = 1$ betrachtet, da wir ausgerechnet hatten, daß sich fast alle Moleküle im untersten Schwingungszustand befinden. Es folgen noch einige Begriffe.

Den Teil des oben genannten Bildchens, in dem die Rotationsquantenzahl zunimmt, nennt man „r-Zweig“ (r von engl. rich), den, wo sie sich um eins vermindert „p-Zweig“ (p von poor). Der beim HCl nicht erlaubte Übergang $\Delta j = 0$ heißt „q-Zweig“ (q von quality). Nochmal

- r-Zweig $\Longrightarrow \Delta v = 1,\ \Delta j = +1$
- p-Zweig $\Longrightarrow \Delta v = 1,\ \Delta j = -1$
- q-Zweig $\Longrightarrow \Delta v = 1,\ \Delta j = 0$

Bei der Rotationsschwingungsspektroskopie treten gleichzeitig Schwingungs- und Rotationsterme auf

$$T = G(v) + F(j)$$

(Terme in Wellenzahlen).

$$\begin{aligned} T &= \tilde{\nu}_0(v + \frac{1}{2}) + B \cdot j(j+1) \\ \tilde{\nu} &= T' - T'' = G(v') - G(v'') + F(j') - F(j'') \\ &= \tilde{\nu}_0(v' - v'') + B[j'(j''+1) - j''(j''+1)] \end{aligned}$$

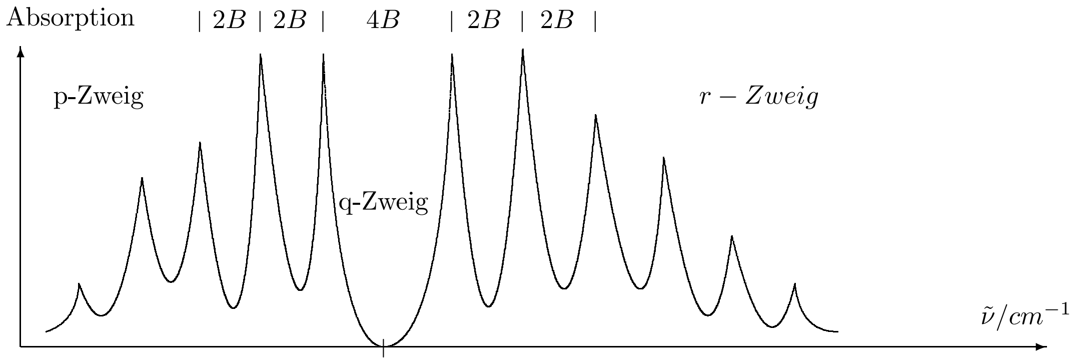
Es ergibt sich für den p-Zweig

$$\tilde{\nu}_{p-Zweig} = \tilde{\nu}_0 - 2Bj''$$

Und für den r-Zweig

$$\tilde{\nu}_{r-Zweig} = \tilde{\nu}_0 + 2B(j''+1)$$

Der q-Zweig war bei HCl nicht erlaubt. Ein Rotationsschwingungsspektrum von HCl ähnelt folgendem Bildchen (normalerweise sind es mehr Linien pro Zweig (ca. 11-12) und die Peaks (Spitzen) sind dünner und nicht scharf, da ein Isotopengemisch vorliegt).



Im p-Zweig nimmt der Abstand der Peaks voneinander im Gegensatz zur Theorie von der Nullücke nach links zu, im r-Zweig von der Nullücke nach rechts (aufgrund der Rotations-Schwingungskopplung ($B = f(\nu)$)) ab. Diese Tatsache wird im folgenden Abschnitt behandelt.

8.3.1 Fortrat-Diagramm

Es gilt (s.o.)

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0(v' - v'') + B'(j'(j'+1)) - B''(j''(j''+1))$$

mit $\Delta j = +1 \Longrightarrow j' = j'' + 1$ (r-Zweig):

$$\begin{aligned} \Longrightarrow \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_0(v' - v'') + B'(j'' + 1(j''+2) - B''(j''(j''+1)) \\ &= \tilde{\nu}_0 + 2B' + (3B' - B'')j'' + (B' - B'')j''^2 \end{aligned} \quad (1)$$

mit $\Delta j = -1 \Longrightarrow j' = j'' - 1$ (p-Zweig):

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_0(v' + v'') + B'(j'' - 1)j'' - B''j''(j''+1) \\ &= \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')j'' + (B' - B'')j''^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Gilt nun $B' < B'' \cdot 0.9$, dann folgt

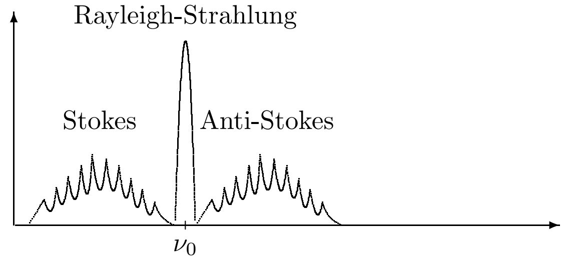
in j'' lineares Glied in (1) ist positiv
…lineares Glied in (2) ist negativ

Daraus ergibt sich für den

- p-Zweig
  $\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0$, die Lage der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in Bezug auf die Nullücke ändert sich in eine Richtung (kontinuirliche Zunahme).
- r-Zweig
  lineares und quadratisches Glied in j'' (1) sind entgegengesetzt. $\Longrightarrow$ zunächst folgt mit größerwerdendem j'' eine Verkleinerung der Linienabstände (später wieder eine Vergrößerung).

8.4 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird der sog. Smekal-Raman Effekt ausgenutzt. Schickt man monochromatisches Licht (z.B. mit einem Laser) in eine Probe und mißt die Frequenz der Streustrahlung, so wird zwar größtenteils wieder „dasselbe“ Licht aus der Probe herauskommen, die Rayleigh-Strahlung, aber auch niedrigere (Stokes) und höhere (Anti-Stokes) Frequenzen werden beobachtet. Trägt man die Intensität gegen die Frequenz auf, erhält man

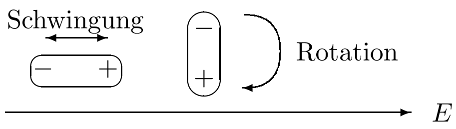


Man sollte eigentlich erkennen können, daß dieses Bildchen spektrale Charakteristika des Rotations- und Schwingungsspektrums aufweist.

Die klassische Erklärung für dieses Phänomen lautet, daß die einfallende Strahlung (Frequenz ν_L), die einem oszillierendem elektrischen Feld entspricht, dessen Feldvektor (Frequenz ν_S) in den Molekülen ein elektrisches Dipolmoment μ induziert.

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha \cdot E = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_L t) \\ &\quad \text{mit } E = E_0 \cos(2\pi\nu_L \cdot t) \end{aligned}$$

p_i ist das induzierte Dipolmoment und α die Polarisierbarkeit, die die Ladungsverschiebung im Molekül beschreibt und abhängig von der Geometrie und der Richtung ist. Folgendes Bildchen veranschaulicht dies



Es ergibt sich für die die Polarisierbarkeit folgender Zusammenhang

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha' \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$$

dabei ist ν_0 die Frequenz der periodischen Molekülbewegung. Setzt man dies oben ein, erhält man für das induzierte Dipolmoment

$$\begin{aligned}\mu &= \alpha E\cos(2\pi\nu_L t) + \alpha' E_0\cos(2\pi\nu_L t)\cdot\cos(2\pi\nu_0 t)\\ &= \alpha E\cos(2\pi\nu_L t) + \frac{1}{2}\alpha' E_0\left[\cos(2\pi(\nu_L+\nu_0)t) + \cos(2\pi(\nu_L-\nu_0)t)\right]\end{aligned}$$

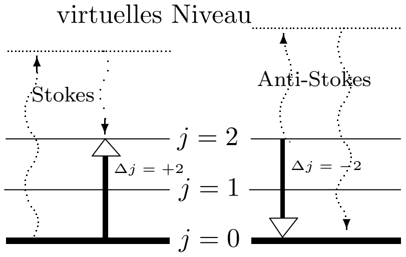
dabei wurde benutzt $\cos\alpha + \cos\beta = \frac{1}{2}\left[\cos(\alpha+\beta) + \cos(\alpha-\beta)\right]$.
Es ergibt sich also

- $\nu_S = \nu_0$ Rayleigh-Streuung.
- $\nu_S = \nu_L + \nu_0$ Anti-Stokes Linien. Hierbei wird Energie aus der Molekülbewegung aufgenommen.
- $\nu_S = \nu_L - \nu_0$ Stokes-Linien. Es wird Energie auf die Molekülbewegun übertragen.

Auswahlregeln

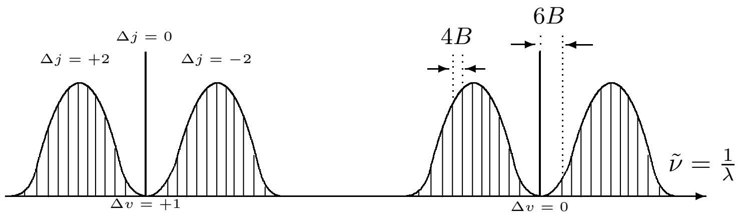
$$\Delta j = 0, \pm 2 \qquad \Delta v = \pm 1, 0$$

Graphisch sieht das so aus



Bei der Rayleigh-Strahlung wird das Molekül von unten auf das virtuelle Niveau gehoben und fällt von dort wieder nach ganz unten.

Ein Raman-Spektrum sieht dann schematisch so aus

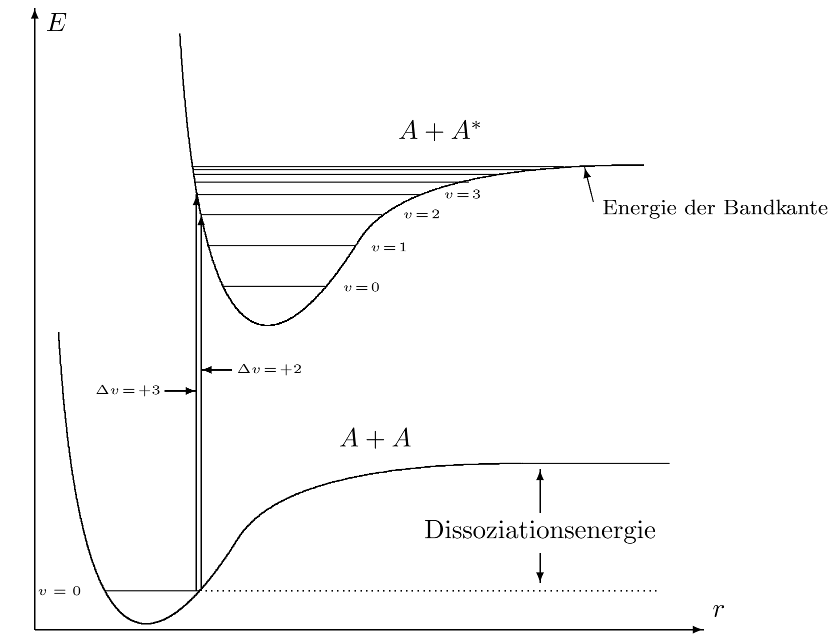


Die Vorteile der Ramanspektroskopie bestehen darin, daß man erstens auch Moleküle ohne Dipolmoment, die also nicht ultrarotaktiv sind, spektroskopieren kann und zweitens findet eine Verschiebung aus dem Infraroten (fernes IR, Mikrowellen) in den sichtbaren Spektralbereich statt.

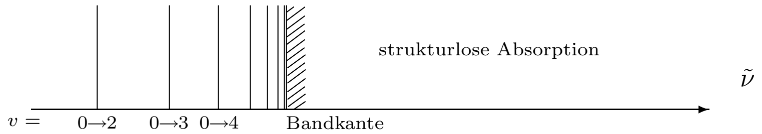
8.5 Lichtabsorption im VIS, Elektronenübergänge

„VIS“ ist der sichtbare Spektralbereich (visible Spektrum).

Bei einigen „Gasen“ (z. B. Brom Br_2, Chlor Cl_2 und Jod I_2) ist eine Färbung zu beobachten. Das liegt darin begründet, daß diese Gase Licht bestimmter Frequenzen absorbieren und nur die Frequenzen durchlassen, die ihre Färbung bewirken. Das kann man wiederum mit den sog. Elektronenübergängen erklären. Elektronen befinden sich auf einem best. Energieniveau, wird nun Licht festgelegter Frequenz eingestrahlt, so absorbieren die Elektronen dies und befinden sich danach auf einem höheren Niveau.
Graphisch sieht das so aus



Die Elektronenübergänge sind senkrecht, es sind alle erlaubt, die von $v = 0$ ausgehen und dann die obere Kurve noch treffen, demnach sind also $\Delta v = 0$ und $\Delta v = 1$ nicht erlaubt. Die Energie, die der obersten Linie im oberen Kontinuum entspricht nennt man Bandkantenenergie. Die Bandkante ist die Linie (s.u.), hinter der die strukturlose Absorption (keine scharfen Linien mehr) stattfindet.



Allerdings ist (in der Praxis) auch nicht jeder Übergang mit $\Delta v > 1$ erlaubt, denn man kann z.B. die Dissoziationsenergie ($\hat{=}\Delta v = 35$) nicht spektroskopisch bestimmen. Aber irgendwie kann man die Bandkante durch Messen von $A^* \rightarrow A$ bestimmt werden.

Im folgenden Kapitel werden, ausgehend vom Bohr'schen Atommodell, einige magnetische Eigenschaften von Atomen bzw. Molekülen behandelt.

8.6 Bohr'sches Atommodell

Bohr ging davon aus, daß die Elektronen um den Kern kreisen, ähnlich wie die Planeten um die Sonne. Die jeweiligen Kreisbahnen ergeben sich aus dem Gleichgewicht von der Trägheitskraft (Zentrifugalkraft) und der Coulomb-Kraft, die der Kern ausübt. Es ergab sich der Drehimpuls des kreisenden Elektrons zu $n \cdot \hbar$ und der Kreisumfang entspricht einem ganzzahligen Vielfachen der deBroglie-Wellenlänge. Für die Energie der einzelnen Bahnen ergab sich

$$E_H = -\frac{Z_P^2 \cdot e_0^2 \cdot m_e}{2\hbar} \frac{1}{n^2} = -R_y \frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Dabei nennt man R_y die Rydberg-Konstante. Für den Radius der n-ten Bahn ergibt sich

$$r_H = \frac{\hbar}{m_e \cdot Z_P \cdot e_0^2} \cdot n^2$$

mit der Hauptquantenzahl n und der Anzahl der pos. Ladungen im Kern Z_P. Es existieren noch drei weiter Quantenzahlen

$$\begin{array}{rcl} l &=& 0, 1, 2, \ldots, n-1 \quad \text{Nebenquantenzahl, f. Drehimpuls} \\ m_l &=& -l, \ldots, 0, \ldots, l \quad \text{magnetische Nebenquantenzahl} \\ s &=& \frac{1}{2} \qquad \text{Spinquantenzahl} \\ m_s &=& -\frac{1}{2} \quad \vee \quad m_s = +\frac{1}{2} \end{array}$$

Damit ergibt sich für das Molekül irgendwie

$$\begin{array}{rrcll} \text{Rotation des Moleküls} & \vec{j} &=& \hbar\sqrt{(j(j+1)} & 2j+1 \text{ Richtungen} \\ \text{Drehimpuls des Elektrons} & \vec{l} &=& \hbar\sqrt{l(l+1)} & 2l+1 \text{ Richtungen} \\ \text{Eigendrehimpuls des Elektrons} & \vec{s} &=& \hbar\sqrt{s(s+1)} & 2 \text{ Richtungen} \end{array}$$

Das magnetische Moment μ ergibt sich aus dem Strom multipliziert mit der eingeschlossenen Fläche

$$I = \tfrac{e_0 v}{2\pi r} \qquad \mu = IA$$
$$\Longrightarrow \mu = \tfrac{e_0 v \pi r^2}{2\pi r} = \tfrac{e_0 v r}{2}$$

Der Drehimpuls ergibt sich zu

$$\vec{l} = m_0 r^2 \omega = mrv = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

(das letzte Gleichheitszeichen entstammt der Quantenmechanik).

$$\mu_l = \frac{e_0}{2m_e}\vec{l} = \gamma_e \vec{l} = \frac{e_0 \cdot \hbar}{2m_e}\sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

dabei nennt man $\mu_B = \frac{e_0 \cdot \hbar}{2m_e}$ das Bohr'sche Magneton. Als gyromagnetisches Verhältnis γ_e bezeichet man dabei folgendes

$$\gamma_e = \frac{\mu_e}{\vec{l}} = \frac{e}{2m_e}$$

Das magnetische Moment ergab sich mit $m_s = \pm\frac{1}{2}$ zu

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)} = \gamma_s \vec{s}$$

dabei nennt man

$$\gamma_s = \frac{\mu_s}{\vec{s}} = \frac{e}{m} = 2\gamma_e$$

die gyromagnetische Anomalie

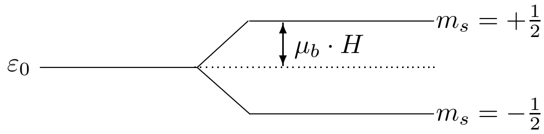
8.7 Stern-Gerlach Versuch

Bei diesem Versuch wird ein Atomstrahl (z.B. aus Ag, Na oder H) durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt, was eine Trennung der Atome in zwei Gruppen zur Folge hat, die mit der Spinquantenzahl $m_s = +\frac{1}{2}$ bewegen sich in Richtung Nordpol und die mit $m_s = -\frac{1}{2}$ zum Südpol.

8.8 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, ESR

Bei dieser Art der Spektroskopie wird ausgenutzt, daß sich das Elektron, dessen Spin ja in zwei Richtungen zeigen kann (s.o.) sich im Magnetfeld ausrichtet (und somit auch in einer elektromagnetischen Welle). Die auftretenden Resonanzerscheinungen werden aufgezeichnet.

Die Energie eines magnetischen Moments (das ist ein Teilchen im Magnetfeld) beträgt $\mu \cdot H$ (analog einem Dipol im elektrischen Feld). Graphisch sieht das dann so aus



(Dabei hebt das m_r sich raus (irgendwie)). Weiterhin ist

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2\mu_B \cdot H_z \\ \varepsilon_H &= \varepsilon_0 + \mu_z \cdot H = \varepsilon_0 + 2\mu_b \cdot m_s \cdot H\end{aligned}$$

Dabei ist H_Z die z-Komponente des Magnetfeldes und der Wert für μ_B lautet

$$\mu_B = 0.93 \cdot 10^{-23} \frac{J}{T}$$

In den an der Uni gebräuchlichen Spektrometern hat die magnetische Feldstärke den Wert $H = 3400G = 0.34T$

$$\Longrightarrow \Delta E = 6.3 \cdot 10^{-24} J/_{\text{Teilchen}}$$

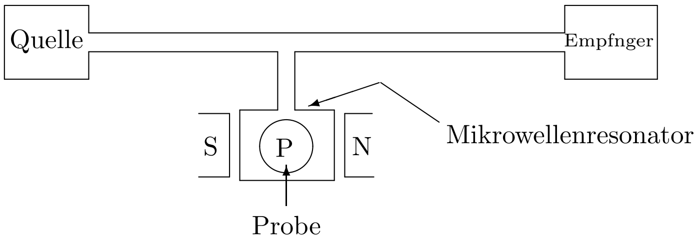
Berechnet man mittels der Boltzmannverteilung das Besetzungsverhältnis, so erhält man

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = 0.985$$

daß heißt der Unterschied zwischen beiden „Gruppen“ beträgt lediglich 1.5%.Die Größenordnung der für die ESR benötigten Frequenzen ergibt sich zu

$$\Delta E = h \cdot \nu \Longrightarrow \nu = 9.6 \cdot 10^9 Hz \Longrightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} = 3cm$$

Es werden also Mikrowellen benötigt, wobei es einer etwas merkwürdigen Art des Aufbaus bedarf



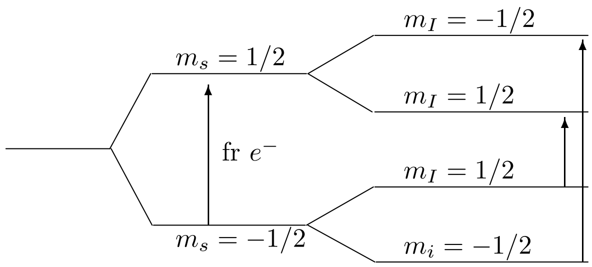
Das Magnetfeld ist homogen.
Das Proton hat ebenfalls einen Eigendrehimpuls (I = Eigendrehimpulsquantenzahl)

$$I = \tfrac{1}{2} \qquad \vec{I} = \hbar\sqrt{I(I+1)}$$
$$g_i = 2I + 1 = 2$$

und analog zum Elektron

$$\begin{aligned}\mu_P &= \frac{e_0 \cdot \hbar}{2m_p} \qquad \text{hier Ladung positiv!} \\ \mu_P &\approx \frac{1}{2000} \cdot \mu_B\end{aligned}$$

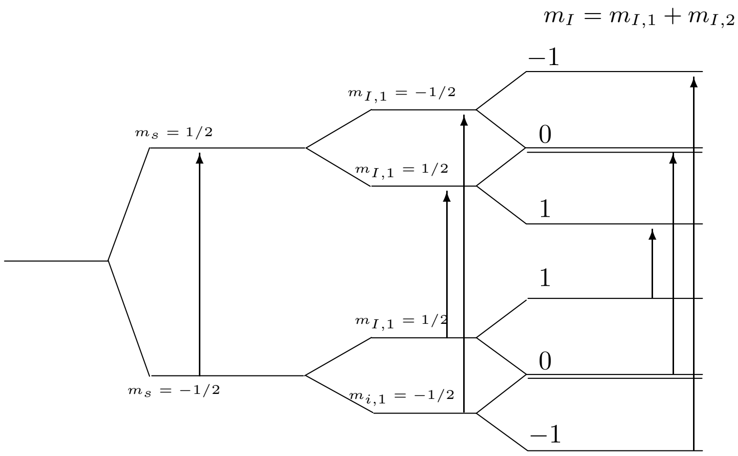
$m_i = \pm\frac{1}{2}$. Man erhält folgendes Energieniveaubildchen für ein H-Atom



Der vordere Übergang $\Delta m_s = 1$ ist für das Elektron erlaubt, die Auswahlregel für Protonen lautet

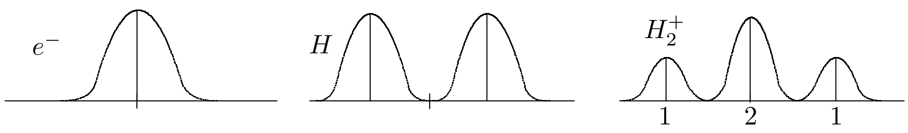
$$\text{Auswahlregel Proton} \quad \Delta m_I = 0$$

Es sind also die eingezeichneten (ganz rechts) Übergänge beim Proton erlaubt. Man sollte vielleicht noch sagen, daß derartige Zeichnung stark übertrieben gemalt sind, also nur schematischen Charakter besitzen.
Für ein H_2^+ Ion ergibt sich dann durch das zusätzliche Proten folgendes Bildchen

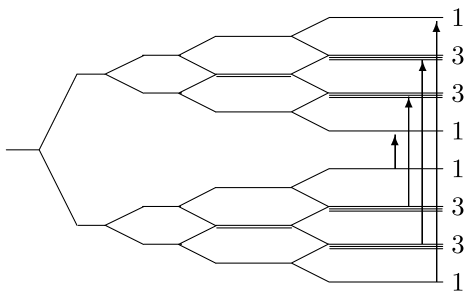


Man beachte, daß die Linie $m_I = 0$ jeweils zweifach entartet ist, man kann in nämlich in diesem Baum auf je zwei Wegen erreichen. Deshalb ist auch dieser Übergang zweifach entartet.

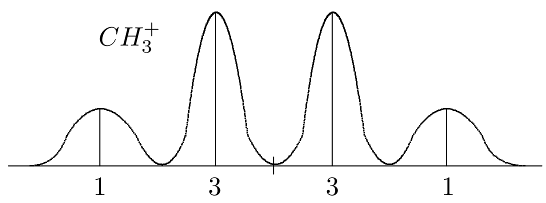
Das kann man auch anhand von sog. Liniendiagrammen erkennen (alle Linien sind äquidistant).



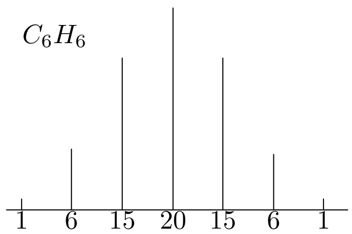
In den ersten beiden Fällen tritt keine Entartung auf, die Übergänge sind alle gleichhoch. Beim H_2^+ ist wie gesagt der 0-Übergang zweifach entartet, daher ist dieser Übergang im Liniendiagramm doppelt so hoch wie die beiden anderen. Es folgt ein weiteres Beispiel, das CH_3^+



Das Liniendiagramm zu CH_3^+ sieht, da je zwei der vier Zustände dreifach entartet sind, so aus



Als letztes Beispiel sei noch das (nochmals vereinfachte) Liniendiagramm des Benzol C_6H_6 gezeigt

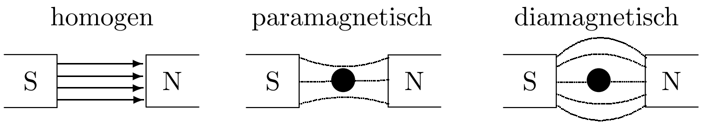


Die Intensität (die Entartung der Übergänge) der Linien ergibt sich aus dem Pascal'schen Dreieck. Der Abstand der Linien ist in der Realität nicht immer gleich, er wird kleiner mit steigender Protonenzahl.

Zuletzt sei noch gesagt, daß man mit ESR nur Verbindungen mit ungepaarten Elektronen nachweisen kann, da bei anderen z.B. Helium die Spinquantenzahlen der Elektronen gegeneinander eingestellt sind und sich gegeneinander aufheben.

8.9 makroskopische magnetische Eigenschaften

In einem homogenen Magnetfeld laufen die magnetischen Feldlinien gerade, bringt man jedoch eine paramagnetische Substanz in das Feld, werden die Feldlinien verdichtet, eine diamagnetische Substanz verdrängt die Feldlinien (s. Bildchen)



Die Magnetisierung ergibt sich (aus der Physik) zu

$$\begin{aligned} M &= \frac{N}{V}\mu_{ind} = \frac{N}{V}\chi H \\ \Longrightarrow \mu &= \chi \cdot H \end{aligned}$$

analog dem elektrischen Dipol $\mu = \alpha \cdot E$. χ nennt man magnetische SuszeptibilitätSuszeptibilität, magnetische, die sich aus einem dia- und einem paramagnetischen Teil zusammensetzt

$$\chi = \chi_{para} + \chi_{dia}$$

Der Paramagnetismus ist bedingt durch bereits vorhandene magnetische Momente (Drehimpuls, Eigendrehimpuls) im Molekül, die durch das elektrische Feld ausgerichtet werden. Dieser Effekt tritt nur auf, wenn es im Molekül ungepaarte Elektronen gibt. Da bei höheren Temperaturen das Ausrichten aufgrund der heftiger werdenden regellosen Translationsbewegung schwerer fällt, ist χ_{para} temperaturabhängig (s.u.). Einige Beispiele für paramagnetische Stoffe sind sind $H^{\cdot}$, H_2^+, $C_6H_6^-$ und andere Stoffe mit ungepaarten Elektronen.

Der Diamagnetismus tritt auf, z.B. bei Stoffen mit gepaarten Elektronen, z.B. He, H_2, Xe, C_6H_6, usw., bei denen sich die Drehimpulse der Elektronen aufheben, bei angelegtem H-Feld wird aber ein magnetisches Moment induziert, welches dem äußeren Feld entgegengerichtet ist, was zur Folge hat, daß ein Elektron beschleunigt, das andere gebremst wird. Daraus resultiert ein Kreisstrom in Richtung des schnelleren Elektrons, der gegen das H-Feld wirkt, worauf die Abstoßung (s.o.) beruht. χ_{dia} ist temperaturunabhängig.

Diese Effekte kann man auch mit einer magnetischen Waage beobachten. bringt man z.B. eine paramagnetische Substanz in ein inhomogenes Magnetfeld, so wird diese in das Feld gezogen, das Gewicht wird scheinbar größer. Der umgekehrte Effekt tritt bei einer diamagnetischen Substanz auf. Mit dieser Waage kann man allerdings nur χ_{gesamt} besimmen, welches sich (s.o.) wie folgt ergibt

$$\chi_{mol} = N_L(\chi_{dia} + \underbrace{\frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}}_{\chi_{para}})$$

Die Größenordnungen der Suszeptibilitäten liegt ungefähr bei

$$\chi_{mol,dia} \approx -10^{-6}\frac{cm^3}{mol}$$
$$\chi_{mol,para} \approx 10^{-3}\frac{cm^3}{mol}$$

8.10 Kernspinresonanzspektroskopie, NMR

Bei dieser Art der Spektroskopie wird ausgenutzt, daß der Atomkern einen Eigendrehimpuls besitzt usw. (s. 8.8)

$$\vec{I} = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad \text{Proton: } I = \tfrac{1}{2} \qquad g_I = 2I+1$$

Weiterhin

$$\mu_I = \gamma_I \cdot \vec{I} \qquad \gamma_I = \frac{e}{m_P}$$

Da das γ_I ungefähr 2000 mal kleiner ist als beim Elektron, ergibt sich für das anzulegende Feld

$$H \approx 10^4\ G \qquad \nu \approx 60\ MHz$$

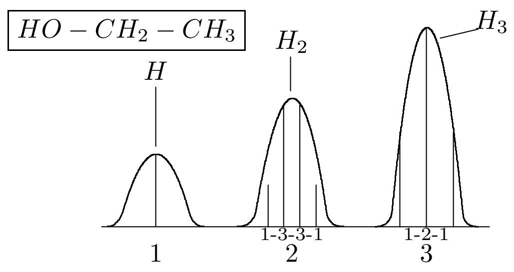
Man benutzt also bei der NMR Radiowellen, um Resonazen hervorzurufen, ansonsten entspricht der Aufbau dem der ESR.

Das Besetzungsverhältnis (Protonen mit positivem zu Protonen mit negativem Drehimpuls) ergibt sich zu

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(-\Delta E/kT) \approx 0.99999$$

ist fast exakt gleich.

Zuletzt sein noch einmal ein Beispiel eines Kernspinresonanzspektrums von Alkohol angeführt (Ethanol: $C_2H_5OH = HO - CH_2 - CH_3$)



Bei diesem Beispiel ist nur der Wasserstoff aktiv (weil bei ihm die Protonenzahl ungerade ist und sich demnach nicht aufhebt). Die Frequenz wird bei der NMR konstant gehalten, nur das Magnetfeld variiert. Das Verhältnis der einzelnen Peaks steht unter der Graphik.

Anhang

In diesem Anhang befinden sich die Übungsaufgaben (mit Lösung), die in der Vorlesung ausgeteilt wurden, nach Themengebieten unterteilt. Nach den normalen Übungsaufgaben folgen einige Praktikums- und Vordiplomsklausuren (f. Physiker).

Die Lösungen stammen in den meisten Fällen von uns selbst und sind somit selbstverständlich nicht offiziell, es könnte also vorkommen, daß einige der Lösungen evtl. vielleicht fehlerbehaftet sind!?

A Übungsaufgaben Gastheorie

A.1 Wechselwirkung, Gleichgewichtsabstand

Aufgabe 5

Das Lennard-Jones Potential

$$U = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\delta}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r}\right)^{6}\right]$$

beschreibt das abstandsabhängige Wechselwirkungspotential (Potentielle Energie) zwischen zwei Molekülen (ε Energieparameter; δ Abstandsparameter–beide abhängig von der Molekülart). Wie groß ist der Gleichgewichtsabstand, wie groß die zugehörige Energie (beide ausgedrückt in Einheiten der entsprechenden Parameter). Zeichnen Sie die Potentialkurve ($\frac{U}{\varepsilon}$) in Abhängigkeit vom Abstand $\frac{r}{\delta}$ für $\frac{r}{\delta}$ zwischen 0.7 bis 3.

Lösung

Die Funktion der Energie in Abhängigkeit des Abstandes:

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\delta}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r}\right)^{6}\right]$$

Das Minimum der Funktion entspricht dem Minimum an Energie, entspricht dem Gleichgewicht, also ableiten..

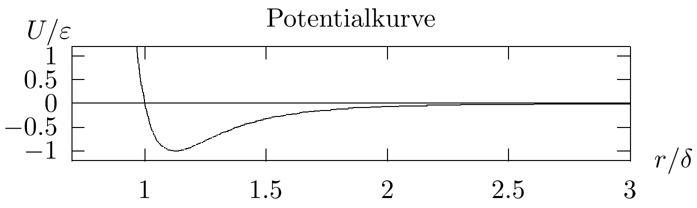
$$\frac{dU}{dr} = 4\varepsilon\left[\frac{6\delta^6}{r^7} - \frac{12\delta^{12}}{r^{13}}\right]$$

und gleich Null setzen:

$$\frac{dU}{dr} = 4\varepsilon\left[\frac{6\delta^6}{r_0^7} - \frac{12\delta^{12}}{r_0^{13}}\right] = 0 \quad \Longrightarrow r_0 = \sqrt[6]{2}\delta$$

r_0 ist also der gesuchte Gleichgewichtsabstand in δ; die zugehörige Energie ergibt sich aus $U(r_0)$:

$$U(r_0) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\delta}{\sqrt[6]{2}\delta}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{\sqrt[6]{2}\delta}\right)^{6}\right] = -\varepsilon$$



A.2 Anziehungskraftgesetz zwischen Ion und Dipol

Aufgabe 6

Zeigen Sie, daß das Anziehungskraftgesetz zwischen einem Ion (Einheitsladung e_0) und einem Dipol (eine positive und eine negative Einheitsladung im Abstand d; Dipolmoment $\mu = e_0 d$) bei großem Abstand $r \gg d$ durch

$$F = \frac{2e_0\mu}{r^3} \cdot \cos\alpha$$

gegeben ist, wobei α den Winkel zwischen dem Abstandsvektor (zwischen dem Ion und dem Mittelpunkt des Dipols) und der Dipolachse beschreibt.

Lösung

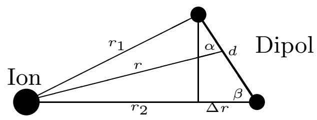
Zwischen dem Ion und dem Dipol wirken zwei Kräfte. Eine, die das Ion an einen Teil des Dipols anzieht und die andere, die das Ion vom anderen Teil des Dipols abstößt.

Die beiden Kräfte ergeben sich aus dem dem Coulomb'schen Gesetz. Man erhält

$$F(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Die Summe der Kräfte, die zwischen Dipol und Ion wirkt, ergibt sich als:

$$\Delta F = F(r_1 + \Delta r) + F(r_1) = \frac{F(r_1 + \Delta r) + F(r_1)}{\Delta r} \cdot \Delta r$$



Δr ergibt sich aber nach der Zeichnung auch als

$$\Delta r = d \cdot \cos\alpha$$

da bei großem r und kleinem d $\beta \approx \alpha$ gilt. Da aber $r \gg d$ gelten soll, müssen wir Δr gegen 0 gehen lassen:

$$\lim_{\Delta r \to 0} \Delta F = \lim_{\Delta r \to 0} \frac{F(r_1 + \Delta r) + F(r_1)}{\Delta r} \cdot d \cdot \cos\alpha$$

Das ergibt sich jetzt als Diffenrentialquotient, so daß wir schreiben können:

$$F_g(r) = d \cdot \cos\alpha \cdot \frac{dF}{dr} = d \cdot \cos\alpha \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{-2}{r^3} = \frac{e_0}{2\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\mu \cdot \cos\alpha}{r^3}$$

Und das ist dasselbe wie auf dem Aufgabenzettel steht, da in dem e_0 laut Schindewolf alle Konstanten verborgen sind, d.h. das e_0 auf dem Aufgabenzettel entspricht dem $\frac{e_0}{2\pi\varepsilon_0}$ von oben.

A.3 Thermische Ausdehnung und Kompressibilität

Aufgabe 8

Die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität von Quecksilber sind $\alpha = 1.8 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K}$ und $\beta = 3.9 \cdot 10^{-6} \frac{1}{bar}$ (beide sollen unabhängig von der Temperatur und dem Druck sein). Wie ändert sich der Druck eines vollständig mit Quecksilber gefüllten Gefäßes konstanten Volumens, wenn die Temperatur um $100°C$ erhöht wird.

Lösung

Nach 2.4 ergibt sich aus dem totalen Differential des Volumens:

$$dV = V\alpha dT - V\beta dp + V_{mol} dn$$

Da n und V konstant gehalten werden, ist ihre Änderung gleich Null, außerdem ist es für die Einheitenrechnung sinnvoll sich klarzumachen, daß $T + 100°C = T + 100K$:

$$\Rightarrow 0 = V\alpha dT - V\beta dp$$

$$\Rightarrow p = \int dp = \int_T^{T+100K} \frac{\alpha}{\beta} dT = \frac{\alpha}{\beta}(T + 100K - T)$$

$$\Rightarrow p = \frac{1.8 \cdot 10^{-4} bar}{3.9 \cdot 10^{-6} K} \cdot 100K \approx 4615 bar$$

A.4 Kompressibilität eines idealen/van-der-Waals-Gases

Aufgabe 9

Ein reales Gas gehorcht angenähert der van-der Wals Zustandsgleichung (bezogen auf 1 Mol)

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

mit den van-der-Waals-Parametern $a = 1.04\frac{l^2 atm}{mol^2}$ und $b = 0.03\frac{l}{mol}$. Berechnen Sie für dieses Gas und zum Vergleich für ein ideales Gas die Kompressibilität

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

für die Temperaturen 90K, 125K, 187K und 160K, jeweils beim Molvolumen $V = 0.09\frac{l}{mol}$.

Lösung

Gesucht ist:

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

Gegeben ist:

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

Diese Gleichung kann man offenbar nicht einfach nach V auflösen, deshalb lösen wir sie nach p auf und bilden dann die Ableitung nach V, also den Differentialquotienten $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ der den Kehrwert der gesuchten Beziehung bildet:

$$RT = \left(p + \tfrac{a}{V^2}\right)(V-b) \quad \Rightarrow p(V) = \tfrac{RT}{V-b} - \tfrac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\tfrac{RT}{(V-b)^2} + \tfrac{2a}{V^3}$$

$$\Rightarrow \beta = -\tfrac{1}{V}\left(\tfrac{2a}{V^3} - \tfrac{RT}{(V-b)^2}\right)^{-1} = -\tfrac{1}{V}\left(\tfrac{2a(V-b)^2 - RTV^3}{V^3(V-b)^2}\right)^{-1} = \tfrac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

Mit den gegebenen Werten ergibt sich also:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{0.09\frac{l}{mol}\left(0.09\frac{l}{mol} - 0.03\frac{l}{mol}\right)^2}{RT \cdot \left(0.09\frac{l}{mol}\right)^3 - 2 \cdot 1.04\frac{l^2 atm}{mol^2}\left(0.09\frac{l}{mol} - 0.03\frac{l}{mol}\right)^2} \\ &= \frac{2.916 \cdot 10^{-5}\frac{l^4}{mol^4}}{RT \cdot 7.29 \cdot 10^{-4}\frac{l^3}{mol^3} - 7.488 \cdot 10^{-3}\frac{atm \cdot l^4}{mol^4}} \end{aligned}$$

Daraus folgt, daß man die Gaskonstante R in den Einheiten $\frac{atm \cdot dm^3}{K \cdot mol}$ benötigt, d.h. $R = 8.2056 \cdot 10^{-2}\frac{atm \cdot dm^3}{K \cdot mol}$:

$$\beta = \frac{1}{T \cdot 2.0514\frac{atm}{K} - 256.79 atm}$$

Wir erhalten also mit der van-der-Waals-Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned} 90K &\Rightarrow \beta \approx -0.014\frac{1}{atm} \\ 125.187K &\Rightarrow \beta \approx \infty\frac{1}{atm} \\ 160K &\Rightarrow \beta \approx 0.014\frac{1}{atm} \end{aligned}$$

Für das ideale Gas gilt nach 2.2 $V(p) = \frac{RT}{p}$, d.h. $\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{RT}{p^2}$,daraus folgt:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V}\cdot\frac{RT}{p^2} = \frac{1}{V}\cdot\frac{RT}{\left(\frac{RT}{V}\right)^2} = \frac{V}{RT} = 1.097\frac{K}{atm}\cdot\frac{1}{T}$$

Wir erhalten also für das ideale Gas:

$$\begin{aligned} 90K &\Rightarrow \beta \approx 0.0122\frac{1}{atm} \\ 125.187K &\Rightarrow \beta \approx 0.0088\frac{1}{atm} \\ 160K &\Rightarrow \beta \approx 0.0069\frac{1}{atm} \end{aligned}$$

A.5 Boltzmann-verteilte Rotationsenergie

Aufgabe 10

Ein lineares Molekül kann in der Gasphase um die zwei auf der Molekülachse senkrecht stehenden Achsen frei rotieren. Die Rotationsenergie ist gequantelt, sie ist durch $E_{rot} = \varepsilon \cdot j(j+1)$ gegeben mit der von der Länge und der Massenverteilung des Moleküls abhängigen Grundenergie ε und der Rotationsquantenzahl $j = 0, 1, 2, ..., \infty$. Die relativen Besetzungszahlen der einzelnen Rotationszustände $j = 0 \ldots 10$ mit dem Entartungsfaktor $g_j = 2j+1$ sind für $\varepsilon = 100\frac{J}{mol}$ und die Temperaturen 0K, 100K, 300K und ∞ zu berechnen.

Lösung

Da die Rotationsenergie des Moleküls gequantelt ist, kann sie sich nur in Stufen ändern, d.h. das Molekül kann nur mit einer der Formel

$$E_{rot}^j = \varepsilon \cdot j(j+1) \qquad j = 0, 1, 2, ..$$

entsprechenden Energie rotieren. Gefragt ist nun nach dem Verhältnis $\frac{N_{E_{rot}^j}}{N_{E_{rot}^0}}$, d.h. nach der Anzahl der Moleküle, die bei einer bestimmten Temperatur sich im Energiezustand E_{rot}^j befinden, im Verhältnis zu der Anzahl der Moleküle, die sich bei dieser Temperatur im Energiezustand E_{rot}^0 befinden.

