

GRUNDLAGEN DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE



SCIFOX

EIN MULTIMEDIALE KURS VON DR. LAUTH

*„Eine Theorie ist desto eindrucksvoller,
je grösser die Einfachheit ihrer Prämissen ist,
je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft
und je weiter ihr Anwendungsbereich ist.
Deshalb der tiefe Eindruck,
den die klassische **Thermodynamik** auf mich machte.
Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhalts,
von der ich überzeugt bin,
dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe
niemals umgestoßen wird.“*

ALBERT EINSTEIN

Empfehlenswerte Lehrbücher (Auswahl):

- Atkins, P. u. (2006). *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH.
 Elias, H.-G. (2009). *Macromolecules: Physical Structures and Properties*. Wiley-VCH.
 Engel, T. u. (2009). *Physikalische Chemie*. Pearson.
 Glasser, L. (2009).
 Glasser, L. (2009, Dec 1). Equations of State and Phase Diagrams of Ammonia. *J. Chem. Educ.* 86, pp. 1457-1458.
 Hamann, C. H. (2005). *Elektrochemie*. Wiley-VCH.
 Job, G. (2010). *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. Vieweg + Teubner.
 Kennard, E. (1938). *Kinetic Theory of Gases*. New York: McGraw-Hill.
 Labuhn, D. u. (2009). *Keine Panik vor Thermodynamik*. Vieweg & Teubner.
 McMurry, F. (2004). *Chemistry*. Pearson.
 Moelwyn-Hughes. (1970). *Physikalische Chemie*. Thieme Verlag.
 Tro. (2006). *Chemistry: A molecular approach*. Pearson.
 Wedler, G. (2004). *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH.

Empfehlenswerte Internet-Seiten:

- Interaktive Simulationen <https://phet.colorado.edu/de/>
 McMurry, Fay: "Chemistry" website http://wps.prenhall.com/esm_mcmurry_chemistry_5
 Tro: "Chemistry – a molecular approach" website http://wps.prenhall.com/esm_tro_chemistry_1/
 Atkins: "Physical Chemistry" website <http://bcs.whfreeman.com/pchem8e/>
 Enzyklopädie zur Chemie <http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/vlu/index.html>
 Eduard-Job-Stiftung für Thermo- und Stoffdynamik <http://www.job-stiftung.de/>
 TU Braunschweig, Physikalische Chemie I <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/>
 TU Braunschweig, Physikalische Chemie II <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/>
 Vernetztes Studium Chemie <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc>
 Indiana University www.chem.purdue.edu/qchelp/howtosolveit
http://www.mp.haw-hamburg.de/pers/Gheorghiu/Vorlesungen/TTS/Skript/TTS_Inhalt.htm

1 Grundbegriffe der Thermodynamik

empfohlene Lehrbücher: (Job, 2010) (Atkins, 2006) (Engel, 2009) (Wedler, 2004) (Labuhn, 2009) (McMurry, 2004) (Tro, 2006)

Die *Thermodynamik* untersucht das Verhalten von Systemen, die aus vielen Teilchen (z.B. Molekülen) bestehen. Aus vier empirisch gefundenen *Gesetzmässigkeiten (Hauptsätzen)* werden Beziehungen abgeleitet, die Voraussagen über die Richtung eines Prozess sowie über die auftretenden Energieumsätze zulassen.