Dabei ergibt sich $N_{E_{rot}^j}$ aus unerfindlichen Gründen als

$$N_{E_{rot}^j} = g_j \cdot e^{\frac{-E_{rot}^j}{RT}} \cdot A,$$

was irgendwie an die Boltzmann-Verteilung erinnert. Auf jeden Fall folgt daraus das gesuchte Verhältnis in folgender Weise:

$$\frac{N_{E^j_{rot}}}{N_{E^0_{rot}}} = \frac{g_j e^{\frac{-E^j_{rot}}{RT}} A}{g_0 e^{\frac{-E^0_{rot}}{RT}} A}$$

Mit den gegebenen Formel für $E^j_{rot} = \varepsilon \cdot j(j+1)$ und $g_j = 2j+1$ folgt daraus unmittelbar:

$$\frac{N_{E^j_{rot}}}{N_{E^0_{rot}}} = \frac{(2j+1)\, e^{\frac{-\varepsilon j(j+1)}{RT}}}{(2\cdot 0+1)\, e^{\frac{-\varepsilon 0(0+1)}{RT}}} = (2j+1)\, e^{\frac{-\varepsilon (j+1)}{RT}}$$

Die Gaskonstante benötigt man in $\frac{J}{K\cdot mol}$, d.h. $R = 8.3143\frac{J}{K\cdot mol}$. Durch einfaches Einsetzen der gegeben Werte erhält man:

$$\frac{N_{E^j_{rot}}}{N_{E^0_{rot}}} \approx (2j+1)\, e^{\frac{-12K\cdot j(j+1)}{T}}$$

und damit folgende Tabelle:

$\frac{N_{E^j_{rot}}}{N_{E^0_{rot}}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0K	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100K	1	2.36	2.43	1.66	0.82	0.30	0.08	0.02	0	0	0
300K	1	2.76	3.93	4.33	4.04	3.31	2.42	1.60	0.95	0.52	0.26
∞	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21

B Übungsaufgaben Kinetische Gastheorie

B.1 Trennverfahren

Aufgabe 15a

Berechnen Sie den Trennfaktor α für die Trennung der Isotope des Wasserstoffs (H_2 und D_2, D=Deuterium, Atommasse $2\frac{g}{mol}$) und des Urans (U^{235} und U^{237}, beide als Hexaflouride UF_6) nach dem sogenannten Diffusionsverfahren bzw. dem Zentrifugenverfahren für 300K und 400K (Zentrifugenumlaufgeschwindigkeit $v = \omega r = 500\frac{m}{sec}$)

Lösung

gegebene Massenwerte in $\frac{g}{mol}$:

H_2	D_2	F	U^{235}	U^{237}	$U^{235}F_6$	$U^{237}F_6$
2	4	19	235	237	349	351

Diffusionsverfahren:

Das Diffusionsverfahren entspricht dem Trenndüsenverfahren (3.3.1), d.h.

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{m_{D_2}}{m_{H_2}}} = \sqrt{2} \approx 1.41$$
$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{m_{U^{237}F_6}}{m_{U^{235}F_6}}} \approx 1.003$$

Zentrifugenverfahren:

Die Formel ergibt sich wie in 3.3.2:

$$\alpha_1 = e^{-\frac{(m_1-m_2)v^2}{2RT}}$$

d.h. wir brauchen R in den Einheiten:

$$\frac{g \cdot m^2}{mol \cdot sec^2 \cdot K} = \frac{1}{mol \cdot K} \cdot \frac{10^{-3}kg \cdot m^2}{sec^2} = \frac{1}{mol \cdot K} \cdot 10^{-3}J$$

d.h. $R = 8.314\frac{J}{K \cdot mol} = 8314\frac{10^{-3}J}{mol \cdot K}$ und mit der gegebenen Geschwindigkeit $v = 500\frac{m}{sec}$ ergibt sich:

$$\alpha_{300K} = e^{-\frac{\left(m_{U^{235}F_6} - m_{U^{237}F_6}\right)v^2}{2R \cdot 300K}} = e^{-\frac{\left(m_{H_2} - m_{D_2}\right)v^2}{2R \cdot 300K}} = 1.105$$
$$\alpha_{400K} = e^{-\frac{\left(m_{U^{235}F_6} - m_{U^{237}F_6}\right)v^2}{2R \cdot 400K}} = e^{-\frac{\left(m_{H_2} - m_{D_2}\right)v^2}{2R \cdot 400K}} = 1.078$$

B.2 Berechnung diverser Größen des Wasserstoffgases

Aufgabe 15b

Berechnen Sie die mittlere Geschwindigkeit $\bar{u}$, die mittlere freie Weglänge λ, die Stoßzahlen Z_1 und $Z_{1,1}$ für Wasserstoffgas ($r = 1.2 \cdot 10^{-8}cm$; $T = 300K$;

$p = 10^{-3} torr$ und $p = 100 atm$).

Lösung

Die Formeln ergeben sich alle direkt aus 3.6:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$$

R wird wieder in $\frac{m^2 \cdot g}{K \cdot mol \cdot sec^2}$ benötigt, d.h. $R = 8314 \frac{10^{-3} J}{mol \cdot K}$. Mit der Temperatur $T = 300K$ und der Masse $m = 2\frac{g}{mol}$ ergibt sich $\bar{u} = 1782 \frac{m}{sec}$.

Die mittlere freie Weglänge λ ergibt sich mit dem idealen Gasgesetz

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT \quad \Rightarrow \frac{V}{N} = \frac{RT}{pN_A},$$

wobei R in den Einheiten $\frac{atm \cdot m^3}{mol \cdot K}$ benötigt wird, wenn der Druck p in atm angegeben wird, d.h. $R = 8.2056 \cdot 10^{-5} \frac{m^3 \cdot atm}{K \cdot mol}$. Es folgt für $p = 100 atm$ mit $T = 300K$ und $r = 1.2 \cdot 10^{-8} cm = 1.2 \cdot 10^{-10} m$ sofort:

$$\lambda = \frac{V}{\pi \delta^2 \sqrt{2} N} = \frac{RT}{pN_A \pi 4r^2 \sqrt{2}} = 1.597 \cdot 10^{-9} m$$

Die Anzahl der Stöße, die ein Molekül in einer Sekunde erleidet, Z_1 ergibt sich aus:

$$Z_1 = \pi \delta^2 \sqrt{2} \bar{u} \frac{N}{V} = \pi 4r^2 \sqrt{2} \bar{u} \frac{pN_A}{RT} = 1.116 \cdot 10^{12} \frac{1}{sec}$$

Die Gesamtzahl der Stöße in einem Kubikmeter Gas in einer Sekunde $Z_{1,1}$ ergibt sich aus:

$$Z_{1,1} = Z_1 \frac{N}{2V} = Z_1 \frac{pN_A}{2RT} = 1.365 \cdot 10^{39}$$

Der Druck $p = 10^{-3} torr$ muß erst in atm umgerechnet werden:

$$1 torr = 1.333 \cdot 10^2 \tfrac{N}{m^2} \quad 1 atm = 1.013 \cdot 10^5 \tfrac{N}{m^2}$$
$$\Rightarrow 1 torr = \tfrac{1.333}{1.013} \cdot 10^{-3} atm \Rightarrow 10^{-3} torr = 1.316 \cdot 10^{-6} atm$$

Das eingesetzt ergibt:

$$\lambda = \tfrac{RT}{pN_A \pi 4r^2 \sqrt{2}} = 0.1214 m$$
$$Z_1 = \pi 4r^2 \sqrt{2} \bar{u} \tfrac{pN_A}{RT} \approx 14682 \tfrac{1}{sec}$$
$$Z_{1,1} = Z_1 \tfrac{pN_A}{2RT} = 2.362 \cdot 10^{23}$$

B.3 Geschwindigkeitsverteilung

Aufgabe 16

Leiten Sie aus der eindimensionalen Geschwindigkeitsverteilung sowie aus der

Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung die allgemeinen Ausdrücke für die häufigste Geschwindigkeit $\hat{u}_x$ bzw. $\hat{u}$ sowie für die Mittelwerte der Geschwindigkeit $\bar{u}_x$ bzw. $\bar{u}$ sowie $\overline{u_x^2}$ bzw. $\overline{u^2}$ ab. Sie kommen bei der Ableitung auf bestimmte Integrale, die die folgenden Lösungen haben:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int\limits_{0}^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

$$\int\limits_{0}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int\limits_{-\infty}^{\infty} x e^{-ax^2} dx = ?$$

Lösung

Die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich nach 3.7.1 als

$$f_x(u_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}}$$

und die Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich nach 3.7.3 als

$$f(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot u^2 e^{-\frac{mu^2}{2kT}}.$$

B.3.1 Die häufigste Geschwindigkeit $\hat{u}_x$ bzw. $\hat{u}$

Die häufigste Geschwindigkeit $\hat{u}_x$ bzw. $\hat{u}$ ist dort, wo die Verteilungsfunktion maximal ist, d.h. wir bilden:

$$\begin{aligned} f_x'(u_x) = \frac{df_x}{du_x} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}} \cdot \frac{-2mu_x}{2kT} \\ \text{bzw. } f'(u) = \frac{df}{du} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 2ue^{-\frac{mu^2}{2kT}} + u^2 e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \frac{-mu}{kT} \end{aligned}$$

Und es muß gelten:

$$f_x'(\hat{u}_x) = 0 \Rightarrow \hat{u}_x = 0$$
$$\text{bzw. } f'(\hat{u}) = 0 \Rightarrow 4\pi \left(\tfrac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 2\hat{u}e^{-\frac{m\hat{u}^2}{2kT}} + \hat{u}^2 e^{-\frac{m\hat{u}^2}{2kT}} \tfrac{-m\hat{u}}{kT} = 0$$

Die Lösung $\hat{u} = 0$ ist das Minimum der Funktion und kann herausgeteilt werden, ebenso das $e^{-\frac{m\hat{u}^2}{2kT}}$, da dieser Ausdruck nie Null wird und die Konstanten:

$$2 + \frac{-m\hat{u}^2}{kT} = 0 \Rightarrow \hat{u} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

B.3.2 Die mittlere Geschwindigkeit $\bar{u}_x$ bzw. $\bar{u}$

Wenn wir zunächst die Geschwindigkeit in bestimmte Intervalle einer Länge δu unterteilen und die Anzahl N_i der Teilchen, die sich in einem Intervall u_i befinden, ermitteln, erhalten wir die mittlere Geschwindigkeit als

$$\bar{u} = \frac{\sum N_i u_i}{\sum N_i}.$$

Wenn wir nun das δu gegen Null gehen lassen, d.h. die Länge der Intervalle immer kleiner werden lassen, geht der Ausdruck in ein Integral über, wobei der Anzahl der Teilchen $f(u_i)$ entspricht:

$$\bar{u} = \frac{\int\limits_{u=0}^{\infty} f(u)udu}{\int\limits_{u=0}^{\infty}} f(u)du$$

Da aber die Funktion so normiert ist, daß das Integral über die gesamte Funktion 1 ist, ergibt sich für die Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung

$$\bar{u} = \int\limits_{u=0}^{\infty} f(u)udu = \int\limits_{u=0}^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot u^3 e^{-\frac{mu^2}{2kT}}$$

und für die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung entsprechend

$$\bar{u}_x = \int\limits_{u_x=-\infty}^{\infty} f_x(u_x)u_x du_x.$$

Für die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung erfolgt durch Lösen des Integrals

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} xe^{-ax^2}dx = 0$$

sofort, daß $\bar{u}_x = 0$ sein muß.

Für die mittlere Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich nach dem angegeben Integral

$$\int\limits_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a^2}$$

die Lösung als

$$\begin{aligned}\bar{u} = 4\pi \left(\tfrac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\left(\frac{m}{2kT}\right)^2} &= 4\pi \left(\tfrac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{k^{4/3}T^{4/3}}{m^{4/3}}\right)^{3/2} \\ = 4\pi \left(\frac{k^{1/3}T^{1/3}}{2\pi m^{1/3}}\right)^{3/2} &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\end{aligned}$$

B.3.3 Die mittlere Geschwindigkeit $\overline{u_x^2}$ bzw. $\overline{u^2}$

Ebenso wie bei den mittleren Geschwindigkeiten $\bar{u}_x$ und $\bar{u}$ ergeben sich die mittleren Geschwindigkeiten $\overline{u_x^2}$ bzw. $\overline{u^2}$ über die Integrale

$$\overline{u_x^2} = \int\limits_{u_x=-\infty}^{\infty} u_x^2 f_x(u_x) du_x = \int\limits_{u_x=-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot u_x^2 e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}}$$

$$\text{bzw.} \qquad \overline{u^2} = \int\limits_{u=0}^{\infty} u^2 f(u) du = \int\limits_{u=0}^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot u^4 e^{-\frac{mu^2}{2kT}}$$

Mit den angegebenen Integralen

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\text{bzw.} \int\limits_{0}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

ergibt sich

$$\overline{u_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{1}{2\frac{m}{2kT}} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{m}{2kT}}} = \frac{kT}{m}$$

$$\overline{u^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{3}{8\left(\frac{m}{2kT}\right)^2} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{m}{2kT}}} = \frac{4\pi m}{2\pi kT} \frac{3k^2T^2}{2m^2} = \frac{3kT}{m}$$

B.4 Geschwindigkeitsverteilung im Verhältnis zu $\hat{u}$

Aufgabe 17

Wie groß ist die Anzahl der Moleküle $N(n\hat{u})$ eines Gases, deren Geschwindigkeit n mal größer ist als die häufigste Geschwindigkeit $\hat{u}$, bezogen auf die Zahl der Moleküle $N(\hat{u})$, die die häufigste Geschwindigkeit haben (in anderen Worten: gesucht wird $\frac{N(n\hat{u})}{N(\hat{u})}$ bei jeweils gleichem du).

Lösung

Die Anzahl der Teilchen eines Gases mit einer bestimmten Geschwindigkeit ergibt sich nach der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung in 3.7.3 als

$$f(u) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mu^2}{2kT}} 4\pi u^2.$$

Das Einsetzen von $n\hat{u} = n\sqrt{\frac{2kT}{m}}$ (ebenfalls aus 3.7.3) ergibt:

$$f(n\hat{u}) = \sqrt{\frac{8m}{2\pi kT}} \cdot n^2 e^{-n^2}$$

Damit folgt sofort für den gesuchten Quotienten $\frac{N(n\hat{u})}{N(\hat{u})} = \frac{f(n\hat{u})}{f(1\cdot\hat{u})}$:

$$\frac{N(n\hat{u})}{N(\hat{u})} = \frac{n^2}{e^{n^2-1}}$$

B.5 Stoßzahlen bei H_2 und I_2

Aufgabe 18

Die Reaktion $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ kommt durch Stöße zwischen den Teilchen in der Reaktionsmischung zustande. Berechnen Sie die Stoßzahlen bei 400K für Stöße zwischen

a) H_2 und H_2,
b) I_2 und I_2,
c) H_2 und I_2

in einer Gasmischung, in der beide Komponenten Partialdrücke von $0.5bar$ haben. Setzen Sie $r(H_2) = 1.47 \cdot 10^{-8}cm, \quad r(I_2) = 3.09 \cdot 10^{-8}cm.$

Lösung

Die Stöße zwischen Molekülen vom Typ i untereinander ergibt sich nach der Formel aus 3.6 als

$$Z_{i,i} = \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\sigma^2\bar{u}\left(\frac{N}{V}\right)^2,$$

wobei $\bar{u}$, σ und $\frac{N}{V}$ gegeben sind durch:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \sigma = 2r \quad \frac{N}{V} = \frac{N_A p}{RT}$$

B.5.1 H_2 und H_2

Rechnung:

$$\begin{array}{rl} & r_1 = r_2 = 1.47 \cdot 10^{-10}m \qquad M_1 = M_2 = 2 \cdot 10^{-3}\frac{kg}{mol} \\ \Rightarrow & Z_{1,1} = 3.24 \cdot 10^{34}\frac{1}{m^3 sec} \end{array}$$

B.5.2 I_2 und I_2

Rechnung:

$$\begin{array}{rl} & r_1 = r_2 = 3.09 \cdot 10^{-10}m \qquad M_1 = M_2 = 253.8 \cdot 10^{-3}\frac{kg}{mol} \\ \Rightarrow & Z_{2,2} = 1.27 \cdot 10^{34}\frac{1}{m^3 sec} \end{array}$$

B.5.3 H_2 und I_2

Die Stöße eines Moleküls vom Typ A auf eines vom Typ B pro Sekunde ergeben sich nach 3.6 als

$$Z_A = \pi\sigma^2\bar{u}_{rel}\left(\frac{N}{V}\right)_B,$$

wobei $\bar{u}_{rel}$ allgemein definiert ist als

$$\bar{u}_{rel} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \quad \text{mit } \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

und σ (der Radius des Stoßzylinders) als

$$\sigma = r_A + r_B$$

angegeben werden kann.

Die Stöße aller Moleküle A auf die Moleküle B in einem Kubikmeter pro Sekunde und damit auch die Stöße aller Moleküle B auf A ergibt sich dann als

$$Z_{A,B} = Z_A \left(\frac{N}{V}\right)_A = \pi\sigma^2 \bar{u}_{rel} \left(\frac{N}{V}\right)_B \left(\frac{N}{V}\right)_A,$$

wobei im Gegensatz zu der gegebenen Formel für $Z_{A,A}$ keine Doppelzählungen berücksichtigt werden müssen. Für $\left(\frac{N}{V}\right)_i$ kann mit dem idealen Gasgesetz als

$$\left(\frac{N}{V}\right)_i = \frac{N_A p_i}{RT} \qquad N_A = \text{Avogadrosche Zahl}$$

ausgedrückt werden. Es folgt also als Darstellung für $Z_{A,B}$

$$Z_{A,B} = \pi(r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8RT(M_A + M_B)}{\pi M_A M_B}} \left(\frac{N_A}{RT}\right)^2 p_A p_B$$

und damit durch Einsetzen der gegebenen Werte und Naturkonstanten ($R = 8.314 \frac{J}{K mol}$):

$$\begin{aligned} & r_1 = 1.47 \cdot 10^{-10} m, r_2 = 3.09 \cdot 10^{-10} m \\ & M_1 = 2 \cdot 10^{-3} \tfrac{kg}{mol}, M_2 = 253.8 \cdot 10^{-3} \tfrac{kg}{mol} \\ \Rightarrow \quad & Z_{1,2} = 1.11 \cdot 10^{35} \tfrac{1}{m^3 sec} \end{aligned}$$

B.6 Viskosität der Luft

Aufgabe 19

Wie groß ist die Viskosität der Luft bei

a) $273K$ b) $298K$ c) $1000K$?

Setzen Sie $r = 1.78 \cdot 10^{-8} cm$. (Die experimentellen Werte sind $173\mu P$ bei $273K$, $182\mu P$ bei $20°C$ und $394\mu P$ bei $600°C$.)

Lösung

Die Viskosität η ergibt sich nach 3.8.1 als

$$\eta = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \lambda \bar{u},$$

wobei λ und $\bar{u}$ gegeben sind durch (3.6)

$$\lambda = \tfrac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2} \cdot \tfrac{V}{N} \quad \text{mit } \sigma = 2r$$
$$\bar{u} = \sqrt{\tfrac{8RT}{\pi M}}.$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Masse der Luftteilchen sich aus dem Mittelwert der der Zusammensetzung der Luft entsprechend gewichteten Massen von Stickstoff- und Sauerstoffteilchen ergibt:

$$M_{Luft} = \cdot 0.71 M_{N_2} \cdot 0.29 M_{O_2} \approx 29 \frac{g}{mol}$$

Wenn wir nun alle Formeln ineinander einsetzen, erhalten wir:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{M}{N_A} \frac{1}{\sqrt{2}\pi 4r^2} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 7.703 \cdot 10^{-7} \frac{kg}{m \cdot sec} \sqrt{\frac{1}{K}} \sqrt{T}$$

Durch Einsetzen der Temperaturen erhalten wir:

$$\begin{array}{lll} \text{a)} & 273K: & \eta = 1.273 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot sec} \\ \text{b)} & 298K: & \eta = 1.330 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot sec} \\ \text{c)} & 273K: & \eta = 2.436 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot sec} \end{array}$$

Hinweis zum Vergleich: $\frac{kg}{m \cdot sec} = P$

B.7 Wärmediffusion

Aufgabe 20

In einem mit Argon gefüllten Doppelfenster sind die beiden Scheiben $5cm$ voneinander entfernt. Wieviel Wärme wird durch ein solches Fenster, das $1m^2$ groß ist, aus einem warmen Zimmer von $25°C$ nach außen ($-10°C$) transportiert? Welche Leistung muß ein Heizgerät haben, um diesen Wärmeverlust auszugleichen? (Atomradius des Argons $r = 1.7 \cdot 10^{-8} cm$.

Lösung

Nach 3.8.2 ergibt sich die Änderung der Energie pro Zeit in Abhängigkeit von allem möglichen als:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right) = A\Lambda \frac{dT}{dx} \quad \Lambda = \frac{1}{3} \lambda \bar{u} \frac{N}{V} C_V$$

Die mittlere freie Weglänge λ und die mittlere Geschwindigkeit $\bar{u}$ ergeben sich nach 3.6 als

$$\lambda = \tfrac{1}{\pi\sigma^2\sqrt{2}} \tfrac{V}{N} \quad \text{mit } \sigma = 2r$$
$$\bar{u} = \sqrt{\tfrac{8RT}{\pi M}}.$$

Die molare Wärmekapazität ergibt sich bei dem einatomigen Edelgas Argon als $C_V = \frac{3}{2}R$, d.h. für ein Teilchen $C_V = \frac{3R}{2N_A}$. Insgesamt erhalten wir also als Ausdruck für die Änderung der Energie:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right) = A\frac{R}{4\pi r^2 N_A}\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}\frac{dT}{dx}$$

Durch Einsetzen von

$$\frac{dT}{dx} = \frac{25°C-(-10°C)}{5\cdot 10^{-2}m} = 700\frac{K}{m}$$

$$r = 1.7\cdot 10^{-10}m \quad A = 1m^2 \quad T = 25°C = 298K \quad M = 39.95\cdot 10^{-3}\frac{kg}{mol}$$

$$N_A = 6.022\cdot 10^{23}\frac{1}{mol} \quad R = 8.314\frac{J}{K\cdot mol}$$

erhält man für $\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right) = 3.74\frac{J}{sec} = 3.74W,$$

d.h. ein Heizgerät müßte ein Leistung von etwa $4W$ haben, um den Wärmeverlust des Fensters zu kompensieren.

B.8 Diffusion eines Teilchens in eine Richtung

Aufgabe 21

Bestimmen Sie für die Diffusion eines Teilchens in nur einer Richtung (nur positive x-Richtung ist erlaubt) den allgemeinen Ausdruck für die mittlere Verschiebung in Abhängigkeit von der Zeit ($\bar{x} = f(t)$; das Problem ist ähnlich dem der Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrat $\bar{x}^2$).

Lösung

Derselbe Ansatz wie in der Vorlesung (3.8.4) führt auf das folgende Integral:

$$\bar{x} = \int_0^\infty xp(x)dx = \int_0^\infty x\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\left[-2Dt\cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\right]_0^\infty$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}2Dt = \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

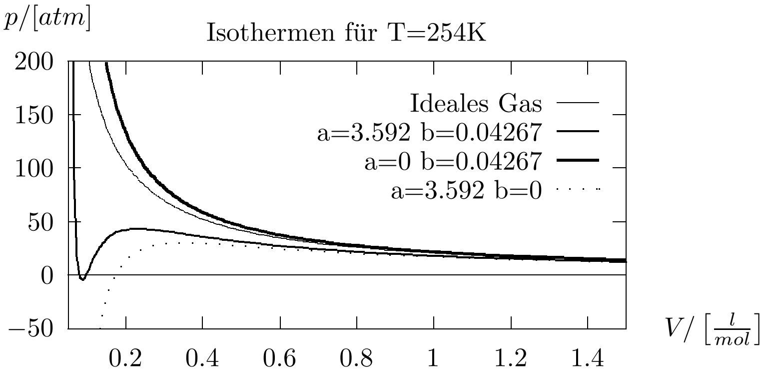
B.9 Isotherme für ideales Gas, van-der-Waals-Gas

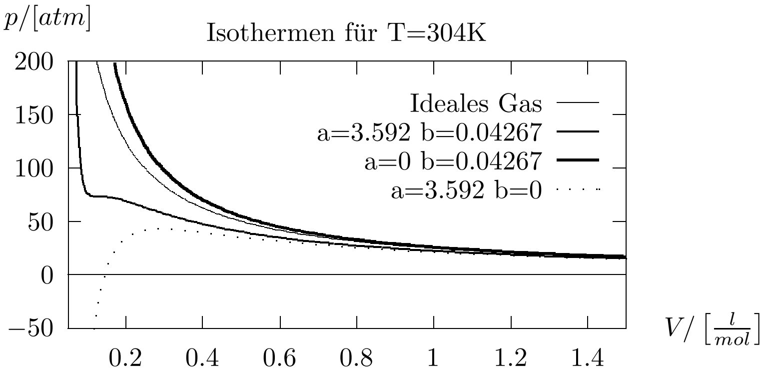
Aufgabe 22

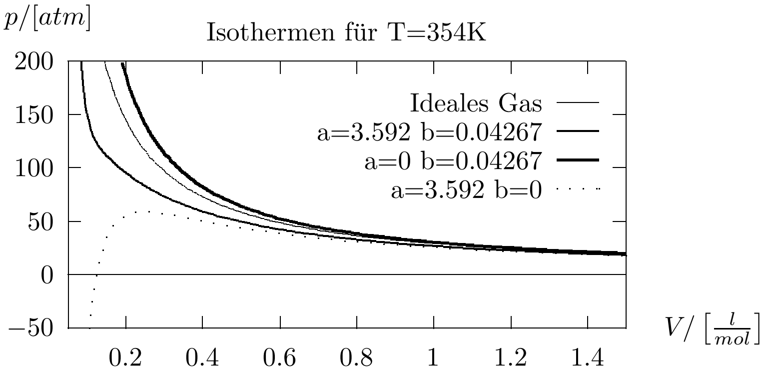
Zeichnen Sie die Isothermen bei 254K, 304K und 354K im Bereich von $0.05\frac{l}{mol}$ bis $1.5\frac{l}{mol}$ für ein ideales Gas sowie für die van-der-Waals-Gase mit den gegebenen van-der-Waals-Parametern:

	a in $\frac{l^2 atm}{mol^2}$	b in $\frac{l}{mol}$
Gas 1	3.592	0.04267
Gas 2	0.000	0.04267
Gas 3	3.592	0.00000

Lösung


p/[atm]
Isothermen für T=254K
200
150
100
50
0
−50
Ideales Gas
a=3.592 b=0.04267
a=0 b=0.04267
a=3.592 b=0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
V/ [l/mol]


p/[atm]
Isothermen für T=304K
200
150
100
50
0
−50
Ideales Gas
a=3.592 b=0.04267
a=0 b=0.04267
a=3.592 b=0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
V/ [l/mol]


p/[atm]
Isothermen für T=354K
200
150
100
50
0
−50
Ideales Gas
a=3.592 b=0.04267
a=0 b=0.04267
a=3.592 b=0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
V/ [l/mol]

B.10 Kritischer Punkt von Stickstoff

Aufgabe 23

Stickstoff hat am kritischen Punkt die Werte $p_k = 33.5atm$, $V_k = 0.090\frac{l}{mol}$ und $T_k = 126.1K$. Berechnen Sie mit den Formeln

$$b = \frac{1}{3}V_k \qquad a = \frac{9}{8}RT_kV_k \qquad p_k = \frac{3}{8}\frac{RT_k}{V_k}$$

aus jeweils zwei der kritischen Daten die van-der-Waalskonstanten a und b. Sie erhalten drei verschiedene Ergebnisse. Warum?

Lösung

Zunächst folgt direkt aus den angegeben Formeln mit $R = 8.2056 \cdot 10^{-2}\frac{atm \cdot l}{K \cdot mol}$:

$$b = \frac{V_k}{3} = 0.0300\frac{l}{mol} \quad a = \frac{9}{8}RT_kV_k = 1.0477\frac{l^2 \cdot atm}{mol^2}$$

Löst man hingegen die dritte gegebene Funktion nach dem Volumen auf

$$V_k = \frac{3RT_k}{8p_k}$$

so erhält man durch Einsetzen für a und b folgende Gleichungen und Werte:

$$b = \frac{RT_k}{8p_k} = 0.0386\frac{l}{mol} \quad a = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k} = 1.3483\frac{l^2 \cdot atm}{mol^2}$$

Wiederum ein anderes Ergebnis erhält man durch Auflösen dieser dritten Funktion nach der Temperatur:

$$T_k = \frac{8p_kV_k}{3R} \Rightarrow b = \frac{V_k}{3} = 0.0300\frac{l}{mol} \quad a = 3p_kV_k^2 = 0.8141\frac{l^2 \cdot atm}{mol^2}$$

Den Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse kann man sich dadurch deutlich machen, daß man die Ergebnisse, die aus der gegeben dritten Gleichung folgen, einmal ausrechnet statt einzusetzen. Es ergibt sich nämlich:

$$p_k = \frac{3RT_k}{8V_k} = 43.11atm \quad T_k = \frac{8p_kV_k}{3R} = 97.98K \quad V_k = \frac{3RT_k}{8p_k} = 0.1158\frac{l}{mol}$$

Die Abweichung dieser Werte von den gegebenen hat ihre Ursache wiederum darin, daß die van-der-Waals Gleichung für ein Gas nur eine Annäherung an das Verhalten eines realen Gases darstellt, so erhält man z.B. als Realfaktor Z_R nach der Theorie den Wert 0.375, im Experiment mißt man aber 0.291.

B.11 Realfaktor in Abhängigkeit vom Druck

Aufgabe 24

Bestimmen Sie die Anfangssteigungen des Realfaktors $Z = f(p)$ in Abhängigkeit vom Druck für ein van-der-Waals-Gas mit $a = 3.592 \frac{l^2 atm}{mol^2}$ und $b = 0.04267 \frac{l}{mol}$ (Daten für CO_2) für Temperaturen im Bereich von 100K bis 2000K. Wie groß ist die Boyle-Temperatur?

Lösung

Nach 2.6 gilt für ein van-der-Waals Gas folgende Virialgleichung:

$$pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right) p \Rightarrow B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

Nach 2.5.3 gilt für den Realfaktor Z aber die Formel

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{RT} p$$

und durch Einsetzen der Formeln ineinander erhält man

$$Z = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{RT} p = 1 + \left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{R^2T^2}\right) p$$

und damit als Ableitung nach dem Druck

$$\frac{dZ}{dp} = \frac{b}{RT} - \frac{a}{R^2T^2}.$$

Damit ergeben sich mit den eingesetzten Werten ($R = 8.2056 \cdot 10^{-2} \frac{l \cdot atm}{mol \cdot K}$) folgende Steigungen:

$\frac{T}{[K]}$	100	500	1000	1500	2000
$\frac{dZ}{dp}$	$-4.81 \cdot 10^{-2}$	$-1.09 \cdot 10^{-3}$	$-1.35 \cdot 10^{-5}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^{-4}$

Die Steigung von Z in der Stelle 0 ist bei der Boyle-Temperatur gerade Null (s.a. 2.5.3), d.h.

$$\frac{b}{RT_B} - \frac{a}{R^2T_B^2} = 0 \Rightarrow T_B = \frac{a}{bR} = 1026K$$

Die experimentell ermittelte Boyle-Temperatur liegt bei $773K$.

B.12 (Reduzierter) Kompressibilitäts-, Ausdehnungskoeffizient

Aufgabe 26

Zeigen Sie mit Hilfe der Euler'schen Beziehung, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient α und der Kompressibilitätskoeffizient β eines van-der-Waals-Gases durch die Beziehung $\beta R = \alpha(V - b)$ verknüpft sind. Welche Beziehung besteht zwischen dem reduzierten Kompressibilitätskoeffizienten β_r und dem reduzierten Ausdehnungskoeffizienten α_r des Waals-Gases (z.B. $\alpha_r = \frac{1}{\varphi} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}\right)_\pi$; π, φ und ϑ sind die reduzierten Zustandsgrößen).

Die Euler'sche Beziehung folgt durch Kombination der Differentialquotienten der Funktion

$$z = f(x,y) \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

<u>**Lösung**</u>
α und β ergeben sich nach 4.3 als

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T .$$

Mit Hilfe der angegebenen Euler'schen Beziehungen können wir die Gleichung für β umformen:

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

Für das van-der-Waals Gas gilt nach 2.5.1

$$\left(p + \tfrac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT \quad \text{mit } V_M = \text{Molvolumen}$$

$$\Rightarrow \qquad T = \tfrac{V_M - b}{R}\left(p + \tfrac{a}{V_M^2}\right),$$

daraus ergibt sich direkt $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V_M - b}{R}$$

und damit für β:

$$\beta = \alpha\frac{V_M - b}{R} \Rightarrow \beta R = \alpha(V_M - b)$$

Für die reduzierten Zustandsgrößen (2.6) ergibt sich die van der Waals Gleichung als

$$\vartheta \cdot T_K = T = \frac{\varphi V_K - b}{R}\left(p_K\pi + \frac{a}{V_K^2\varphi^2}\right)$$

und dadurch $\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial\pi}\right)_\varphi$:

$$\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial\pi}\right)_\varphi = \frac{\varphi V_K - b}{RT_K}p_K$$

Da sich für β und α derselbe Zusammenhang ergibt (man ersetze einfach überall mit den entsprechenden reduzierten Größen) folgt:

$$\beta_r RT_K = \alpha_r p_K(\varphi V_K - b)$$

C Übungsaufgaben Thermodynamik

C.1 Diff. der molaren Wärmekapazität $C_P - C_V$ bei konst. Temperatur

Aufgabe 28

Berechnen Sie die Differenz der molaren Wärmekapazität $C_P - C_V(\frac{J}{Mol \cdot K})$ bei $25°C$ für Wasser, Benzol und ein ideales Gas. Gegeben sind die folgenden Daten:

	α in $\left[\frac{1}{K}\right]$	β in $\left[\frac{1}{Pa}\right]$	ϱ in $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$
Wasser	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$49 \cdot 10^{-11}$	0.997
Benzol	$12.4 \cdot 10^{-4}$	$89.3 \cdot 10^{-11}$	0.870

Lösung

Nach 4.3 ergibt sich $C_P - C_V$ als

$$C_P - C_V = TV_M \frac{\alpha^2}{\beta} = \frac{M_M}{\varrho} T \frac{\alpha^2}{\beta} \qquad \text{mit } M_M\text{=molare Masse.}$$

Die molaren Massen von Wasser und Benzol ergeben sich als (Benzol= C_6H_6)

$$M_{M,Wasser} = 16g + 2 \cdot 1g = 18g = 1.8 \cdot 10^{-2} kg$$
$$M_{M,Benzol} = 6 \cdot 12g + 6 \cdot 1g = 78g = 7.8 \cdot 10^{-2} kg$$

Damit erhält man durch Umrechnen der gegebenen ϱ's auf $\frac{kg}{m^3}$ $(\cdot 10^3)$ und der $25°C = 298K$:

$$\text{für Wasser:} \quad C_P - C_V = 0.484 \frac{J}{Mol \cdot K}$$
$$\text{für Benzol:} \quad C_P - C_V = 46 \frac{J}{Mol \cdot K}$$

Für das ideale Gas müßte man die partiellen Ableitungen des idealen Gasgesetzes bestimmen oder man benutzt einfach die für α und β in 2.3.1 bzw. 2.3.2 schon berechneten Werte, und es ergibt sich:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\alpha^2}{\beta}\right) TV_M = \left(\frac{p}{T^2}\right) TV_M = \frac{pV_M}{T} = R \quad \text{mit } pV_M = RT$$

C.2 Standardbildungsenthalpie,ΔH,ΔU der Verbrennung von Glukose

Aufgabe 29

Die Temperatur eines Bombencalorimeters steigt um $1,617K$, wenn durch eine darin befindliche Heizspirale bei $12V$ für $27sec$ ein Strom $3,2A$ fließt. In diesem Calorimeter werden bei konstanten Volumen und $298K$ $0,3212g$ Glukose verbrannt. Dabei steigt die Temperatur um $7,793K$. Wie groß ist ΔU und ΔH der

Verbrennung? Wie groß ist die Standardbildungsenthalpie der Glukose aus den Elementen?

(Verbrennungswärme:

$$\begin{aligned} C + O_2 &\rightarrow CO_2 : \quad \Delta H = -393.1 \frac{kJ}{mol} \\ H_2 + \frac{1}{2} O_2 &\rightarrow H_2O : \quad \Delta H = -285.8 \frac{kJ}{mol}) \end{aligned}$$

Lösung

Die Verbrennung folgt folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Um ΔU zu ermitteln, muß man zunächst die molare Wärmekapazität des Calorimeters bei konstantem Volumen errechnen (s. 3.4):

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{12V \cdot 3.2A \cdot 27sec}{1.617K} \approx 641 \frac{J}{K}$$

Jetzt wendet man die Gleichung von oben umgekehrt an und erhält so die bei der Verbrennung freigewordene Energie:

$$\Delta U = -\left(641 \frac{J}{K} \cdot 7.793K\right) = -4997J$$

Da das System Energie verliert, ist das Vorzeichen von ΔU negativ (s.a. 4.1). Nach Atkins (S.90) gilt für ΔH

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu_{Gas} RT$$

und da die beiden stöchiometrischen Koeffizienten der an der Reaktion beteiligten Gase gleich sind gilt $\Delta H = \Delta U = -4997J$. Bei der Verbrennung von $0.3212g$ Glukose werden also $4997J$ frei. Die $0.3212g$ kann man nun mit Hilfe der molaren Masse von Glukose $M = 180.16 \frac{g}{mol}$ auf Mol umrechnen und erhält als Ergebnis, daß $0.3212g$ Glukose $1.783 \cdot 10^{-3} mol$ entsprechen. Daraus folgt unmittelbar, daß bei der Verbrennung von einem Mol Glukose $2803 \frac{kJ}{mol}$ freiwerden, d.h. die Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ von Glukose ist

$$\Delta_c H = -2803 \frac{kJ}{mol}.$$

Da sich nach dem Hess'sche Satz die Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion gleich der Summe der Standard-Reaktionsenthalpien der Reaktionen ist, in die die betreffende Reaktion formal zerlegt werden kann, erhält man:

$$C_6H_{12}O_6 \quad \rightarrow \quad 6C + 6H_2 + 3O_2 \qquad \Delta H = ?$$

$$\begin{array}{rcll} C + O_2 & \rightarrow & CO_2 & \Delta H = -393.1\dfrac{kJ}{mol} \\ H_2 + \dfrac{1}{2}O_2 & \rightarrow & H_2O & \Delta H = -285.8\dfrac{kJ}{mol} \\ \hline C_6H_{12}O_6 + 6O_2 & \rightarrow & 6CO_2 + 6H_2O & \Delta H = -2803\dfrac{kJ}{mol} \end{array}$$

Um also bei der unteren Gleichung die Reaktantenseite zu erhalten nimmt man einfach die erste Gleichung einmal (weil man ein Glukose-Teilchen oder Mol in die letzte Reaktion reinstecken muß). Außerdem benötigen wir $3O_2$. Mit O_2 sind aber alle Gleichungen irgendwie verknüpft, deswegen schauen wir uns jetzt erstmal die Produktseite an. Dort stehen unten $6CO_2$ und $6H_2O$, die kriegen wir nur, wenn wir die Gleichung für die Entstehung von Wasser und die Gleichung für die Entstehung von Kohlendioxid jeweils sechsmal nehmen, wir erhalten also insgesamt einmal die erste Gleichung und sechsmal die zweite und dritte ergibt die letzte (rein formal).

Damit wären wir eigentlich fertig, wenn wir uns hundertprozentig sicher sind, daß wir uns erstens nicht verrechnet haben und wir zweitens die richtigen Gleichungen gewählt haben. Zum Testen ob das stimmt könnten wir einfach mal das ausrechnen, was wir für die oberen drei Gleichungen benötigen bzw. was sie im Endeffekt liefern und müßten dann gerade die untere Gleichung erhalten (wer will kann ja mal, aber ich hab's schon nachgerechnet, es stimmt).

Fazit: Wir brauchen einmal die erste und sechsmal die zweite und dritte Gleichung, um die letzte formal zusammenzubasteln. Die Enthalpien rechnen sich nun genauso wie die Formeln, d.h. die Enthalpie der letzten Gleichung ist gleich einmal der Enthalpie der ersten Gleichung plus sechsmal den Enthalpien der zweiten und dritten Gleichung oder formal

$$-2803\frac{kJ}{mol} = X + 6 \cdot \left(-393.1\frac{kJ}{mol}\right) + 6 \cdot \left(-285.8\frac{kJ}{mol}\right)$$

Daraus folgt unmittelbar die gesuchte Enthalpie als

$$X = 1270.4\frac{kJ}{mol},$$

was aber noch nicht die in der Fragestellung gesuchte ist, da es gerade die Zersetzung und nicht die Bildung von Glukose beschreibt; die Standardbildungsenthalpie der Glukose aus den Elementen ist also

$$\Delta H^0_{Glukose} = -1270.4\frac{kJ}{mol}$$

C.3 Innerer Druck, isothermer Drosseleffekt bei van-der-Waals-Gasen

Aufgabe 30

Berechnen Sie den inneren Druck $\Pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ und den isothermen Drosseleffekt

$\varepsilon = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ am kritischen Punkt für CO_2, das der van-der-Waals-Gleichung mit $a = 3.592\frac{l^2 atm}{mol^2}$ und $b = 0.04257\frac{l}{mol}$ gehorcht.

Lösung

Nach 4.3 ergibt sich der innerer Druck als

$$\Pi = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Das van-der-Waals-Gas gehorcht der Zustandsgleichung (oder sollte es zumindest) nach 2.6:

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

Und somit ist $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$:

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

Die kritischen Werte ergeben sich (s. ebenfalls 2.6) als:

$$V_K = 3b = 0.128\frac{l}{mol} \quad p_K = \frac{a}{3V_K^2} = 73.4atm \quad T_K = \frac{8p_K V_K}{3R} = 304.7K$$

Durch Einsetzen der Ableitung und der Gleichung für p erhält man:

$$\Pi = \frac{a}{V_K^2} = 220.2atm$$

Der isotherme Drosseleffekt ε ergibt sich nach 4.2 als

$$\varepsilon = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Der Differentialquotient ist so einfach wieder nicht zu berechnen, da die Gleichung nicht nach V aufgelöst werden kann, durch Anwenden der Euler'schen Beziehungen erhält man aber

$$\varepsilon = V - T\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}.$$

Der Differentialquotient der van-der-Waals-Gleichung ist dann gleich

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{R}\left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right) = 0$$

d.h. $\epsilon = -\infty$.

C.4 Kritische, Boyle-, Siede-, Inversionstemperatur

Aufgabe 31
Wie sind die kritische Temperatur, die Boyletemperatur und die Inversionstemperatur miteinander verknüpft? Wie groß ist die Siedetemperatur relativ zur kritischen Temperatur. Geben Sie Zahlenwerte für die Gase mit den folgenden Parametern:

	Ar	H_2	N_2	H_2O	
a	1.345	0.2444	1.390	5.44	$l^2 atm \cdot mol^{-2}$
b	0.0322	0.0266	0.03913	0.0304	$l \cdot mol^{-1}$

Lösung
Die Temperaturen ergeben sich nach 2.6 und 4.5 als:

$$T_K = \frac{8a}{27bR}$$
$$T_B = \frac{27}{8} T_K = \frac{a}{bR}$$
$$T_S = (0.64 \pm 0.03) T_K$$
$$T_I = \frac{27}{4} T_K = \frac{2a}{bR}$$

Damit ergeben sich folgende Werte für die Gase:

	Ar	H_2	N_2	H_2O
T_K	154.21K	33.92K	131.15K	660.65K
T_B	520.46K	114.48K	442.63K	2229.69K
T_S	102.81K	22.61K	87.43K	440.43K
T_I	1040.92K	228.96K	885.26K	4459.39K

C.5 Innerer Druck Π und Druck für reale Gase

Aufgabe 32
Leiten Sie die Beziehung für den inneren Druck Π der realen Gase ab. Geben Sie Zahlenwerte des inneren Drucks Π und des Gasdruckes p von Argon für

$$V = 0.01; 0.1; 1; 10; 100 \frac{l}{mol}$$

und für $T = 100; 200; 400K$ an ($a = 1.345 \frac{l^2 atm}{mol}$, $b = 0.0322 \frac{l}{mol}$).
Lösung
Nach 4.3 ergibt sich Π als

$$\Pi = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Die van-der-Waals-Gleichung ergibt sich nach 2.6 als

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

Durch Einsetzen erhält man so, das offenbar temperaturunabhängige Π:

$$\Pi = \frac{RT}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}$$

Und es ergeben sich folgenden Werte:

	0.01	0.1	1	10	100	$l \cdot mol^{-1}$
Π	13450	134.5	1.345	$1.345 \cdot 10^{-2}$	$1.345 \cdot 10^{-4}$	atm
p 100K	−13820	−1224	7.134	0.8098	$8.195 \cdot 10^{-2}$	atm
p 200K	−14189	−1103	15.61	1.633	0.1640	atm
p 400K	−14928	−861	32.57	3.279	0.3282	atm

Die negativen Drücke sind natürlich unsinnig, so daß wir erst ab 10atm eine in etwa richtige Beschreibung des Drucks durch die van-der-Waals-Gleichung erhalten, weil offenbar mit zunehmenden Volumen der innere Druck des Gases vernachlässigbar klein wird.