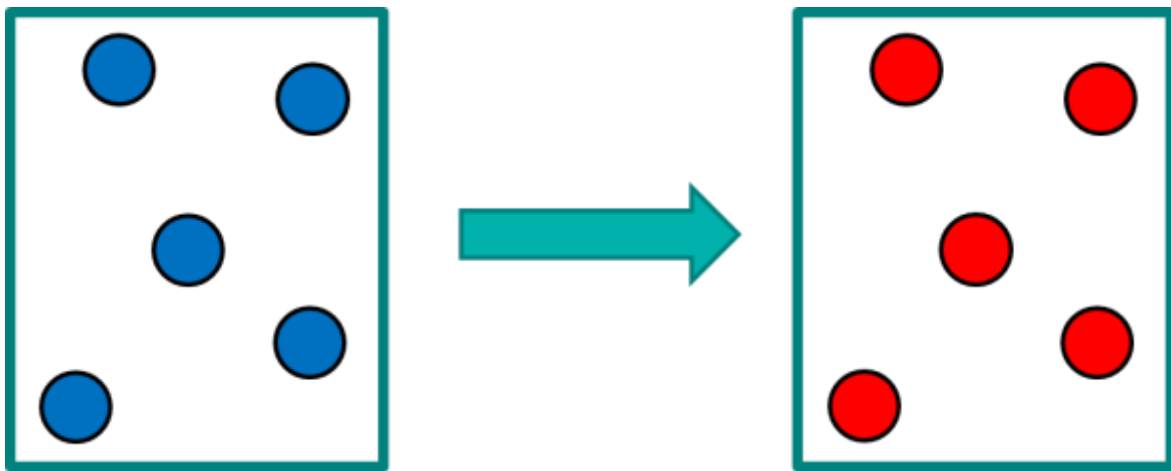


Abbildung 1: Thermodynamischer Prozess

1.1 System, Zustand und GIBBSsche Phasenregel – wie beschreibt man Chemie mit Zahlen?



Die Physikalische Chemie stellt sich die Aufgabe, Vielteilchen-Systeme zu beschreiben. Zur vollständigen Beschreibung benötigen wir die Anzahl der Komponenten, die Anzahl der Phasen, und eine definierte Anzahl von Zustandsgrößen die wir als F aus der GIBBSschen Phasenregel ausrechnen können. Wir nennen den für uns interessanten Teil des Universums das *System* und alles, was nicht zu dem System gehört, die *Umgebung*.

In einem offenen System kann mit der Umgebung sowohl Energie als auch Materie ausgetauscht werden. In einem geschlossenen System ist der Energieaustausch, jedoch kein Materieaustausch möglich. In einem abgeschlossenen System ist weder Materie- noch Energieaustausch möglich.

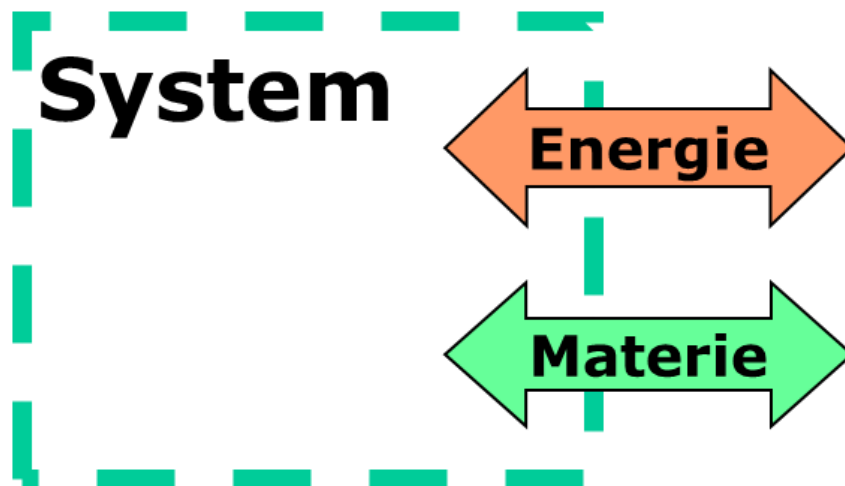


Abbildung 2: Energieaustausch zwischen System und Umgebung

Um den *Zustand* eines Systems vollständig zu beschreiben, sind folgende Angaben notwendig:

- Anzahl der *Phasen* P (wie viel homogene Bereiche sind vorhanden?)
- Anzahl der *Komponenten* C (wie viel unterschiedliche Teilchenarten?)
- Angabe einer Reihe physikalisch-chemischer Größen, der sog. *Zustandsgrößen* Z . (Die notwendige Mindest-Anzahl an Zustandsgrößen heißt *Freiheitsgrad* F)

1.1.1 Intensive und extensive Zustandsgrößen Z

Zustandsgrößen, die von der Größe des Systems unabhängig sind, nennt man *intensive* Zustandsgrößen; dazu gehören beispielsweise Temperatur und Druck. Im Gegensatz dazu sind *extensive* Größen von der Größe des Systems abhängig (z.B. Volumen; Stoffmenge).

Häufig werden in der Chemie die *molaren Größen* oder *spezifische Größen* verwendet. Man erhält sie, wenn die extensiven Größen durch die Stoffmenge n oder die Masse m dividiert werden. So wird beispielsweise aus der extensiven Größe *Enthalpie* H (Definition folgt später) die intensive Größe *molare Enthalpie* $H_m = \frac{H}{n}$ oder *spezifische Enthalpie* $h = \frac{H}{m}$.

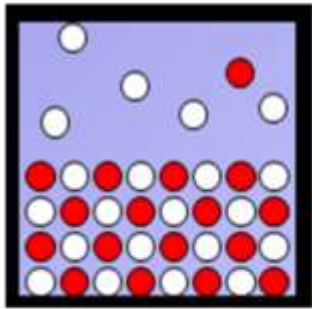
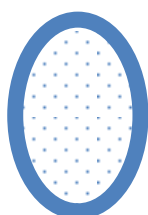
m [kg]		$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$
V [m ³]		$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right]$
n [mol]		T [K]
H [J]		p [Pa]
G [J]		$h = \frac{H}{m} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$
		$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$

Abbildung 3: intensive und extensive Zustandsgrößen

1.1.2 GIBBSsche Phasenregel

Die Zahl der Freiheitsgrade F eines (im Gleichgewicht befindlichen) Systems mit einer bestimmten Zahl von Phasen P und Komponenten C lässt sich aus der GIBBSschen Phasenregel berechnen:

GIBBSsche Phasenregel	$F + P = C + 2$
------------------------------	-----------------



1.2 pVT-Diagramm eines Einkomponentensystems – Wie beschreibt man einen reinen Stoff mit Zahlen?



Liegt in einem System nur eine Phase vor, die aus einem reinen Stoff besteht, so ist es eindeutig bestimmt, wenn zwei intensive Größen ($F=2$) festgelegt sind. Alle Zustände dieses Einkomponentensystems lassen sich durch Veränderung von zwei Parametern (z.B. p , T) einstellen.

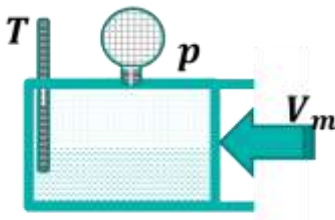
	Zustand	Volumen	Temperatur	Phasen
	1	25 L	25 °C	(g)
	1a	12.5 L	25 °C	(g)
	1b	25 L	322 °C	(g)
	1c	12.5 L	322 °C	(g)
	2	0.094 L	-78.5 °C	(s/g)
	3	0.028 L	-78.5 °C	(s)
	4	0.094 L	25 °C	(l/g)

Abbildung 4: Vermessung eines Zustandsdiagramms

Prinzipiell hat keine der intensiven Größen einen Vorrang vor den anderen. Oft verwendet man Molvolumen und Temperatur als unabhängige Variable. Dann ist jede Eigenschaft des Systems (z.B. der Druck) eine eindeutige Funktion von V_m und T : $p = f(V_m, T)$ (Zustandsgleichung). Die graphische Auftragung dieser Funktion heißt *Zustandsdiagramm* oder *Phasendiagramm*:

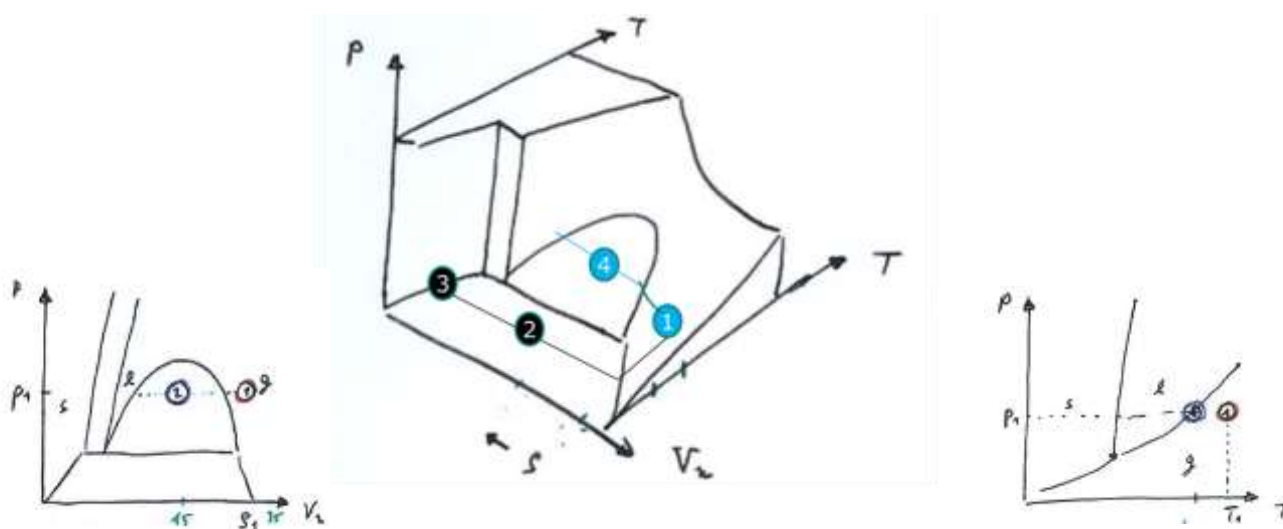


Abbildung 5: pVT-Zustandsdiagramm eines Einkomponentensystems (CO₂),

Der Zustand eines reinen Stoffs kann eindeutig durch die Angabe zweier intensiver Größen festgelegt werden.