C.6 V und T bzw. p bei adiabatischer Volumenänderung

Aufgabe 33

Geben Sie den Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur sowie zwischen Volumen und Druck bei adiabatischer Volumenänderung an (modifizierte Poisson-Beziehungen). Geben Sie die Endtemperatur bei Kompression von 1 Mol Argon von 100l auf 10l, von 10l auf 1l, von 1l auf 0.1l sowie von 0.5l auf 0.05l an (Ausgangsdruck 1bar, Ausgangstemperatur 273K).

Lösung

Die für das Problem passende Poissonsche Gleichung ergibt sich nach 4.9.3 als

$$C_V \frac{dT}{T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Die partielle Ableitung des Drucks nach der Temperatur können wir aber durch einfaches Ableiten der van-der-Waals-Gleichung (s. 2.5.1) gewinnen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b},$$

so daß sich die Gleichung dann darstellt als

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

Und nun muß man fürs Integrieren nur noch wissen, daß C_V für viele Gase nahezu temperaturunabhängig ist (s. Atkins S.77), und es ergibt sich

$$\int C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln T = -R \ln (V-b) + C = -\int \frac{R}{V-b} dV.$$

Wenn wir das jetzt noch ein bißchen umformen erhalten wir den gesuchten Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur:

$$C_V \ln T = -R \ln (V-b) + C \Rightarrow T^{C_V} = (V-b)^{-R} \cdot k \Rightarrow T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = konst.$$

Für die Abhängigkeit des Volumens vom Druck setzen wir nun einfach in die entstandene Gleichung für T die van-der-Waals-Gleichung ein, d.h.

$$T = \frac{1}{R}\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) \Rightarrow \frac{1}{R}\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\left(1+\frac{R}{C_V}\right)} \ .$$

Da die Einheiten übereinstimmen ergibt sich für die vordere Klammer irgendein Druck und für die zweite irgendein Volumen, d.h. es gilt

$$p \cdot V^{\left(1+\frac{R}{C_V}\right)} = konst. \ .$$

Nach der oben hergeleiteten Beziehung gilt

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b}\right)^{\frac{R}{C_V}}$$

und mit $C_V = \frac{3}{2}R$ nach 3.4 bzw. 3.5 (Argon ist einatomig und kann deswegen nur drei Freiheitsgrade haben) ergibt sich

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b}\right)^{\frac{2}{3}}$$

und damit eingesetzt:

V	100 → 10	10 → 1	1 → 0.1	0.5 → 0.05	l
T	1270	1292	1606	2413	K

C.7 Volumenabhängigkeit von C_V

Aufgabe 34

Leiten Sie den Ausdruck für die Volumenabhängigkeit der molaren Wärmekapazität C_V ab.

Lösung

Der Ausdrücke für C_V und Π ergeben sich nach 2.2 und 4.3 als

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \Pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Das reale Gas gehorcht nach wie vor der van-der-Waals-Gleichung nach 2.5.1:

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

Gesucht ist der folgende Differentialquotient, der sich als

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{d\left(\frac{dU}{dV}\right)_T}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} = 0$$

ergibt, da nach 4.3

$$\Pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}$$

und damit

$$\frac{d\Pi}{dT} = 0$$

C.8 Carnot'scher Kreisprozeß mit van-der-Waals-Gas

Aufgabe 35

Zeigen Sie, daß der Umwandlungswirkungsgrad Wärme→Arbeit des Carnot-Prozesses mit einem van-der-Waals-Gas genau so groß ist wie mit einem idealen Gas ($\eta = \frac{T_b - T_a}{T_b}$).

Lösung

Der Carnotsche Kreisprozeß (4.7.1) besteht aus vier Schritten, deren Energien sich folgendermaßen ergeben: Der erste Schritt ist eine isotherme Expansion bei einer Temperatur T_b, deren abgegebene Energie sich als

$$w_1 = \int_{V_1}^{V_2} -p dV$$

ausdrücken läßt und mit Hilfe der van-der-Waals-Gleichung sich als

$$w_1 = \int_{V_1}^{V_2} -p dV = -\left[RT_b \ln(V-b) + \frac{a}{V}\right]_{V_1}^{V_2} = -RT_b \ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

ergibt. Dementsprechend ergibt sich die abgegebene Energie des dritten Schritts, der isothermen Kompression bei T_a, als

$$w_3 = \int_{V_3}^{V_4} -p dV = -RT_a \ln\frac{V_4 - b}{V_3 - b} + a\left(\frac{1}{V_3} - \frac{1}{V_4}\right)$$

Der zweite Schritt ist eine adiabatische Expansion bei der die Temperatur T_b auf T_a fällt und bei der ebenfalls die Arbeit freiwird.

$$w_2 = -\int_{T_b}^{T_a} p dV$$

Dummerweise ändert sich bei einer adiabatischen Expansion aber T, so daß wir unsere Gleichung für p nicht mehr so einfach integrieren können. Also machen wir einen kleinen aber feinen Trick: Wir wissen, daß die Expansion adiabatisch sein soll, d.h. $dq = 0$ (keine Energieverbindung des Gases mit der Umwelt). Und so ergibt sich (mit 2.2):

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

Wenn wir jetzt alles Integrieren und wissen, daß C_V für viele Gase temperaturunabhängig ist und $\Pi = \frac{a}{V^2}$ gilt und wir deswegen den ersten Summanden von T_b nach T_a integrieren und den zweiten von V_2 nach V_3, erhalten wir:

$$w_2 = C_V(T_a - T_b) + a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_3}\right)$$

Entsprechend für den vierten Schritt, die adiabatische Kompression:

$$w_4 = C_V(T_b - T_a) + a\left(\frac{1}{V_4} - \frac{1}{V_1}\right)$$

und wenn wir jetzt alles zusammenzählen heben sich die Klammern nach dem a und die Klammern nach dem C_V alle gegeneinander weg und wir erhalten die gesamte von der Maschine geleistete Arbeit als

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = -RT_b \ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} - RT_a \ln\frac{V_4 - b}{V_3 - b} \ .$$

Um den Wirkungsgrad von dieser Maschine auszurechnen, muß man nun noch errechnen wieviel Energie in Form von Wärme von der Maschine bei dem Vorgang verbraucht wird. Gebraucht wird die Wärme aus dem Wärmereservoir offenbar nur bei dem isothermen Prozess, bei dem das Gas expandiert, um die Temperatur aufrecht zu erhalten; bei dem anderen isothermen Vorgang gewinnen wir Wärme, also nach 4.5:

$$q = -RT_b \ln\frac{V_2}{V_1} - RT_a \ln\frac{V_4}{V_3}$$

Wenn wir jetzt noch hoffen, daß etwas ähnliches wie in 4.7.1 für reale Gase gilt, sollte man die Aufgabe komplett lösen können (wer eine komplette Lösung hat, kriegt einen Gummipunkt).

C.9 Molare Wärmekapazität C_P eines van der Waals Gases

Aufgabe 36

Wie groß ist die molare Wärmekapazität C_P eines van-der-Waals-Gases am kritischen Punkt?

Lösung

…unendlich …

C.10 Wärmepumpe, Carnotmaschine im Einsatz

Aufgabe 37

Sie müssen Ihrer Wohnung täglich $10^5 kcal$ an Wärme zuführen, um bei einer Außentemperatur von $-10°C$ eine Raumtemperatur von $20°C$ aufrechtzuerhalten. Welche Menge an Primärenergie (Heizöl, Dieselöl, Verbennungsenthalpie $\Delta H = 10000 \frac{kcal}{kg}$) wird je Tag für die folgenden vier Alternativen benötigt?

1. Sie heizen die Wohnung durch Verbrennung des Öls in einem Ölofen.
2. Sie heizen die Wohnung elektrisch. Das Kraftwerk, daß den Strom liefert, sei eine ideale Carnot-Maschine, die zwischen den Temperaturen $T_a = 80°C$ und $T_b = 300°C$ arbeitet.
3. Die heizen mit einer elektrisch angetriebenen idealen Wärmepumpe, die der Umgebung Wärme entzieht; die elektrische Energie wird von einem Kraftwerk wie unter (2) geliefert.
4. Sie bauen im Keller Ihres Hauses ein kleines Blockkraftheizwerk bei gleichen Bedingungen wie (2), betreiben damit eine Wärmepumpe wie (3); aber die Abwärme Ihres Kraftwerkes bei T_a wird über einen Wärmetauscher ebenfalls in die Wohnung übertragen.

In allen Fällen sei ideal zu rechnen, d.h. keine Wärmeverluste mit Abgasen über den Schornstein, keine Übertragungsverluste der elektrischen Energie. . . .

Lösung

Teilaufgaben:

1. Ein einfacher Dreisatz (hoffe ich):
$$\Delta H \cdot x = 10^5 kcal \Rightarrow x = 10kg$$
2. Der Wirkungsgrad der Carnotmaschine ergibt sich nach 4.7.2 als
$$\eta = \frac{w}{q} = \left(1 - \frac{T_a}{T_b}\right) = 0.3839 \ .$$
Damit ergibt sich für die Energiemenge, die in die Maschine pro Tag hineingesteckt werden muß
$$w = q \cdot 0.3839 = 38390kcal = 160623kJ = 160MJ = 3.8kg \text{ Öl}$$
pro Tag.
3. Der Wirkungsgrad der Wärmepumpe ergibt sich als (4.8.1):
$$\eta_2 = \frac{T_b - T_a}{T_b} = 0.1024$$

Das heißt die Wärmepumpe benötigt am Tag

$$W_{Pumpe} = 10^5 kcal \cdot \eta_2$$

Energie. Weiterhin wird sie mit der Carnotmaschine aus (2) betrieben, d.h. die Energie, die die Carnotmaschine benötigt, ergibt sich pro Tag als

$$\begin{aligned} W_{Maschine} &= W_{Pumpe} \cdot \eta_1 = 10^5 kcal \cdot \eta_2 \eta_1 \\ &= 3931 kcal = 16.448 MJ = 0.39 kg \text{ Öl} \end{aligned}$$

4. Die 10000kcal ergeben sich aus der Abwärme des Kraftwerkes und der gepumpten Wärme (=Arbeit(1) multipliziert mit η_2):

$$10^5 kcal = W_a/(1-\eta_1) + W_a/(\eta_1 \cdot \eta_2)$$
$$\Rightarrow W_a = 3565 kcal = 14.920 MJ = 0.36 kg \text{ Öl}$$

Achtung: bei den Lösungen des zweiten bis vierten Aufgabenteils ist durch η_1 zu dividieren. Entsprechend ergeben sich andere Werte!!!

C.11 Entropieänderung bei Temperaturerhöhung

Aufgabe 38

Berechnen Sie die Entropieänderung eines Moles eines idealen einatomigen Gases und von flüssigem Quecksilber $C_V = 5.63 \frac{cal}{mol \cdot K}$, $C_P - C_V = 1.02 \frac{cal}{mol \cdot K}$ bei einer Temperaturänderung von $300K$ auf $301K$ bei

1. konstantem Druck.
2. konstantem Volumen.

Lösung

Teilaufgaben:

1. Nach 4.9.2 gilt, daß die Änderung der Entropie sich bei konstantem Druck als

$$\Delta S = \int_{T_A}^{T_E} \frac{C_p}{T} dT$$

ergibt. Beim idealen einatomigen Gas gilt nach 4.5 $C_P = \frac{5}{2}R$, d.h. wir erhalten

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_E}{T_A} = 0.06917 \frac{J}{mol \cdot K}$$

und für flüssiges Quecksilber

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_E}{T_A} = 0.02213 \frac{cal}{mol \cdot K} = 0.09259 \frac{J}{mol \cdot K}$$

2. Nach 4.9.2 gilt, daß die Änderung der Entropie sich bei konstantem Volumen als

$$\Delta S = \int_{T_A}^{T_E} \frac{C_V}{T} dT$$

ergibt. Beim idealen Gas gilt nach 4.5 $C_V = \frac{3}{2}R$, d.h. wir erhalten

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_E}{T_A} = 0.04150 \frac{J}{mol \cdot K}$$

und für flüssiges Quecksilber

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_E}{T_A} = 0.01874 \frac{cal}{mol \cdot K} = 0.07839 \frac{J}{mol \cdot K}$$

C.12 Entropieänderung bei Druckerhöhung

Aufgabe 39

Berechnen Sie die Entropieänderung eines idealen Gases und von flüssigem Quecksilber bei isothermer Druckerhöhung von $1atm$ auf $2atm$ ($\alpha_{Hg} = 1.8 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K}$; $V_{Hg} = 18 \frac{cm^3}{mol}$).

Lösung

Allgemein ist zu beachten, daß sich sowohl Volumen als auch Druck ändern. Das stellt aber kein großes Problem dar, da man, da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, rechnerisch zuerst bei konstantem Volumen den Druck erhöhen kann und dann das Volumen bei konstantem Druck ändern. Das heißt, wir berechnen als erstes die Entropieänderung bei einer Druckerhöhung bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur. Die ergibt sich nach 4.9.2 als

$$\Delta S = -\int_{p_A}^{p_E} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -R \ln \frac{p_E}{p_A} = -5.7628 \frac{J}{mol \cdot K} \ .$$

Die Entropieänderung bei einer Volumenänderung, die der Druckerhöhung entspricht, aber gerechnet bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, ergibt sich als

$$\Delta S = \int_{V_A}^{V_E} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = R \ln \frac{V_E}{V_A}$$

Den Zusammenhang zwischen Volumen und den gegebenen Drücken liefert uns das ideale Gasgesetz $pV = nRT$:

$$\Delta S = R \ln \frac{RTp_A}{RTp_E} = -5.7628 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Durch Addieren der beiden errechneten Änderungen der Entropien erhalten wir die Gesamtänderung der Entropie als

$$\Delta S = 11.5256 \frac{J}{mol \cdot K} \ .$$

Bei Flüssigkeiten ändert sich das Volumen durch Druckänderung kaum, d.h. wir erhalten nur

$$\Delta S = -\int\limits_{p_A}^{p_E} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \ .$$

Der Differentialquotient mit Volumen und Temperatur wird nach 2.3.1 gegeben durch

$$\begin{aligned} \left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \Rightarrow \Delta S &= -\int\limits_{p_A}^{p_E} \alpha V dp = -\alpha V \left(p_E - p_A\right) \\ &= -3.24 \cdot 10^{-6} \tfrac{atm \cdot l}{K \cdot mol} = -0.3283 \tfrac{J}{K \cdot mol} \end{aligned}$$

C.13 Schmelzpunkt berechnen

Aufgabe 41

Berechnen Sie den Schmelzpunkt von Eis bei $132 atm$ ($\Delta H_{schmelz} = 1436 \frac{cal}{Mol}$; $V_{H_2O} - V_{Eis} = -1.64 \frac{cm^3}{Mol}$).

Lösung

Nach 4.14.3 gilt für die Phasengrenzlinie flüssig–fest

$$p_1 = p_2 + \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

Umgeformt nach T_2 ergibt das

$$T_2 = T_1 e^{(p_2 - p_1) \frac{\Delta V}{\Delta H}}$$

Setzt man jetzt für $T_1 = 273.15K$ und $p_1 = 1atm = 101325Pa$ für den Standardschmelzpunkt von Wasser ein und für den Rest die gegebenen Werte $p_2 = 132atm = 13374900Pa$, $\Delta V = -1.64 \frac{cm^3}{Mol} = -1.64 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{Mol}$ und $\Delta H = 1436 \frac{cal}{Mol} = 6008 \frac{J}{Mol}$ erhält man für den Schmelzpunkt von Eis bei $132atm$ $T_2 = 272.16K$.

C.14 Druck-, Volumenabhängigkeit der Entropie

Aufgabe 42

Leiten Sie die allgemeinen Ausdrücke für die Volumen- und Druckabhängigkeit der Entropie eines van der Waals Gases für kleine Drücke bei konstanter Temperatur ab (z. B. $S(V) = S(V_0) + f(V, V_0)$).

Lösung

Nach 4.9.2 gilt bei konstanter Temperatur für die Volumenabhängigkeit der Entropie folgende Formel:

$$S(V) = S(V_0) + \int\limits_{V_0}^{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Das van der Waals Gas ergibt sich nach 2.6 zu:

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

Dies abgeleitet eingesetzt und integriert ergibt:

$$S(V) = S(V_0) + \int\limits_{V_0}^{V} \frac{R}{V-b} dV = S(V_0) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right)$$

für die Druckabhängigkeit ergibt sich:

$$S(p) = S(p_0) - \int\limits_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Für kleine Drücke kann man anscheinend die Virialgleichung mit $B = B(T)$ anwenden (s. 2.5.3) (zumindest hat sich „der große Meister“ dazu hinreißen lassen).

$$pV = RT + Bp = RT + (b - \tfrac{a}{RT})p \quad \Rightarrow V = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

ableiten, einsetzen, integrieren:

$$S(p) = s(p_0) - \int\limits_{p_0}^{p} \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} dp = S(p_0) - R \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) - \frac{a}{RT^2}(p - p_0)$$

Ergänzung: wenn man die Druckabhängigkeit mit der „richtigen“ van der Waals Gleichung rechnet, erhält man:

$$S(p) = S(p_0) - R \ln\left(\frac{-aV + 2ab + V^3 p}{-aV + 2ab + V^3 p_0}\right)$$

C.15 Entropieänderung bei Gasmischung

Aufgabe 44

Je ein Behälter von 5 Liter Volumen ist bei $298K$ mit reinem Stickstoff unter $3bar$ bzw. reinem Wasserstoff unter $1bar$ gefüllt. Wie ändert sich die Entropie, wenn sich die Gase bei konstantem Gesamtvolumen und konstanter Temperatur vollständig mischen? Welche Entropieänderung ergibt sich, wenn vor der Durchmischung ein Behälter mit Stickstoff unter $3bar$ und der andere Behälter mit Stickstoff unter $1bar$ gefüllt war.

Lösung

Nach 4.15 gilt für das chemische Potential einer Komponente

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$$

mit μ_i als chemisches Potential, μ_i^0 Standardpotential (d.h. bei Standardtemperatur und Standarddruck p^0), und p_i (Partial-)Druck.
Die molare Entropie ergibt sich damit nach 4.12 durch

$$S_i = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = S_i^0 - R \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right),$$

d.h. für eine Komponente ergibt sich die Entropie der betrachteten Stoffmenge n aks

$$S_i = n_i \cdot \left(S_i^0 - R \ln \frac{p_i^{Anfang}}{p^0}\right)$$

Für den ersten Teil ergibt sich für den Kasten Stickstoff mit den gegebenen Werten $p_{N_2}^{Anfang} = 3bar = 3 \cdot 10^5 Pa$, $V = 5l = 5 \cdot 10^{-3} m^3$ und $T = 298K$ nach dem idealen Gasgesetz (2.1) $n = \frac{pV}{RT}$ eine Stoffmenge von $0.606 Mol$ und für den Wasserstoff mit $p_{H_2}^{Anfang} = 1bar$ $0.202 Mol$. Damit erhält man bezogen auf den Standarddruck $1bar$ für die Anfangskästen Entropien von

$$\begin{aligned} S_{N_2} &= 0.606 Mol \cdot \left(S_{N_2}^0 - R \ln \tfrac{3bar}{1bar}\right) = 0.606 Mol \cdot S_{N_2}^0 - 5.535 \tfrac{J}{K} \\ S_{H_2} &= 0.202 Mol \cdot \left(S_{H_2}^0 - R \ln \tfrac{1bar}{1bar}\right) = 0.202 Mol \cdot S_{H_2}^0 \\ S_g^{Anfang} &= S_{N_2} + S_{H_2} = 0.606 Mol \cdot S_{N_2}^0 + 0.202 Mol \cdot S_{H_2}^0 - 5.535 \tfrac{J}{K} \end{aligned}$$

Nach der Vermischung herrscht in dem Gesamtvolumen $10l$ ein Druck von $2bar$ (kann man mit dem idealen Gasgesetz nachrechnen, falls man will) und da sich die Teilchenzahlen nicht geändert haben, beträgt der Partialdruck des Stickstoffs $p_{N_2}^{Ende} = \frac{3}{4} p = 1.5bar$ und der des Wasserstoffs $p_{H_2}^{Ende} = \frac{1}{4} p = 0.5bar$. Es ergibt sich also für den ganzen Eimer die Entropie von

$$\begin{aligned} S_{N_2} &= 0.606 Mol \cdot \left(S_{N_2}^0 - R \ln \tfrac{1.5bar}{1bar}\right) = 0.606 Mol \cdot S_{N_2}^0 - 2.043 \tfrac{J}{K} \\ S_{H_2} &= 0.202 Mol \cdot \left(S_{H_2}^0 - R \ln \tfrac{0.5bar}{1bar}\right) = 0.202 Mol \cdot S_{H_2}^0 + 1.164 \tfrac{J}{K} \\ S_g^{Ende} &= S_{N_2} + S_{H_2} = 0.606 Mol \cdot S_{N_2}^0 + 0.202 Mol \cdot S_{H_2}^0 - 0.879 \tfrac{J}{K} \end{aligned}$$

und damit als Gesamtänderung der Entropie

$$\Delta S = \Delta S_g^{Ende} - \Delta S_g^{Anfang} = 4.66\frac{J}{K}.$$

Im zweiten Teil geht es genauso: So erhält man für die Anfangsentropie

$$\begin{aligned} S_I^{Anfang} &= 0.606Mol \cdot \left(S^0_{N_2} - R\ln\tfrac{3bar}{1bar}\right) = 0.606Mol \cdot S^0_{N_2} - 5.535\tfrac{J}{K} \\ S_{II}^{Anfang} &= 0.202Mol \cdot \left(S^0_{N_2} - R\ln\tfrac{1bar}{1bar}\right) = 0.202Mol \cdot S^0_{N_2} \\ S_g^{Anfang} &= S_I^{Anfang} + S_{II}^{Anfang} = 0.808Mol \cdot S^0_{N_2} - 5.535\tfrac{J}{K} \end{aligned}$$

und für die Entropie des Endzustandes

$$S_g^{Ende} = 0.808Mol \cdot \left(S^0_{N_2} - R\ln\frac{2bar}{1bar}\right) = 0.808Mol \cdot S^0_{N_2} - 4.656\frac{J}{K}.$$

Damit ergibt sich als Entropiedifferenz

$$\Delta S = S_g^{Ende} - S_g^{Anfang} = 0.88\frac{J}{K}$$

C.16 Fraktionierte Destillation einer idealen Mischung

Aufgabe 45

Zeichnen Sie den Dampfdruck über einer idealen flüssigen Mischung der Komponenten A und B in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A bei konstanter Temperatur. Die Dampfdrücke der reinen Komponenten sind $p_A^\circ = 0.75atm$ und $p_B^\circ = 0.5atm$. Zeichnen Sie in das Diagramm die Kurve ein, die die jeweilige Zusammensatzung der Gleichgewichts-Dampfphase ergibt. Wie oft muß die Einzeltrennoperation (partielle Verdampfung und Kondensation) wiederholt werden, um ausgehend om Molenbruch $x_{A,l} = 0.2$ in der flüssigen Phase ein Produkt mit dem Molenbruch $x_A = 0.74$zu erhalten?

Lösung

Nach 4.15 ergibt sich das Raoult'sche Gesetz, das den Dampfdruck einer Komponente über einer idealen Mischung beschreibt, als $p_i = x_i \cdot p_i^0$, wobei p_i der partielle Dampfdruck der Komponente, x_i der Molenbruch der Komponente in der Flüssigkeit und p_i^0 der Dampfdruck der reinen Komponente ist. Weiterhin ergibt sich der gesamte Dampfdruck p der Mischung aus der Summe der einzelnen Dampfdrücke p_i der Komponenten und die Summe der Molenbrüche x_i in der Flüssigkeit ist natürlich 1. Also gilt:

$$\begin{gathered} p_A = x_A p_A^0 \quad p_B = x_B p_B^0 \quad x_A + x_B = 1 \\ p = p_A + p_B = x_A p_A^0 + x_B p_B^0 = p_B^0 + x_A(p_A^0 - p_B^0) \end{gathered}$$

Damit erhält man in dem Diagramm die Gerade (den Dampfdruck über der Mischung in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A).

Die Kurve erhält man, indem man auf der x–Achse statt dem Molenbruch x_A (d.h. den Anteil von A in der Flüssigkeit) den Molenbruch y_A aufträgt, der den Anteil von A im Dampf ausdrückt. Den Molenbruch kann man nach 2.1.1 ausdrücken als $y_A = \frac{p_A}{p}$. Setzt man für $p_A = x_A p_A^0$ ein, erhält man durch Auflösen

$$x_A = y_A \frac{p}{p_A^0}$$

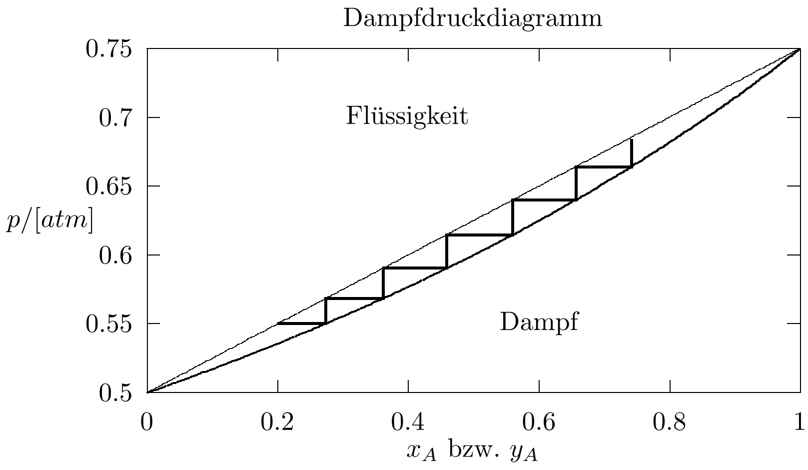
und damit mit dem oben gefundenen Ausdruck für p

$$p = p_B^0 + x_A(p_A^0 - p_B^0) = p_B^0 + y_A \frac{p}{p_A^0}(p_A^0 - p_B^0)$$

Durch Auflösen der Gleichung nach p ergibt sich

$$p = \frac{p_A^0 p_B^0}{p_A^0 + y_A(p_B^0 - p_A^0)}$$

und damit p in Abhängigkeit von y_A, d.h. der Dampfdruck in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Dampfes.



Die Anzahl der nötigen Schritte kann man entweder am Graphen ablesen (6 Schritte werden benötigt) oder man kann sie errechnen, indem man

$$s = \frac{\ln \alpha}{\ln \beta}$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{Produkte}}{\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{Edukte}}$$

$$\beta = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$

rechnet. Eingesetzt erhält man

$$\alpha = \frac{\frac{0.74}{1-0.74}}{\frac{0.2}{1-0.2}} = 11.385$$
$$\beta = \frac{0.75atm}{0.5atm} = 1.5$$
$$s = \frac{\ln 11.385}{\ln 1.5} = 6$$

d.h. es werden sechs Schritte benötigt.

C.17 Gefrierpunktserniedrigung

Aufgabe 46

Eine Lösung von $0.1 Mol\ KF$ in $1kg$ reiner Essigsäure (CH_3COOH); Schmelzpunkt 290K, Schmelzenthalpie $\Delta H = 11.4\frac{kJ}{Mol}$) ergibt eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,736K$. Wie groß ist die scheinbare Molmasse der Essigsäure? Was folgern Sie aus dem Ergebnis?

Lösung

Nach 4.17.2 ergibt sich die Temperaturdifferenz bei der Gefrierpunktserniedrigung als

$$\Delta T = K_K m = -\frac{RT^2 M}{\Delta H} m,$$

wobei in diesem Fall T den Schmelzpunkt und ΔH die Schmelzenthalpie der reinen Essigsäure sind. M ist das Molgewicht des Lösungsmittels (also der Essigsäure) und m ist die Molalität der Lösung, d.h. die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes pro Kilogramm Lösungsmittel.

Löst man die Gleichung nach M auf und setzt die gegebenen Werte ein, erhält man

$$M = -\frac{\Delta T \Delta H}{mRT^2} = 0.12\frac{kg}{Mol}.$$

Das tatsächliche Molgewicht von Essigsäure beträgt die Hälfte ($0.06\frac{kg}{Mol}$) dieses Wertes, was darauf schließen läßt, daß das KF in Essigsäure dissoziiert in K^+ und F^- und wir somit die doppelte Anzahl von gelösten Teilchen und damit die doppelte Molalität erhalten.

C.18 Reaktionsgrößen und Gleichgewichtskonstanten

Aufgabe 47+48

Die Komponenten der Ammoniaksynthese

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$

haben die folgenden thermodynamischen Standarddaten($1atm$, $25°C$).

	H_2	N_2	NH_3	
$H°$	0	0	-11.04	$\frac{kcal}{Mol}$
$S°$	31.211	45.767	46.01	$\frac{cal}{Mol \cdot K}$

Wie groß sind die Reaktionsenthalpie ΔH°, die Reaktionsentropie ΔS°, die freie Reaktionsenthalpie ΔG° sowie die Gleichgewichtskonstante K_p? Wie groß ist der Gleichgewichtsmolenbruch des gasförmigen NH_3 bei $25°C$ und einem Gesamtdruck von $1atm$, $10^{-2}atm$ und $10^{-4}atm$, wenn jeweils von einem stöchiometrischen H_2/N_2–Gemisch ausgegangen wird?
Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante der Ammoniaksynthese bei $200°C$ und $400°C$? Die molaren Wärmekapazitäten der drei Komponenten sind etwa $C_{p,H_2} = C_{p,N_2} = \frac{7}{2}R$ und $C_{p,NH_3} = 10\frac{cal}{Mol\cdot K}$ (temperaturunabhängig).

Lösung

Nach 4.2.1 und 4.21 ergeben sich die Reaktionsenthalpie bzw. Reaktionsentropie als

$$\Delta H^\circ = 2H^\circ_{NH_3} - H^\circ_{N_2} - 3H^\circ_{H_2} = -22.08\tfrac{kcal}{Mol}$$
$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{NH_3} - S^\circ_{N_2} - 3S^\circ_{H_2} = -47.38\tfrac{cal}{Mol\cdot K}$$

Damit kann man die freie Reaktionsenthalpie nach

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\cdot\Delta S^\circ = -7.96\frac{kcal}{Mol} = -33.30\frac{kJ}{Mol}$$

errechnen. Nun ergibt sich die Gleichgewichtskonstante allgemein aus

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K,$$

wobei zu beachten ist, daß die Gleichgewichtskonstante K_p gesucht ist, die bezogen ist auf den Standarddruck und sich ergibt als

$$\Delta G^\circ = -RT\ln\left(K_p\cdot(p^0)^{-\Delta n}\right)$$

mit Δn als Differenz der Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte und der Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte, d.h. in dem Fall $2-4=-2$ (alles nach 4.21). Somit erhält man für K_p

$$K_p = (p^0)^{\Delta n}e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 6.89\cdot 10^5 atm^{-2}$$

Der Gleichgewichtskonstante ergibt sich nach 4.21.1 als

$$K_x = \frac{x^2_{NH_3}}{x^3_{H_2}x_{N_2}} = K_p\cdot p^{-\Delta n}$$

Unter Zuhilfenahme der Gleichungen

$$x_{N_2} = \frac{1}{3}x_{H_2} \qquad x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$$

(da wir ein stöchiometrisches H_2/N_2–Gemisch haben) erhält man den Ausdruck

$$K_p\cdot p^{-\Delta n} = \frac{x^3_{NH_3}}{\frac{1}{3}\left(\frac{3}{4}-\frac{3}{4}x_{NH_3}\right)^4}.$$

Wie man den nach x_{NH_3} auflösen soll, ist mir nicht so ganz klar, also habe ich Maple zur Hilfe genommen, und man erhält folgende Ergebnisse:

p	$1atm$	$10^{-2}atm$	$10^{-4}atm$
x_{NH_3}	0.94	0.55	0.025

Um die Gleichgewichtskonstante bei anderen Temperaturen ausrechnen zu können, muß man die gegebenen Enthalpien bzw. Entropien umrechnen. Dazu empfiehlt sich nach 4.26

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

womit man durch Umformen und Integrieren (da C_p temperaturunabhängig sein soll) die Ausdrücke

$$\begin{aligned} H &= H^\circ + C_p(T - T^\circ) \\ S &= S^\circ + C_p(\ln T - \ln T^\circ) = S^\circ + C_p \ln \tfrac{T}{T^\circ} \end{aligned}$$

bzw. für die Reaktionsenthalpien, –entropie

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H^\circ + \Delta C_p(T - T^\circ) \\ \Delta S &= \Delta S^\circ + \Delta C_p \ln \tfrac{T}{T^\circ} \\ \Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \end{aligned}$$

wobei sich ΔC_p (nach der Reaktionsgleichung) als

$$C_p = 2C_{p,NH_3} - 3C_{p,H_2} - C_{p,N_2} = -7,82 \frac{cal}{Mol \cdot K}$$

ergibt. Es ergeben sich also mit demselben Rechenweg für die Gleichgewichtskonstante wie oben folgende Zahlenwerte:

	ΔH	ΔS	ΔG	K_p
$200°C$	$-23.45\frac{kcal}{Mol}$	$-51.00\frac{cal}{Mol \cdot K}$	$674\frac{cal}{Mol}$	$0.49 atm^{-2}$
$400°C$	$-25.01\frac{kcal}{Mol}$	$-53.75\frac{cal}{Mol \cdot K}$	$11164\frac{cal}{Mol}$	$2.37 \cdot 10^{-4} atm^{-2}$

C.19 Dimerisation von NO_2

Aufgabe 49

Stickoxid NO_2 dimerisiert leicht zu N_2O_4. In einem geschlossenen Gefäß variablen Volumens V, das mit einem Mol reinen NO_2 gefüllt worden ist, stellen sich bei konstanter Temperatur bei verschiedenen Volumina die zugehörigen Gleichgewichts-Gesamtdrücke $p = p(N_2O_4) + p(NO_2)$ ein ($25°C$).

V	5	25	50	100	l
p	2.73	0.607	0.324	0.174	atm

Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_p der Dimerisierungsreaktion; wie groß die entsprechende freie Reaktionsenthalpie ΔG_R?

Lösung

Die Gleichgewichtskonstante K_p ergibt sich nach 4.19 und mit $p_i = x_i p$ und $x_i = \frac{n_i}{n}$ als

$$K_p = \frac{p_{N_2O_4}}{p^2_{NO_2}} = \frac{x_{N_2O_4}}{x^2_{NO_2} p}$$

Es ist bekannt, daß am Anfang $n^\circ_{N_2O_4} = 0 Mol$ bzw. $n^\circ_{NO_2} = 1 Mol$ vorhanden war und daß aus je zwei NO_2 ein N_2O_4 entsteht, d.h.

$$n_{N_2O_4} = \frac{1}{2}\left(n^\circ_{NO_2} - n_{NO_2}\right)$$

Mit dem idealen Gasgesetz ergibt sich weiterhin, daß insgesamt

$$n_{N_2O_4} + n_{NO_2} = \frac{pV}{RT}$$

Mol NO_2 und N_2O_4 in dem Volumen vorhanden sind. Ineinander eingesetzt erhält man damit für n_{NO_2} bzw. $n_{N_2O_4}$

$$n_{NO_2} = 2\frac{pV}{RT} - n^\circ_{NO_2} \qquad n_{N_2O_4} = n^\circ - \frac{pV}{RT}$$

und für die Molenbrüche

$$x_{NO_2} = 2 - \frac{n^\circ_{NO_2} RT}{pV} \qquad x_{N_2O_4} = \frac{n^\circ_{NO_2} RT}{pV} - 1.$$

Damit ergeben sich folgende Werte:

V	5	25	50	100	l
K_p	6.66	6.67	6.53	6.59	atm^{-1}

Damit erhält man für $\Delta G = -RT \ln K_p p^\circ$ (s. 4.21, die freie Enthalpie ist dann bezogen auf $25°C$ und $1 atm$) ungefähr $4680 \frac{J}{Mol} = 1119 \frac{cal}{Mol}$.

C.20 Exzeßgrößen

Aufgabe 50

Reale Gase folgen bei kleinen Drücken der Virialgleichung

$$pV = RT + Bp \qquad B = b - \frac{a}{RT}$$

(a,b van der Waals-Parameter). Die Abweichungen von den idealen Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik werden durch Exzeßgrößen, z.B. durch das exzeßchemische Potential μ^{Ex}, beschrieben, die wiederum durch die Aktivitätskoeffizienten f ausgedrückt werden, z.B.

$$\mu^{Ex} = \mu^{re} - \mu^{id} = RT \ln f = \int_0^p (V^{re} - V^{id}) dp$$

Drücken Sie die Aktivitätskoeffizienten und die Exzeßgrößen μ^{Ex}, S^{Ex}, H^{Ex}, V^{Ex}, C_p^{Ex} durch die van der Waals-Parameter aus.

Lösung

Nach der Aufgabenstelung ergibt sich μ^{Ex} als

$$\mu^{Ex} = \int_0^p (\frac{RT}{p} + B - \frac{RT}{p})dp = Bp$$

Mit

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

erhält man für S^{Ex}

$$S^{Ex} = -\left(\frac{\partial Bp}{\partial T}\right)_p = -p\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_p = -p\frac{a}{RT^2}.$$

Durch

$$H = G + TS \Rightarrow H = \mu + TS \Rightarrow H^{Ex} = \mu^{Ex} + TS^{Ex}$$

erhält man

$$H^{Ex} = pB - \frac{pa}{RT}$$

und mit

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

ergibt sich $V^{Ex} = B$. Als letztes erhält man mit

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

für C_p^{Ex}

$$C_p^{Ex} = 2\frac{pa}{RT^2}$$

(alle partiellen Ableitungen sind in 4.26 nachzulesen).

C.21 Ideale Mischung aus idealen Gasen

Aufgabe 52

Berechnen Sie für ideale Mischungen von drei idealen Gaskomponenten die auf $1Mol$ bezogenen Mischungsgrößen ($\Delta Y_{Mol}, Y = G, S, H, V$) für $x_1 = 0$; 0.3; 0.5; 0.7; 1 und jeweils $x_2 = x_3$, $x_2 = \frac{1}{2}x_3$ und $x_2 = 2x_3$.

Lösung

Nach 4.15 gilt für μ_i, d.h. für das chemische Potential einer Komponente, bei einer idealen Mischung

$$\mu_i = \mu^\circ + RT\ln x_i$$

mit μ° als chemischen Potential des reinen Stoffes unter denselben Bedingungen. Die Differenz der Summen der chemischen Potentiale (gewichtet nach den Molenbrüchen) vor bzw. nach der Vermischung ergeben dann $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu = \sum x_i \mu_i - \sum x_i \mu^\circ = RT \sum x_i \ln x_i$$

und da die Mischungsgrößen auf ein Mol bezogen werden gilt $\Delta G = \Delta\mu$.
Nach den Formeln aus 4.26 erhalten wir damit für ΔV

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial p} \right)_{T,x} = 0,$$

d.h. bei einer idealen Mischung idealer Gase tritt keine Volumenänderung auf.
Für ΔS ergibt sich

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T} \right)_{p,x} = -R \sum x_i \ln x_i$$

und damit für ΔH

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0$$

d.h. die ideale Mischung erwärmt sich nicht.
Weiterhin kann man erkennen, daß der Fall $x_2 = \frac{1}{2}x_3$ und $x_2 = 2x_3$ dieselben sind. Setzt man die gegebenen Molenbrüche ein, erhält man (^{I} bezeichnet den Fall $x_2 = x_3$, ^{II} die andern beiden Fälle; um ΔG errechnen zu können benötigt man noch eine Temperatur.).

x_1	0	0.3	0.5	0.7	1	
ΔS^I	5.76	9.11	8.64	6.81	0	$\frac{J}{K \cdot Mol}$
ΔS^{II}	5.29	6.71	8.41	6.67	0	$\frac{J}{K \cdot Mol}$

D Übungsaufgaben Reaktionskinetik

D.1 Zeitgesetz einer Reaktion $A + B \to C$ 2. Ordnung

Aufgabe 54

Zeigen Sie, daß das allgemeine Zeitgesetz einer Reaktion 2. Ordnung für die Reaktion $A + B \to C$

$$\frac{1}{A^0 - B^0} \ln \frac{A \cdot B^0}{A^0 \cdot B} = kt$$

für die Grenzfälle $A^0 \ll B^0$ bzw. $B^0 = A^0 + \varepsilon$ mit $\varepsilon \to 0$ in die folgenden Grenzgesetze übergeht:

$$\ln \frac{A}{A^0} = -kB^0 t \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{A} - \frac{1}{A^0} = kt \ .$$

(Symbole A, B stehen für Konzentrationen der entsprechenden Teilchen, $A^0 = A(t = 0)$ usw.)

Lösung

Falls $A^0 \ll B^0$ gilt, folgt daraus erstens $B_0 = B$, da B im großen Überschuß vorhanden ist und sich dadurch die Konzentration von B kaum ändert, und zweitens $B_0 + A_0 = B_0$. Daraus folgt das vereinfachte Zeitgesetz:

$$-\frac{1}{B^0} \ln \frac{A \cdot B^0}{A^0 \cdot B^0} = kt \Leftrightarrow \ln \frac{A}{A^0} = -B^0 \cdot kt \ .$$

Falls $B^0 \approx A^0$ gilt, haben wir es etwas schwerer, da wir beim Einsetzen von $B_0 = A_0$ im Nenner des Bruches eine Null erhalten und da ja $A = A^0 + x$ und $B = B^0 + x$ und damit in diesem $A = B$ gelten, erhalten wir im Logarithmus eine Eins, d.h. als Ausdruck $\infty \cdot 0$, was ja offenbar Unsinn ist. Doch mit ein wenig Unterstützung der Analysis I Vorlesung weiß man nun wie solche Ausdrücke zu lösen sind: mit der Regel von de l'Hospital. Um die Regel anzuwenden, ersetzen wir ersteinmal alles, was da steht durch Beziehungen mit einem A, A^0 oder ε, und wir erhalten:

$$\frac{\ln \frac{A(A^0+\varepsilon)}{A^0(A+\varepsilon)}}{\varepsilon} = kt$$

Nun lassen wir ε gegen Null gehen und müssen feststellen, daß wir etwas wie $\frac{0}{0}$ erhalten, ein vollkommen unbestimmter Ausdruck. Doch nun lassen wir die Regel von de l'Hospital sprechen, die besagt, daß unter bestimmten Bedingungen (die in diesem Fall alle erfüllt sind; wer es nicht glaubt, kann es in irgendeinem Mathebuch nachlesen) der Grenzwert von $\frac{f}{g}$ gleich dem Grenzwert von $\frac{f'}{g'}$ ist. Also leiten wir einfach den Zähler und den Nenner einmal nach ε ab und erhalten so:

$$\frac{\frac{A^0(A+\varepsilon)}{A\left(A^0+\varepsilon\right)} \cdot \left(\frac{A\left(A^0+\varepsilon\right)}{A^0(A+\varepsilon)}\right)'}{1} = \frac{A^0(A+\varepsilon)}{A(A^0+\varepsilon)} \cdot \frac{AA^0(A+\varepsilon) - A\left(A^0+\varepsilon\right)A^0}{(A^0(A+\varepsilon))^2} =$$

$$\frac{(A+\varepsilon)-\left(A^0-\varepsilon\right)}{(A^0+\varepsilon)(A+\varepsilon)} \to \frac{A-A^0}{A^0 A} \text{ für } \varepsilon \to 0$$

Damit haben wir das Ergebnis schon fast da stehen. Eine Partialbruchzerlegung oder scharfes Hinsehen zeigt nämlich die gesuchte Beziehung:

$$\frac{A-A^0}{A^0 A} = \frac{1}{A^0} - \frac{1}{A} = kt$$

D.2 Zeitgesetze integrieren, Reaktionshalbwertzeit

Aufgabe 55

Aus den differentiellen Zeitgesetzen

$$\frac{dA}{dt} = -kA^{\frac{1}{2}} \qquad \frac{dA}{dt} = -kA^{\frac{3}{2}}$$

sollen die integrierten Zeitgesetze und die allgemeinen Ausdrücke für die Reaktionshalbwertzeiten abgeleitet werden.