Physikalischer Normzustand (DIN 1343)	Standardzustand eines Stoffes (standard ambient temperature and pressure, STP)
$p_n = 101325 \text{ Pa} = 1.0325 \text{ bar}$	Standarddruck: $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} = 1 \text{ bar}$
$T_n = 273.15 \text{ K} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$	$T^\circ = 273.15 \text{ K} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 1: Normzustand nach DIN 1343 und Standardzustand nach IUPAC

1.2.1 Mathematische Behandlung von Zustandsgrößen: Totales Differential

Das Volumen V ist eine Zustandsfunktion, seine Änderung ist deshalb unabhängig, ob man erst die Temperatur und dann den Druck ändert oder umgekehrt, d.h. die Zustandsänderung ist unabhängig vom Weg. Mathematisch bedeutet dies, dass wir die (infinitesimale) Änderung einer Zustandsgröße als *totales Differential* schreiben können.

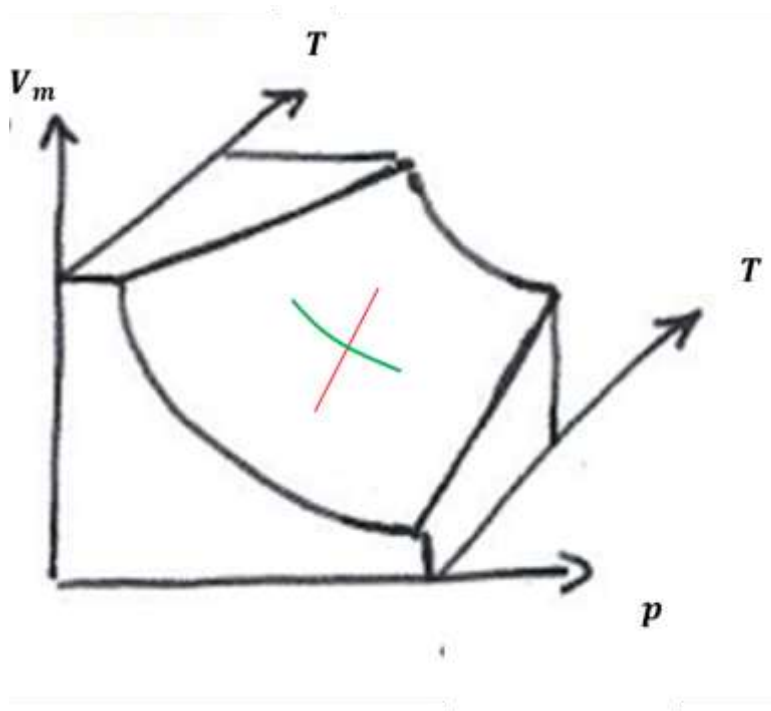


Abbildung 6: $V=f(p,T)$ Zusammenhang mit der Kompressibilität (grün) und dem thermischem Ausdehnungskoeffizienten (rot)

Ein totales Differential existiert immer, wenn z stetig (*d.h.* ohne Sprungstellen) und stetig differenzierbar (*d.h.* "knickfrei") ist. Alle Zustandsfunktionen sind in bestimmten Bereichen stetig und differenzierbar. Ausnahmen bilden z.B. Phasenübergänge.

Zustandsfunktionen besitzen ein totales Differential.

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

Bei Änderungen ist Δz nur von Anfangs- und Endzustand abhängig und nicht vom beschrittenen Weg. Das heißt auf einem geschlossenen Weg ist das Linienintegral null.