Lösung

Wenn die integrierten Zeitgesetze verlangt sind, werden wir wohl mal integrieren. Um zu integrieren, müssen wir aber vorher die Gleichung ein wenig sortieren:

$$\frac{dA}{dt} = -kA^{\frac{1}{2}} \Leftrightarrow A^{-\frac{1}{2}} dA = -kdt$$

Aber jetzt integrieren:

$$2A^{\frac{1}{2}} = -kt \Leftrightarrow A = \frac{1}{4}\left(kt\right)^2$$

Für das andere Gesetz:

$$\frac{dA}{dt} = -kA^{\frac{3}{2}} \Leftrightarrow A^{-\frac{3}{2}} dA = -kdt$$

Auch hier wird natürlich integriert:

$$-2A^{-\frac{1}{2}} = -kt \Leftrightarrow A = \frac{4}{\left(kt\right)^2}$$

Die Halbwertszeit ist der Zeitpunkt, an dem die Konzentration von A auf die Hälfte gesunken ist, d.h. $A_\tau = \frac{A_0}{2}$. So ergibt sich für das erste Zeitgesetz

$$A_\tau = \frac{1}{4}\left(k\tau\right)^2 = \frac{A_0}{2} \Rightarrow \tau = \sqrt{\frac{2A_0}{k^2}}$$

und dementsprechend für das zweite

$$A_\tau = \frac{4}{\left(k\tau\right)^2} = \frac{A_0}{2} \Rightarrow \tau = \sqrt{\frac{8}{A_0 k^2}}$$

D.3 Folgereaktion, Reaktion Pseudo-1.Ordnung

Aufgabe 57

Bei einer Folgereaktion $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ (Reaktion Pseudo-1. Ordnung ohne Rückreaktion) mit den Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen k_1 und k_2 wird die Zeitabhängigkeit von B, dessen Konzentration mit der Zeit durch ein Maximum läuft ($B^0 = 0$; $B(t = \infty) = 0$), beschrieben durch

$$B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} A^0 \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

1. Zeigen Sie, daß das integrierte Zeitgesetz die Lösung des folgenden differentiellen Zeitgesetzte mit $A = A^0 e^{-k_1 t}$ ist:

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B$$

2. Leiten Sie die Beziehung zwischen der maximalen Konzentration von B und den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ab.

Lösung

Teilaufgaben:

1. Wir setzen, um integrieren zu können, in dem gegebenen differentiellen Zeitgesetz für A und B die gegebenen Zusammenhänge ein und erhalten damit

$$dB = \left(k_1 A^0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} A^0 \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)\right) dt \ ,$$

und wenn wir den ganzen Krempel integrieren und dann ausklammern. bzw zusammenfassen:

$$\begin{aligned} B &= -A^0 e^{-k_1 t} - \tfrac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} A^0 \left(-\tfrac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \tfrac{1}{k_2} e^{-k_2 t}\right) \\ &= A^0 \tfrac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \end{aligned}$$

2. Die maximale Konzentration ergibt sich dort, wo die Funktion für die Zeitabhängigkeit von B ein Maximum hat, d.h. wo die Ableitung dieser Funktion Null ist:

$$\begin{aligned} B' &= \tfrac{k_1}{k_2 - k_1} A_0 \left(-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}\right) = 0 \\ &\Rightarrow \tfrac{k_2}{k_1} = e^{k_2 t - k_1 t} \Rightarrow t = \tfrac{1}{k_2 - k_1} \ln \tfrac{k_2}{k_1} \end{aligned}$$

D.4 Umsatzvariable

Aufgabe 60

Für die Reaktion $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ (alle Komponenten in der Gasphase) ist die

Umsatzvariable $x = p^0(H_2) - p(H_2) = p^0(I_2) - p(I_2)$ ($p^0(H_2) = p^0(I_2) = 0.5$; $p^0(HI) = 0$) mit der Zeit verknüpft durch

$$\ln \frac{18x - 3}{-6x - 3} = -2t$$

(p und t sind normierte Größen). Wie groß sind die Gleichgewichtswerte $x(t = \infty)$, die Gleichgewichtskonstante der Reaktion und das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten?

Lösung

Erstmal lösen wir diese eigenartige Formel nach x auf und erhalten

$$x = \frac{1 - e^{-2t}}{6 + 2e^{-2t}}$$

Nun ist es aber ziemlich einfach, den Wert für $x(t = \infty)$ zu bestimmen: $x(t = \infty) = \frac{1}{6}$. Die Gleichgewichtskonstante ist definiert durch

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{p(HI)^2}{p(H_2)p(I_2)} = \frac{k_1}{k_{-1}} \ .$$

Die Beziehung mit dem Druck gilt, da für ein Gas das Verhältnis zwischen Konzentration und Partialdruck immer gleich bleibt. Aus dem oben errechneten $\frac{1}{6}$ für x folgt aber durch einfaches Einsetzen der Werte, daß $p^\infty(I_2) = p^\infty(H_2) = \frac{1}{3}$ und damit, da die Partialdrücke normiert sind und somit

$$p(H_2) + p(I_2) + p(HI) = 1$$

gilt, daß $p^\infty(HI) = \frac{1}{3}$. Jetzt erhalten wir auch sofort die Gleichgewichtskonstante $K = 1$ und mit ihr nach der Definition das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion, d.h. die Hinreaktion läuft genauso schnell ab wie die Rückreaktion.

D.5 Geschwindigkeitskonst. bei Gleichgewichtsreaktion 1. Ordnung

Aufgabe 61

Die Halbwertszeit der para-ortho-Wasserstoffumwandlung $p - H_2 \leftrightarrow o - H_2$ (Reaktion 1. Ordnung in beiden Richtungen) ist aus den folgenden Datenpaaren zu berechnen. Bei $t = 0$ liegt reiner $p - H_2$ vor.

t	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	∞	*min*
$p - H_2$	4.00	2.82	2.10	1.67	1.41	1.25	1.00	$mol \cdot l^{-1}$

Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[o-H_2]}{[p-H_2]}$. Wie groß sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von links nach rechts und von rechts nach links?

Lösung

Zunächst ist einmal festzustellen, daß die Menge an $o-H_2$ gerade als $[o-H_2] = [p-H_2]_0 - [p-H_2]$ ergeben muß. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich dann nach ihrer Definition als

$$K = \frac{[o-H_2]_\infty}{[p-H_2]_\infty} = \frac{[p-H_2]_0 - [p-H_2]_\infty}{[p-H_2]_\infty} = 3 = \frac{k_1}{k_2}$$

Weiterhin wissen wir hoffentlich, daß bei einer Gleichgewichtsreaktion 1. Ordnung sich die Konzentrationsmenge des Anfangsstoffes ergibt als (s. 5.1.2)

$$[A] = [A]_0 \frac{k_2 + k_1 e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1 + k_2} \ .$$

Darein können wir die oben durch die Gleichgewichtskonstante gefundene Beziehung $k_1 = 3k_2$ setzen und erhalten

$$[p-H_2] = [p-H_2]_0 \left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4} e^{-4k_2 t} \right) \ .$$

Das können wir nach k_2 auflösen und erhalten dann für die Geschwindigkeitskonstante k_2

$$k_2 = \frac{1}{4t} \ln \left(\frac{3 \frac{mol}{l}}{[p-H_2] - 1 \frac{mol}{l}} \right)$$

und für $k_1 = 3k_2$.

Nun setzen wir einfach mal irgendein sinnvolles Wertepaar (also nicht gerade $t = 0$ oder $t = \infty$) aus der Tabelle ein und erhalten damit für $k_2 \approx 0.25 \frac{1}{sec}$ und für $k_1 \approx 0.75 \frac{1}{sec}$.

D.6 Reaktionsgeschwindigkeit mal ganz einfach

Aufgabe 64

Bei der Reaktion $2A + B \rightarrow 2C + 3D$ ändert sich die Konzentration von C mit der Geschwindigkeit $1 \frac{M}{sec}$. Wie groß sind die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Konzentrationen der anderen Teilchen ändern? Wie groß ist die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt durch molare Formelumsätze je Sekunde und Liter?

Lösung

Wenn in einer Sekunde $1M = 1 \frac{mol}{l}$ C entsteht, dann muß wegen der Reaktionsgleichung in einer Sekunde auch $1M$ A verschwinden und $\frac{3}{2}M$ D entstehen und $\frac{1}{2}M$ B verschwinden, da die stöchiometrischen Koeffizienten gerade in diesem Verhältnis zueinander stehen. Die molaren Formelumsätze je Sekunde und Liter ergeben sich dann gerade wie die Änderung der Konzentration von B, was das gleiche ist wie $\frac{1}{2}$ mal die Änderung der Konzentration von C oder A, was wiederum das gleich ist wie $\frac{1}{3}$ mal die Änderung der Konzentration von D, also $\frac{1}{2} \frac{mol}{l \cdot sec}$.

D.7 Bestimmung der Reaktionsordnung

Aufgabe 65

Bei der Gasphasenreaktion $2A \rightarrow B$ ist der Gesamtdruck in Abhängigkeit von der Zeit wie folgt bestimmt worden

t	0	100	200	300	400	*sec*
p	553	429	384	357	341	*mbar*

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung und den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante.

Lösung

Es gilt zunächst nach der Reaktionsgleichung

$$p_{gesamt} = p_A + p_B = p_A + \frac{1}{2}\left(p_A^0 - p_A\right) = \frac{1}{2}\left(p_A^0 + p_A\right)$$

für den gesamten Druck. Daraus kann man ohne weiteres die Beziehung $p_A = 2p_g - p_A^0$ gewinnen. Jetzt bleibt uns wohl nicht viel übrig als die Reaktionsordnungen durchzuprobieren. Eine Reaktion 0. Ordnung kann nicht sein, da dann die Änderung der Konzentration von A und damit der Druck linear erfolgen würde, d.h. es müßte $\frac{\Delta p_A}{\Delta t} = konst.$ gelten, aber für $\Delta t = 100 sec$ und $\Delta t = 400 sec$ erhalten wir:

$$\frac{325 - 533}{100} = -2.08 \neq \frac{149 - 533}{400} = -0.96$$

Wäre es eine Reaktion 1. Ordnung, würden sich die Differenzen gerade dann als linear herausstellen, wenn wir den Logarithmus der Drücke nehmen würden, d.h. es müßte $\frac{\Delta \ln p}{\Delta t} = konst.$ gelten; ist, wie man einfach feststellen kann, auch nicht der Fall:

$$\frac{\ln 325 - \ln 533}{100} = -4.95 \cdot 10^{-3} \neq \frac{\ln 149 - \ln 533}{400} = -3.19 \cdot 10^{-3}$$

Bleibt uns noch die Reaktion zweiter Ordnung, bei ihr müßte $\frac{\Delta \frac{1}{p}}{\Delta t} = konst.$ gelten, also:

$$\frac{\frac{1}{325} - \frac{1}{533}}{100} = 1.20 \cdot 10^{-5} \approx 1.21 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{1}{149} - \frac{1}{533}}{400}$$

Es scheint also eine Reaktion zweiter Ordnung zu sein, die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich dann aus

$$kt = -\frac{1}{p_A^0} + \frac{1}{p_A} \Rightarrow k = 1.2 \cdot 10^{-5} \frac{1}{mbar \cdot sec}$$

und ist natürlich gleich der schon oben gesuchten Konstante.

D.8 E_a bei Reaktion mit dop. vorgelagertem Gleichgewicht

Aufgabe 66

Die Umsetzung von Wasserstoffhalogenid A mit Olefin B läßt sich durch die Reaktionsfolge wiedergeben

$$\begin{array}{ll} 2A \leftrightarrow A_2 & \text{Gleichgewichtskonstante } K_1 : \Delta H_1^0 = -14\dfrac{kJ}{mol} \\ A + B \leftrightarrow C & \text{Gleichgewichtskonstante } K_2 : \Delta H_2^0 = -14\dfrac{kJ}{mol} \\ A_2 + C \rightarrow P + 2A & \text{zeitbestimmend} \end{array}$$

Die letzte Teilreaktion ist geschwindigkeitsbestimmend. Bei $70°C$ ist die Produktbildungsgeschwindigkeit drei Mal kleiner als bei $19°C$! Berechnen Sie die scheinbare Aktivierungsenergie der Gesamtreaktionsfolge und die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.

Lösung

Die Lösung für den ersten Teil ergibt sich aus der Gleichung für k aus 5.3.3:

$$k = Ape^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Damit ergibt sich das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten der letzten Reaktion als

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}}$$

und wenn wir mal $T_2 = 70°C = 343K$ und $T_2 = 19°C = 292K$ annehmen erhalten wir damit

$$\ln\frac{1}{3} = E_a \left(\frac{1}{2427.688}\frac{J}{mol} - \frac{1}{2851.702}\frac{J}{mol} \right) \Rightarrow E_a = -17927\frac{J}{mol}$$

Wenn die negative Aktivierungsenergie irritiert, den verweise ich für nähere Erläuterungen auf den Atkins (28.3f Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht). Hier sei nur soviel gesagt (weil mehr mir nicht bekannt ist): Es ist ja, wie die Aufgabe schon sagt, eine scheinbare Aktivierungsenergie. Daß sie negativ ist, hängt damit irgendwie zusammen, daß die beiden vorderen Reaktion sehr stark exotherm sind. Die richtige Aktivierungsenergie der letzten Reaktion ergibt sich als

$$E_{a3} = E_{ages} - \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = 10073\frac{J}{mol}$$

Normalerweise steht da noch ein RT drin, kann aber hier vernachlässigt werden, da das ganze eine Flüssigphasenreaktion ist.

D.9 Temperatursprungmethode

Aufgabe 67

Mit der Temperatursprungmethode soll die Kinetik einer schnellen Reaktion untersucht werden. Die Reaktionsenthalpie ist $\Delta H = 60\frac{kJ}{mol}$. Um wieviel K müssen Sie die Temperatur (ausgehend von Raumtemperatur $25°C$) erhöhen, damit sich die Gleichgewichtskonstante um 10% ändert? – Der Temperatursprung soll mit einer Zeitkonstante von $5 \cdot 10^{-6} sec$ durch Entladung eines Kondensators durch eine Elektrolytlösung erfolgen; $10^{-1}M$ KCl (Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 150\frac{cm^2}{\Omega mol}$). Der Elektrodenabstand in der Sprungzelle ist $15mm$, der Querschnitt $3cm^2$ (nur die Lösung zwischen den Elektroden wird aufgeheizt). Wie groß muß die Kapazität des Kondensators sein, mit welcher Spannung wird er aufgeladen?

Lösung

Die erste Frage ist relativ einfach zu beantworten. Der Zusammenhang zwischen ΔH, Gleichgewichtskonstante und Temperatur ergibt sich nach 5.4.3 als

$$\frac{d\ln K}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Da sich die Gleichgewichtskonstante um 10% ändern soll, was in diesem Fall erhöhen heißt (kann man sich mit der obigen Formeln daran klarmachen, daß die Temperatur erhöht wird), gilt $\frac{K_e}{K_a} = 1.1$. Jetzt einfach mal ausrechnen:

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{e^{-\frac{\Delta H}{RT_e}}}{e^{-\frac{\Delta H}{RT_a}}} = e^{\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_a}-\frac{1}{T_e}\right)}$$

Nach T_e aufgelöst und mit $T_a = 298K$, $\Delta H = 60\frac{kJ}{mol}$ und $R = 8.314\frac{J}{K\cdot mol}$ ergibt das

$$T_e = \left(\frac{1}{T_a} - \frac{R}{\Delta H}\ln 1.1\right)^{-1} = 299.18K \Rightarrow \Delta T = 1.18K$$

Für die zweite Frage müssen wir erstmal klären, daß die Zeitkonstante τ definiert ist als die Zeit, in der $U(\tau) = \frac{U_0}{e}$ (mit e= Eulersche Zahl) gilt. Dann machen wir uns mal qualitativ klar, was da eigentlich passiert: Es wird ein Kondensator über einen Elektrolyten, der einen ihm eigenen Widerstand besitzt, entladen und erhitzt diesen dadurch. Um dieses Problem quantitativ fassen zu können, errechnen wir zunächst einmal den Widerstand des Elektrolyten. Der ergibt sich nach 6.1 als (ich habe der Einfachheit halber gleich alles auf m bzw m^2 umgerechnet; nicht zu vergessen: $1M = 10^3\frac{mol}{m^3}$)

$$\frac{1}{R} = \frac{q}{l}\sigma = \frac{q}{l}\Lambda[KCl] = 0.03\frac{1}{\Omega} \Rightarrow R = 33.\bar{3}\Omega\ ,$$

bleibt also während der Entladung konstant, da sich die Konzentration von KCl sich innerhalb der kurzen Zeit nicht ändert. Damit können wir eine Funktion der Spannung auf dem Kondensator in Abhängigkeit von der Zeit angeben als (wer's nicht glaubt, kann es sich aus $I = \frac{U}{R}$ und $Q = CU$ herleiten):

$$U(t) = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{RC}}$$

Mit der Definition der Zeitkonstante können wir jetzt die Kapazität des Kondensators berechnen mit

$$U(\tau) = U_0 \cdot e^{-1} \Rightarrow -\frac{\tau}{RC} = -1 \Rightarrow C = 1.5 \cdot 10^{-7}F = 150nF$$

U_0 können wir aus der Energie, die zur Erwärmung der Lösung benötigt wird, berechnen. Dazu müssen wir zuerst die Wärmekapazität der gegebenen Lösung errechnen, dabei nehmen wir an, daß sie sich wie Wasser verhält, dessen molare Wärmekapazität $C_{H_2O} = 75.29\frac{J}{K \cdot mol}$ und dessen Molvolumen $V_m = 18cm^3$ ist. Daraus folgt, daß man um einen Kubikzentimeter Wasser um ein Kelvin zu erhitzen $4.18J$ benötigt, d.h. $C_{H_2O} = 4.18\frac{J}{cm^3 K}$). Daraus folgt wiederum, daß wir für unsere $V = 4.5cm^3$ Lösung pro Kelvin $18.81J$ benötigt, d.h. um den oben errechneten Temperatursprung von $1.18K$ auszuführen benötigen wir $E = 22.2J$, die der Kondensator aufbringen muß. Da sich die auf einem Kondensator gespeicherte Energie aber als $E = \frac{1}{2}CU^2$ ergibt, erhalten wir für die für diesen Temperatursprung nötige Anfangsspannung $U = 17205V$.

D.10 Drucksprungversuch bei flüssiger Phase

Aufgabe 68

Bei einem Drucksprungversuch soll die Kinetik einer schnellen Reaktion (flüssige Phase) untersucht werden. Wie hoch muß der Drucksprung gewählt werden, damit bei einer Reaktion von $\Delta V = 20\frac{cm^3}{mol}$ sich die Geschwindigkeitskonstante bei $298K$ um 5% ändert? Das Reaktionsgefäß hat die Dimension $1 \cdot 1 \cdot 1cm^3$. Wie schnell wird der Druckausgleich erfolgen, wenn das Entspannungsventil (eine berstende Membranfolie) unendlich schnell geöffnet wird?

Lösung

Gleichgewichtskonstante, Volumenänderung und Druck sind nach 5.4.3 verbunden durch

$$K = e^{-\frac{\Delta V}{RT}p} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = e^{\frac{\Delta V}{RT}(p_a - p_e)}$$

Das Verhältnis der beiden Gleichgewichtskonstanten ist durch $\frac{K_e}{K_a} = 1.05$ gegeben, daraus folgt, daß $\Delta p = 6044057Pa \approx 60.4bar$.

Der Druckausgleich erfolgt maximal mit Schallgeschwindigkeit, die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten liegt bei ungefähr $1200\frac{m}{sec}$, d.h.

$$t = \frac{l}{c_{schall}} = \frac{0.01m}{1200\frac{m}{sec}} \approx 8\mu sec$$

D.11 Reaktionskinetik von zwei Molekülen in Gasphase

Aufgabe 69

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ in der Gasphase hat bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte:

T	0	50	100	150	200	$^\circ C$
k	4.48	147	1920	$1.38 \cdot 10^4$	$6.54 \cdot 10^4$	$l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$

Berechnen Sie daraus die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor (Arrheniusfaktor, Stoßfaktor) unter der Annahme, daß k_0 temperaturunabhängig ist sowie unter der korrekteren Annahme, daß er (nach der kinetischen Gastheorie) von der Molekulargeschwindigkeit abhängt.

Lösung

Wir wissen nach 5.3.3, daß sich die Geschwindigkeitskonstante k nach

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

ergibt. Bei der Annahme, daß k_0 temperaturunabhängig ist, können wir zwei zu unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 gehörende Geschwindigkeitskonstanten durcheinander teilen und erhalten so

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \Leftrightarrow E_a^0 = R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$$
$$k_0 = k \cdot e^{\frac{E_a^0}{RT}} \quad \text{sollte konstant sein}$$

Für die Annahme, daß k_0 von der Molekulargeschwindigkeit abhängt, müssen wir mal nachschauen, wie er denn eigentlich mit der Molekulargeschwindigkeit verknüpft ist und wie diese wiederum mit der Temperatur zusammenhängt, und wir entdecken nach 5.3.2, daß

$$k_0 \sim \sqrt{T} \Leftrightarrow k_0 = const. \cdot \sqrt{T} \Leftrightarrow k_0^1 = k_0^0 \sqrt{T}$$

gilt. Wenn wir jetzt wieder so wie oben teilen ergibt sich die Beziehung

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \Leftrightarrow E_a^1 = R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\right)$$
$$k_0^0 = \frac{k}{\sqrt{T}} e^{\frac{E_a^1}{RT}} \quad \text{sollte konstant sein}$$
$$k_0^1 = k \cdot e^{\frac{E_a^1}{RT}}$$

Wenn man jetzt ein bißchen herumrechnet (und nicht vergißt $^\circ C$ in K umzurechnen) erhält man folgende Werte (wobei als T_1 immer der Wert von $0^\circ C$ ist):

T	50	100	150	200	$°C$
k	147	1920	$1.38 \cdot 10^4$	$6.54 \cdot 10^4$	$l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$
E_a^0	51184	51308	51415	51471	$J \cdot mol^{-1}$
k_0	$2.79 \cdot 10^{10}$	$2.94 \cdot 10^{10}$	$3.08 \cdot 10^{10}$	$3.16 \cdot 10^{10}$	$l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$
E_a^1	49951	49987	50013	49995	$J \cdot mol^{-1}$
k_0^0	$9.79 \cdot 10^9$	$9.95 \cdot 10^9$	$1.01 \cdot 10^9$	$9.99 \cdot 10^9$	$l \cdot mol^{-1} sec^{-1} K^{-\frac{1}{2}}$
k_0^1	$1.76 \cdot 10^{10}$	$1.92 \cdot 10^{10}$	$2.07 \cdot 10^{10}$	$2.17 \cdot 10^{10}$	$l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$

D.12 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Aufgabe 70

Berechnen Sie aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ($A + B \rightarrow Produkt$) in Lösung das "Aktivierungsvolumen„ $\Delta V^{\neq} = V^{\neq} - V_A - V_B$ ($T = 300K$).

p	0	500	1000	1500	2000	bar
$\frac{k(p)}{k(p=0)}$	1	0.67	0.47	0.34	0.26	

Lösung

In 5.6.1 steht eine für diese Aufgabe scheinbar passende Formel

$$\frac{d \ln k}{dp} = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT}$$

d.h. integriert (unter Voraussetzung, daß $\Delta V^{\neq}$ druckunabhängig ist)

$$\ln k = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT} p$$

Nimmt man als Bezugspunkt $k(p = 0)$ und bildet die Differenz zwischen diesem Punkt und einem beliebigen anderen erhält man

$$\ln \frac{k(p)}{k(p=0)} = -\frac{p \Delta V^{\neq}}{RT}$$

und damit für $\Delta V^{\neq}$

$$\Delta V^{\neq} = -\frac{RT}{p} \ln \frac{k(p)}{k(p=0)}$$

Daraus ergeben sich folgende Werte (wenn's stimmt)

p	500	1000	1500	2000	bar
$\Delta V^{\neq}$	19.98	18.83	17.94	16.80	cm^3

E Übungsaufgaben Elektrochemie

E.1 Ionenäquivalentleitfähigkeiten; Ionenbeweglichkeit

Aufgabe 71

Gegeben sind die folgenden Äquivalentleitfähigkeiten

Stoff	HNO_3	KNO_3	KCL	$NaCl$	
Λ	421.26	144.96	149.86	126.45	$cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$

und die Überführungszahl der H^+-Ionen in Salpetersäure $t(H^+) = 0.83$ (alle Werte für Wasser bei $25°C$ und extrapoliert auf die Konzentration $c = 0$). Berechnen Sie die Ionenäquivalentleitfähigkeit λ_i und die Beweglichkeiten μ_i der fünf beteiligten Ionen bei $25°C$ und schätzen Sie mit der Walden'schen Regel die entsprechenden Werte bei $0°C$ ab (Viskosität $\eta = 0.91cPoise$ bei $25°C$ bzw. $\eta = 1.79cPoise$ bei $0°C$).

Lösung

Die Überführungszahl t_+ ist nach 6.4 definiert als $t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$. Daraus folgt sofort die Ionenäquivalentleitfähigkeiten von H^+ und mit $\lambda_+ + \lambda_i = \Lambda$ ebenfalls aus 6.4 die von NO_3^-. Mit der folgt dann wiederum nach demselben Schema die Ionenäquivalentleitfähigkeit von K^+ usw. Mit den so ermittelten Ionenäquivalentleitfähigkeiten erhalten wir mit $\mu_i = \frac{\lambda_i}{F}$ mit $F = 9.6487 \cdot 10^4 \frac{C}{mol}$ nach 6.2 auch gleichzeitig die Beweglichkeiten der Ionen bei $25°C$. Mit der Walden'schen Regel aus 6.1 $\eta\Lambda = const.$ kann man einfach $\Lambda_{0°C} = \frac{\Lambda_{25°C}\eta_{25°C}}{\eta_{0°C}}$ erhalten und damit (wie einfach nachzurechnen ist), dieselben Beziehungen auch für λ und μ (ich hoffe, daß die Überführungszahl bei Temperaturänderungen gleich bleibt). Dann einfach alles einsetzen und man erhält (für die Einheitenfreaks: $\Omega = \frac{V}{A}$ und $C = Asec$, d.h. μ hat tatsächlich die Einheit $\frac{cm^2}{Vsec}$, wie es sein sollte):

Ion	H^+	NO_3^-	K^+	Cl^-	Na^+	
$\lambda_{25°C}$	349.65	71.61	73.35	76.51	49.94	$cm^2/\Omega{\cdot}mol$
$\mu_{25°C}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$cm^2/Vsec$
$\lambda_{0°C}$	177.76	36.41	37.29	38.90	25.39	$cm^2/\Omega{\cdot}mol$
$\mu_{0°C}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$cm^2/Vsec$

E.2 Äquivalentleitfähigkeit konzentrationsabhängig

Aufgabe 72

Bestimmen Sie aus der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit σ von Silbernitrat in wäßriger Lösung bei $25°C$ die Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda^\infty(AgNO_3)$ bei unendlicher Verdünnung.

c	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$\frac{Mol}{l}$
σ	$3.954 \cdot 10^{-5}$	$1.305 \cdot 10^{-4}$	$3.852 \cdot 10^{-4}$	$1.243 \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{\Omega cm}$

Lösung
Es gilt $\Lambda = \frac{\sigma}{c}$ und nach dem Kohlrauschgesetz (s. 6.1)

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - A\sqrt{c}$$

d.h. man kann Λ^{∞} durch Auftragen von Λ gegen $\sqrt{c}$ bestimmen, indem man den Schnittpunkt der so erhaltenen Geraden mit der y–Achse bestimmt (z.B. mit linearer Regression oder graphisch). Man erhält für den Graphen folgenden Werte aus der gegebenen Tabelle (aufpassen auf die Einheiten)

$\sqrt{c}$	$1.73 \cdot 10^{-2}$	3.16^{-2}	$5.48 \cdot 10^{-2}$	0.1	$\sqrt{\frac{Mol}{l}}$
Λ	131.8	130.5	128.4	124.3	$\frac{cm^2}{\Omega \cdot Mol}$

Man erhält mit den gegebenen Werten für die lineare Regression die Summen

$$\begin{aligned} \sum x &= 0.2037\sqrt{\frac{Mol}{l}} \\ \sum y &= 515.0\frac{cm^2}{\Omega \cdot Mol} \\ \sum xy &= 25.8724\sqrt{\frac{Mol}{l}}\frac{cm^2}{\Omega \cdot Mol} \\ \sum x^2 &= 0.0143\frac{Mol}{l} \\ n &= 4 \end{aligned}$$

und damit die Determinanten

$$\begin{aligned} D_a &= 2.0939\frac{cm^2}{\Omega l} \\ D &= 0.01570\frac{Mol}{l} \end{aligned}$$

und damit den Ordinatenabschnitt

$$\Lambda^{\infty} = \frac{D_a}{D} = 133.4\frac{cm^2}{\Omega \cdot Mol}$$

E.3 Dissoziationskonstante berechnen

Aufgabe 73+74
Berechnen Sie aus der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentfähigkeit Λ von Essigsäure und HCl in Wasser deren Dissoziationskonstante K: Die Daten für Essigsäure:

c	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$mol \cdot l^{-1}$
Λ	210	16.4	3.65	$cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$

Die Daten für HCl ($\Lambda^{\infty} = 426.16\frac{cm^2}{\Omega Mol}$):

c	$2.84 \cdot 10^{-5}$	$3.18 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	$mol \cdot l^{-1}$
Λ	425.13	423.59	419.76	$cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$

Die Äquivalentleitfähigkeit der Essigsäure bei unendlicher Verdünnung ist aus den folgenden Daten zu bestimmen:

Stoff	NaCl	NaAc	HCl	
Λ^{∞}	126.45	91.01	426.16	$cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$

Lösung

K ergibt sich nach 6.3 als $K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ und α als $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, wir brauchen also nur noch die Äquivalentleitfähigkeit der Essigsäure bei unendlicher Verdünnung zu bestimmen, und das machen wir indem wir einfach ein paar Mal Null dazuzählen und ausnutzen, daß $\Lambda_{XY} = \lambda_{X^+} + \lambda_{Y^-}$ gilt:

$$\begin{gathered}\Lambda_{HAc} = \lambda_{H^+} + \lambda_{Ac^-} = \lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-} - \lambda_{Cl^-} + \lambda_{Ac^-} = \\ \Lambda_{HCl} - \lambda_{Na^+} - \lambda_{Cl^-} + \lambda_{Na^+} + \lambda_{Ac^-} = \\ \Lambda_{HCl} - \Lambda_{NaCl} + \Lambda_{NaAc} = 390.72 \frac{cm^2}{\Omega mol}\end{gathered}$$

Daraus folgen dann mit den oberen Formeln für Essigsäure folgende Werte:

c	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$mol \cdot l^{-1}$
Λ	210	16.4	3.65	$cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$
α	0.5375	0.0420	0.0093	dimensionslos
K	$1.774 \cdot 10^{-5}$	$1.802 \cdot 10^{-5}$	$1.762 \cdot 10^{-5}$	$mol \cdot l^{-1}$

Das heißt, für Essigsäure ist $K = (1.77 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$ und somit ganz gut konstant. Für HCl erhalten wir mit demselben Rechengang

c	$2.84 \cdot 10^{-5}$	$3.18 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	$mol \cdot l^{-1}$
Λ	425.13	423.59	419.76	$cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$
α	0.9976	0.9940	0.9850	dimesionslos
K	$1.169 \cdot 10^{-2}$	$5.210 \cdot 10^{-2}$	$12.145 \cdot 10^{-2}$	$mo \cdot l^{-1}$

K ist hier offenbar nicht konstant, was auch nicht zu erwarten war, da HCl eine starke Säure ist, deren Leitfähigkeit bei kleinen Konzentrationen durch das Kohlrauschgesetz ($\Lambda = \Lambda^{\infty} - A \cdot \sqrt{c}$, A Konstante) gegeben ist, d.h. durch interionische Wechselwirkungen nach Debye-Hückel (s. 1), da sie vollständig dissoziiert (d.h. die errechneten K sind Schwachsinn).

E.4 Ionenäquivalentleitfähigkeit eines einzelnen Ions

Aufgabe 75

Berechnen Sie die Beweglichkeit und die Ionenäquivalentleitfähigkeit eines einwertigen Ions mit dem Radius von $1\mathring{A}$ in Wasser mit der Viskosität $1.25 cPoise$ (die Elementarladung hat den Wert $e_0 = 1.6 \cdot 10^{-19} Asec$.

Lösung

Die Beweglichkeit des Ions ergibt sich nach 6.2 aus der Formel

$$\mu = \frac{z_i e_0}{6\pi\eta r_i} .$$

Jetzt müssen wir nur noch wissen, daß $1\mathring{A} = 10^{-10}m$ ist und $1cPoise = 10^{-3}\frac{kg}{m\cdot sec}$ und es ergibt sich

$$\mu = \frac{1\cdot 1.6\cdot 10^{-19}Asec}{6\pi 1.25\cdot 10^{-3}\frac{kg}{m\cdot sec}10^{-10}m} = 6.79\cdot 10^{-8}\frac{Asec^2}{kg}\cdot\frac{W}{W} =$$
$$6.79\cdot 10^{-8}\frac{Asec^2}{kg}\cdot\frac{kgm^2}{VAsec^3} = 6.79\cdot 10^{-8}\frac{m^2}{Vsec}$$

wobei die Erweiterung mit $\frac{Watt}{Watt}$ nur zum Erreichen der Einheiten diente, in denen μ normalerweise angegeben wird (Das obere ist die Definition der Leistung aus der Mechanik, also in Einheiten $W = \frac{Nm}{sec}$ und das untere die aus der E-Lehre, also $W = VA$). Und mit $\lambda = \mu F$ aus 6.2 ergibt sich $\lambda = 6.55\cdot 10^{-3}\frac{m^2}{\Omega mol}$.

E.5 Dissoziationsgrad und Ionenprodukt berechnen

Aufgabe 76

Die spezifische Leitfähigkeit von reinstem Wasser, die auf der durch Dissoziation des Wassers entstehenden H^+- und OH^--Ionen beruht, ist bei $25°C$ $\sigma = 0.58\cdot 10^{-7}\frac{1}{\Omega cm}$. Die Ionenleitfähigkeit von H^+- und OH^--Ionen sind 350 und 198 Kohlrauscheinheiten ($\frac{cm^2}{\Omega mol}$). Berechnen Sie den Dissoziationsgrad α und das Ionenprodukt $K = [H^+][OH^-]$ des Wassers.

Lösung

Nach 6.1 ergibt sich $\Lambda = \frac{\sigma}{C}$ und nach 6.2 $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- = 548\frac{cm^2}{\Omega mol} = 548\cdot 10^{-4}\frac{m^2}{\Omega mol}$. Daraus folgt sofort mit der Erkenntnis, daß im Wasser wohl $C_{H^+} = C_{OH^-}$ gilt, daß

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 1.06\cdot 10^{-4}\frac{mol}{m^3} = 1.06\cdot 10^{-7}\frac{mol}{l}\ .$$

Das Ionenprodukt des Wassers (i.a. bezeichnet mit K_w) ergibt sich dann als $K_w = C_{H^+}\cdot C_{OH^-} = 1.12\cdot 10^{-14}\frac{Mol^2}{l^2}$. Der Dissoziationsgrad α ergibt sich nach 6.3 als $\alpha = \frac{C_{H^+}}{C_{H_2O}}$. Die Konzentration des Wassers können wir aus unseren Erkenntnissen gewinnen, daß Wasser erstens $1000g$ pro Liter wiegt und zweitens $18g$ pro Mol, woraus wir erhalten:

$$c_{H_2O} = \frac{1000\frac{g}{l}}{18\frac{g}{mol}} = 55.56\frac{mol}{l}$$

Damit gewinnen wir sofort $\alpha = 1.908\cdot 10^{-9}$.

E.6 EMK mit und ohne Aktivitätskoeffizienten

Aufgabe 77

Die Reaktion $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2H^+_{aq} + 2Cl^-_{aq}$ hat unter Standardbedingungen $\Delta G_R =$

$-62.7\frac{kcal}{mol}$. Berechnen Sie die EMK der $H_2/Cl_2 - Zelle$ ($p = 1atm$) für die HCl-Konzentrationen $10^{-5}\frac{mol}{l}$, $10^{-3}\frac{mol}{l}$, $10^{-1}\frac{mol}{l}$ mit und ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.

Lösung

Die Standard-EMK der Zelle ergibt sich dann aus 6.6.1 (man muß aufpassen, daß man ΔG in $\frac{J}{mol}$ angibt, sonst kommen hinten keine Volts raus und außerdem sollte man noch beachten, daß n_e zwei ist, da pro Formel zwei Elektronen ausgetauscht werden):

$$\Delta E^0 = \frac{-\Delta G^0}{n_e F} = 1.359V$$

Dieses Ergebnis stimmt mit den Werten, die wir in der Vorlesung für diese Zelle hatten überein; wir sind also auf dem richtigen Weg. Die EMK dieser Zelle bei einer anderen Konzentration ergibt sich bei Vernachlässigung der Aktivitätkoeffizienten nach 6.6.2 als

$$\Delta E_1 = \Delta E^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{\sqrt{p_{H_2} p_{Cl_2}}}{[H^+][Cl^-]} .$$

Mit den Aktivätskoeffizienten ist ΔE nach 6.6.5 gleich

$$\Delta E_2 = \Delta E^0 + \tfrac{RT}{n_e F} \ln \tfrac{\sqrt{p_{H_2} p_{Cl_2}}}{[H^+][Cl^-]f_- f_+}$$
$$\log_{10} f_+ = \log_{10} f_- = -A \cdot Z^2 \sqrt{\tfrac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i} .$$

Es gilt $[H^+] = [Cl^-] = [HCl]$, $p_{H_2} = 1atm$ und $p_{Cl_2} = 1atm$. Außerdem ist $T = 298K$, $R = 8.314\frac{J}{Kmol}$, $n_e = 2$ wie oben und $F = 96487\frac{C}{mol}$ und für die Aktivitätkoeffizienten gilt $Z_{H^+} = Z_{Cl^-} = 1$ und $A = 0.509$ (stand auf dem Übungsblatt). Das alles eingesetzt ergibt

$[HCl]$	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}	$mol \cdot l^{-1}$
ΔE_1	1.38380	1.37388	1.36396	V
ΔE_2	1.38381	1.37396	1.36476	V

Wie man sieht macht es, falls die ganze Rechnerei ihre Richtigkeit hatte, fast keinen Unterschied, ob man mit oder ohne Aktivitätskoeffizienten rechnet, was man normalerweise bei dieser Zelle ja auch nicht macht.

F Übungsaufgaben Statistische Thermodynamik

F.1 Unschärfe der Geschwindigkeit errechnen

Aufgabe 1
Mit welcher Genauigkeit kann die Geschwindigkeit eines H-Atoms angegeben werden, dessen Ort mit einer Unschärfe von $10^{-8}m$ bekannt ist?
Lösung
Die Unschärferelation besagt in einer Ihrer Formen (s. 7.7), daß

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2} \Rightarrow \Delta p \geq \frac{h}{2\Delta x}$$

gilt und somit folgt mit $\Delta p = m \cdot \Delta v$ und den Werten

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} Js \quad \Delta x = 10^{-8} m \quad m = 1 \frac{g}{Mol} = \frac{1}{6.022 \cdot 10^{23}} g = 1.66 \cdot 10^{-27} kg$$

sofort:

$$\Delta v \geq \frac{h}{2m\Delta x} = 19.96 \frac{m}{s}$$

F.2 Energie der Rotations-/Schwingungszustände

Aufgabe 2
Berechnen Sie für Kohlenmonoxid die Energie der Rotationszustände mit den Rotationsquantenzahlen $j = 0$ bis $j = 10$ und die Energie der Schwingungszustände mit den Schwingungsquantenzahlen $v = 0$ bis $v = 10$ (Energien bezogen auf 1 Mol; Atomabstand im CO-Molekül $1.128 \cdot 10^{-8} cm$; Grundschwingungsfrequenz $\nu_0 = 6.5 \cdot 10^{13} sec^{-1}$).
Lösung
Die Energien der Rotationszustände eines einzelnen Moleküls ergeben sich nach (7.8) als

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2}(j^2 + j) \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad j = 0, 1, 2, ...$$

Mit den Werten

$$m_1 = 16 \frac{g}{Mol} = 2.657 \cdot 10^{-26} kg \quad m_2 = 12 \frac{g}{Mol} = 1.993 \cdot 10^{-26} kg$$

erhält man nach Multiplizieren des Ergebnisses mit der Loschmitz-Zahl $N_L = 6.022 \cdot 10^{23}$ (zum Umrechnen des Wertes auf ein Mol=N_L Teilchen) folgende Tabelle:

j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
E_{rot}	0	46	139	277	462	693	970	1294	1663	2079	2541	$\frac{J}{Mol}$

Die Energien der Schwingungszustände erhält man nach (7.9) durch

$$E_{vib} = h\nu_0(\frac{1}{2} + v) \quad v = 0, 1, 2, ...$$

Mit dem gegebenen ν_0 und dem bekannten Planckschen Wirkungsquantum h erhält man (ebenfalls mit N_L multipliziert):

v	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
E_{vib}	13	39	64	91	117	142	168	194	220	246	272	$\frac{kJ}{Mol}$

F.3 Zustandssummen berechnen

Aufgabe 3

Berechnen Sie die Zustandssummen der Translation, Rotation und Schwingung von gasförmigen CO bei $1atm$ und $25°C$.

Lösung

Die Zustandssumme der Translation ergibt sich nach (7.5) zu

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{(3/2)} \cdot V$$

dabei ist $V = RT/p$ das Volumen das das Teilchen „benutzen" kann und nicht das, das es einnimmt! Durch Einsetzen diverser Werte erhält man also

$$\begin{aligned} Q_{tr} &= \left(\frac{2\pi \cdot mkT}{h^2}\right)^{(3/2)} \cdot \frac{RT}{p} \\ &= \left(\frac{2\pi 0.028\frac{kg}{mol \cdot N_L} \cdot k \cdot 298K}{h^2}\right)^{(3/2)} \cdot \frac{R \cdot 298K}{10^5 Pa} = 3.5886 \cdot 10^{30} \end{aligned}$$

Für die Rotationzustandssumme erhält man nach (7.8)

$$\begin{aligned} Q_{rot} &= \frac{8\pi^2 kT\mu r^2}{h^2} \\ &= \frac{8\pi^2 k \cdot 298K \cdot \frac{0.012 \cdot 0.0126}{0.028 \cdot N_L}}{h^2} = 108 \end{aligned}$$

(Atomabstand aus Aufgabe 2) Die Schwingungszustandssumme ergibt sich nach (7.9) zu

$$Q_{vib,1} = \frac{1}{1 - \exp(h\nu_0/kT)} \quad \text{oder} \quad Q_{vib,2} = \frac{\exp(-\frac{1}{2}h\nu_0/kT)}{1 - \exp(h\nu_0/kT)}$$

Dabei bezieht sich $Q_{vib,1}$ auf den Nullpunkt der Schwingungsparabel, man erhält also einen Zustand (den der Nullpunktsschwungung) mehr als bei $Q_{vib,2}$, die sich auf das Niveau eben dieser Nullpunktsschwingung bezieht. Man erhält

$$\begin{aligned} Q_{vib,1} &= \frac{1}{1-\exp(-x)} = 1.0000295 \\ Q_{vib,2} &= \frac{\exp(-\frac{1}{2}x)}{1-\exp(-x)} = 5.43 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

mit $x = h\nu_0/k \cdot 298K$ (ν_0 aus Aufgabe 2).

F.4 Entropie aus Zustandssummen

Aufgabe 4
Berechnen Sie die Entropieanteile der Translation, der Rotation und der Schwingung von gasförmigen CO bei 1 atm und $25°C$. Die experimentell bestimmte Gesamtentropie ist 46 $cal/(Mol \cdot K)$. Wie erklären Sie den Unterschied zwischen dem experimentellen und dem berechneten Wert?
Lösung
Die Entropie ergibt sich (s. 7.3.3) zu

$$S = S_0 + k \ln Z + kT \frac{d \ln Z}{dT}$$

Die Translationsentropie ergibt sich mit obiger Formel und der zugehörigen Zustandssumme (s. 7.5) zu

$$\begin{aligned} S &= k \ln \left[\left(\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{(3/2)} \cdot V \right)^{N_L} \cdot \frac{1}{N_L!} \right] \\ &\quad + kT \frac{d}{dT} \ln \left[\left(\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{(3/2)} \cdot V \right)^{N_L} \cdot \frac{1}{N_L!} \right] \\ &= R \ln \left[\left(\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{(3/2)} \cdot V \right) \cdot \frac{e}{N_L} \right] + RT \left(\frac{d \ln konst}{dT} + \frac{d \ln T^{3/2}}{dT} \right) \\ &= R \ln \left[\left(\frac{2\pi \frac{0.028kg}{mol \cdot N_L} \cdot k \cdot 298K}{h^2} \right)^{1.5} \cdot \frac{R \cdot 298K}{10^5 Pa} \cdot \frac{e}{N_L} \right] + R \cdot \frac{3}{2} \\ &= (16.6 + 1.5)R = 36 \frac{cal}{mol \cdot K} \end{aligned}$$

dabei ist $Z_{tr} = Q_{tr}^{N_L}/N_L!$ und $N_L! = (N_L/e)^{N_L}$ und $V = RT/p = R \cdot 298K/1bar$. Die Rotationsentropie ergibt sich analog mit der Rotationszustandssumme (s. 7.8)

$$S_{rot} = k \ln \left[\left(\frac{8\pi^2 \mu r^2 kT}{h^2} \right)^{N_L} \right] + kT \frac{d}{dT} \ln \left[\left(\frac{8\pi^2 \mu r^2 kT}{h^2} \right)^{N_L} \right]$$

$$
\begin{aligned}
&= R\ln\left(\frac{8\pi^2\cdot\frac{0.012\cdot 0.016kg}{0.028\ mol\cdot N_L}\cdot k\cdot 298K}{h^2}\right)+R \\
&= 4.68R+R=11.3\frac{cal}{mol\cdot K}
\end{aligned}
$$

mit $Z_{rot}=Q^{N_L}$.
Die Schwingungsentropie ergibt sich wieder analog und mit der Schwingungszustandssumme (s. 7.9) zu

$$
\begin{aligned}
S_{vib} &= R\ln\left(\frac{1}{1-\exp(-\frac{h\nu}{kT})}\right)+RT\frac{d}{dT}\ln\left(\frac{1}{1-\exp(-\frac{h\nu}{kT})}\right) \\
&= R\ln\left(\frac{1}{1-\exp(-\frac{h\nu}{kT})}\right)+RT\frac{\exp(-\frac{h\nu}{kT})}{1-\exp(-\frac{h\nu}{kT})}\cdot\frac{h\nu}{kT^2} \\
&= R\ln\left(\frac{1}{1-\exp(-\frac{h\nu}{kT})}\right)+\frac{N_L\cdot h\cdot\nu}{T}\cdot\frac{\exp(-\frac{h\nu}{kT})}{1-\exp(-\frac{h\nu}{kT})} \\
&= 5.886\cdot 10^{-5}\frac{cal}{mol\cdot K}+6.1081\cdot 10^{-4}\frac{cal}{mol\cdot K}=6.7\cdot 10^{-4}\frac{cal}{mol\cdot K}
\end{aligned}
$$

Die Gesamtentropie ergibt sich nun aus der Summe der Einzelentropien zu

$$
\begin{aligned}
S &= S_{tr}+S_{rot}+\underbrace{S_{vib}}_{\approx 0} \\
&= 36\frac{cal}{mol\cdot K}+11.3\frac{cal}{mol\cdot K}=47.3\frac{cal}{mol\cdot K}
\end{aligned}
$$

Dieser Wert stimmt nicht mit dem experimentellen Wert überein, da das CO am absoluten Nullpunkt nicht „geordnet“ vorliegt, sondern zwei Einstellmöglichkeiten hat (3.HS ist nicht erfüllt). Mit den Abschnitten (7.11.5) und (7.12) erhält man folgende Korrektur

$$
S_{korr}=k\ln 2^{N_L}=R\ln 2=1.38\frac{cal}{mol\cdot K}
$$

(N_L Teilchen, je Teilchen 2 Permutationsmöglichkeiten). Unter Berücksichtigung dieser Korrekturentropie erhält man weitgehende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

F.5 Zustandssumme und Wellenlänge

Aufgabe 5

Zeigen Sie, daß Sie die Zustandssumme der eindimensionalem Translationsbewegung durch die deBroglie-Wellenlänge $\lambda=h/p$ ausdrücken können ($p=m\bar{u}$, $\bar{u}$ Mittelwert der eindimensionalen Geschwindigkeitsverteilung, nur positive Geschwindigkeiten)

Lösung
Die Lösung ist im Wesentlichen bereits in Abschnitt (7.6) zu finden.

$$q = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \cdot a}{h} \Longrightarrow \frac{q}{a} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h} \approx \frac{\sqrt{mkT}}{h}$$

Dies halten wir fest und wollen nun erst mal $\bar{u}_{1D}$ bestimmen (aus (3.7.1))

$$\begin{aligned} \bar{u}_{1D} &= \int_0^\infty u \cdot f(u)du = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) udu \\ &= \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \end{aligned}$$

Die Lösung des Integrals ergibt sich mit (P.2).

Mit dieser wertvollen Erkenntnis und der DeBroglie Beziehung ergibt sich nun

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \qquad mv = m\bar{u}_{1D} \approx \sqrt{mkT} \\ &= \frac{h}{\sqrt{mkT}} \overset{\text{s.o.}}{=} \frac{a}{q} \end{aligned}$$

F.6 Heisenberg'sche Unschärferelation (Umrechnung)

Aufgabe 6
Leiten Sie aus der in der Vorlesung gegebenen Form der Heisenberg'schen Unschärferelation eine andere Form ab, in der die Unsicherheit der Energiebestimmung ΔE mit einer Unsicherheit der Zeitbestimmung Δt verknüpft ist: $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$.

Lösung
Bei der Lösung wird nur benötigt, daß $\frac{1}{2}mv^2$ eine Energie und $v = x/t$ eine Geschwindigkeit ist. Außerdem sollte man die „ursprüngliche" Form der Unschärferelation (aus 7.7) kennen

$$\begin{aligned} \Delta p \cdot \Delta x \geq \tfrac{h}{2} &\Longleftrightarrow m(\Delta v)^2 \cdot \Delta x \geq h \cdot \Delta v = h \cdot \tfrac{\Delta x}{\Delta t} \\ &\Longleftrightarrow \Delta E \cdot \Delta t \geq h \end{aligned}$$

F.7 Translationsquantenzahl des Wasserstoffs

Aufgabe 7
Wie groß ist die Translationsquantenzahl n_x eines Wasserstoffmoleküls, das im eindimensionalen Raum der Länge 1cm die kinetische Energie $2.08 \cdot 10^{-21}$ J hat ($\hat{=}1.25 \cdot 10^3$ J/Mol, das ist die mittlere kinetische Energie $1/2$ RT in einer

Raumrichtung bei 300 K)?

Lösung

Die zugehörige Formel finden man am Ende des Abschnitts (7.4.1). Sie lautet

$$E = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot a^2} \cdot n_x^2$$

Setzt man nun die Energien gleich und löst nach n_x auf, erhält man

$$n_x = \sqrt{\frac{E_{kin} \cdot 8ma^2}{h^2}} = \sqrt{\frac{2.08 \cdot 10^{-21} J \cdot 8 \cdot \frac{0.002kg}{mol \cdot N_L} \cdot (0.01m)^2}{(6.6 \cdot 10^{-34} Jsec)^2}} = 1.126 \cdot 10^8$$

F.8 Rotationsquantenzahl des Wasserstoffs

Aufgabe 8

Wie groß ist die Rotationsquantenzahl j des Wasserstoffmoleküls (Atomabstand 0.75 Å), dessen Rotationsenergie $7.06 \cdot 10^{-21}$ J beträgt ($\hat{=}4.24 \cdot 10^3$ J/Mol, das ist die mittlere Rotationsenergie RT bei 300 K)?

Lösung

Diesmal schaut man in Abschnitt (7.8) nach und erhält

$$\varepsilon_{0,rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \qquad E_{rot} = \varepsilon_{0,rot} \cdot j(j+1)$$

Man rechnet nun also erst einmal die Grundenergie aus und setzt diese dann in die zweite Formel ein, um j zu erhalten

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0,rot} &= \frac{(6.6 \cdot 10^{-34} Jsec)^2}{8\pi^2 \cdot \frac{0.001^2\ kg}{0.002 \cdot mol \cdot N_L} \cdot (0.75 \cdot 10^{-10} m)^2} = 1.1818 \cdot 10^{-21}\ J \\ j(j+1) &= \frac{E_{rot}}{\varepsilon_{0,rot}} = 5.98 \approx 6 \qquad \Longrightarrow j = 2 \end{aligned}$$

F.9 Schwingungsquantenzahl des Wasserstoffs

Aufgabe 9

Wie groß ist die Schwingungsquantenzahl v des Wasserstoffmoleküls (Kraftkonstante der Schwingung $k = 5.1 \cdot 10^5$ g/sec^2), dessen Schwingungsenergie $4.13 \cdot 10^{-20}$ J beträgt ($\hat{=}2.48$ J/Mol)?

Lösung

Man erhält gemäß Abschnitt (7.9)

$$E = h \cdot \nu_0 \cdot (v + \frac{1}{2})$$

Man muß nun ν_0 bestimmen (mit dem umgerechneten $k = 510$ kg/sec^2)

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{510\ \frac{kg}{sec^2} \frac{0.001^2\ kg}{0.002\ mol \cdot N_L}} = 1.24736 \cdot 10^{14}\ sec^{-1}$$

Jetzt muß man nur noch ν_0 oben einsetzten und nach v auflösen

$$v = \frac{E_{vib}}{h \cdot \nu_0} - \frac{1}{2} = \frac{4.13 \cdot 10^{-20} J}{6.6 \cdot 10^{-34} Jsec \cdot 1.124736 \cdot 10^{14} sec^{-1}} = 1.665 \cdot 10^{-3} \approx 0$$

F.10 Besetzungsverhältnis der Rotation und Schwingung (H_2)

Aufgabe 10

Berechnen Sie die relative Besetzung der Rotations- und der Schwingungszustände $N(j)/N(j=0)$ bzw. $N(v)/N(v=0)$ (des Wasserstoffs) mit den Rotationsquantenzahlen $j = 1$ bis 10 bzw. den Schwingungsquantenzahlen $v = 1$ bis 4 ($T = 298K$).

Lösung

Die folgenden Tabellen ergeben sich aus der Boltzmannverteilung (s. 7.1) und den zugehörigen Energien (s. 7.8 und 7.9). Der Entartungsfaktor der Rotation lautet $g_j = 2j + 1$, die Schwingung ist nicht entartet.

j	$N_j/N_{j=0}$	j	$N_j/N_{j=0}$
1	1.67	6	$7.49 \cdot 10^{-5}$
2	0.89	7	$1.55 \cdot 10^{-6}$
3	0.22	8	$1.77 \cdot 10^{-8}$
4	0.029	9	$1.13 \cdot 10^{-10}$
5	$1.99 \cdot 10^{-3}$	10	$3.98 \cdot 10^{-13}$

v	$N_v/N_{v=0}$
1	$1.45 \cdot 10^{-9}$
2	$2.09 \cdot 10^{-16}$
3	$3.03 \cdot 10^{-24}$
4	$4.39 \cdot 10^{-32}$

F.11 Schwingungszustandssumme aufsummieren

Aufgabe 11

Berechnen Sie die auf den Nullpunkt der Schwingungsparabel und die auf das unterste Schwingungsniveau bezogene Einteilchenzustandssumme der harmonischen Schwingung von CO durch Summation der ersten Glieder (v=0,1,2,3,...) bzw. durch den allgemeinen Ausdruck, der in der Vorlesung (oder in den Lehrbüchern) gegeben ist. Die Schwingungsfrequenz von CO ist $\nu_0 = 6.4 \cdot 10^{13}\ sec^{-1}$; $T = 298\ K$.

Lösung

Man nehme die Formeln aus (7.9) und erhält zuerst allgemein

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} = 1.000034611 \\ Q_2 &= \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} = 5.883 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

aufsummiert ergibt sich

$$Q_1 = \sum_{v=0}^{4} \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT} \cdot v\right) = 1.000034611$$

$$Q_2 \quad = \quad \sum_{v=0}^{4} \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT} \cdot (v + \frac{1}{2})\right) = 5.883 \cdot 10^{-3}$$

Dabei bezieht sich Q_q auf das unterste Schwingungsniveau und Q_2 auf den Nullpunkt der Schwingungsparabel. Interessant ist, daß schon nach sehr wenigen v's exakt übereinstimmende Ergebnisse mit hinreichender Genauigkeit entstehen, was auch nicht weiter verwunderlich ist, da bei der Herleitung der beiden unteren aus den beiden oberen Formeln ausschließlich erlaubte mathematische Umwandlung durchgeführt wurden.

F.12 Rotationszustandssumme aufsummieren

Aufgabe 12

Berechnen Sie die Einteilchenzustandssumme der Rotation von HD durch Summation der ersten Glieder ($j = 1, \ldots, 5$) bzw. mit dem allgemeinen Ausdruck, der in der Vorlesung gegeben worden ist. Der Atomabstand im Molekül ist $r = 0.75 \cdot 10^{-8} cm$; $T = 298\ K$.

Lösung

Man erhält aus (7.8) allgemein

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 \mu r^2 kT}{h^2} = 4.642$$

und aufsummiert

$$Q_{rot} = \sum_{j=0}^{10} (2j+1) \cdot \exp\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2 kT} \cdot j(j+1)\right) = 4.999$$

Im Sinne der physikalischen Chemie erhält man auch hier „eine vorzügliche Übereinstimmung“ der beiden Werte. Die leichte Unstimmigkeit läßt sich durch das hierbei zu ungenaue Integrieren (zu wenig Zustände) bei der Herleitung begründen.

F.13 Gleichgewichtskonstante aus Symmetriezahlen

Aufgabe 13

Zeigen Sie, daß die mit Hilfe der Zustandssummen berechnete Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$$

bei Temperaturen ($jT \gg h\nu_0$) den Wert 4 annimmt, der nur durch die Symmetriezahlen der Moleküle gegeben ist (die Kraftkonstante der Molekülbindung und der Atomabstand sind für die isotopen Moleküle gleich groß).

Lösung

Man erhält aus Abschnit (7.13.4) folgendes

$$K = \frac{[HD]^2}{[H_2][D_2]}$$

$$\Delta F \overset{pV \text{ konst}}{=} \Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta F = 2F_{HD} - F_{H_2} - F_{D_2} \qquad F_i = -kT \ln Z \qquad Z = \frac{Q^{N_L}}{N_L!}$$

$$\Rightarrow -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{Q^2_{HD}}{Q_{H_2 2} \cdot Q_{D_2}} \right)$$

$$\Longrightarrow K = kl \frac{Q^2_{HD}}{Q_{H_2 2} \cdot Q_{D_2}} \qquad Q_i = Q_{tr} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib}$$

Setzt man in diese letzte Beziehung nun die Zustandssummen ein, die sich aus den Abschnitten (3.8), (7.8) und (7.9) ergeben, erhält man, wenn man noch die Zustandssumme der Schingung wegen $h\nu \ll kT$ in eine Reihe entwickelt folgendes

$$\begin{aligned} K \quad = \quad & \left(\frac{\left[\left(\frac{2\pi m_{HD} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \right]^2}{\left(\frac{2\pi m_{H_2} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \cdot \left(\frac{2\pi m_{D_2} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V} \right) \\ & \cdot \left(\frac{\left(\frac{8\pi^2 \mu_{HD} r^2 kT}{\sigma_{HD} h^2} \right)^2}{\left(\frac{8\pi^2 \mu_{H_2} r^2 kT}{\sigma_{H_2} h^2} \right)^2 \left(\frac{8\pi^2 \mu_{D_2} r^2 kT}{\sigma_{D_2} h^2} \right)^2} \right) \cdot \left(\frac{\left(\frac{h\nu_{H_2}}{kT} \right) \cdot \left(\frac{h\nu_{D_2}}{kT} \right)}{\left(\frac{h\nu_{HD}}{kT} \right)} \right) \end{aligned}$$

Aus diesem kurzen Ausdruck hebt sich fast alles heraus und man erhält letztlich, wenn man noch die ν_i durch $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}_i$ ersetzt folgendes

$$\begin{aligned} K \quad &= \quad \frac{m^3_{HD}}{m^{3/2}_{H_2} \cdot m^{3/2}_{D_2}} \cdot \frac{\mu^3_{HD}}{\mu^{3/2}_{H_2} \cdot \mu^{3/2}_{D_2}} \cdot \frac{\sigma_{H_2} \cdot \sigma_{D_2}}{\sigma^2_{HD}} \\ &= \quad 1 \cdot \frac{\sigma_{H_2} \cdot \sigma_{D_2}}{\sigma^2_{HD}} \end{aligned}$$

Setzt man nun noch die Symmetriezahlen, die die Anzahl der gleichen Zustände während einer Moleküldrehung angeben, ein ($\sigma_{HD} = 1 \ \sigma_{H_2} = \sigma_{D_2} = 2$), so erhält man

$$K = \frac{2 \cdot 2}{1^2} = 4$$

F.14 Schwingungsfrequenzen berechnen

Aufgabe 14

Die Schwingungsgrundfrequenz des $^1H^{35}Cl$-Moleküls (H-Atommasse: $1g/mol$, Cl-Atommasse: $35g/mol$) ist $8.97 \cdot 10^{13}\ sec^{-1}$; wie groß ist die Kraftkonstante der H-Cl-Bindung? Wie groß ist die Grundfrequenz des $^2H^{37}Cl$ und des $^1H^{37}Cl$-Moleküls?

Lösung

Die Federkonstante ergibt sich aus

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \Longrightarrow k = 512.821\frac{kg}{sec^2}$$

Die Kraftkonstante ist bei den anderen Isotopen genausogroß. Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} \nu_{^2H^{37}Cl} &= 6.4208 \cdot 10^{13}\ sec^{-1} \\ \nu_{^1H^{37}Cl} &= 8.9633 \cdot 10^{13}\ sec^{-1} \end{aligned}$$

F.15 Transition-State Zustand und Arrheniusfaktor

Aufgabe 17

Zeigen Sie, daß der Ansatz der Theorie des Übergangszustands für den Stoß von zwei Atomen, bei dem nur kinetische Energie übertragen wird,

$$A + A \rightleftharpoons AA^{\neq} \longrightarrow A + A$$

zu dem gleichen Ausdruck führt wie die kinetische Gastheorie.

Lösung

Der Ansatz der Transition-State-Theorie besagt nach 5.6

$$k = \frac{kT}{h}\frac{Q_{tr}^{\neq}Q_{rot}^{\neq}VN_L}{Q_{A,tr}^2}e^{-\frac{\Delta U^{0,\neq}}{RT}}$$

(die Rotations- und Schwingunszustandssumme für die Atome im Nenner gibt es nicht, die einzig mögliche Schwingungszustandssumme im Zähler, ist die der Schwingung, die den aktivierten Komplex zum Zerfall bringt). Ein Vergleich mit dem klassischen Ansatz von Arrhenius

$$k = pAe^{-\frac{E_a}{RT}}$$

zeigt (unter der Erkenntnis, daß $p = 1$ gilt bei einem Stoß von zwei Atomen, und mit dem Wissen, daß $\Delta U^{0,\neq} \approx E_a$), daß nur noch zu beweisen bleibt, daß

$$A = \frac{kT}{h}\frac{Q_{tr}^{\neq}Q_{rot}^{\neq}VN_L}{Q_{A,tr}^2}$$

gilt. A wird nach dem klassischen Ansatz (5.3.2) gegeben durch die Stoßtheorie als

$$A = N_L\pi(2r)^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{mol}}}$$

Also muß man irgendwie darauf kommen:

$$A = \frac{kT}{h}\frac{Q_{tr}^{\neq}Q_{rot}^{\neq}VN_L}{Q_{A,tr}^2}$$

mit den Formeln von 7.11.4 ergibt sich unter Zuhilfenahme von $\mu^{\neq} = \frac{1}{2}m$ und $m^{\neq} = 2m$

$$= kTN_L\frac{8\pi^2\mu^{\neq}(r^{\neq})^2kT\left(2\pi m^{\neq}kT\right)^{3/2}}{\left(2\pi mkT\right)^3} = 4(r^{\neq})^2N_L\sqrt{\frac{\pi kT}{m}}$$

Das kann man mit $\mu = \frac{1}{2}m$ weiter umformen zu

$$\begin{aligned} &= 4\pi(r^{\neq})^2N_L\sqrt{\tfrac{kT}{2\pi\mu}} = 4\pi(r^{\neq})^2N_L\sqrt{\tfrac{8RT}{\pi\mu_{mol}}}\tfrac{1}{4} \\ &= N_L\pi(r^{\neq})^2\sqrt{\tfrac{8RT}{\pi\mu_{mol}}} \end{aligned}$$

und das ist dasselbe wie der Ausdruck aus der Stoßtheorie, wenn man voraussetzt, daß $r^{\neq} = 2r$ gilt (was ja eigentlich auch ganz einsichtig ist).

F.16 Zustandssummen und sterischer Faktor

Aufgabe 18

Bestimmen Sie mit Hilfe der Transition-State-Theorie die Größenordnung des sterischen Faktors p (nach Arrhenius) für die Reaktion zwischen zwei nichtlinearen Molekülen unter der Annahme, daß alle Translationszustandssummen gleich groß sind, alle Rotationszustandssummen den Wert annähernd 30 und alle Schwingungszustandssummen den Wert 1 haben. Ein nichtlineares Molekül aus N Atomen hat $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade.

Lösung

Man geht davon aus, daß sich der sterische Faktor als (s. 5.6)

$$p = \frac{pA\cdot\exp(-\frac{E_a}{RT})}{1\cdot A\cdot\exp(-\frac{E_a}{RT})} = \frac{k_{komplex}}{k_{Atome}}$$

ergibt, mit $k_{komplex}$ als die mit den “richtigen„ Zustandssummen errechnete Geschwindigkeitskonstante und k_{Atome} als die Zustandssumme, die sich ergibt, wenn man von einem Stoß zweier Atome ausgeht, d.h. davon ausgeht, daß die Moleküle keinerlei innere Struktur haben.
In jedem Fall ergibt sich $k_{komplex}$ als

$$k_{komplex} = \frac{kTN_L}{h}\frac{Q_{tr}^{\neq}Q_{rot}^{\neq}\Pi Q_{vib}^{\neq}}{Q_{tr}^{A}Q_{rot}^{A}\Pi Q_{vib}^{A}Q_{tr}^{B}Q_{rot}^{B}\Pi Q_{vib}^{B}}\exp(-\frac{\Delta U^{\neq,0}}{RT})$$

und k_{Atome} als

$$k_{Atome} = \frac{kTN_L}{h} \frac{Q_{tr}^{\neq} Q_{rot}^{\neq}}{Q_{tr}^{A} Q_{tr}^{B}} \exp(-\frac{\Delta U^{\neq,0}}{RT})$$

wobei folgende Dinge zu beachten sind:

- Das Produkt aus $Q_{tr}^i Q_{rot}^i \Pi Q_{vib}^i$ ist auf V normiert, d.h. in Q_{tr}^i entfällt jeweils das V.
- Die Rotationszustandssummen ergeben sich aus dem Produkt von entweder zwei (für lineare Moleküle) oder drei (für nichtlineare Moleküle) einzelnen Rotationszustandssummen (q_{rot}) für jeweils einen Freiheitsgrad der Rotation, d.h. eine Raumrichtung.
- Die Moleküle haben normalerweise $3N - 6$ (gewinkeltes Molekül) oder $3N - 5$ (lineares Molekül) Freiheitsgrade der Schwingung; für den aktivierten Komplex bleiben also lediglich $3N - 7$ bzw. $3N - 6$ Freiheitsgrade übrig, da eine Schwingung ja für das Zerfallen des Komplexes verantwortlich ist und schon in dem $\frac{kT}{h}$ vor dem Bruch drinsteckt.

Wenn man noch die Voraussetzung benutzt, daß alle Zustandssummen gleich sind und alle Moleküle gewinkelt sein sollen, erhält man

$$k_{komplex} \approx \frac{kTN_L}{h} \frac{Q_{vib}^5}{Q_{tr} q_{rot}^3} \exp(-\frac{\Delta U^{\neq,0}}{RT})$$
$$k_{Atome} \approx \frac{kTN_L}{h} \frac{q_{rot}^2}{Q_{tr}} \exp(-\frac{\Delta U^{\neq,0}}{RT})$$

Teilt man diese beiden k's durcheinander, so erhält man für p

$$p \approx \left(\frac{Q_{vib}}{q_{rot}}\right)^5$$

Setzt man nun für das $q_{rot} = 30$ und für $Q_{vib} = 1$ erhält man als Größenordnung für p 10^{-8}.

F.17 „Aktivierungsvolumen“ berechnen

<u>**Aufgabe 19**</u> $\Longrightarrow$ s. Aufgabe 70

G Übungsaufgaben Spektroskopie

G.1 Rotationskonstante von HCl-„Isotopen“ berechnen

Aufgabe 21

Die Rotationslinien des HCl^{35}-Moleküls haben den Abstand $2B = 20.6\ cm^{-1}$, der reine Schwingungsübergang liegt bei 2990 cm^{-1}. Wie groß sind die entsprechenden Werte für die Isotopenmoleküle HCl^{37} und DCl^{35} (D Deuterium = Wasserstoffisotop der Massenzahl 2)?

Lösung

Die Rotationskonstante ergibt sich nach (8.1.2) zu

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 \cdot c}$$

Damit erhält man den Bindungsabstand aus dem vorgegebenen B zu

$$r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B c}} = 1.293 \cdot 10^{-10} m$$

und die Rotationskonstante der beiden Isotopenmoleküle

$$B_{HCl^{37}} = 10.285\ cm^{-1} \qquad B_{DCl^{35}} = 5.15\ cm^{-1}$$

Die Wellenzahl ergibt sich aus den Energien (s. 8.1.1) zu

$$\tilde{\nu} = \frac{h\nu(v + \frac{1}{2})}{h \cdot c} = \frac{\nu(v + \frac{1}{2})}{c}$$

Die Wellenzahl des Schwingungsübergangs ergibt sich demnach zu

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\nu(\frac{3}{2})}{c} - \frac{\nu(\frac{1}{2})}{c} = \frac{\nu}{c}$$

Daraus folgt nun die Schwingungsfrequenz zu

$$\begin{aligned} \nu &= \Delta\tilde{\nu} \cdot c = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 8.97 \cdot 10^{13}\ sec^{-1} \\ \Longrightarrow k &= (\nu \cdot 2\pi\sqrt{\mu})^2 = 512.8\frac{N}{m} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Kraftkonstante erhält man die Schwungungsfrequenzen der beiden Isotopenmoleküle zu

$$\nu_{HCl^{37}} = 9.96 \cdot 10^{13}\ sec^{-1} \qquad \mu_{DCl^{35}} = 6.34 \cdot 10^{13}\ sec^{-1}$$

Aus diesen Werten erhält man nun wiederum die Wellenzahl des ersten Schwingungsübergangs

$$\tilde{\nu}_{HCl^{37}} = \frac{\nu_{HCl^{37}}}{c} = 2988\ cm^{-1} \qquad \tilde{\nu}_{DCl^{35}} = 2114\ cm^{-1}$$

G.2 Morse-Potential

Aufgabe 23

Die untersten fünf Schwingungsniveaus von HCl liegen bei 1481.86; 4367.50; 7149.04; 9826.48; 12399.80 cm^{-1} (ihre Energie ist entsprechend $\varepsilon_v = \tilde{\nu}_v \cdot c \cdot h$; $\tilde{\nu}$ Wellenzahl (cm^{-1}) der Energieterme). Wie groß ist die Dissoziationsenergie, die Nullpunktsenergie, die Anharmonizitätskonstante und die Kraftkonstante der Bindung des HCl-Moleküls? Die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators sind in erster Näherung gegeben durch $\varepsilon_v = h\nu(v+\frac{1}{2}) - h\nu\chi_e(v+\frac{1}{2})^2$; χ_e Anharmonizitätskonstante, $\nu = 1/2\pi \cdot \sqrt{k/\mu}$ Grundschwingungsfrequenz; k Kraftkonstante der Bindung; μ reduzierte Masse.

Lösung

Die zugehörigen Formeln befinden sich im Abschnitt (8.2) und stehen u.a. auch im Aufgabentext. Ein möglicher Lösungsweg sei nun vorgestellt.

Um die Anharmonizitätskonstante und die Frequenz bzw. die Kraftkonstante zu erhalten stellt man ein Gleichungssystem mit zwei Gleichungen (aus zwei hintereinanderliegenden Energien) auf

$$\left| \begin{array}{l} \varepsilon_0 = h\nu(0+\frac{1}{2}) - h\nu\chi_e(0+\frac{1}{2})^2 = h\nu(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\chi_e) \\ \varepsilon_0 = h\nu(1+\frac{1}{2}) - h\nu\chi_e(1+\frac{1}{2})^2 = h\nu(\frac{3}{2} - \frac{9}{4}\chi_e) \end{array} \right|$$

$$\Longrightarrow \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} = \frac{\tilde{\nu}_0}{\tilde{\nu}_1} = \frac{h\nu(\frac{1}{2}-\frac{1}{4}\chi_e)}{h\nu(\frac{3}{2}-\frac{9}{4}\chi_e)}$$

$$\Longrightarrow \chi_e = \frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{\tilde{\nu}_0}{\tilde{\nu}_1}\cdot\frac{3}{2}\right)}{\left(\frac{1}{4} - \frac{\tilde{\nu}_0}{\tilde{\nu}_1}\cdot\frac{9}{4}\right)} = 0.01741$$

Setzt man diesen Wert jetzt z.B. in die erste Gleichung ein, ergibt sich die Frequenz und die Kraftkonstante zu

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \frac{\varepsilon_0}{\frac{1}{2} - \chi_e \cdot \frac{1}{4}} (= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}) = 8.97 \cdot 10^{13}\ sec^{-1} \\ \Longrightarrow k &= \frac{\mu\nu_0^2}{4\pi^2} = 513.5\ \frac{N}{m} \end{aligned}$$

Um nun weiter die Dissoziationsenergie (D_0 = die Energie, die man aufwenden muß, um das Molekül zu dissoziieren) berechnen zu können, benötigt man die maximale Quantenzahl v_{max}, die man, da sich im sogenannten Dissozieations-kontinuum die Energieniveaus letztlich fast nicht mehr voneinander unterscheiden, erhält, indem man die Differenz zweier Energienieveuas = 0 setzt:

$$\Delta\varepsilon_v = \varepsilon_v - \varepsilon_{v+1} = 0$$
$$\Longleftrightarrow h\nu((v+\frac{1}{2}) - \chi_e(v+\frac{1}{2})^2 - h\nu((v+\frac{3}{2}) - \chi_e(v+\frac{3}{2})^2 = 0$$
$$\Longrightarrow v_{max} = \frac{1}{2\chi_e} - 1 = 27.7$$

Das bedeutet, daß das Molekül bei $v = 28$ dissoziiert ist. Die aufzuwendende Dissoziationsenergie ergibt sich dann aus der Dissoziationsenergie, die das

Molekül besitzt (besessen hat) abzüglich der Nullpunktsenergie

$$\begin{aligned} D_0 &= D_e - \varepsilon_0 = h\nu(28.5 - \chi_e \cdot 28.5^2) - h\nu(0.5 - \chi_e \cdot 0.5^2) \\ &= 8.499 \cdot 10^{-19} J - 2.934 \cdot 10^{-20} J = 8.206 \cdot 10^{-19} J = 494 \ \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

Halten wir die gewonnenen Werte noch einmal tabellarisch fest:

Anharmonizitätskonstante	χ_e	0.01741
Schwingungsfrequenz	ν_0	$8.96924 \cdot 10^{13}\ sec^{-1}$
Kraftkonstante	k	$513.5\ \frac{N}{m}$
max. Schig.quantenzahl	v_{max}	27
Nullpunktsenergie	ε_0	$1481.86\ cm^{-1} = 17.7\ \frac{kJ}{mol}$
Dissoziationsenergie	D_0	$41444\ cm^{-1} = 494\ \frac{kJ}{mol}$

Eine weitere Möglichkeit diese Aufgabe zu überwinden, besteht darin zuerst $\Delta\Delta\tilde{\nu}(v)$ zu bilden, um damit χ_e zu erhalten (gefolgt von k). Der Rest verläuft wie gehabt (man kann auch noch die Funktion $\tilde{\nu}(v) = \ldots$ ableiten, um v_{max} zu erhalten).

H Praktikumsklausuraufgaben (1992)

H.1 reversible adiabatische Expansion

Aufgabe K 9
Auf welche Temperatur wird ein Mol Helium, ausgehend von $300K$ bei der reversiblen isentropen=adiabatischen Expansion (d. h. $dS = dq = 0$) von 0.3 auf 3 Liter/Mol abgekühlt? (7P)
Lösung
Es liegt nach 4.5.3 folgende Formel zugrunde:

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} \quad \text{mit} \quad \kappa = C_p/C_V$$

Nach 3.5 ergibt sich C_V und $C_p = C_V + R$, da Helium einatomig ist und ideal gerechnet wird:

$$C_V = \frac{3}{2}R \qquad C_p = \frac{5}{2}R \Rightarrow \kappa = 5/3$$

also folgt für die Temperatur:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = 300K \cdot 0.1^{2/3} = 64.6K$$

H.2 Verdampsfungsenthalpie

Aufgabe K 10
Aus den in der Tabelle für Wasser angegebenen Werten der Temperatur, der zugehörigen Gleichgewichtsdampfdrücke und der Volumendifferenz ΔV der im Gleichgewicht stehenden dampfförmigen und flüssigen Phase soll die Verdampfungsenthalpie des Wassers bei $354K$ berechnet werden. (8P)

Temperatur	p(Dampf)	
$353°C$	$171.55bar$	$\Delta V = 112.66cm^3/Mol$
$355°C$	$175.77bar$	

Lösung
Man nimmt die Clapeyron'sche Gleichung (s. 4.14) und integriert sie nicht!!! Dann folgt durch einfaches Einsetzen:

$$\Delta H = \frac{\Delta p \cdot T \cdot \Delta V}{\Delta T} = 16.22 \; \frac{kJ}{mol}$$

Es existiert ein weiterer Ansatz, bei dem allerdings das ΔV überhaupt nicht benötigt wird (und der deshalb vermutlich falsch ist), man integriert die Clausius

Clapeyron'sche Gleichung (s. 4.14):

$$\int_{p_1}^{p_2} d\ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_V}{RT^2} dT$$

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

Dies nach ΔH_V aufgelöst und eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta H_V &= \frac{-R\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)}{1/T_1 - 1/T_2} \\ &= \frac{-8.314 JMol^{-1}K^{-1} \cdot -0.0243}{1/626 - 1/628} K^{-1} = 39.714 kJ/Mol \end{aligned}$$

Bei diesem Ansatz wird das Flüssigkeitsvolumen gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigt und außerdem wird angenommen, daß die Verdampfungsenthalpie temperaturunabhängig ist, was bei diesen hohen Temperaturen in der Tat nicht ganz korrekt ist.

H.3 Kühlpumpe, Wirkungsgrad

Aufgabe NK 4

Ein nach außen völlig isolierter Raum, in dem eine Rechenmaschine mit der Leistung von $3kW$ arbeitet, soll mit einer Kühlmaschine auf $20°C$ gehalten werden. Die Kühlmaschine arbeitet gegen eine Außentemperatur von $40°C$. Welche Leistung nimmt die Kühlmaschine auf (ideale Maschine)? (10P)

Lösung

Annahme: Die Rechenmaschine setzt ihre aufgenommene Leistung vollständig in Wärme um (heutzutage gibt es sogar schon welche, die nebenbei auch noch rechnen können). Dann ist nämlich:

$$3kW = 3kJ/sec \Longrightarrow q = 3kJ$$

Es entstehen in unserem Zeitintervall $1sec$ also $3kJ$ Wärme. Der Wirkungsgrad der Wärmepumpe ergibt sich als:

$$\eta = 1 - \frac{293K}{313K} = 0.064$$

Demnach muß also $q \cdot \eta$ Arbeit geleistet werden und es ergibt sich:

$$W = q \cdot \eta = 192J \Longrightarrow P = 192J/sec = 192W$$

H.4 EMK-Bestimmung aus Gleichgewichtskram

Aufgabe NK 2

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $H_2 + X_2 \rightleftharpoons 2HX_{aq}$ (HX_{aq} in Wasser gelöst und vollständig dissoziiert in H^+ und X^-) ist $K = 10^{12}\left(\frac{Mol^4}{l^4 bar^2}\right)$. Wie groß ist die EMK einer geeigneten elektrochemischen Zelle, in der die Reaktion rversibel bei $25°C$ abläuft? $p(H_2) = p(X_2) = 1bar$; Konzentration von HX_{aq} in Wasser der elektrochemischen Zelle $= 10^{-2}M$. (15P)

Lösung

Die Zelle befinde sich erst einmal im Gleichgewichtszustand, die EMK ist also $= 0$. Dann folgt die Standard-EMK aus (analog der HCl-Zelle 6.6.2):

$$\Delta E = \Delta E^0 + \tfrac{RT}{n_e F} \ln\left(\frac{\prod (Edukte)^{|\nu_i|}}{\prod (Produkte)^{\nu_i}}\right) = 0$$
$$\Longrightarrow \Delta E^0 = -\tfrac{RT}{n_e F} \cdot \ln(K^{-1})$$

da die Gleichgewichtskonstante K in diesem Fall gegeben ist (wieder analog der HCl-Zelle) durch:

$$K = \frac{[H^+]^2[X^-]^2}{[H_2][X_2]} = 10^{12}$$

man erhält also den Zahlenwert für ΔE^0 als:

$$\Delta E^0 = -\frac{8.314JMol^{-1}K^{-1} \cdot 298K}{2 \cdot 96496Asec/Mol} \cdot \ln 10^{-12} = +0.355V$$

Der Standard EMK-Wert ist also bekannt. Jetzt wollen wir uns eine Zelle denken, die mit obiger Reaktion abläuft (sich also nicht im Gleichgewicht befindet). Wir berechnen also einfach mit den nun bekannten Werten die EMK der Zelle (natürlich wieder analog der HCl-Zelle, von der ich hoffe, daß sie als Beispiel für diese Aufgabe verwendet werden kann). Es folgt:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(H_2)p(X_2)/(p^0)^2}{[H^+]^2[X^-]^2}$$

Die Konzentrationen im Nenner sind hoffentlich genauso groß wie $[HX_{aq}]$, dann ergibt sich der Zahlenwert:

$$\Delta E = 0.355V + \frac{8.314JMol^{-1}K^{-1} \cdot 298K}{2 \cdot 96496Asec} \ln\left(\frac{1 \cdot 1}{10^{-2^2} \cdot 10^{-2^2}}\right) = 0.59V$$

Wenn also alle Vorzeichen und vor allem die Überlegungen stimmen, so kann man an der Zelle letztendlich rund $0.6V$ abgreifen.

H.5 Temperaturkoeffizient aus Verdampfungsenthalpie

Aufgabe NK 6

Wasser hat bei $345°C$ die molare Verdampfungesenthalpie $\Delta H_V = 3.57\frac{kcal}{Mol}$. Die spezifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit bei gleichen Temperaturen sind 1.8 bzw. 8.06 Liter/kg. Wie groß ist der Temperaturkoeffizient des Dampfdruckes $\left(\frac{dp}{dt}\right)$?

Lösung

Die Enthalpie auf kg hochgerechet ergibt sich zu:

$$\Delta H_V = 3.57\frac{kcal}{Mol} = 830\frac{J}{kg}$$

Eingesetzt in die Clapeyron'sche Formeln (4.14) ergibt sich also:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{\Delta H_V}{T(V_{gas} - V_{fl})} = \frac{830J/K}{618K(1.8 - 8.06)\frac{l}{kg}} = -0.2145\frac{J \cdot kg}{K^2 \cdot l}$$

I Praktikumsklausuraufgaben (1993)

I.1 Gibbs-Duhem Gleichung mit chem. Potential

Aufgabe K 1
In einem binären Gemisch ist das chemischhe Potential der Komponente 1 gegeben durch

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1$$

Bestimmen Sie mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung die Abhängigkeit des chemischen Potentials μ_2 der Komponente 2 vom Molenbruch x_2.
Lösung
Für binäre Gemische lautet die Gibbs-Duhem Gleichung laut Vorlesung (s. 4.25):

$$\sum x_i d\mu_i = 0$$
$$\Longrightarrow x_1 d\mu_1 = -x_2 d\mu_2 \Rightarrow x_1 \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right) = -x_2 \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)$$

In einem binären Gemisch liegen nur zwei Komponenten vor, demnach ist:

$$x_1 + x_2 = 1 \Longrightarrow dx_2 = d(1 - x_1) = d(-x_1) = -dx_1$$

Dies eingesetzt führt zu:

$$x_1 \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right) = x_2 \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)$$

Wenn man jetzt einfach die gegebene Formel ableitet und in die modifizierte Gibbs-Duhem Gleichung einsetzt, erhält man:

$$x_1 \cdot \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right) = x_1 \cdot \frac{1}{x_1} \cdot RT = RT$$
$$\Longrightarrow RT = -x_2 \cdot \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)$$

Dies aufgelöst nach $\frac{\partial x_2}{x_2}$ und dann intergriert ergibt:

$$\int \frac{\partial x_2}{x_2} = \int \frac{\partial\mu_2}{RT}$$
$$\Longrightarrow \ln x_2 = \frac{\mu_2}{RT} + konst.$$

Die Intergrationskonstante zusammengefaßt mit allen Vorzeichen ist nun μ_2^0, daher ergibt sich das gesuchte chem. Potential zu:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2$$

I.2 Aktivitätskoeffizienten der HCl-Zelle

Aufgabe K2

Die gemessene EMK einer elektrochemischen Kette

$$(Pt)\ Cl_2/Cl^- \dots H^+/H_2\ (Pt)$$

mit $p(H_2) = p(Cl_2) = 10atm$ (ideale Gase) und $C(HCl)) = 10^{-2}M$ bei $25°C$ ist $E = 1.662V$. Wie groß ist das Produkt der Aktivitätskoeffizienten $f_- \cdot f_+$ der Cl^-– und H^+–Ionen ($E^0 = 1.360V$).

Lösung

Nach der Vorlesung (s. 6.6.5) gilt:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\sqrt{p_{Cl_2} \cdot p_{H_2}} \cdot (C^0)^2}{[H^+][Cl^-] \cdot \sqrt{(p^0)^2} \cdot f_- \cdot f_+}\right)$$

$$\Longrightarrow f_- \cdot f_+ = \frac{\sqrt{p_{Cl_2} \cdot p_{H_2}} \cdot (C^0)^2}{[H^+][Cl^-] \cdot p^0 \cdot (\exp\left(\frac{F}{RT}(E - E^0)\right)}$$

Die Konzentration des HCl ([HCl]) ist gegeben und $= [H^+] = [Cl^-]$. Daher folgt durch einfaches Einsetzen der gegebenen Werte:

$$\begin{aligned} f_- \cdot f_+ &= \frac{\sqrt{100}}{(10^{-2})^2} \cdot \exp\left(\frac{96485\frac{Asec}{Mol}}{8.314\frac{J}{MolK} \cdot 298K} \cdot (1.36V - 1.662V)\right) \\ &= 0.78 \end{aligned}$$

I.3 Äquivalentleitfähigkeit berechnen

Aufgabe K 3

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers folgt einem Exponentialgesetz $1/\eta =$ (Fluidität) $= konst \cdot \exp(-E_a/RT)$ mit der „Aktivierungsenergie“ $E_a = 18.3kJ/Mol$. Wie groß ist die Äquivalentleitfähigkeit Λ von $NaNO_3$ in Wasser bei $0°C$; bei $251°C$ sind die Ionenbeweglichkeiten $\mu(Na^+) = 5.19 \cdot 10^{-4}$ bzw. $\mu(NO_3^-) = 7.4 \cdot 10^{-4}\ cm^2/(Vsec)$ (alle Werte bei unendlicher Verdünnung).

Lösung

Nach der Vorlesung (s. 6.1) gilt:

$$\eta \cdot \Lambda = konst.$$
$$\Lambda = F(\mu_+ + \mu_-)$$

Zuerst bestimmen wir aus den gegebenen Daten die Äquivalentleitfähigkeit bei $298K$ und das Verhältnis der Viskositäten bei $273K$ und $298K$ nach obiger Fluiditätsformel:

$$\Lambda_{298} = F(\mu_+ + \mu_-) = 12.8 \cdot 10^{-3}\Omega^{-1}m^2Mol^{-1}$$

$$\frac{\eta_{298}}{\eta_{273}} = \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot 298K} - \frac{E_a}{R \cdot 273K}\right)\underbrace{\frac{konst}{konst}}_{=1} = \frac{1614}{3174} = 0.508445$$

Das Walden'sche Gesetz (s. o.) besagt:

$$\Lambda = konst/\eta$$
$$\Longrightarrow \Lambda_{273K} = \Lambda_{298K} \cdot \tfrac{\eta_{298}}{\eta_{273}} = 6.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} m^2 Mol^{-1}$$

I.4 Aktivitätskoeffizienten mit Virialkoeffizient B

Aufgabe K 4
Helium folgt bei kleinen Drucken der Virialgleichung (bezogen auf 1 Mol)

$$pV = RT + Bp$$

wobei der Koeffizient B durch die beiden van der Waals Parameter a und b gegeben ist. Berechnen Sie den Aktivitästkoeffizienten (Fugazitätskoeffizienten) des Heliums bei $1atm$ und 35 bzw. $5K$ ($a = 0.034 l^2 atm/Mol$, $b = 0.024 l Mol^{-1}$.
Lösung
Laut Vorlesung (s. 4.24) ist:

$$B = (b - \frac{a}{RT}) \quad \text{und} \quad \ln f_i = \frac{Bp}{RT}$$

Dies ineinander eingesetzt und umgeformt ergibt:

$$f_i = \exp\left(\frac{1}{RT} \cdot (b - \frac{a}{RT})p\right)$$

Mit $T = 5$ bzw. $35K$ ergibt sich also:

$$\begin{aligned} f_{5K} &= \exp\left(\frac{\left(0.024\frac{l}{Mol} - \frac{0.034\frac{l^2 atm}{Mol^2}}{5K \cdot 0.08205\frac{latm}{Mol}}\right) \cdot 1atm}{5K \cdot 0.08205\frac{latm}{MolK}}\right) \\ &= 0.86631 \\ f_{35K} &= 1.00424 \end{aligned}$$

I.5 Adiabatische Expansion

Aufgabe K 5
Wie weit kühlen sich $2Mol$ eines idealen einatomigen Gases bei der Volumenexpansion von 1 auf 10 Liter bzw. von 0.1 auf 1 Liter ab? Anfangstemperatur $T = 500K$.
Lösung
Nach der Vorlesung (s. 3.5) gilt für ideale einatomige Gase:

$$C_V = n \cdot \frac{3}{2}; \qquad C_p = C_V + n \cdot R$$

weiterhin (s. 4.5.3):

$$TV^{\kappa-1} = konst. \qquad \kappa = \frac{C_p}{C_V}$$
$$\Longrightarrow T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}$$

Mit den gegebenen Werten ergibt sich also die Endtemperatur (T_2):

$$\begin{aligned} C_V &= 2 \cdot \frac{3}{2} R = 3R \Rightarrow C_p = 3 + 2 \cdot R = 5R \\ \kappa &= \frac{C_p}{C_V} = 5R/3R = \frac{5}{3} \\ T_2 &= 500K \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^{(\frac{5}{3}-1)} = 107.7K \end{aligned}$$

Da bei der Rechnung nur das Verhältnis der beiden Volumina eingeht, ergibt sich in beiden Fällen die gleiche Abkühlung.

Man erhält das selbe Ergebnis, wenn man mit dem molaren Volumen anstelle der Molzahlen rechnet ($V_m = 0.5 \longrightarrow 5l$).

I.6 mittlere Geschwindigkeit, - freie Weglänge, Stoßzahl

Aufgabe K 6

Die mittlere Molekülgeschwindigkeit $\bar{u}$ (m/sec), die Stoßzahl $Z_{1,1}$ ($cm^{-3}sec^{-1}$) und die mittlerer freie Weglänge λ (cm) von Argon mit der Molmasse $M = 40g/Mol$ und dem Atomradius 1.9 Åsind bei $1atm$ und $0°C$ zu berechnen (ideales Gasverhalten).

Lösung

Nach der Vorlesung (s. 3.7.3, 2.1, 3.6.1 und 3.6.2) gelten folgende Formeln:

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 380 \frac{m}{sec} \\ V &= \frac{RT}{p} = \frac{0.08205latm \cdot 273K}{MolK \cdot 1atm} = \frac{22.4l}{mol} = 0.0224 \frac{m^3}{mol} \\ \lambda &= \frac{V}{\pi\delta\sqrt{2}N} = \frac{0.0224m^3}{\pi(1.9 \cdot 10^{-10}m)^2\sqrt{2} \cdot N_L} = 5.8 \cdot 10^{-8}m = 5.8 \cdot 10^{-6}cm \\ Z_{1,1} &= Z_1 \cdot \frac{N}{V}\frac{1}{2} = \frac{\pi\delta}{\sqrt{2}} \cdot \bar{u}\left(\frac{N}{V}\right)^2 = 8.81 \cdot 10^{34} sec^{-1}m^{-3} \\ &= 8.81 \cdot 10^{28} sec^{-1}cm^{-3} \end{aligned}$$

I.7 „übliches“ Rezept der T-Abhängigkeit ?!

Aufgabe K 7

Nach der Arrhenius Theorie ist die Gschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion gegeben durch:

$$k = A\exp(-E_a/RT)$$

mit dem T-unabhängigen Frequenzfaktor A, der die normierte Stoßzahl darstellt. Nach der kinetischen Gastheorie gilt jedoch $A = B\sqrt{T}$, also:

$$k = B\sqrt{T}\exp(-E'_a/RT)$$

(B = konst). Wie groß ist der Unterschied der nach dem üblichen Rezept der T-Abhängigkeit von k gebildeten „Aktivierungsenergien“ E_a und E'_a nach beiden Formeln?

Lösung

Das „übliche Rezept“ anwenden, bedeutet, daß man die obigen Beziehungen erst logarithmiert, dann nach T differenziert und letztlich gleichsetzt um sie nach $E_A - E'_A$ auflösen zu können

$$\tfrac{d\ln k}{dT} = \tfrac{E_A}{RT^2} \qquad \tfrac{d\ln k}{dT} = \tfrac{1}{2T} + \tfrac{E'_A}{RT^2}$$
$$\Longrightarrow E_A - E'_A = \tfrac{RT}{2}$$

I.8 Gleichgewichtskonstante aus Reaktionsenthalpie und -Entropie

Aufgabe K 8

Die Gleichgewichtskonstante K_p der Reaktion

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

ist aus den thermodynamischen Standarddaten bei $25°C$ und 1 atm zu berechnen.

	H^0	S^0
NO_2	$9.09 kcal/Mol$	$57.47 cal/(MolK)$
N_2O_4	$2.31 kcal/Mol$	$72.73 cal/(MolK)$

Lösung

Laut Vorlesung (s. 4.19) gilt:

$$\ln K_p \cdot (p^0)^{\Delta n} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Eigentlich besteht ΔG noch aus dem Summanden $-S\Delta T$, der aber wegen $T = konst$ entfällt.

Zuerst werden die Δ's ausgerechnet:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= H_E - H_A = (2.31 - \boxed{2} \cdot 8.09)\frac{kcal}{Mol} = -13.87\frac{kcal}{Mol} \\ \Delta S^0 &= S_E - S_A = (72.73 - \boxed{2} \cdot 57.42)\frac{cal}{MolK} = -42.21\frac{cal}{MolK}\end{aligned}$$

Der Faktor 2 kommt daher, daß der stöchiometrische Koeffizient des Ausgangstoffes =2 ist, man benötig $2NO_2$ um $1N_2O_4$ zu erzeugen!

Diese Werte in die nach K aufgelöste Formel eingesetzt ergeben:

$$\begin{aligned} K &= \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) = \exp\left(\frac{13.87 \cdot 10^3 \frac{cal}{Mol}}{298K \cdot 1.99 \frac{cal}{MolK}} - \frac{42.21 \frac{cal}{MolK}}{1.99 \frac{cal}{MolK}}\right) \\ &= 8.8353 \end{aligned}$$

I.9 Geschwindigkeitsgesetz mit Umsatzvariablen

Aufgabe K 9

Durch massenspektroskopische Bestimmungen von H_2 wurde die Reaktion

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD \qquad \text{Gleichgewichtskonstante } K = 4$$

kinetisch verfolgt (äquimolare Mischung von H_2 und D_2: $x(H_2) = x(D_2)$; x_i Molenbruch)

t/min	0	0.5	1	1.5	2
$x(H_2)$	0.5	0.4016	0.3420	0.3508	0.2838

wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante $k/(min^{-1})$ der Isotopenaustauschreaktion?

Lösung

Zum Lösen dieser Aufgabe benötigt man die Aufgabe 59 auf den Übungsblättern, die man fröhlich abschreiben kann und dann nur noch die gegebenen Werte einsetzen muß:

Es ergibt sich folgendes Zeitgesetz (mit Molenbrüchen):

$$\frac{dx(H_2)}{dt} = -k_1 x(H_2)x(D_2) + k_{-1}x^2(HD)$$

Da man dieses nicht auf einfache Weise lösen kann, führt man eine Umsatzvariable x ein:

$$t = 0 \Longrightarrow x^0(HD) = 0; \quad x(H_2) + x(D_2) = 1$$
$$[H_2] = [H_2]^0 - x; \quad [D_2] = [D_2]^0 - x; \quad [HD] = 2x$$

statt der Molenbrüche werden nun die Konzentrationen mit den Umsatzvariablen in das Zeitgesetz eingesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([H_2]^0 - x)([D_2]^0 - x) - k_{-1}4x^2$$

Da $K = 4$ gegeben ist, folgt: $k_{-1} = k_1/K = \frac{1}{4}k_1$. Das eingesetzt und ein bißchen umgeformt ergibt:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1([H_2]^0[D_2]^0 - k_1[H_2]^0x - k_1[D_2]^0x + \underbrace{k_{-1}x^2 - k_{-1}x^2}_{=0} \\ &= -k_1x\underbrace{([H_2]^0 + [D_2]^0)}_{=1} + k_1[H_2]^0[D_2]^0\end{aligned}$$

Das nochmals umgeformt und integriert ergibt:

$$\ln\left|\frac{x - [H_2]^0[D_2]^0}{-[H_2]^0[D_2]^0}\right| = -k_1 \cdot t$$

Nebenbetrachtung:

$$K = \boxed{4} = \frac{([HD]^\infty)^2}{[H_2]^\infty[D_2]^\infty} = \frac{4x^{\infty 2}}{\underbrace{([H_2]^0 - x)([D_2]^0 - x)}}$$

$$\Rightarrow x^\infty \underbrace{\boxed{([H_2]^0 + [D_2]^0)}}_{=1} = [H_2]^0[D_2]^0$$

$$\Longrightarrow x^\infty = [H_2]^0 \cdot [D_2]^0$$

Wenn man jetzt unsere Nebenbetrachtung in das integrierte Zeitgesetz einsetzt erhält man:

$$\ln\left(\frac{x - x^\infty}{x^\infty}\right) = -k_1 \cdot t$$

Da $x = [H_2]^0 - [H_2]$ (s. o.) und $x^\infty = [H_2]^0 - [H_2]^\infty$

$$\Longrightarrow k_1t = \ln\left(\frac{[H_2] - [H_2]^\infty}{[H_2]^0 - [H_2]^\infty}\right)$$

also ergibt sich die gesuchte Geschwindigkeitskonstante, wenn man die Werte $[H_2]^0 = 0.5$ und $[H_2]^\infty = 0.25$ und weiterhin einige Tabellenwerte für t und $x(H_2)$ einsetzt, zu

$$k_1 = -\ln\left(\frac{x(H_2) - 0.25}{-0.25}\right) \cdot 1t = 1min^{-1}$$

I.10 Umformen von cm^3/sec in $l/(Mol \cdot h)$

Aufgabe K 10

In der Literatur finden Sie für eine bestimmte Reaktion die bimolekulare Geschwindigkwitskonsante $k = 6 \cdot 10^{-18} cm^3/sec$. Rechnen Sie den in der Literatur

gefundenen Wert in die Einheiten $l/(Mol \cdot h)$ um.
Lösung:

$$\begin{aligned} k &= 6 \cdot 10^{-18} \frac{cm^3}{sec} \\ &= 6 \cdot 10^{-18} \frac{cm^3}{sec} \cdot \frac{60sec}{min} \cdot \frac{60min}{h} \cdot \frac{1l}{1000cm^3} \cdot N_L \\ &= 1.3 \cdot 10^7 \frac{l}{Mol \cdot h} \end{aligned}$$

J Praktikumsnachkachklausuraufgaben (1993)

J.1 pH-Wert und pK_S-Wert

Aufgabe NK 1

Berechnen Sie den $pH(= -\log c(H^+))$ einer wäßrigen Lösung, die 10^{-4} Mol/l einer schwachen Säure ($HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$); Dissoziationskonstante $K = 10^{-5}$ Mol/l und $10^{-4} Mol/l$ eines vollständig dissoziierten Salzes MA der gleichen Säure enthält (ideale Lösung, d. h. Aktivitätskoeffizienten $f_i = 1$). (5P)

Lösung

Laut irgendeinem Chemie-Duden ergibt sich der pH-Wert als:

$$pH = pK_S + log[H^+]$$

Wenn aber, wie in dieser Aufgabe, die Konzentration des Salzes der Konzentration der Säure entspricht, ergibt sich der pH-Wert einfach als:

$$pH = pK_S = -ln10^{-5} = 5 \quad \text{mit } K_S = K$$

Nach diesen Definitionen wird man allerdings in den gängigen PC-Büchern vergeblich suchen, allerdings kann man den pH-Wert angeblich auch über die Aktivitäten ausrechnen ...

J.2 Innere Energie, Enthalpie, Entropie, freie Energie und Enthalpie

Aufgabe NK 2

Die Gleichgewichtskonstante der Gasphasenreaktion

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB \qquad K = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$$

(A_2, B_2 gasförmige Elemente) hat bei den Temperaturen 400 bzw. 600°C die Werte $K = 10$ bzw 1000. Berechnen Sie daraus die freie Reaktionsenthalpie ΔG, die freie Reaktionsenergie ΔF, die Reaktionsentropie ΔS, die Reaktionsenthalpie ΔH und die Reaktionsenergie ΔU sowie die Bildungsenthalpie von AB aus den Elementen ($\Delta U, \Delta H$ und ΔS sind temperaturunabhängig). (12P)

Lösung

Man muß erkennen, daß die Teilchenzahl im Verlauf der Reaktion konstant bleibt. Daraus ergibt sich

$$\Delta H = \Delta U \quad \Longrightarrow \Delta G = \Delta F$$

da $\Delta(pV) = 0$ ist. Weiter erhält man $\Delta G = \Delta F$ anhand folgender Beziehung

$$\Delta G = -RT \ln K$$

aus (4.21). Setzt man in diese Beziehung nun die jeweils passenden Wertepaare (T und K) ein, erhält man

$$\begin{aligned}\Delta G_1 = \Delta F_1 &= -R \cdot 873K \cdot \ln 10 = -12.887\frac{kJ}{mol} \\ \Delta G_2 = \Delta F_2 &= -R \cdot 873K \cdot \ln 1000 = -50.146\frac{kJ}{mol}\end{aligned}$$

$\Delta U = \Delta H$ erhält man aus

$$\begin{gathered}\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (T = konst) \\ \Longrightarrow \Delta S = \tfrac{\Delta G_1 - \Delta H}{T_1} \quad \text{und} \quad \Delta S = \tfrac{\Delta G_2 - \Delta H}{T_2} \\ \overset{\text{gleichsetzen}}{\Longrightarrow} \Delta H = \Delta U = \tfrac{T_1 \Delta G_2 - T_2 \Delta G_1}{T_1 - T_2} = -175.55\tfrac{kJ}{mol}\end{gathered}$$

Um die Bildungsnenthalpie zu erhalten, muß man (hoffe ich) einfach den letzten Wert durch 2 dividieren, da erstens pro Formelumsatz $2AB$ entstehen und zweitens die Enthalpie der reinen Elemente konventionsgemäß $= 0$ ist.

$$\Delta H_{bild} = 87.775\frac{kJ}{mol}$$

J.3 Entropieänderung von Helium

Aufgabe NK 3

Helium (ideales Gas) hat unter Standardbedingungen ($p = 1atm; T = 298,15K$) die Entropie $S^0 = 30.126cal/(Mol \cdot K)$. Wie groß ist seine Entropie bei $500°C$ und $10^7 N/m^2$? (10P)

Lösung

Aus Abschnitt (4.9.2) erhält man

$$S(T,p) = S(T_0,p_0) + \int\limits_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT - \int\limits_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Da Helium ein einatomiges (hier ideales) Gas ist, läßt sich die molare Wärmekapazität gemäß (3.5) bestimmen. Man erhält

$$C_p = C_V + n \cdot R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

Die partielle Ableitung des idealen Gases ($p = RT/V$) ergibt sich zu

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

Setzt man das nun in obige Formel ein, erhält man

$$\begin{aligned} S(T,p) &= S(T_0,p_0)+\frac{5}{2}R\cdot\int\limits_{T_0}^{T}\frac{dT}{T}-R\cdot\int\limits_{p_0}^{p}\frac{dp}{p} \\ &= S(T_0,p_0)+\frac{5}{2}R\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)-R\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \\ &= 30.126\frac{cal}{mol\cdot K}+1.99\ \frac{cal}{mol\cdot K}\cdot\frac{5}{2}\cdot 0.95-1.99\ \frac{cal}{mol\cdot K}\cdot 4.61 \\ &= 25.68\ \frac{cal}{mol\cdot K}=107.44\ \frac{J}{mol\cdot K} \end{aligned}$$

J.4 Volumenarbeit bei isothermer reversibler Expansion

Aufgabe NK 4

Wie groß ist die Volumenarbeit, die $2Mol$ eines van der Waals Gases bei der isothermen reversiblen Expansion von 0.2 auf 20 Liter bei $300°C$ leisten; die van der Waals Parameter sind $a = 1.39l^2 \cdot atm/Mol^2$ und $b = 0.039l/Mol$. (10P)

Lösung

Grundlage ist die Formel aus (4.5.2) und die Van-der Waals Gleichung (s. 2.6)

$$W=-\int\limits_{V_0}^{V}pdV \qquad p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

Es bestehen nun grundsätzlich zwei Möglichkeiten, zu rechnen. Man kann die Expansion von einem Mol Gas von 0.1 l auf 10 l berechnen oder man rechnet mit obiger Formel und der Van-der Waals Gleichung mit Molzahlen. Zuerst der erste Weg:

$$\begin{aligned} W &= -\int\limits_{V_0}^{V}pdV=-\int\limits_{V_0}^{V}\frac{RT}{V_m-b}dV+\int\limits_{V_0}^{V}\frac{a}{V_m^2}dV \\ &= -RT\ln\left(\frac{V_m-b}{V_m^0-b}\right)+a\left(\frac{1}{V_m^0}-\frac{1}{V_m}\right) \\ &= -0.08205\frac{l\cdot atm}{mol\cdot K}\cdot 573.15K\cdot\ln\left(\frac{10l/mol-0.039l/mol}{0.1l/mol-0.039l/mol}\right) \\ &\quad +1.39\frac{l^2\cdot atm}{mol^2}\left(\frac{1}{0.1l/mol}-\frac{1}{10l/mol}\right) \\ &= (-239.63+13.76)\frac{l\cdot atm}{mol}=22.87\frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

Da man hierbei die molare Energie berechnet hat, muß das Ergebnis noch mit den 2 Mol aus der Aufgabenstellung multipliziert werde. Man erhält natürlich dann das gleiche Ergebnis, wie bei der zweiten Möglichkeit, die auf der (hoffentlich so richtigen) Van-der Waals Gleichung mit Molzahlen basiert

$$\begin{aligned}
W &= -\int_{V_0}^{V} \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} dV = -nRT \ln\left(\frac{V-nb}{V_0-nb}\right) + n^2a\left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right) \\
&= 2mol \cdot 573K \cdot 0.08205 \frac{latm}{molK} \ln\left(\frac{20l - 2mol \cdot 0.039\frac{l}{mol}}{0.2l - 2mol \cdot 0.039\frac{l}{mol}}\right) \\
&\quad +4mol^2 \cdot 2.39 \frac{l^2atm}{mol^2}\left(\frac{1}{0.2l} - \frac{1}{20l}\right) \\
&= (-479.26 + 27.52)\ latm = -45.77kJ
\end{aligned}$$

J.5 Beweglichkeit, Überführungszahlen

Aufgabe NK 5

Die spezifische Leitfähigkeit einer wäßrigen $CsOH$-Lösung der Konzentration 0.035 Mol/Liter ist $\sigma = 9.8 \cdot 10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Bei einem Hittorfschen Versuch (Elektrolyse der $CsOH$-Lösung unter Abscheidung von Cs an einer geeigneten Kathode und von O_2 ($2OH^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$) an der Anode) ist das Verhältnis der gemessenen Änderungen der Konzentrationen des $CsOH$ im gleich großen Anodenraum und Kathodenraum $\Delta c_A/\Delta c_K = 0.4$. Wie groß sind die Überführungszahlen t_i und die Beweglichkeit μ_i ($cm^2/(V \cdot sec)$) von Cs^+- und OH^--Ionen in der Lösung? (10P)

Lösung

Aus den ersten vier Seiten der Elektrochemie ergeben sich folgende Formeln

$$\begin{aligned}
\Lambda &= \frac{\sigma}{C} = \frac{9.8 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}cm^{-1}}{0.035\ mol/l} = 280\Omega^{-1}cm^2mol^{-1} \\
\Lambda &= F(\mu_+ + \mu_-) \\
\Longrightarrow \mu_+ + \mu_- &= \frac{\Lambda}{F} = \frac{280\ \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}}{96484.6\ C} = 2.902 \cdot 10^{-3}\frac{cm^2}{Vsec} \\
\frac{t_+}{t_-} &= \frac{\Delta C_K}{\Delta C_A} = 2.5 \Longrightarrow 0.4t_+ = t_- \\
t_+ &= \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} \qquad t_- = \frac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-} = 0.4t_+
\end{aligned}$$

Setzt man nun die letzten beiden Beziehungen gleich und setzt später den oben erhaltenen Wert für $\mu_+ + \mu_-$ ein, ergibt sich

$$0.4 \cdot \tfrac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = \tfrac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-}$$

$$\Longrightarrow 0.4\mu_+ = \mu_- \Rightarrow \mu_+ + \mu_- = (1.4)\mu_+ = 2.902 \cdot 10^{-3} \tfrac{cm^2}{V sec}$$
$$\Longrightarrow \mu_+ = \tfrac{2.902 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V sec}}{1.4} = 2.0729 \cdot 10^{-3} \tfrac{cm^3}{V sec} \Longrightarrow \mu_- = 0.8291 \cdot 10^{-3} \tfrac{cm^2}{V sec}$$
$$\Longrightarrow t_+ = \tfrac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = \tfrac{1}{1.4} = 0.714 \Longrightarrow t_- = \tfrac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-} (= 1 - t_+) = \tfrac{0.4}{1.4} = 0.286$$

ACHTUNG!: Das Verhältnis t_+/t_- könnte auch den Kehrwert (=0.4) ergeben. Sollte man sich nochmals durchdenken, bevor man es abschreibt!!! (Empfehlung eines Abschreib-Geschädigten)

J.6 Löslichkeit aus EMK

Aufgabe NK 6

Eine Silber-Silberchlorid-Elektrode wird in wäßriger HCl-Lösung ($c = Mol/l$, ideale Lösung) gegen eine Normalwasserstoff-Elektrode geschaltet.

$$Ag/AgCl/HCl(1M)/H_2(Pt)$$

Die gemessene EMK der Zelle ist $0.222V$; das Normalpotential der Ag/Ag^+-Elektrode ist $0.799V$. Berechnen Sie aus den Daten die Löslichkeit (Mol/Liter) von Silberchlorid in reinem Wasser (alle Angaben gelten für $25°C$). (10P)

Lösung

Man kann (6.9) und (6.10) fast wörtlich übernehemen und erhält

$$\varepsilon_{Ag/Ag^+} = \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \left(\frac{[Ag^+]}{\underbrace{[Ag]}_{=1M}} \right)$$

mit

$$K_L = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{\underbrace{[AgCl]}_{=1M}} \Longrightarrow [Ag^+] = \frac{K_L}{[Cl^-]}$$

eingesetzt in obiges ergibt

$$\varepsilon_{Ag/Ag^+} = \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \left(\ln K_L - \underbrace{\ln[CL^-]}_{=0} \right)$$

Der hintere Logarithmus ist = 0, da $[Cl^-] = 1M$ ist. Löst man diese Gleichung nach K_L auf, erhält man

$$\begin{aligned} K_L &= \exp\left(\frac{(\varepsilon_{Ag/Ag^+} - \varepsilon^0_{Ag/Ag^+})F}{RT} \right) \\ &= \exp\left(\frac{(0.222 - 0.799)96484.6}{8.314 \cdot 298.15} \right) = 1.763 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Die Löslichkeit ergibt sich dann zu

$$s = \sqrt{K_L} \cdot m^0 = 1.328 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{mol}$$

in guter Übereinstimmung zur Vorlesung.

J.7 Viskosität eines Gases

Aufgabe NK 7

Berechnen Sie die Viskosität eines Gases der Molmasse $25g/Mol$ bei $50°C$; der Radius der kugelförmigen Molekeln ist $r = 1.9$Å(Angström). (10P)

Lösung

Mit den Formeln aus (3.8.1) und (3.6.1) für die Viskosität und die freie Weglänge (und die mittlere Geschwindigkeit), ergibt sich

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \lambda \bar{u} \\ \lambda &= \frac{V}{N} \frac{1}{\pi (2r)^2 \sqrt{2}} \\ \bar{u} &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot m}} = 523.13 \frac{m}{sec} \end{aligned}$$

Setzt man dies alles ineinander ein, erhält man

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \frac{V}{N} \frac{\bar{u}}{\pi 4 r^2 \sqrt{2}} \\ &= \frac{1}{3} \cdot 0.025 \frac{kg}{mol} \cdot \frac{523.13 \frac{m}{sec}}{\pi 4 \cdot (1.9 \cdot 10^{-10} m)^2 \sqrt{2}} \\ &= 6.795 \cdot 10^{18} \frac{kg}{m \cdot sec \cdot mol} = 1.128 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot sec} \end{aligned}$$

J.8 MBV mit häufigster Geschwindigkeit

Aufgabe NK 8

Leiten Sie aus der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung $f(u)$ den Ausdruck für die häufigste Geschwindigkeit ($\hat{u}$) ab. Wie groß ist die Anzahl der Teilchen mit der Geschwindigkeit 2.5 $\hat{u}$ relativ zu denen mit der Geschwindigkeit 3.5 $\hat{u}$ $(N(2.5\hat{u})/(N(3.5\hat{u}))$? (11P)

Lösung

Um die häufigste Geschwindigkeit zu erhalten, muß man einfach die Verteilungsfunktion aus (3.7.3) ableiten und nach Nullstellen suchen, um das Maximum zu finden.

$$\left(\frac{df(u)}{du}\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{(3/2)} 4\pi \left[\exp\left(-\frac{mu^2}{kT}\right)\left(-\frac{mu}{kT}\right) u^2 + 2u \exp\left(-\frac{mu^2}{kT}\right)\right]$$

Der erste Teil wird nicht null, die e-Funktionen auch nicht, also erhält man (nach nochmalogem Ausklammern von u)

$$mu^2 = 2kT \Longrightarrow \hat{u} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Um nun das gewünschte Verhältnis zu erhalten bildet man den Quotienten $(N(2.5\hat{u})/(N(3.5\hat{u}))$, setzt dann den oben erhaltenen Wert $\hat{u} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ einfach ein, kürzt ein bißchen und ist fertig.

$$\begin{aligned}\frac{N_{2.5\hat{u}}}{3.5\hat{u}} &= \frac{4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{(3/2)} \cdot \exp(-\frac{m(2.5\hat{u})^2}{2kT}) \cdot (2.5\hat{u})^2}{4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{(3/2)} \cdot \exp(-\frac{m(3.5\hat{u})^2}{2kT}) \cdot (3.5\hat{u})^2} \\ &= \frac{\exp(-\frac{m}{2kT} \cdot 6.25\frac{2kT}{m}) \cdot 6.25}{\exp(-\frac{m}{2kT} \cdot 12.25\frac{2kT}{m}) \cdot 12.25} = 205.83\end{aligned}$$

J.9 Gleichgewichtskonstante aus Anfangsgeschwindigkeiten

Aufgabe NK 9

Bei p=1 atm und festgehaltener Temperatur wird die Anfangsgeschwindigkeit der bimolekularen Gasphasen-Reaktion 2. Ordnung mit jeweils äquimolaren Ausgangsstoffen

$$H_2 + BrCl \rightleftharpoons HCl + HBr$$

a) von links nach rechts ($p(HCl) = p(HBr) = 0$ bei $t = 0$) und
b) von rechts nach links ($p(H_2) = p(BrCl) = 0$ bei $t = 0$)
durch die Messung des Partialdruckes des Wasserstoffes in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (Anfangsgeschwindigkeit bedeutet, daß die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden kann). Die folgenden Werte wurden erhalten:

a)	t	1	2	min
	$p(H_2)$	0.4762	0.4545	atm
b)	t	1	2	min
	$p(H_2)$	0.02381	0.04545	atm

Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion unter den gegebenen Bedingungen? (12 P)

Lösung

Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zweiter Ordnung (s. dort) ergibt sich als

$$k = \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0}\right)/t$$

Damit ergibt sich sofort die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion (mit $C_A^0 = 0.5$ aus Aufgabentext)

$$\vec{k} = \left(\frac{1}{0.5762M} - \frac{1}{0.5M} \right) / 1min \approx 0.1 \frac{l}{mol \cdot sec}$$

Da für die Rückreaktion die Konzentrationen des H_2 angegeben sind, muß man aus diesen erst einmal die des (z.B.) HBr errechnen

$$\begin{aligned} [HBr]^0 &= 0.5M \\ [HBr]_{1min} &= \frac{1M - 2 \cdot 0.02381M}{2} = 0.4761M \\ [HBr]_{2min} &= \frac{1M - 2 \cdot 0.04545M}{2} = 0.4545M \end{aligned}$$

Man erhält dieselben Werte wie für das H_2 bei der Hinreaktion, es folgt also

$$\overleftarrow{k} \approx 0.1 \frac{l}{mol \cdot sec}$$

Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion zu

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{0.1}{0.1} = 1$$

J.10 Arrheniusfaktor, Aktivierungsenergie

Aufgabe NK 10

Berechnen Sie den Arrheniusfaktor (Stoßzahl, Häufigkeitsfaktor; $l/(Mol \cdot sec)$) der Reaktion $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ bei $700°C$ (Radius der kugelförmig angenommenen Molekeln $r(H_2) = 1.47 \cdot 10^{-8} cm$; $r(I_2) = 3.09 \cdot 10^{-8} cm$). Die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante bei gleicher Temperatur ist $k = 190 l/(Mol \cdot sec)$); wie groß ist die Aktivierungsenergie? (10P)

Lösung

Der Arrheniusfaktor entspricht der Geschwindigkeitskonstante, die man aus der Stoßtheorie (dem Stoßansatz) erhält (s. 5.3.2).

$$\begin{aligned} k_{Sto.} &= \pi (r_A + r_B)^2 \bar{u} \cdot N_L \\ &= \pi ((1.47 + 3.09) \cdot 10^{-10} m)^2 \cdot \sqrt{\frac{8R \cdot 973K}{\pi \cdot 0.0019844 kg/mol}} \cdot N_L \\ &= 1.2676 \cdot 10^{12} \frac{l^2}{mol \cdot sec} \end{aligned}$$

Setzt man diese Geschwindigkeitskonstante als Arrheniusfaktor in die Arrheniusbeziehung (s. 5.3.3) ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} k &= k_{Sto.} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \\ \Longrightarrow E_A &= -\ln\left(\frac{k}{k_{Sto.}}\right) \cdot RT = 127.133 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

K Praktikumsklausur (1988)

K.1 Ideales Gasgesetz

Aufgabe 1
Ein Fesselballon wird bei einem Luftdruck von $1010mbar$ und einer Temperatur von $35°C$ mit $1.3kg$ Helium gefüllt. Auf welches Volumen wird er sich ausdehnen?
Lösung
Nach dem idealen Gasgesetz gilt

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

Das n erhält man aus der Molmasse des Heliums ($M = 4\frac{g}{mol}$) durch

$$n = \frac{m}{M} = 650mol$$

und damit mit den gegebenen Werten

$$p = 1.01bar = 1.01 \cdot 10^5 Pa \quad T = 35°C = 308K$$

$V = 8.24m^3$.

K.2 Eigenvolumen bei van der Waals-Gas

Aufgabe 2
Die kritischen Daten von Benzol sind:

$$p_k = 49.24bar \quad V_k = 260\frac{cm^3}{mol} \quad T_k = 562.7K$$

Berechnen Sie die van der Waals-Parameter aus den kritischen Daten, und bestimmen Sie den Radius der Benzolmoleküle, wenn diese als kugelförmig angenommen werden.
Lösung
Nach 2.6 gilt

$$b = \frac{V_k}{3} = 8.67 \cdot 10^{-5}\frac{m^3}{mol} \quad a = 27p_k b^2 = 3p_k V_k^2 = 0.9986\frac{m^6 Pa}{mol^2}$$

Daraus erhält man (s. 1)

$$b = 4\frac{4}{3}N_L \pi r^3 \Rightarrow r = \left(\frac{3b}{16N_L\pi}\right)^{1/3} = 2.048 \cdot 10^{-10}m$$

K.3 Viskosität, freie Weglänge und Moleküldurchmesser

Aufgabe 3
Xenon hat bei $20°C$ und $1.013 bar$ die Viskosität

$$\eta = 2.28 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{ms}$$

Berechnen Sie die mittlere freie Weglänge und den Moleküldurchmesser der Xenonatome.

Lösung
Nach 3.8.1 gilt

$$\eta = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \lambda \bar{u}$$

mit $(m = 131 \frac{g}{mol})$

$$\bar{u} = \sqrt{8RT} \pi m = 217.6 \frac{m}{s}$$

Weiterhin ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz:

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{RT} = 41.58 \frac{mol}{m^3} = 2.504 \cdot 10^{25} \frac{1}{m^3}$$

Damit erhält man für λ:

$$\lambda = \frac{3\eta}{m\bar{u}\frac{N}{V}} = 5.77 \cdot 10^{-8} m$$

λ ergibt sich nach 3.6.1 aber auch als

$$\lambda = \frac{V}{N} \frac{1}{\pi \delta^2 \sqrt{2} N_L}$$

und damit

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \lambda \sqrt{2} \frac{N}{V}}} = 3.947 \cdot 10^{-10} m$$

und da $\delta = 2r$ gilt, ergibt sich damit ein Radius von $r = 1.9735 \cdot 10^{-10} m$.

K.4 Oberflächenspannung

Aufgabe 4
Bei $20°C$ hat Methanol eine Oberflächenspannung von $2.26 \cdot 10^{-2} \frac{N}{m}$ und eine Dichte von $0.791 \frac{g}{cm^3}$. Wie hoch steigt es in einer Kapillare von $0.1 mm$ Innendurchmesser, wenn ihr unteres Ende in Methanol eingetaucht wird? Welchen Druck braucht man, um den Meniskus auf die Höhe der umgebenden Flüssigkeit herunterzudrücken?

Lösung

Nach Barrow S.209 ergibt sich die Kraft, die durch die Oberflächenspannung auf die Flüssigkeitssäule wirkt, als

$$F = 2\pi r\sigma$$

mit r als Radius der Kapillare und σ der Oberflächenspannung. Die Flüssigkeit hört auf in der Kapillare hochzusteigen, wenn die Gewichtskraft der Methanolsäule gerade diese Kraft ausgleicht, d.h.

$$2\pi r\sigma = \rho g V = \rho g \pi r^2 h$$

mit ρ der Dichte von Methanol, g der Erdbeschleunigung und V dem Volumen der Säule. Daraus ergibt sich

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g} = 5.8cm$$

Der Druck ergibt sich als Kraft/Fläche, d.h. wenn

$$p = \frac{F}{A} = \frac{2\pi r\sigma}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{r} = 452Pa$$

zusätzlicher Druck auf die Flüssigkeitssäule ausgeübt werden, wird die Flüssigkeit auf ein Niveau gedrückt.

K.5 Ein reversibler Kreisprozeß beim idealen Gas

Aufgabe 5

$2mol$ eines idealen einatomigen Gases befinden sich bei der Temperatur $T_1 = 350K$ im Volumen $V_1 = 10l$. Mit diesem Gas wird folgender reversibler Kreisprozeß durchgeführt:

1. Das Gas wird adiabatisch auf $V_2 = 20l$ expandiert.
2. Das Gas wird isochor (d.h. bei $V_2 = 20l$) erwärmt, bis der Ausgangsdruck p_1 wieder erreicht ist.
3. Das Gas wird isobar abgekühlt bis Anfangsvolumen V_1 und Anfangstemperatur T_1 wieder erreicht sind.

Geben Sie für jeden der drei Teilschritte sowie für den Gesamtprozeß die ausgetauschte Wärme q, die ausgetauschte Arbeit w und die Änderung der inneren Energie ΔU an. Arbeitet dieser Kreisprozeß im Prinzip als Wärmekraftmaschine oder als Wärmepumpe?

Lösung

Die Schritte ergeben folgendes:

1. Die Expansion ist adiabatisch, d.h. definitionsgemäß gilt $q = 0$. Weiterhin folge nach 4.5.3, daß

$$T = T_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\kappa-1} = T_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\frac{C_p}{C_V}} = T_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^{2/3}$$

Damit folgt für den Anfangs–/Endzustand mit Hilfe des idealen Gasgesetzes:

$$\begin{aligned} T_1 &= 350K \quad V_1 = 10l \quad p_1 = 5.82bar \\ T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} &= 220.5K \quad V_2 = 20l \quad p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = 1.83bar \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für w

$$\begin{aligned} w &= -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \tfrac{nRT}{V} dV = -\int_{V_1}^{V_2} nRT_1 V_1^{2/3} V^{-5/3} dV \\ &= \tfrac{3}{2} nRT_1 \left(\left(\tfrac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} - 1\right) = -3230J \end{aligned}$$

und für ΔU

$$\Delta U = q + w = -3230J$$

2. Hier ist der Vorgang isochor, d.h. $w = 0$. Für den Anfangs–/Endzustand ergibt sich bei diesem Schritt

$$\begin{aligned} T_2 &= 220.5K \quad V_2 = 20l \quad p_2 = 1.83bar \\ T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} &= 700K \quad V_3 = 20l \quad p_3 = 5.82bar \end{aligned}$$

Mit $C_V = \frac{3}{2}nR$ erhält man für q

$$q = \int_{T_2}^{T_3} C_V dT = \frac{3}{2} nR(T_3 - T_2) = 11960J$$

und damit für ΔU

$$\Delta U = q + w = 11960J$$

3. Für diesen Schritt ergibt sich

$$\begin{aligned} T_3 &= 700K \quad V_3 = 20l \quad p_3 = 5.82bar \\ T_1 &= 350K \quad V_1 = 10l \quad p_1 = 5.82bar \end{aligned}$$

und das heißt mit $C_p = \frac{5}{2}nR$

$$\begin{aligned} q &= \int_{T_3}^{T_1} C_p dT = \frac{5}{2} nR(T_3 - T_1) = -14550J \\ w &= -\int_{V_3}^{V_1} pdV = p(V_3 - V_1) = 5820J \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\Delta U = q + w = -8730J$$

Für den Gesamtprozeß erhält man so

$$\Delta U = 0 \quad q = -2590J \quad w = 2590J$$

und damit erzeugt dieser Kreisprozeß Wärme auf Kosten von Arbeit (man steckt Arbeit in das System, um Wärme zu erhalten), d.h. man hat eine Wärmepumpe.

K.6 Reaktionsenthalpie und Gleichgewichtskonstante

Aufgabe 6
Berechnen Sie für die Verbrennung von Propan

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4H_2O(g) + 3CO_2(g)$$

die Reaktionsenthalpie und die freie Reaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante bei $298K$ (K_p bitte in Potenzen von 10 angeben.)

	$S°[JK^{-1}mol^{-1}]$	$H°[kJ \cdot mol^{-1}]$
$CO_2(g)$	213.74	-395.51
$H_2O(g)$	188.83	-241.82
$C_3H_8(g)$	269.91	-103.85
$O_2(g)$	205.14	0

Lösung
Die Reaktionsenthalpie ergibt sich als

$$\Delta H = 4(-241.82\frac{kJ}{mol}) + 3(-395.51\frac{kJ}{mol}) - (-103.85\frac{kJ}{mol}) = -2049.96\frac{kJ}{mol}$$

und die Reaktionsentropie als

$$\begin{aligned}\Delta S = 4 \cdot 188.83\tfrac{J}{Kmol} + 3 \cdot 213.74\tfrac{J}{Kmol} - 269.91\tfrac{J}{Kmol} - 5 \cdot 205.14\tfrac{J}{Kmol} \\ = 100.93\tfrac{J}{Kmol}\end{aligned}$$

Damit ergibt sich ΔG als

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2080.04\frac{kJ}{mol}$$

und die Gleichgewichtskontante als

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = 10^{-(\log e)\cdot\frac{\Delta G}{RT}} = 10^{364.6}$$

K.7 Gleichgewichtskonstante und Dissoziationsgrad

Aufgabe 7
Der Zerfall von Ethylen in Acetylen und Wasserstoff

$$C_2H_4(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_2H2(g)$$

hat bei $1000K$ die Gleichgewichtskonstante $K_p = 2 \cdot 10^{-3} bar$. Wie groß sind bei $1000K$ und einem Gesamtdruck von $100mbar$ der Dissoziationsgrad von C_2H_4 und der Partialdruck von H_2?
Lösung
Es gilt:

$$K_p = \frac{p_{H_2} p_{C_2H_2}}{p_{C_2H_4}} \quad K_x = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad K_x = K_p p^{-\delta\nu} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Mit der zweiten Formel ergibt sich

$$\alpha^2 + K_x \alpha - K_x = 0 \Rightarrow \alpha = 0.132$$

und damit

$$p_{H_2} = p_{C_2H_2} = p_g \alpha = 13.2 mbar$$

K.8 Osmotischer Druck und Gefrierpunktserniedrigung

Aufgabe 8
Die Lösung einer organischen Substanz in Tetrachlokohlenstoff hat bei $298K$ den osmotischen Druck $120kPa$. Berechnen Sie den Gefrierpunkt der Lösung. (Es soll angenommen werden, daß beim Lösen keine Volumenänderung auftritt, und daß die Masse der gelösten Substanz gegen die Masse des Lösungsmittels vernachlässigt werden kann.)
Für CCl_4 findet man folgende Daten:

- Dichte $\rho = 1.63 \frac{g}{cm^3}$
- Schmelztemperatur $T_S = -23°C$
- Kryoskopische Konstante $K_K = 30 \frac{K \cdot kg}{mol}$

Lösung
Der osmotische Druck ergibt sich nach 4.17.3 als

$$\Pi = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{n}{V} = 48.43 \frac{mol}{m^3}$$

Die Umrechnung der Konzentration in die Molalität ergibt

$$m = \frac{n}{V} \frac{1}{\rho} = 0.0297 \frac{mol}{kg}$$

Mit der Beziehung $\Delta T = -K_K m$ aus 4.17.2 ergibt sich

$$\Delta T = -K_K m = -0.89K$$

d.h. der Gefrierpunkt liegt bei

$$T = T_S + \Delta T = -23.89°C$$

L Nachklausur Praktikum (1988)

L.1 Stoßzahlen

Aufgabe 1

In $300km$ Höhe der Erdatmosphäre besteht die Luft aus etwa gleich großen Anteilen von O_2 und N_2. Der Druck beträgt dort $2.5 \cdot 10^{-10} bar$ und die Temperatur $1400K$. Berechnen Sie die Anzahl der Stöße zwischen

a) Stickstoffmolekülen untereinander.

b) Sauerstoff– und Stickstoffmolekülen.

$r(O_2) = 178pm$; $r(N_2) = 185pm$.

Lösung

Die Anzahl der Stöße zwischen zwei Molekülsorten ergibt sich allgemein als

$$Z = \pi \delta^2 \bar{u} \frac{N_1}{V} \frac{N_2}{V}$$

wobei zu beachten ist, daß mit dieser Definition $\bar{u}$ mit der reduzierten Masse errechnet werden muß (egal, ob es gleiche oder verschiedene Teilchen sind):

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

Die Konzentration der Teilchen erhält man aus dem idealen Gasgesetz:

$$\frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT} = \frac{x_i p_g}{RT} \Rightarrow \frac{N_i}{V} = \frac{x_i p_g}{RT} N_L$$

Setzt man das ein (und $\delta = r_1 + r_2$), folgt

$$Z_{1,2} = \pi (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} x_1 x_2 \left(\frac{p_g N_L}{RT} \right)^2$$

a) Setzt man die gegebenen Werte

$$x_{N_2} = 0.5 \quad p_g = 2.5 \cdot 10^{-5} Pa \quad T = 1400K \quad r_1 = r_2 = 185 \cdot 10^{-12} m$$
$$\mu = \frac{m_{N_2}^2}{2m_{N_2}} = \frac{1}{2} m_{N_2} = 14 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}$$

ein, erhält man

$$Z = 3.274 \cdot 10^{13} \frac{1}{m^3 s}$$

b) Mit den gegebenen Werten

$$x_{N_2} = x_{O_2} = 0.5 \quad p_g = 2.5 \cdot 10^{-5} Pa \quad T = 1400K$$
$$r_1 = 185 \cdot 10^{-12} m \quad r_2 = 178 \cdot 10^{-12} m$$
$$\mu = \frac{m_{N_2} m_{O_2}}{m_{N_2} + m_{O_2}} = 14.93 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}$$

folgt

$$Z = 6.1 \cdot 10^{13} \frac{1}{m^3 s}$$

L.2 Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung

Aufgabe 2

Berechnen Sie aus der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung wieviel Prozent der H_2–Moleküle bei $400K$ eine Geschwindigkeit zwischen $2000 \frac{m}{s}$ und $2020 \frac{m}{s}$ haben.

Lösung

Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich als

$$f(u) = 4\pi u^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}}$$

Gefragt ist

$$\alpha = \frac{\int_{2000 \frac{m}{s}}^{2020 \frac{m}{s}} f(u) du}{\int_0^\infty f(u) du} = \int_{2000 \frac{m}{s}}^{2020 \frac{m}{s}} f(u) du$$

Nun ergibt sich ein kleines Problem: Das Integral ist so einfach nicht zu lösen. Also betrachtet man das Integral:

$$\int x^2 e^{-\frac{1}{2}x^2} dx = -\int x \left(-x e^{-\frac{1}{2}x^2}\right) dx =$$
$$-x e^{-\frac{1}{2}x^2} + \int e^{-\frac{1}{2}x^2} dx =$$
$$-x e^{-\frac{1}{2}x^2} + \sqrt{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-\frac{1}{2}x^2} dx\right)$$

Das letzte ungelöste Integral findet man dann irgendwo tabelliert als Standardnormalverteilung. Jetzt müssen wir nur noch das ursprüngliche Integral in diese Form bringen:

$$\int_{2000 \frac{m}{s}}^{2020 \frac{m}{s}} 4\pi u^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{2000 \frac{m}{s}}^{2020 \frac{m}{s}} u^2 e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du$$

Jetzt müssen wir u substituieren

$$t = \sqrt{\frac{m}{kT}} u \quad u = \sqrt{\frac{kT}{m}} t$$

und erhalten dann für das übriggebliebende Integral mit den gegebenen Werten (die Konstanten davor laß ich erstmal weg):

$$\begin{gathered}\int_{2000\frac{m}{s}}^{2020\frac{m}{s}} u^2 e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du = \\ \int_{1.551}^{1.567} \frac{kT}{m} t^2 e^{-\frac{1}{2}t^2} \frac{du}{dt} dt = \\ \left(\frac{kT}{m}\right)^{3/2} \int_{1.551}^{1.567} t^2 e^{-\frac{1}{2}t^2} dt\end{gathered}$$

und jetzt haben wir tatsächlich das, was oben am Anfang steht und wir erhalten mit den tabellierten Werten

$$\begin{gathered}\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{1.551} e^{-\frac{1}{2}t^2} = 0.9395 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{1.567} e^{-\frac{1}{2}t^2} = 0.9414\end{gathered}$$

als Lösung

$$\begin{gathered}\int_{1.551}^{1.567} t^2 e^{-\frac{1}{2}t^2} dt \\ = \left(-te^{-\frac{1}{2}t^2}\right)_1 .551^1.567 + \sqrt{2\pi} 1.9 \cdot 10^{-3} \\ = -0.4591 + 0.4658 + 0.0048 = 0.0115\end{gathered}$$

Damit folgt

$$\alpha = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot 0.0115 = 0.0091$$

L.3 Translationsenergie

Aufgabe 3

Die mittlere Translationsenergie eines N_2–Moleküls in einem eindimensionalen Behälter der Länge $10cm$ beträgt bei $300K$ $\frac{1}{2}kT$. Wenn N_2–Moleküle einen Zustand mit einer solchen Energie besetzen, wie groß ist dann seine Quantenzahl und wie groß ist der Energieabstand zum benachbarten nächsthöheren Zustand.

Lösung

Die eindimensionale Translationsenergie folgt aus

$$\epsilon_{tr} = \frac{h^2}{8ma^2} n^2$$

Damit ergibt sich für die Quantenzahl

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_{tr} 8ma^2}{h^2}} = 4.189 \cdot 10^9$$

Für die Energiedifferenz zum nächsten Abstand erhält man

$$\Delta\epsilon_{tr} = \frac{h^2}{8ma^2}((n+1)^2 - n^2) = \frac{h^2}{8ma^2}(2n+1) = 9.887 \cdot 10^{-31} J$$

L.4 Einstein-Formel der Wärmekapazität

Aufgabe 4
Nach der Einsteinschen Theorie für die Wärmekapazität des festen Körpers schwingt jedes Teilchen mit einer charakteristischen Frequenz. Die Einstein-Frequenz des Kupfers beträgt $7.1 \cdot 10^{12} Hz$. Was ergibt sich daraus für eine molare Wärmekapazität des Kupfers bei $100K$, bei $300K$ und bei unendlich hoher Temperatur?
Lösung
Die Einsteinsche Formel für die Wärmekapazität lautet

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) - 1\right)^2}$$

Es gilt:

$$\frac{h\nu_0}{k} = 340.77K$$

Damit erhält man für $T = 100K$

$$C_V = 1.234R = 10.26 \frac{J}{mol \cdot K}$$

und für $T = 300K$

$$C_V = 2.697R = 22.425 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Für $T \to \infty$ kann man die Exponentialfunktion in Reihen entwickeln und nach dem zweiten Glied abbrechen (erlaubt, da T sehr groß wird und damit der Bruch sehr klein; die Konstanten als X zusammengefaßt):

$$C_V = 3R \left(\frac{X}{T}\right)^2 \frac{1 + \frac{X}{T}}{\left(\frac{X}{T}\right)^2} \overset{T\to\infty}{\to} 3R$$

L.5 Adiabatische Volumenänderung

Aufgabe 5
$3mol$ eines idealen einatomigen Gases werden von $300K$ und $1.5bar$ reversibel und adiabatisch komprimiert, bis die Temperatur $350K$ erreicht ist. Berechnen Sie q, w, ΔU, ΔH, das Endvolumen und den Enddruck.
Lösung
Mit dem idealen Gasgesetz erhält man die Anfangswerte

$$T_1 = 300K \quad p_1 = 1.5bar \quad V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = 49.884l$$

Bei einer adiabatischen Volumenänderung eines einatomigen Gases gilt

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} \qquad p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{5/3}$$

Die erste Gleichung umgeformt nach V_2 ergibt mit $T_2 = 350K$

$$V_2 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} V_1 = 39.586l$$

und für den Druck damit

$$p_2 = 2.205bar$$

Damit sind Enddruck und Endvolumen berechnet. Für q bzw. w gilt

$$q = 0 \quad w = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

bei einer adiabatischen Volumenänderung. Damit erhält man für w

$$\begin{aligned} w &= -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT_1 V_1^{2/3} \int_{V_1}^{V_2} V^{-5/3} dV \\ &= \frac{3}{2} nRT_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} - 1\right) = 1871J \end{aligned}$$

und damit für ΔU

$$\Delta U = q + w = 1871J$$

H ergibt sich aus

$$\begin{aligned} dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \Rightarrow \Delta H &= \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} pdV + \int_{p_1}^{p_2} Vdp \\ &= \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{T}{p} dp \\ &= nRT_1 p^{-2/5} \int_{p_1}^{p_2} p^{-3/5} dp = \frac{5}{2} nRT_1 \left(\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/5} - 1\right) = 3116.8J \end{aligned}$$

L.6 Wirkungsgrad

Aufgabe 6

Wie hoch ist der thermodynamische Wirkungsgrad des Verbrennungsmotors eines Kraftfahrzeugs, wenn der Motor eine Arbeitstemperatur von $1800°C$ hat und die Auslaßtemperatur $800°C$ beträgt. Auf welche Höhe könnte man ein Kraftfahrzeug der Masse $1000kg$ mit $1kg$ Treibstoff fahren, wenn man alle Reibungsverluste vernachlässigt und der Brennwert des Treibstoffs $5 \cdot 10^4 \frac{kJ}{kg}$ beträgt.

Lösung

Der Wirkungsgrad ergibt sich mit

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 0.4824$$

und damit die aus dem Treibstoff erzeugte Arbeit als

$$W = \eta q = 0.4824 \cdot 5 \cdot 10^4 kJ = 24120kJ$$

Mit $W = mgh$ erhält man so eine Höhe von $h = 2459m$.

L.7 Bildungsenthalpie

Aufgabe 7

Diboran verbrennt nach folgender Reaktionsgleichung:

$$B_2H_6(g) + 3O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(g) \quad \Delta H = -2020\frac{kJ}{mol}$$

Für die Verbrennung von Bor und Wasserstoff gilt:

$$\begin{aligned} 2B(s) + \frac{3}{2}O_2(g) &\rightarrow B_2O_3(s) \quad \Delta H = -1263.6\frac{kJ}{mol} \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) &\rightarrow H_2O(g) \quad \Delta H = -241.8\frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

Wie groß ist die Bildungsenthalpie von Diboran?

Lösung

Da die Bildungsenthalpien der Elemente konventionsgemäß Null sind, ergibt sich die Bildungsenthalpie von Diboran einfach als

$$\Delta H = 2020\frac{kJ}{mol} - 1263.6\frac{kJ}{mol} - 3 \cdot 241.8\frac{kJ}{mol} = 31\frac{kJ}{mol}$$

L.8 Siedepunktserhöhung

Aufgabe 8

Der Siedepunkt von Benzol C_6H_6 ($80°C$ bei $1atm$) steigt bei der Zugabe von $13.76g$ Diphenyl $C_{12}H_{10}$ zu $100g$ Benzol auf $82.4°C$ an. Wie groß sind die ebullioskopische Konstante und die Verdampungsenthalpie von Benzol?

Lösung

Die Siedepunktserhöhung folgt

$$\Delta T = K_E m = \frac{RT_S^2 M}{\Delta H} m$$

$13.76g$ Diphenyl entsprechen

$$13.76/(12 \cdot 12 + 10)mol = 0.089mol$$

d.h.

$$m = \frac{0.089mol}{100g} = 0.894\frac{mol}{kg}$$

und damit

$$K_E = \frac{82.4°C - 80°C}{0.894\frac{mol}{kg}} = 2.6857\frac{K \cdot kg}{mol}$$

Mit der ebullioskopischen Konstanten erhält man

$$\Delta H = \frac{RT_S^2 M}{K_E} = 30087\frac{J}{mol}$$

L.9 Dampfdruck einer realen Mischung

Aufgabe 9
Bei $25°C$ mißt man über einer $SiCl_4/CCl_4$–Mischung mit $x(SiCl_4) = 0.266$ einen Dampfdruck von $153 Torr$. Der Dampf besteht zu 43.6% aus $SiCl_4$. Die Dampfdrücke der reinen Komponenten bei $25°C$ betragen $115 Torr$ für CCl_4 und $238 Torr$ für $SiCl_4$. Berechnen Sie die Aktivität sowie die Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten der Mischung bezogen auf die reinen Substanzen als Standardzustand.

Lösung
Die Aktivität ergibt sich als

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} = \frac{x_{i,D} p_g}{p_i^\circ}$$

mit p_i dem Partialdruck und $x_{i,D}$ dem Molenbruch der Komponente i im Dampf und p_i° dem Dampfdruck der reinen Komponente. Daraus erhält man für $SiCl_4$ $a_i = 0.2802$ und für CCl_4 mit $x_{SiCl_4} + x_{CCl_4} = 1$ $a_i = 0.7504$. Die Aktivitätskoeffizienten ergeben sich dann aus

$$f_i = \frac{a_i}{x_{i,F}}$$

mit $x_{i,F}$ dem Molenbruch der Komponenten in der flüssigen Phase. Damit ergibt sich für $SiCl_4$ $f_i = 1.0537$ und für CCl_4 $f_i = 1.0223$.

M Vordiplomsklausur '88

M.1 Druck des Van der Waals Gases

Aufgabe VDP88-1

Welchen Druck üben $4.913 \cdot 10^{23}$ Moleküle Stickstoff bei $28.2°C$ in einem Volumen von $2100cm^3$ aus, wenn Stickstoff als van-der-Waals-Gas angesehen wird? Die van-der-Waalsschen Konstanten für Stickstoff sind

$$\begin{aligned} a &= 1.408\ l^2\ bar\ mol^{-1} \\ b &= 3.913 \cdot 10^{-2} l\ mol^{-1} \end{aligned}$$

(10P)

Für diese nicht so ganz schwere Aufgabe benötigt man im wesentlichen die Van der Waals Gleichung, die da lautet

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

die Molzahl ergibt sich als

$$n = \frac{4.913}{6.02205} = 0.8158$$

Setzt man dies alles ein ($1\ atm = 1.01325\ bar$) erhält man als Ergebnis

$$p = 9.584\ bar$$

M.2 Druck in einer Wasserflasche

Aufgabe VDP88-2

Eine Wasserflasche mit Deckel wird bei $20°C$ vollständig (d.h. ohne Gasraum) mit Wasser gefüllt und druckfest verschlossen. Welcher Druck entwickelt sich in der Flasche, wenn sie um $0.5°C$ erwärmt wird?
Thermischer Ausdehnungskoeffizient α bei $20°C$: $2.1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$
Isothermer Kompressibilitätskoeffizient β bei $20°C$: $4.9 \cdot 10^{-5} bar^{-1}$

(10P)

Lösung

Die beiden Koeffizienten ergeben sich (s. Anfang Gastheorie) zu

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Bildet man den Quotienten, erhält man

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

Das letzte Gleichheitszeichen ergibt sich aus einer der Euler'schen Beziehungen (s. P.1). Formt man diese Gleichung nach ∂p und integriert, so erhält man letztlich

$$\Delta p = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \Delta T = 2.1428\ bar$$

M.3 Expansion und thermodynamische Größen

Aufgabe VDP88-3

2 Mol eines idealen einatomigen Gases befinden sich bei $300K$ in einem Gefäß mit einem Volumen von $25l$. Während eines reversibel durchgeführten Experiments wird das Gefäßvolumen verdoppelt. Es findet dabei kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt.

Berechnen Sie Temperatur und Druck des idealen Gases nach dem Experiment und geben Sie die thermodnamischen Größen Δq, Δw, ΔU und ΔH für den Vorgang der Volumenvergrößerung an. (16P)

Lösung

Die molare Wärmekapazität ergibt sich bei Helium zu

$$C_V = \frac{3}{2}R \Longrightarrow \kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{5}{3}$$

Damit kann man die Temperatur nach der Expansion bestimmen

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = 189K$$

Damit ergeben sich die Anfangs und Enddrucke zu

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1} = 199536Pa \qquad p_2 = 62854Pa$$

Der Vorgang ist eine adiabatische Expansion, also

$$\begin{aligned}
\Delta q &= 0 \\
\Delta w &= -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\kappa-1}}{V} dV = \frac{3}{2}RT_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} - 1\right] \\
\Delta U &= \Delta w = n \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 300K \cdot \left[\left(\frac{25l}{50l}\right)^{2/3} - 1\right] = -6859.05J \\
\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = -6859.05J + (3142.7J - 4988.4J) = -8704.75J
\end{aligned}$$

Bei dieser Aufgabe besteht die Möglichkeit, daß sie nicht im entferntesten Sinne richtig ist!

M.4 Molenbruch und freie Enthalpie

Aufgabe VDP88-4

Die beiden gasförmigen Isomeren A und B (Molgewicht 166 g/mol) können sich ineinander umwandeln und stehen im thermodynamischen Gleichgewicht

$$A \rightleftharpoons B$$

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion hat bei $400K$ den Wert 0.27.

a) Wie groß ist der Molenbruch an A, wenn man $5g$ A und 10 g B in einem Gafäß mit $0.01m^3$ Volumen auf $400K$ erhitzt und die Gleichgewichtseinstellung abwartet?

b) Wie groß ist die freie Standardenthalpie ΔG^0 der Isomerisierungsreaktion bei $400K$? (10P)

Lösung

a) Wozu man bei der Lösung die Masse und das Volumen benötigt ist unklar, ebenso wenig benötigt man die Angabe, wieviel des jeweiligen Stoffes in das Gefäß getan wurde.

$$K = 0.27 = \tfrac{[B]}{[A]} \Longrightarrow [B] = [A] \cdot 0.27$$
$$\Longrightarrow m = 1.27[A] \Longrightarrow [A] = \tfrac{m}{1.27} = 0.7874m$$
$$\Longrightarrow x_A = 0.7874$$

b) Die freie Standardenthalpie ergibt sich als

$$\Delta G = -RT \ln K = 4354 \frac{J}{mol}$$

Stelle fest: Diese Aufgabe war leicht überbestimmt oder ist vollkommen falsch gerechnet.

M.5 Überführungszahlen und Äquivalentleitfähigkeit

Aufgabe VFP88-5

Die Ionenbeweglichkeit in Wasser bei $25°C$ beträgt für Cu^{2+} $5.56 \cdot 10^{-4} cm^2/(V \cdot sec)$ und für SO_4^{2-} $8.29 \cdot 10^{-4} cm^2(V \cdot sec)$. Berechnen Sie aus den Werten für $CuSO_4$

a) die Überführungszahlen der beiden Ionen

b) die molare Leitfähigkeit (=Äquivalentleitfähigkeit)

Warum ist die Ionenbeweglichkeit von SO_4^{2-}-Ionen in Wasser größer als die der Cu^{2+}-Ionen, obwohl die Masse von SO_4^{2-} größer ist als die von Cu^{2+}? (12P)

Lösung

$$\begin{aligned} a): \qquad & t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = 0.4 \Longrightarrow t_- = 1 - t_+ = 0.6 \\ b): \qquad & \Lambda = F(\mu_+ + \mu_-) = 133\Omega^{-1}cm^2mol^{-1} \end{aligned}$$

Daß die Beweglichkeit der Sulfationen größer ist mag daran liegen, daß die Kupferionen kleiner sind und demnach eine größere Ladungsdichte aufweisen, was zur Folge hat, daß sich mehr Wassermoleküle aufgrund ihres Dipols an dieses Ion anlagern und es somit letztlich mit Hydrathülle schwerer und größer als das Sulfation (mit dessen Hydrathülle) ist.

M.6 Zinn-Kupfer-Zelle mit HCl-Brücke

Aufgabe VDP88-6

Für die Gleichgewichtsreaktion

$$Sn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + Sn^{2+}(a)$$

beträgt die Standardreaktionsenthalpie $\Delta G^0 = -92.6kJ/mol$.

a) Wie groß ist die Standard-EMK einer elektrochemischen Zelle, in der die genannte Reaktion abläuft?

b) Wie groß ist die bei $298K$ gemessene EMK, wenn die Cu-Elektrode in eine $0.1M$ Cu^{2+}-Lösung und die Sn-Elektrode in eine $0.5M$ Sn^{2+}-Lösung eintaucht und beide Halbzellen durch eine KCl-Brücke miteinander verbunden sind?

c) Zu welchem Zweck dient die KCl-Brücke (12P)

Lösung

a) Im Gleichgewicht ergeben sich die Nernst'sche Gleichung und die freie Enthalpie wie folgt

$$0 = \Delta E_0 + \frac{RT}{n_eF} \cdot \ln K^{-1} \qquad \Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Longrightarrow \Delta E^0 = \frac{-\Delta G^0}{n_eF} = 0.48V$$

b) Im Nicht-Gleichgewicht folgt daraus

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{n_eF} \cdot \ln \left(\frac{[Sn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right)_= 0.5V$$

c) Die KCl-Brücke dient der Vermeidung von Potentialgrenzflächen, die Verluste herbeiführen würden. Es enstehen keine Potentialgrenzflächen, da die Überführungszahlen dieser beiden Ionen gleichgroß sind und somit anfallende Potentiale gut „abbauen“ können.

M.7 Wärmediffusion, Isolierfenster

Aufgabe VDP88-7

Ein Isolierfenster aus 2 Glasscheiben, die sich in einem Abstand von $2cm$ befinden. Wieviel Wärme wird je Stunde durch ein $5m^2$ großes luftgefülltes Fenster aus einem $25°C$ warmen Zimmer nach außen $(-5°C)$ transportiert?

Welche Leistung muß ein Heizgerät haben, um diesen Wärmeverlust auszugleichen?

Wieviel Prozent der Heizleistung würden mehr oder weiniger benötigt werden, wenn das Fenster mit gasförmigen CO_2 gefüllt wäre?

(Der Temperaturabfall im Glas sei vernachlässigbar.)

Wärmeleitfähigkeits-	für Luft: $\Lambda = 2.41 \cdot 10^{-2}\ J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}$
koeffizient	für CO_2: $\Lambda = 2.41 \cdot 10^{-2}\ J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}$ (12P)

Lösung

Nach (3.8.2) ergibt sich

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right) = A\Lambda\frac{dT}{dx}$$

Damit ergibt sich für Luft

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{Luft} = 5m^2 \cdot 2.41 \cdot 10^{-2}\frac{J}{K \cdot m \cdot sec} = 180.75W$$

pro Sekunde werden also $180.75J$ Wärme nach draußen transportiert. Das entspricht $650kJ/h$. Ein Heizgerät müßte also gerade diese Leitung aufbringen. Bei Kohlendioxid sieht das so aus

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{CO_2} = 108.75$$

man benötigt also rund 40% weniger Leistung, um den Verlust auszugleichen.

M.8 Reaktionsgeschwindigkeiten

Aufgabe VDP88-8

Der Zerfall der Substanz A

$$2A \longrightarrow \text{Produkte}$$

verläuft nach einem Reaktionsgesetz 2. Ordnung.

Bei $300°C$ wird eine Geschwindigkeitskonstante von $0.6\ l\ mol^{-1}\ s^{-1}$ gemessen, bei $350°C$ von $1.19\ l\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

a) Wie groß ist die Aktivierungsenergie dieser Reaktion?

b) Wie lange dauert es bei $300°C$, bis die Konzentration an A von $0.15\ mol/l$ auf $0.02\ mol/l$ abgenommen hat?

c) Wie lange dauert es, bis A vollständig verschwunden ist?

d) Wie könnte man auf möglichste einfachem Weg die Ordnung der Reaktion bestimmen?

a) aus der Arrhenius-Beziehung $k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \exp(\frac{E_A}{RT_2} - \frac{E_A}{RT_1}) \\ \Longrightarrow E_A &= \frac{R \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = 37.751 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

b) Aus einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung erhält man wie folgt die Reaktionsdauer

$$-\tfrac{1}{A^0} + \tfrac{1}{A} = kt \Longrightarrow t = \frac{-\frac{1}{A^0} + \frac{1}{A}}{k} \Longrightarrow t = \frac{\frac{1l}{0.02mol} - \frac{1l}{0.15mol}}{0.63 \frac{l}{mol sec}} = 68.78 sec$$

c) Aus dem selben Gesetz wie in b) erhält man, daß die Zeitdauer für ein vollständiges Verschwinden von A unendlich groß ist.
d) Man könnte während der Reaktion zu versch. Zeitpunkten die Konzentration der Stoffe messen und dann damit die Methode der Anfangssteigungen anwenden (s. Anfang Kinetik).

N Vordiplomsklausur '92

N.1 Kompressibilität eines Van-der Waals Gases

Aufgabe VDP92-1

Bestimmen Sie die Kompressibilität $(dV/dp)_T = f(a,\ b)$ eines van der Waals Gases mit dem Anziehungsparameter a und dem Abstoßungsparameter b für die Temperaturen $T_1 = 7a/27Rb$, $T_2 = 8a/27Rb$ sowie $T_3 = 7a/27Rb$ und das Volumen $V = 3\ b$, (R Gaskonstante). Interpretieren Sie den physikalischen Sinn der Ergebnisse anhand der drei grob skiziierten van der Waals-Isothermen im $p - V$-Diagramm. (12P)

Lösung

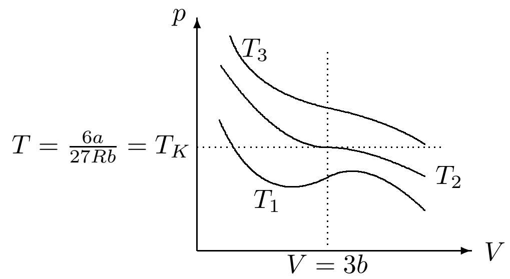
Die gesuchte Ableitung ergibt sich mittels einer Euler'schen Beziehung (s. P.1) und natürlich der Van-der Waals Gleichung (s. 2.5.1) zu

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{V^3(V-b)^2}{2a(V-b)^2 - V^3RT}$$

Setzt man nun das Volumen und die Temperaturen ein, erhält man

$$\begin{aligned}
T_1 = \frac{7a}{27Rb} \Longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T &= 108\frac{b^3}{a} \\
T_2 = \frac{8a}{27Rb} \Longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T &= \infty \\
T_3 = \frac{9a}{27Rb} \Longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T &= -108\frac{b^3}{a}
\end{aligned}$$

Graphisch „interpretiert" sieht das Ganze so aus



N.2 allgemeine Geschwindigkeitsverteilung

Aufgabe VDP92-2

Die Geschwindigkeit der Moleküle in der Gasphase wird beschrieben durch die Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung der allgemeinen Form

$$f(v) = av^2 \cdot \exp(-bv^2)$$

a und b sind von der Masse und der Temperatur abhängige, hier konstante Parameter. Wie groß ist die häufigste Geschwindigkeit $\hat{u} = f(a, b)$? Bei welchen Geschwindigkeiten, ausgedrückt durch die häufigste Geschwindigkeit hat die Verteilungsfunktion Wendepunkte? (12P)

Lösung

Die beiden notwendigen Ableitung ergeben sich als

$$\begin{aligned} \frac{df(v)}{dv} &= (2av - 2abv^3) \cdot \exp(-bv^2) \\ \frac{d^2f(v)}{dv^2} &= 4ab^2v^4 - 10abv^2 + 2a) \cdot \exp(-bv^2) \end{aligned}$$

Sucht man nach einem Maximum, muß man die Nullstellen der ersten Ableitung finden

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \Longrightarrow v = \hat{u} = \frac{\pm 1}{\sqrt{b}} \quad VZW(+;-)$$

Die Wendepunkte ergeben sich analog mit der zweiten Ableitung

$$\frac{d^2f(v)}{dv^2} = 0 \Longrightarrow v = \pm\sqrt{\frac{5 \pm \sqrt{17}}{4b}} = \frac{\sqrt{5 \pm \sqrt{17}}}{2} \cdot \hat{u}$$

N.3 Molmassenbestimmung

Aufgabe VDP92-3

7 g einer unbekannten Substanz, die in 100 g Wasser gelöst sind, ergeben eine Gefreierpunktserniedrigung von 0.62 K. Wie groß ist die Molmasse der Substanz? Wie groß ist die Siedepunktserhöhung der gleichen Lösung? (7P)

Lösung

Bei dieser Aufgabe ist es notwendig, die Kryskopische und die Ebullioskopische Konstante des Wassers nachzuschlagen (z.B. Atkins, Tab 8-2). Sie ergeben sich als

$$K_K = 1.86 \frac{K \cdot kg}{mol} \qquad K_E = 0.51 \frac{K \cdot kg}{mol}$$

Jetzt benötigt man nur noch die beiden Formeln rund um den Abschnitt (4.17.2) und wendet für den ersten Fall einen einfachen Dreisatz an. Man berechnet, eine wie große Gefrierpunktserniedrigung ein Mol der Substanz erzielen würde und bildet dann das Verhältnis.

$$\begin{gathered} m_B = 1 \tfrac{mol}{kg} = \tfrac{0.1 mol}{100 g} \\ \Rightarrow \Delta T_G = K_K \cdot 1 \tfrac{mol}{kg} = 1.86\ K \\ \Longrightarrow m_x = \tfrac{0.1\ mol}{0.1\ kg} \cdot \tfrac{0.62\ K}{1.86\ K} = \tfrac{1}{3} \tfrac{mol}{100\ g} \\ \Longrightarrow 7g = \tfrac{1}{3} Mol \Longrightarrow M = \tfrac{21 g}{mol} \end{gathered}$$

Die Siedetemperaturerhöhung der gleichen Substanz ergibt sich zu

$$\Delta T_S = K_E \cdot m_x = 0.17\ K$$

N.4 EMK und freie Enthalpie

Aufgabe VDP92-4

Die Standard-EMK der Chlorwasserstoffzelle, in der aus Cl_2 und H_2 wäßrige Salzsäure gebildet wird, ist 1.36 V. Wie groß ist der Gewinn an freier Enthalpie ΔG je Mol gebildeter wäßriger HCl der Konzentration 10^{-3} M aus den gasförmigen Elementen, die beide bei einem Druck von 100 atm vorliegen ($T = 298\ K$)? (10P)

Lösung

Es gilt die Nernst'sche Gleichung

$$\begin{aligned} K' &= \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}/(p^0)^2}{(10^{-3}M)^2/(C^0)^2} = 10^{10} \\ \Delta E &= \Delta E^0 + \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln K'^{-1} \\ &= 1.36V + \frac{8.314\ J \cdot 298\ K' \cdot mol}{96484.6\ Asec \cdot mol \cdot K'} = 0.7687V \end{aligned}$$

K' ist nicht! die Gleichgewichtskonstante, sondern deren Entsprechung am Anfang der Reaktion. Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 - RT \ln K' \\ \Longrightarrow \Delta G &= \Delta E \cdot n_e F = -74 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

N.5 freie Entahlpie und Gleichgewicht

Aufgabe VDP92-5

Berechnen Sie mit Hilfe der unten angegebenen thermodynamischen Standarddaten (25°C, 1atm) die Gleichgewichtspartialdrucke von H_2, Cl_2 unf HCl, die sich bei der Reaktion eines äquimolaren Gemisches von Cl_2 und H_2 einstellen. (Gleichgewichtsgesamtdruck 1bar, Gleichgewichtstemperatur 25°C).

	H_2	Cl_2	HCl	
Enthalpie	0	0	-22.1	$kcal/Mol$
Entropie	31.2	53.3	44.6	$cal/(Mol \cdot K)$

(12P)

Lösung

Es ergeben sich aus den angegegebenen Daten folgende Werte

$$\Delta H = 2 \cdot (-22.1 \frac{kcal}{mol}) - 0 - 0 = -44.2 \frac{kcal}{mol}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S &= 2\cdot(44.6-53.3-31.2)\frac{cal}{mol\cdot K} = 4.7\frac{cal}{mol\cdot K}\\
\Longrightarrow \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = -190.793\frac{kJ}{mol} = -RT\ln K\\
\Longrightarrow K &= \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = 2.78\cdot 10^{33}
\end{aligned}$$

Aus der Gleichgewichtskonstante lassen sich nun durch folgende Rechnung die gesuchten Partialdrucke gewinnen

$$\begin{aligned}
K &= \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2}\cdot p_{Cl_2}} = \frac{(1\ bar - 2\cdot p_{H_2})^2}{p_{H_2}^2}\\
\Longrightarrow p_{H_2} &+ \frac{4p_{H_2}}{K-4} - \frac{1}{K-4} = 0\\
\Longrightarrow p_{H_2} &= p_{Cl_2} = 1.9\cdot 10^{-17}\ bar\\
\Longrightarrow p_{HCl} &= 1\ bar - 2\cdot p_{H_2} \approx 1 bar
\end{aligned}$$

N.6 Entropie der Translation, Sackur und Tetrode

Aufgabe VDP92-6

Berechnen Sie mit den Methoden der statistischen Thermodynamik (Sackur und Tetrode) die Entropie eines Moles gasförmigen Heliums bei 100°C und 5 atm. (10P)

Lösung

Aus der „normalen“ Berechnung der Entropie wollen wir erst einmal spaßeshalber die Methode von Sackur und Tetrode herleiten. Nach Abschnitt (7.3.3) ergibt sich

$$\begin{aligned}
S &= S_0 + \underbrace{kT\ln Z}_{=-F/T} + \underbrace{kT\frac{d\ln Z}{dT}}_{=U/T}\\
Z_{tr} &= \frac{Q_{tr}^{N_L}}{N_L!} \qquad Q_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot V
\end{aligned}$$

Die innere Energie der Translation beträgt laut (3.5) $3/2\ RT$, den Rest muß man einsetzen (Die Fakultät im Nenner von Z drückt man durch die Stirling'sche Formel aus) und erhält (mit $S_0 = 0$)

$$S = R\cdot\ln\left(\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{V}{N_L}\cdot e^{5/2}\right)$$

Das ist die Gleichung von Sackur und Tetrode, setzt man jetzt die Werte des Heliums ein und berechnet V mit dem idealen Gasgesetz, erhält man

$$S_{tr} = 19.2\cdot R = 38.2\frac{J}{mol\cdot K}$$

N.7 Stromfluß in einer Zelle

Aufgabe VDP92-7

Die Beweglichkeiten von K^+- und Cl^--Ionen in Wasser sind $7.62 \cdot 10^{-4}$ bzw. $7.91 \cdot 10^{-4}$ $cm^2/(V \cdot sec)$. Wie groß ist der Stromfluß durch eine Leitfähigkeitsmeßzelle, die mit einer (idealen) $10^{-2}M$ KCl-Lösung gefüllt ist und an deren kreisförmigen Elektroden mit $2cm$ Durchmesser im Abstand von $2cm$ eine Spannung von $7V$ angelegt ist? Wie groß sind die Überführungszahlen der beiden Ionen? (10P)

Lösung

Die Überführungszahlen ergeben sich aus den Beweglichkeiten zu

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = 0.49 \Longrightarrow t_- = 1 - t_+ = 0.51$$

Die spezifische Leitfähigkeit erhält man aus

$$\begin{aligned}\sigma &= \Lambda \cdot C = F(\mu_+ + \mu_-) \cdot C = 96484.6 \frac{Asec}{mol} \cdot (1.553 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{Vsec}) \cdot 10^{-2} \frac{mol}{l} \\ &= 1.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}\end{aligned}$$

Daraus erhält man nun recht einfach I

$$I = \frac{q}{l} \cdot \sigma \cdot U = \frac{\pi\ cm^2}{2cm} \cdot 1.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1} \cdot 7V = 0.0165\ A$$

Die Formeln stehen alle am Anfang der Elektrochemie.

N.8 Wellenzahlen und Intensitäten

Berechnen Sie die Wellenzahlen (cm^{-1}) und die relativen Intensitäten der ersten zwei Absorptionslinien im Rotationsspektrum von gasförmigem HF bei $25°C$. Atommassen von F und H: 19 bzw. $1g/mol$; Atomabstand im HF-Molekül $0.92 \cdot 10^{-8}cm$. (10P)

Lösung

Die Wellenzahlen ergeben sich aus der Differenz der jeweiligen Energieniveaus zu

$$\begin{aligned}\Delta_1 \varepsilon_j &= \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \cdot (1(1+1) - 0) \\ &= 8.263 \cdot 10^{-22} J \hat{=} 41.736 cm^{-1} \\ \Delta_2 \varepsilon_j &= \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \cdot (2(2+1) - 1(1+1)) \\ &= 1.653 \cdot 10^{-22} J \hat{=} 83.471 cm^{-1}\end{aligned}$$

Die relativen Intensitäten ergeben sich aus der Boltzmannverteilung

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta_1 \varepsilon_j}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta_2 \varepsilon_j}{kT}\right)} = 0.82$$

Die zugehörigen Formeln finden sich in (7.8) und am Anfang der Spektroskopie.

N.9 Reaktionsgeschwindigkeit, Arrhenius und Stoßtheorie

Aufgabe VDP92-9

Wie groß ist bei $400K$ die Reaktionsgeschwindigkeit ($Mol/(l \cdot sec)$) der Gasreaktion zwischen den (kugelförmigen) Teilchen A und B ($A + B \longrightarrow P$), die die Radien $2.0 \cdot 10^{-8}$ bzw. $3.5 \cdot 10^{-8} cm$ sowie die Molmassen 100 bzw. $200 g/mol$ haben, und die unter einem Partialdruck von $3 \cdot 10^4$ bzw. $10^4 Pa$ stehen. Die Aktivierungsenergie der Reaktion ist $15 kcal/mol$. (10P)

Lösung

Aus dem Abschnitt (3.6) erhält man den Stoßfaktor

$$k_{St} = \pi (r_A + r_B)^2 \cdot N_L \cdot \bar{u} = 2.0397 \cdot 10^{14} \frac{l}{mol \cdot sec}$$

Setzt man dies in die Arrheniusbeziehung ein, so erhält man die Geschwindigkeitskonstante

$$k = k_{St} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) = 1.299 \cdot 10^6 \frac{l}{mol \cdot sec}$$

Weiterhin erkennt man aus dem Aufgabentext, daß die Reaktion aus einem bimolekularen Stoß besteht und demnach ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung erfordert

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B \qquad C_i = \frac{p_i}{RT} \Longrightarrow v = 361 \frac{mol}{l \cdot sec}$$

N.10 Geschwindigkeitsgesetz herleiten

Aufgabe VDP92-10

Leiten Sie das Zeitgesetz für die Reaktion in Lösung zwischen einem organischen Reaktanden R und Brom Br_2 ab ($v = f([Br_2], [R])$). Der langsamste, d.h. geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion ist durch die bimolekulare Anlagerungsreaktion 2.Ordnung eines Br-Atoms an das organische Molekül gegeben. Die Br-Atome entstehen durch schnelle Gleichgewichtsdissoziation von Br_2-Molekülen. Die Reaktion lautet:

$$\begin{array}{rl} Br_2 \rightleftharpoons 2\ Br & \text{schnell} \\ R + Br \rightarrow RBr & \text{langsam} \\ RBr + Br \rightarrow RBr_2 & \text{schnell} \end{array}$$

(10P)

Lösung

Die letzte Reaktion trägt aufgrund ihrer Schnellheit nichts mehr zum Geschwindigkeitsgesetz bei, man erhält

$$K = \frac{[Br^2]}{[Br_2]} \Longrightarrow [Br] = K \cdot \sqrt{[Br_2]}$$

Da die Anlagerungungsreaktion bimolekular ist, erfordert sie ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, also

$$v = k \cdot [R] \cdot [B] = k \cdot [R] \cdot K \cdot \sqrt{[Br_2]} = k' \cdot \sqrt{[Br_2]} \cdot [R]$$

O Sommersemesterklausur '91 (f. Chemiker)

O.1 Bergsteiger

Aufgabe CH91-1
Welche physikalische Arbeit, ausgedrückt in kWh ($1kWh = 3600kJ$) muß bei einem Körpergewicht von $75kg$ aufgebracht werden, um einen $5000m$ hohen Berg zu ersteigen? (Erdbeschleunigung $g = 9.81m/sec^2$) (6P)
Lösung

$$W = mgh = 75kg \cdot 9.81\frac{m}{sec^2} \cdot 5000m = 3678.75kJ = 1.021875kWh$$

O.2 Barometrische Höhenformel

Aufgabe CH91-2
Bei welcher Höhe ist der Gesamtdruck der Luft auf ein Viertel des Druckes auf der Erdoberfläche abgesunken (mittlere Molmasse der Luft aus $80\% N_2$ und $20\% O_2$; die Luft soll sich wie ein ideales Gas verhalten, die Temperatur sei höhenunabhängig $25°C$). (8P)
Lösung
Man nehme die Barometrische Höhenformel und setze ein

$$p = p_0 \cdot \exp(-\frac{Mgh}{RT}) \rightsquigarrow \frac{1}{4}p_0 = p_0 \exp(-\frac{Mgh}{RT})$$
$$\Longrightarrow h = \frac{RT \ln 4}{Mg} = 12.163km \qquad (M = 28.8g/mol)$$

O.3 Zerfall von Radium

Aufgabe CH91-3
Das Radiumisotop der Molmasse $226g/mol$ zerfällt mit einer Halbwertszeit von 1622 Jahren in das Edelgas Radon. Wie groß ist der Druck, des entstandenen Gases (wenn es nicht weiter zerfallen würde) in einer Ampulle mit einem freien Gasvolumen von $5cm^3$ und $300K$ mit $1g$ Radium nach 1000 Jahren Zerfallszeit? (15P)
Lösung
Zuerst bestimmt man die Zahl der enstandenen Radonatome ($n_0 = 1/226\ Mol$)

$$n = n_0 \cdot \exp(-kt) \qquad k = \tfrac{\ln 2}{T_{1/2}}$$
$$\Longrightarrow n = 2.886 \cdot 10^{-3}mol \Longrightarrow n_{Radon} = n_0 - n = 1.54 \cdot 10^{-3}mol$$

Mit dieser Molzahl kann man nun den Druck über das ideale Gasgesetz berechnen

$$p = \frac{nRT}{V} = 7.676bar$$

O.4 Wärmepumpe

Aufgabe CH91-4
Welche mechanische Leistung benötigt eine reversibel arbeitende Wärmepumpe, die einen Raum von $20°C$ aus der Umgebung mit $0°C$ stündlich eine Wärmemenge von $10^4 kJ/h$ zuführen soll? (8P)
Lösung
Man bestimmt zuerst den Wirkungsgrad der Pumpe

$$\eta = \frac{W}{q} = 1 - \frac{T_A}{T_I} = 0.06828$$

und mit der gleichen Formel die Arbeit bzw. Leistung

$$W = \eta \cdot q = 0.06828 \cdot 10^4 \frac{kJ}{h} = 682.8 \frac{kJ}{h} = 190W$$

O.5 adiabatische Expansion

Aufgabe CH91-5
Ein Mol eines zweiatomigen Gases, dessen Wärmekapazität noch keine Schwingungsanteile, jedoch die vollen Translations- und Rotationsanteile enthält, wird ausgehend von $0°C$ und $1atm$ auf 112.7 Liter reversibel adiabatisch expandiert.

Wie groß sind Druck und Temperatur nach der Expansion? Wird bei der adiabatischen Expansion mehr oder weniger Arbeit als bei der entsprechenden isothermem Expansion gewonnen? (Begründung!) (15P)
Lösung
Die Wärmekapazität dieses Gases ergibt sich nach (3.5) zu

$$C_V = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R = \frac{5}{2}R \Longrightarrow C_p = \frac{7}{2}R \Longrightarrow \kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5}$$

Die Endtemperatur ergibt sich (mit $V_A = 22.7l$) zu

$$T_E = T_A \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa - 1} = 2.215K$$

Damit erhält man den Druck nach der Expansion

$$p = \frac{RT}{V} = 0.163Pa$$

Bei der adiabatischen Expansion wird weniger Arbeit gewonnen, da die Adiabaten im $p-V$-Diagramm (wegen κ) steiler sind als die Isothermen und demnach eine kleiner Fläche abdecken, die der Arbeit entspricht.

O.6 pH-Bestimmung

Aufgabe CH91-6

Geben Sie den pH-Wert einer wäßrigen Lösung an, in der eine schwache Säure HA mit einer Dissoziationskonstante $K = 10^{-5} Mol/l$ bei einer Konzentration von $10^{-4} Mol/l$ gelöst ist. (10P)

Lösung

Die Dissoziationskonstante ist gegeben als

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \Longrightarrow \alpha = -\frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4C^2} + \frac{K}{C}} = 0.27$$

Aus dem Dissoziationsgrad erhält man nun den pH-Wert wie folgt

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C^0 = 10^{-4} M} \Longrightarrow -\log[H^+] = 4.57$$

O.7 Aktivierungsenergie und Arrheniusfaktor

Aufgabe CH91-7

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $A + B \longrightarrow C$ hat bei der Temperatur $200K$ bzw. $500K$ die Werte $7.3 \cdot 10^2 l/(mol \cdot sec)$ bzw. $3.67 \cdot 10^7 l/(mol \cdot sec)$. Wie groß ist die Aktivierungsenergie und er Häufigkeitsfaktor nach Arrhenius? (10P)

Lösung

Man setzt obige Werte in die Arrhenius'sche Gleichung ein und dividiert sie durcheinander um E_A zu erhalten

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{\exp(-E_A/RT_1)}{\exp(-E_A/RT_2)} \\ \Longrightarrow E_A &= \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_2}} = 30 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

Der Häufigkeitsfaktor ergibt sich ebenfall aus der Arrhenius'schen Gleichung zu

$$k = A \exp(-E_A/RT) \Longrightarrow A = \frac{k}{\exp(-E_A/RT)} = 5 \cdot 10^{10} \frac{l}{mol \cdot sec}$$

O.8 Stoßzahl und freie Weglänge

Aufgabe CH91-8

Berechnen Sie die Stoßzahl aller Teilchen und die mittlere freie Weglänge in einem Gas; gegeben sind; Moleküldurchmesser $3.7 \cdot 10^{-8} cm$, Molmasse $50 g/mol$; Temperatur $0°C$; Druck $2 atm$. (12p)

Lösung

Zuerst muß man die mittlere Geschwindigkeit des Gases und den Quotienten N/V bestimmen

$$\bar{u} = \sqrt{8RT}\pi M = 340\frac{m}{sec} \qquad \frac{N}{V} = N_L \cdot \frac{p}{RT} = \frac{5.306 \cdot 10^{26}}{m^3}$$

Damit kann man die Stoßzahl

$$Z_{1,1} = \frac{\pi d^2 \bar{u}}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^2 = 2.9 \cdot 10^{35} sec^{-1} m^{-3}$$

und die freie Weglänge bestimmen

$$\lambda = \frac{V}{N}\frac{1}{\pi d^2 \sqrt{2}} = 310 \cdot 10^{-10} m$$

O.9 Bildungsenthalpie von Ethanol

Aufgabe CH91-9

Berechnen Sie aus den bei $25°C$ gemessenen Verbrennungsenthalpien von Kohlenstoff ($\Delta H = -94 kcal/Mol$); Ethanol ($\Delta H = -326.5 kcal/Mol$) und Wasserstoff ($\Delta H = -68.3 kcal/Mol$) die Enthalpie und die Energie ΔH und ΔU der BIldung von Ethanol aus den Elementen bie $25°C$. (10P)

Lösung

Halten wir noch einmal die genannten Daten fest

$$\begin{array}{cl} C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O & \Delta H = -326.5\frac{kcal}{mol} \\ C + O_2 \longrightarrow CO_2 & \Delta H = -94\frac{kcal}{mol} \\ H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O & \Delta H = -68.3\frac{kcal}{mol} \end{array}$$

Um nun die Bildungsenthalpie des Ethanol zu bestimmen, muß man die obere Reaktion von rechts nach links durchlaufen, die beiden anderen entsprechen oft von links nach rechts. Man erhält

$$\Delta H = (-326.5 - 2 \cdot (-94) - 3 \cdot (-68.3))\frac{kcal}{mol} = -66.4\frac{kcal}{mol}$$

Dabei wurde bedacht, daß die Enthalpie der Elemente diefinitionsgemäß = 0 ist.

Um die Energie zu erhalten, die sich von der Enthalpie nur durch Druck und Volumen unterscheidet, muß man sich klarmachen, wieviele Teilchen pro entstandenem Mol Ethanol verschwinden, bzw. neu entstehen. Das wäre dann ein Maß für das Volumen. Man erhält, daß pro Formelumsatz 6 Teilchen verschwinden, daraus folgt (evtl.)

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - p\Delta V = \Delta H - p(-6\frac{Mol}{Mol} \cdot \frac{RT}{p}) \\ &= -66.4\frac{kcal}{mol} + 14.865\frac{kcal}{mol} = -51.5\frac{kcal}{mol} \end{aligned}$$

O.10 Kompressibilität am kritischen Punkt

Aufgabe CH91-10

Wie groß ist der Kompressibilitätskoeffizient β eines van der-Waals Gases am kritischen Punkt (6P)

Lösung

β ist definiert als

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

Dabei wurde eine Euler'sche Beziehung angewandt. Bestimmt man nun $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ und setzt dann die kritischen Daten (ausgedrückt durch van der Waals Parameter $V_K = 3b$, $p_K = a/27b^2$, $T_K = 8a/27Rb$) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\\ &= \frac{-8a}{108Rb^3} + \frac{2a}{27b^3} = 0\end{aligned}$$

Da diese Ableitung $= 0$ ist, folgt für den Kompressibilitätskoeffizienten, daß dieser unendlich groß sein muß.

P Mathematischer Anhang

P.1 Euler'sche Beziehungen

Wenn f eine Funktion von x und y ist, so gilt:

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

Bei partiellen Ableitungen darf die Reihenfolge der Differentiationen vertauscht werden:

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

bzw.

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

Im folgenden ist z immer eine Variable, von der x und y abhängen

Formel 1: x wird bei konstantem z variiert:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

Formel 2: (Inverter)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

Formel 3 (Permuter)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Aus Formel 2 und Formel 3 erhält man die Eulersche Kettenformel:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Formel 4: Prüfung, ob vollständiges (totales) Differential vorliegt: $df = g \cdot dx + h \cdot dy$ ist vollständig, wenn $\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$ gilt.

Wenn df ein vollständiges Differential ist, dann ist sein Integral zwischen vorgegebenen Grenzen vom Weg unabhängig

P.2 Integrale

Folgende Integrale werden z. B. zur Berechnung der verschiedenen Geschwindigkeiten (häufigste-, mittlere-, mittlere quadratische-) der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung benötigt:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-ax^2)dx = \tfrac{1}{2a}\sqrt{\tfrac{\pi}{a}} \qquad \int\limits_{0}^{\infty} x^3 \exp(-ax^2)dx = \tfrac{1}{2a^2}$$

$$\int\limits_{0}^{\infty} x^4 \exp(-ax^2)dx = \tfrac{3}{8a^2}\sqrt{\tfrac{\pi}{a}} \qquad \int\limits_{-\infty}^{\infty} x \exp(-ax^2)dx = 0$$

P.3 Partialbruchzerlegung

siehe 5.1.1

Schlußwort

Zum Schluß möchte ich noch einige Worte über das Praktikum, das sich an die Vorlesung anschließt, verlieren. Es gab vor dem Praktikum einige Gerüchte über den Ablauf desselben... Sie sind alle wahr!

Man wird im Praktikum von mehr oder weniger gut gelaunten Assistenten während des Versuchs über den Grad der Vorbereitung auf selbigen abgefragt. Dabei fallen schon mal Sprüche wie „haben Sie schon mal eine Vorlesung besucht“, „Herrschaften, Sie sind verdammt schlecht vorbereitet“ oder „Sie haben ja von Thermodynamik überhaupt nichts verstanden“. Derartige Kommentare tragen nicht unbedingt zur Erheiterung der jeweils betroffenen Gruppe bei, sondern steigern lediglich die allgemeinen Nervosität, welche sich im Laufe des Praktikums bei einigen Praktikanten eingestellt hat.

Dazu kommt, daß einige Assistenten meinen, die Protokolle unbedingt penibel aufjede Kleinigkeit untersuchen zu müssen und sie erst beim x-ten Versuch testieren. Nettigkeiten wie „Unsinn“, „Schwachsinn“ oder „geht's nicht noch schlampiger“ waren hin und wieder in den Protokollen zu bewundern, die sogar ganz am Ende des Praktikums, als die Versuche eigentlich schon beendet waren und jeder nur noch sein letztes Kolloquium durchführen wollte, um die Ferien „genießen“ zu können, teilweise äußerst pedantisch durchgesehen wurden, was uns z.B. einige Tage (und Nerven) gekostet hat.

Man sollte fairerweise erwähnen, daß auch einige (wenige) Assistenten sehr nett waren und den Studenten wirklich geholfen haben und nicht wie einige andere eine eher merkwürdige Art der Hilfsbereitschaft an den Tag legten.

Zu guter Letzt muß man sagen, daß das Gerücht, das Praktikum würde dem Verständnis dienlich sein, ebenfalls sehr richtig ist, da man während der sechs Wochen des Theoret-, wollte schreiben Praktikums, erstmals erkannt hat, welche Vielfalt die Lehrbücher einem Studenten offenbaren können.

Das Praktikum war also nicht so unbedingt mein Fall, obwohl es sich als halbwegs nützlich erwiesen hat, da man doch viel gelernt und verstanden hat. Um die nun evtl. aufgekommene „Panik“ ein wenig zu mildern, sei noch erwähnt, daß (meines Wissens) alle Praktikanten letztlich ihren hart erkämpften Schein erhalten haben und sicherlich nicht unglücklich mit ihrer Wahl (PC) gewesen sind. Nach dem Praktikum war übrigens auch das Vordiplom durchaus machbar!

Gerrit Jahn

Index

Abkühlung, 50
Abreicherung, 66
Abscheidung, 110
Absorptionskoeffizient, 161
Absorptionsspektroskopie, 160
Abstoßungsparameter, 24
Adiabate, 48
adiabatische Expansion, 47
Adiabatische Volumenänderung, 206, 286
Adsorption, 100, 102
Änderung der inneren Energie, 201
Äquivalentleitfähigkeit, 260
Aequivalentleitfaehigkeit
  Äquivalentleitfähigkeit
    konzetrationsabhängigkeit, 236
Äquivalentleitfähigkeit, 235
Äquivalentleitfähigkeit
  konzentrationsabhängig, 235
Äquivalenzzahl, 71
Äquivalentleitfähigkeitszahl, 107
äußere Arbeit, 46
Aggregatzusatnd, 62
Aktivierungsberg, 95
Aktivierungsenergie, 93, 230, 233
Aktivierungsenergie, negativ, 230
Aktivierungsenergie, scheinbare, 100
Aktivierungsfaktor, 94
Aktivierungsvolumen, 251
Aktivität, 78, 113, 289
Aktivität, thermodynamische, 78
Aktivitätskoeffizient, 79, 113, 121, 238, 260, 261
Aktivitätskoeffizient, individuelle, 114
Anfangsgeschwindigkeiten, 273
anharmonischer Oszillator, 168
Anionen, 108
Anodenraum, 120
Anreicherung, 66
Anti-Stokes, 171
Anziehungskraftgesetz Ion–Dipol, 183
Anziehungsparameter, 24
Arbeit, äußere, 46
Arbeit, innere, 46
Arbeit, osmotische, 120
Arbeitsfähigkeit, 60, 113
Arbeitsfähigkeit eines Gases, 65
Arbeitsleistung des idealen Gase, 48
Arrheniusfaktor, 94, 95, 97, 233, 249, 274
Aufenthaltswahrscheinlichkeit, 136
August'sche Dampfdruckformel, 63
Ausdehnungskoeffizient, thermischer, 20, 184
Ausdehnungskoeffizient, thermischer und reduzierter, 199
Auswahlregeln, 163
Avogadro, 18
azeotroper Punkt, 66

Bandkante, 173
Barometrische Höhenformel, 25, 303
basisch, 78
Batterie, 115, 119
Bedeckungsgrad, 101
Besetzungszahlen, 26
Bestimmung der Reaktionsordnung, 229
BET-Isotherme, 100
Beweglichkeit, 108, 111, 235, 237, 270
Bildungsenthalpie, 267, 288
Bimolekularer Mechanismus, 90
binäres Gemisch, 259
Blitzlichtmethoden, 97
Blitzlichtphotolyse, 97
Bohr'sche Magneton, 175
Bohr'sches Atommodell, 174
Boltzmann, 150
Boltzmann-Verteilung, 25, 132, 186
Boltzmannsatz, 27, 93, 114
Bombencalorimeter, 45, 201
Born, 136
Bosonen, 152
Boyle, 18
Boyle-Temperatur, 21, 24, 198, 205
Braun, 75
Bridgeman, 81
Brown'sche Bewegung, 28
Brunauer, 100

Calorimeter, 45, 201
Carnot'scher Kreisprozeß, 51, 208
Carnot-Maschine, 51, 210
charakteristische Schwingungstemperatur, 159
chemische Energie, 40
chemische Kinetik, 83
chemisches Potential, 61, 113, 114, 116, 259
chemisches Potential von Elektrolyten, 114
chemisches Potential, Druckabhängigkeit, 65
chemisches Potential, Erniedrigung, 67
chemisches Potential, Exzeß-, 79
chemisches Standardpotential, 65
Chinhydron-Elektrode, 123
Chlor-Wasserstoff Zelle, 117
Chlorwasserstoffzelle, 260
Clapeyron'sche Gleichung, 63, 256
Clausius-Clapeyron'sche Gleichung, 63, 256
Covolumen, molares, 22

Dalton, 18
Dampfdruck, 216, 289
Dampfdruck (Zusammenfassung), 71
Daniell-Element, 115
deBroglie, 135
Debye, 158
Debye-Hückl, 109, 113
Desorption, 102
Destillation, fraktionierte, 66, 216
Deutung der Entropie, 150
Diamagnetismus, 179
Dielektrizitätskonstante, 109, 113
Differentialquotient, partieller, 19
Diffusion, 29, 37, 196
Diffusion, lineare, 38
Diffusion, Wärme, 195
Diffusionskoeffizient, 35, 112, 129
Diffusionspotential, 119
Diffusionsstrecke, 38
Diffusionsverfahren, 188
Dimerisation, 220
Dipol, 111
Dipolmoment, 183
Dissoziation, unvollständige, 109
Dissoziationsgrad, 76, 109, 238, 281
Dissoziationskonstante, 236
Dissoziationskontinuum, 168
dissoziiert, 112
Dissziationsenergie, 167
Doppelzelle, 119
Drehimpuls des Elektrons, 174
Drehimpuls eines linearen Moleküls, 152
Drehimpulsentartungsfaktor, 152
Driftgeschwindigkeit, 108, 111
Drossel, 43
Drosseleffekt, 43
Drosseleffekt, isothermer, 43, 203
Druck, 18
Druck, innerer, 46, 203, 205
Druck, kritischer, 24
Druckabhängigkeit
  Reaktionsgeschwindigkeit, 234
Druckausgleich, maximaler, 232
Drucksprungmethode, 99, 232
Dubletten, 164
Dulong, Petit, 157

E-Feld, 109
Ebullioskopische Konstante, 68
Eigendissoziation von Wasser, 77
Eigendrehimpuls des Elektrons, 174
Eigenfunktion des Kernspins, 153
Eigenvolumen, 276
Einheiten bei cm,g,sec, 237
Einstein, 135
Einstein-Formel der Wärmekapazität, 158, 286
Einteilchenzustandssumme, 103, 132
Einzelelektrodenpotential, 121
Einzelionenbeweglichkeit, 110

elektrische Energie, 40
Elektrochemie, 107, 115
Elektrochemische Zellen, 115
elektrochemische Äquivalenzzahl, 116
Elektroden zweiter Art, 124
Elektrolyse, 41, 115, 119
Elektrolyt-Leitfähigkeit, 107
Elektrolyte, 108
elektromotorische Kraft, 116
Elektronenspinresonanz, 175
Elektronenübergänge, 173
Elektrophoretischer Effekt, 109
elektrostatische Anziehung, 114
Elektrostriktion, 77
Emissionsspektroskopie, 160
EMK, 116, 238
EMK-Bestimmung, 257
EMK-Messung, 116
EMK-Sprung, 127
Emmet, 100
endotherm, 43, 90
Energie, 17
Energie, freie, 59, 60
Energie, innere, 40
Energie, thermische, 25
Energiearten, 40
Energiedifferenz, 116
Energiequantelung, 137
Energiezustände, 25
Energiezustände, Berechnung, 135
Entartungsfaktor, 132, 186
Entartungsfaktor der Rotation, 142
Enthalpie, 42, 267
Enthalpie der Elemente, 43
Enthalpie, freie, 60, 116
Enthalpie, Reaktions-, 201
Enthalpie, Standardbildungs-, 201
Enthalpie, Verbrennungs-, 201
Enthalpieänderung, 201
Entropie, 17, 55, 267
Druckabhängigkeit, 215
Entropie, Deutung, 150
Entropie, statistisch, 242
Entropieänderung, 211, 212
Entropieänderung, 215
Entropieänderungen in der Umgebung, 58
Ersatzschaltbild, 117
Erwärmung von Wasser, 231
Erwärmung, 50
ESR, 175
Essigsäure, 109
Euler'sche Beziehungen, 199, 308
exotherm, 43, 90
Expansion, 59
Expansion ins Vakuum, 38, 46, 48
Expansion ins Vakuum, adiabatisch, 47
Expansion, isenthalpe, adiabatische, reversible, 49
Expansion, reversible, adiabatische, 48, 255, 261
Expansion, reversible, isotherme, 269
Explosion, 90
Extinktionskoeffizient, 161
Exzeßgrößen, 221
Eyring'sche Gleichung, 104

Faraday, 41
Faraday-Zahl, 108, 116
Feedstrom, 29
Feldstärke, 108
Fermionen, 152
fest, 62
Festkörper, 101
Festkörper, idealer, 116
Fick'sche Gesetze, 38, 129
Flash-Methoden, 97
Fluidität, 107
flüssig, 62
Folgereaktion, 88, 226
Formelumsatz, 76
Fortrat-Diagramm, 170
Fourier, 35
freie Energie, 59, 60, 267
freie Enthalpie, 60, 116, 267
freie Enthalpie (statistisch), 134
freie Reaktionsenthalpie, 72
freie Standardenthalpie, 73
freie Weglänge, 28, 32, 36, 262, 272, 277
Freiheitsgrad, 30, 47
Fremdstoff, 112
Fugazitätskoeffizient, 78, 121, 261

Gas, ideales, 18
Gas, reales, 21
Gasdruck, 205
gasförmig, 62
Gasgesetze, 18
Gaskonstante, 18, 47
Gasphasengleichgewicht, homogenes, 78
Gasphasenreaktion, 229
Gastheorie, kinetische, 28, 188
Gay-Lussac, 18
Gefrierpunktserniedrigung, 68, 218, 281
Gegeneinanderschalten zweier Carnot-Maschinen, 54
Gegenion, 108, 113
Gesamtdrehimpulsquantenzahl, 152
Gesamtreaktionsordnung, 84
Geschwindigkeit, häufigste, 34, 190, 192, 272
Geschwindigkeit, mittlere, 34, 36, 188, 191, 262
Geschwindigkeit, mittlere quadratische, 35, 192
geschwindigkeitsbestimmend, 96
Geschwindigkeitskonstante, 83, 226, 227, 233
Geschwindigkeitskonstante, Gasphasenreaktion, 229
Gibbs-Duhem, 80, 259
Gibbs-Funktion, 60
Glas-Elektrode, 126
Gleichgewicht, 16, 116
Gleichgewicht zw. Dampf- und flüssiger Phase, 65
Gleichgewicht, chemisches, 70, 83
Gleichgewicht, dynamisches, 87
Gleichgewicht, echtes thermodynamisches, 17
Gleichgewicht, metastabiles, 16
Gleichgewicht, physikalisch thermodynamisches, 17
Gleichgewicht, physikalisches, 16
Gleichgewicht, Reaktions-, 87
Gleichgewicht, stabiles, 16
Gleichgewicht, thermisches, 16, 83
Gleichgewicht, vorgelagertes, 89
Gleichgewichte (Beispiele), 62
Gleichgewichtsabstand, 182
Gleichgewichtseinstellung d. Zwischenproduktes, 89
Gleichgewichtsfunktion, 59
Gleichgewichtskonstante, 71, 83, 87, 95, 112, 113, 117, 218, 220, 226, 227, 263, 273, 280, 281
Gleichgewichtskonstante (stat.), 247
Gleichgewichtskonstante (statistisch), 154
Gleichgewichtskonstante und freie Enthalpie, 72
Gleichgewichtskonstante, statistisch, Hochtemperatur, 155
Gleichgewichtslöslichkeit, 70
Gleichgewichtsmolenbruch, 76, 218
Gleichgewichtsreaktion, 86
Gleichgewichtsreaktion, 1. Ordnung, 227
Gleichgewichtsverschiebung, 117
gleichschnelle Ionen, 120
Glukose, 201
Graham'sches Gesetz, 29
Grenzfläche, 115
Grenzstrom, 130
Grotthus, 111
Grundton, 168
Guldenberg-Waage, 95
gyromagnetische Anomalie, 175
gyromagnetisches Verhältnis, 175

H^+-Leitungsmechanismus, 111
Halbwertsdruck, 25
Halbwertszeit der Reaktion, 85, 225
Halogenierung von Aceton..., 89
Harmonischer Oszillator, 164
Harte-Kugel Potential, 39
Hauptgruppe, 111
1. Hauptsatz der Thermodynamik, 40
2. Hauptsatz der Thermodynamik, 47, 53
3. Hauptsatz der Thermodynamik, 53
HCl-Kette, 120, 260
Heisenberg'sche Unschärferelation, 140, 240, 244
Heizung, 210
Helmholtz'sche Doppelkette, 119
Helmholtzfunktion, 60
Henry'sches Gesetz, 70
Hermitische Polynome, 144

Hess'scher Satz, 43
Hittorf, 110
Hochtemperaturzustandssumme, 148
Hydratation, 41
Hydrathülle, 111
Hydrolysegleichgewicht, 77
häufigste Geschwindigkeit, 34, 190, 192, 272

ideale kondensierte Phase, 65
idealer Festkörper, 59
Ideales Gas, 18
ideales Gas, Druck, 28
ideales Gasgesetz, 276
ideales Gasgesetz, statistische Herleitung, 140
Impulsstrom, 35
Impulsänderung, 36
Impulsübertragung, 36
innere Arbeit, 46
innere Energie, 30, 40, 267
innere Energie (statistisch), 133
innere Energie der Rotation, 142
innere Energie des ideale Gases, 47
innere Energie, totales Differential, 42
innerer Druck, 46, 58, 203, 205
Integrale, 189, 309
Intensität, 136, 300
invariant, 16
Inversionstemperatur, 50, 51, 205
Ionenäquivalentleitfähigkeitszahl, 108
Ionenäquivalentfähigkeit, 235, 237
Ionenbeweglichkeit, 260
Ionenleitfähigkeit, 238
Ionenprodukt, 238
Ionenprodukt des Wassers, 77, 118
Ionenstärke, 112
Ionentransport, 120
Ionenwolke, 109, 113
irreversibel, 56
isenthalpe adiabatische reversible Expansion, 49
isentrop, 56
Isomerisierung, Peroxid, 96
isotherm, 48, 60
Isotherme, 48, 196
isotherme reversible Expansion, 269
isothermer Drosseleffekt, 43, 58, 203

Joule, 46
Joule-Thomson Koeffizient, 50

Kalium-Ion, 111
Kalomel-Elektrode, 125
Kastenpotential, 39
Katalysator, 87, 99, 117
Katalyse, 99
Katalyse, heterogene, 100
Katalyse, homogene, 99
Kathodenraum, 120
Kationen, 108
Kernspinentartungsfaktor, 152
Kernspinresonanzspektroskopie, 180
Kette, 111
Kettenabbruch, 91
Kettenreaktionen, 90
Kettenstart, 91
Kettenverzweigung, 92
Kinetische Gastheorie, 28, 36, 93, 188
Kirchhoff'sches Gesetz, 44
Knallgasreaktion, 91
Knallgaszelle, 118
Kohlenmonoxid-Konversion, 76
Kohlrausch, 110
kolligative Eigenschaften, 67
Kompressibilität, ideales Gas, 185
Kompressibilität, van-der-Waals-Gas, 185
Kompressibilitätskoeffizient, 20, 184, 199
Kompressibilitätskoeffizient, reduzierter, 199
Kompression, 206
Kondensationskurve, 66
Konzentration, 19
Konzentration, Bestimmung der, 83
Konzentration, molekulare, 19
Konzentrationsänderung, 228
Konzentrationsgefälle, 112
Konzentrationskette, 119
Konzentrationsverhältnis, 119

Kreisprozeß, 40
Kreisprozeß (Trennung), 29
Kreisprozeß nach Carnot, 51
Kritische Temperatur, 23, 205
kritischer Druck, 24
Kritischer Punkt, 24, 203
kritisches Volumen, 24
Kryoskopische Konstante, 68, 218
Kupferelektrode, 115
Kühlmaschine, 53
Kühlpumpe, 256

labil, 16
Ladungsäquivalente, 110
Ladungsdichte, 111
Ladungsstrom, 35
Ladungsumsatz, 116
Ladungsübertagung, 115
LaGrange, 151
Lambert-Beer'sches Gesetz, 161
Langmuir-Isotherme, 100
LeChatelier, 75
Legendre' Polynome, 142
Leitfähigkeit, 107, 270
Leitfähigkeit, spezifische, 107, 238
Lennard-Jones Potential, 28, 39, 182
Lichtabsorption, 173
Linde Kälte Maschine, 50
Linde-Verflüssigung von Luft, 50
Lindemann-Mechanismus, 96
lineare Diffusion, 38
Liniendiagrammen, 177
Lithium-Ion, 111
Löslichkeit, 69, 271
Löslichkeit eines Gase, 70
Löslichkeit, Druckabhängigkeit, 70
Löslichkeit, Temperaturabhängigkeit, 70
Löslichkeitsprodukt, 124, 271
Lösungsenthalpie, 70
Lösungsmittel, 96, 109
Lösungsmittel-Ionen, 111

magnetische Eigenschaften, makroskopisch, 179
magnetische Nebenquantenzahl, 174
magnetische Quantenzahl, 163
magnetische Suszeptibilität, 179
magnetisches Moment, 175
Masse, 19
Masse, reduzierte, 32, 93
Massenwirkungsgesetz, 95
Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung, 32, 94, 111, 189, 192, 284
mechanische Energie, 40
Membran, semipermeable, 69
Messung von pH-Werten mit Glas-Elektrode, 126
Messung, elektrochemische, 116
metastabil, 16, 24
Mikroreversibilität, 95
Mischtechnik, 97
Mischung, real, 66, 289
Mischungsgrößen, 222
mittlere freie Weglänge, 188
mittlere Geschwindigkeit, 34, 36, 188, 191, 262
mittlere quadratische Geschwindigkeit, 35, 192
mittlere Verschiebung, 196
mittleres Verschiebungsquadrat, 38
Modifikationen des Wasserstoffs, 152
Molalität, 69
molare Wärmekapazität, 30, 37, 207
molare Wärmekapazität bei konstantem Druck, 43
molares Covolumen, 22
Molarität, 69, 84
Molekülaufbau, 160
Moleküldurchmesser, 92
Molekülspektrosopie, 160
Molenbruch, 19
Molenbruch, Gleichgewichts-, 76
Molmasse, 19
Molmassenbestimmung, 297
Molzahl, 18, 19
Monomolekularer Zerfall, 96
Morse-Potential, 167, 253

Nabla-Operator, 136
Natriumhydroxid, 112

Nebenquantenzahl, 174
Nernst, 122
Nernst'sche Gleichung, 117
Newton, 35
NMR, 180
Normalpotential, 116
Nullpunktsenergie, 144

Oberfläche, 100, 111
Oberflächenspannung, 277
Oberton, 168
Ohm, 35
Ohm'scher Widerstand, 128
Ordnung, 151
ortho-Wasserstoff, 152
osmotische Arbeit, 120
Osmotischer Druck, 69, 281
Ostwaldt'sches Verdünnungsgesetz, 109
Oszillator, harmonischer, 164
Oxidation, 117

p-Zweig, 169
para-Wasserstoff, 152
Parallelreaktion, 87
Paramagnetismus, 179
Partialbruchzerlegung, 86, 309
Partialdruck, 18, 118, 226
partielle Ableitung, 19
Pauli-Prinzip, 167
Peak, 160
Peroxid-Isomerisierung, 96
pH-Wert, 77, 267, 305
Phasengrenzfläche, 121
Phasengrenzlinie Festkörper—Dampf, 63
Phasengrenzlinie Flüssigkeit—Gas, 63
Phasensprung, 121
pK_s-Wert, 267
Planck, 135
Platinelektrode, 117, 128
pOH-Wert, 77
Poisson, 49, 52
Poisson'sche Gleichung, 59, 114
Polarisation, 129
Potential, chemisches, 113, 114, 116, 259
Potential, chemisches Standard-, 65
Potential, chemisches, Erniedrigung, 67
Potentialtopf, 137
Potentialunterschied, 115
Prinzip des kleinsten Zwanges, 75
Produktbildung, 89
Produktstrom, 29
Prozeß, isentroper, 56
Prozeß, isothermer, 60
Pseudo-1. Ordnung, 86
Punkt, kritischer, 203

q-Zweig, 169
Quantelung, 137
Quantenzahl, mittlere, 140
Quasistatischer Zustand, 89, 91, 96, 101

r-Zweig, 169
radioaktiver Zerfall, 96
Raman-Spektroskopie, 160, 171
Raoult'sches Gesetz, 65
Rayleigh-Strahlung, 171
Reaktion $H_2 + I_2$, 226
Reaktion 2. Ordnung, 224
Reaktion mit doppelt vorgelagertem Gleichgewicht, 230
Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht, 230
Reaktion Pseudo-1. Ordnung, 226
Reaktion, gekoppelte, 76
Reaktion, Gleichgewicht 1. Ordnung, 227
Reaktion, heterogene, 78
Reaktion, schnelle, 97
Reaktionsenergie, 45
Reaktionsenthalpie, 43, 201, 218, 263, 280
  Temperaturabhängigkeit, 218
Reaktionsenthalpie, freie, 72, 218, 280
Reaktionsentropie, 218, 263
  Temperaturabhängigkeit, 218
Reaktionsgefäße, 43
Reaktionsgeschwindigkeit, 83, 84, 93, 97, 228
  Druckabhängigkeit, 234
Reaktionshalbwertzeit, 225
Reaktionskette, 91
Reaktionslaufzahl, 71
Reaktionsordnung, 83, 102
Reaktionsordnung, Bestimmung der, 229
Reaktionsquerschnitt, 92
reale Mischung, 66
reales Gas, 21
Realfaktor, 21, 198
Realitätseffekte, 109
Reduktion, 117
Reduktionskraft, 123
reduzierte Zustandsgleichung, 24
reduzierte Zustandsvariablen, 24, 199
reduzierter Kompressibilitätskoeffizient, 199
reduzierter thermischer Ausdehnungskoeffizient, 199
Referenzelektrode, 125
Regel von Dulong und Petit, 157
Relaxationseffekt, 109
Relaxationsmethoden, 99
Relaxationszeit, 98
reversibel, 48
reversibel ausgetauschte Wärme, 54
reversible adiabatische Expansion, 48, 255, 261
reversibler Kreisprozeß, 278
Rotation, 31, 135, 240
Rotations-Schwingungskopplung, 170
Rotations-Schwingungsspektrum, 168
Rotationsenergie eines Moleküls, 186
Rotationskonstante, 162, 252
Rotationsquantenzahl, 141, 153, 245
Rotationszustandssumme, 141, 241, 247
Rotationsübergang, 162
Rotator, starrer, 162
Rydberg-Konstante, 174

Sackur und Tetrode, 299
Salzsäure, 112
Schmelzpunkt, 213
Schmelzwärme, 68, 213
Schrödinger-Gleichung, zeitunabhängig, 135
Schrödingergleichung, dreidimensional, 136
Schrödingergleichung, eindimensional, 136
Schwingung, 31, 135, 240
Schwingungsquantenzahl, 164
Schwingungsqunantenzahl, 245
Schwingungszustand, 103
Schwingungszustandssumme, 143, 241, 246
Schwingungsübergang, 164
Siedepunkt, 24
Siedepunktserhöhung, 68, 288
Siedetemperatur, 205
Silber, Cl, Br, I -Elektrode, 127
Smekal-Raman Effekt, 171
Solvatation, 107
Spannungsabfall, 128
Spannungsnormal, 125
Spannungsreihe der Redoxreaktionen, 123
Spannungsreihe, elektrochemische, 122
Spannungsverlust, irreversibler, 128
Spektroskopie, 160
spezifische Leitfähigkeit, 35, 238
  konzentrationsabhängig, 235
Spin, 152
Spinquantenzahl, 152, 174
Sprungmethode, Druck, 232
Sprungmethode, Temperatur, 231
Sprungmethode, Zeitkonstante, 231
Sprungmethoden, 99
stabil, 16
Standard-EMK, 116, 128
Standardbildungsenthalpie, 43, 201
Standarddruck, 117
Standardelektrodenpotential, 121, 122
Standardenthalpie, 43
Standardenthalpie, freie, 73
Standardkonzentration, 117
Starrer Rotator, 162
stat. Hochtemperaturgleichgewichtskonstante, 155
Statistische Thermodynamik, 132
stehende Welle, 137
sterischer Faktor, 94, 250
Stern-Gerlach Versuch, 175
Stern-Lammert Experiment, 35
Stirling'sche Formel, 26

Stokes, 171
Stoßzahl, 283
Stoßaktivierung, 96
Stoßfaktor, 233
Stoßpartner, 92
Stoßwahrscheinlichkeit, 91
Stoßzahl, 188, 193, 262
Stoßzahl eines Moleküls, 31
Stoßzylinder, 32
Strom, 107
stöchiometrischer Koeffizient, 44, 71, 83, 91, 116
Suszeptibilität, magnetische, 179
Sutherland-Potenial, 39
Sutherlandkorrektur, 37
Symmetriezahl, 154, 247
System, 16
Systemzustandssumme, 103, 133
Sättigung, 69
Sättigungskonzentration, 70
Sättigungsstrom, 130
Säuredissoziation, 76

T^3-Gesetz, 159
Teilchendichte, 32
Teilchenstrom, 35
Teilchentransport, 37
Teller, 100
Temperatur, 18
Temperatur, kritische, 23, 205
Temperatur-Sprung, 98
Temperaturkoeffizient, 54, 258
Temperaturniveau, 54
Temperatursprungmethode, 231
Theorem der übereinstimmenden Zustände, 24
Theorie des Übergangszustands, 102, 249
thermischer Ausdehnungskoeffizient, 184, 199
Thermodyanamik, statistische, 132
Thermodynamik, 40
Totales Differential der Enthalpie, 42, 50
Totales Differential der Entropie, 57
Totales Differential der inneren Energie, 42
Totales Differential des Volumens, 20, 184
Transition-State Zustand, 102, 249
Translation, 30, 135
Translationsenergie, 285
Translationsquantenzahl, 244
Translationszustandssumme, 138, 241
Transport, Wärme, 195
Transportgesetze, 35, 112
Trenndüsenverfahren, 29, 188
Trennfaktor der Destillation, 66
Trennverfahren, 188
Tripelpunkt, 64

Überführungsarbeit, 110
Überführungszahl, 120, 235, 270
Überspannung, 128
Ultraschallabsorption, 99
Umgebung, 16
Umsatzvariable, 86, 226, 264
Umwandlung von Wärme in mechanische Energie, 51
Umwandlungswirkungsgrad, 208
Unordnung, 58, 151
Unordnungsfunktion, 58
Urantrennung, 29

Valenzschwingung, 166
Van der Waals Gleichung, 20, 23, 276
Verbrennung bei konstantem Volumen, 40
Verbrennungsenthalpie, 201
Verdampfungsenthalpie, 63, 255, 258
Verdampfungskurve, 66
Verdünnung, 109
Verschiebung, mittlere, 196
Verschiebungsquadrat, mittleres, 38
Verteilung, wahrscheinlichste, 26
Vibration, 135
Virialentwicklung, 21
Virialgleichung, 21, 198
Virialkoeffizient, 21, 261
Virialkoeffizienten, Berechnung, 24
VIS, 173
Viskosität, 35, 107, 109, 194, 260, 272, 277
Viskosität der Elektrolytschicht, 129
Volumen, 18
Volumen, kritisches, 24
Volumen, totales Differential, 184
Volumenänderung, adiabatisch, 206
Volumenarbeit, 40, 269
Volumenänderung, partielle, 20

Wärmepumpe, 210
Wahrscheinlichkeit, 58, 151
Wahrscheinlichkeitsfunktion, 58
Walden'sche Regel, 107, 235, 261
Wanderung, 110
Wanderungsgeschwindigkeit, 111
Wasserstoff, para-, ortho-, 152
Wasserstoff-Chlor Zelle, 238
Wasserstoffbrückenbindung, 111
Wasserstoffmodifikationen, 152
Wastestrom, 29
Wechselwirkungskräfte, 113
Wechselwirkungspotential, 182
Wegabhängigkeit, 40, 54
Weglänge, mittlere freie, 188
Wertigkeit, 122
Wertigkeitswechsel, 122
Weston-Standardzelle, 125
Wirkungsgrad, 52, 256, 287
Wärmebrücke, 16
Wärmediffusion, 195
Wärmeenergie, 40
Wärmekapazität, 45
Wärmekapazität (statistisch), 134
Wärmekapazität bei konstantem Volumen, molar, 42
Wärmekapazität von Festkörpern, 157
Wärmekapazität, Debye-Theorie, 158
Wärmekapazität, Einsteinformel, 158
Wärmekapazität, molare, 37, 42, 43, 207
Wärmekapazitäten, Differenz, 47
Wärmekraftmaschine, 51
Wärmeleitfähigkeitskoeffizient, 35, 37
Wärmeleitfähigkeitsmanometer, 37
Wärmepumpe, 53, 304
Wärmereservoir, 53
Wärmestau, 91
Wärmestrom, 35
Wärmetransport, 37, 195
Wärmetönung, 70
Wärmeübergang, 43

Zeitgesetz, 224
Zeitgesetz der Brombildung, 91
Zeitgesetz der Reaktion, 90
Zeitgesetz integrieren, 225
Zeitkonstante, Sprungmethode, 231
Zelle, 115
Zelle, elektrochemisch, 115
Zellen, gegeneinandergeschaltete, 118
Zentralion, 113
Zentrifugaldehnung, 164
Zentrifuge, 25
Zentrifugentrennung, 30
Zentrifugenverfahren, 188
Zerfall monomolekularer Teilchen, 96
Zerfall, radioaktiver, 96
Zersetzungsspannung, 131
Zinkelektrode, 115
Zustandsfunktion, 19
Zustandsgleichung von realen Gasen, 20
Zustandsgleichung, reduzierte, 24
Zustandssumme, 132, 250
Zustandssumme der Bewegung, eindimensional, 138
Zustandssumme der Rotation, 141, 241
Zustandssumme der Schwingung, 143, 241
Zustandssumme der Translation, 138, 241
Zustandssumme, Deutung, 140
Zustandsvariablen, reduzierte, 24
Zweiphasengebiet, 23
Zwischenprodukt der Reaktion, 84