Da bei stetigen und stetig differenzierbaren Funktionen die Reihenfolge der Differenziation vertauscht werden kann, muss gelten:

SCHWARZScher Satz	$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y$
--------------------------	---

Die Änderung des molaren Volumens $V_m(T, p)$ können wir als totales Differential schreiben

Totales Differential des molaren Volumens	$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T dp$
--	--

Die erste partielle Ableitung gibt an, wie sich das Volumen mit der Temperatur ändert; die zweite partielle Ableitung charakterisiert die Änderung des Volumens mit dem Druck. Wir wollen nun den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , die Kompressibilität κ und den Spannungskoeffizienten β definieren.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
Kompressibilität	$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$
Spannungskoeffizient	$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

Wir können das totale Differential des molaren Volumens deshalb auch als

$$\frac{dV_m}{V_m} = \alpha dT - \kappa dp$$

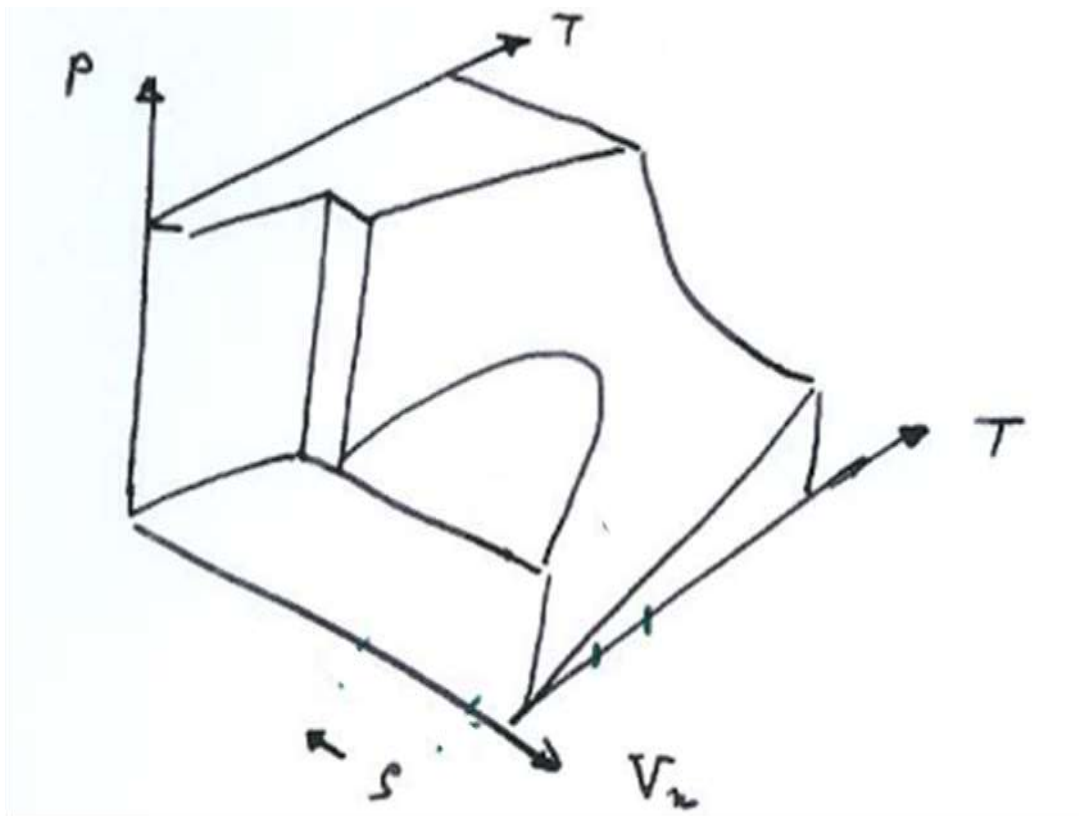
$$\kappa = \frac{1}{p\beta}$$

1.3 Übungsaufgabe - Zustandsdiagramm eines Einkomponentensystems



Die Abbildung zeigt das Phasendiagramm von Kohlendioxid. Markieren Sie darin folgende Prozesse:

- Kohlendioxid-Gas wird – ausgehend von Standardbedingungen - isotherm durch Kompression komplett verflüssigt.
- Kohlendioxid-Gas wird – ausgehend von Standardbedingungen – isobar bis zur kompletten Erstarrung abgekühlt.



Tripelpunkt von CO₂: - 57 °C / 5 bar

kritischer Punkt von CO₂: 31 °C / 74 bar

1.4 Prozesse und Gleichgewichte – Wie beschreibt man Zustandsänderungen mit Zahlen?



Übergänge von einem definierten Zustand 1 in einen anderen Zustand 2 bezeichnet man als thermodynamische *Prozesse*. Je nach den äußeren Bedingungen und dem Weg unterscheidet man *isotherme, isobare, isochore* und *adiabatische* sowie *reversible* und *irreversible* Prozesse.

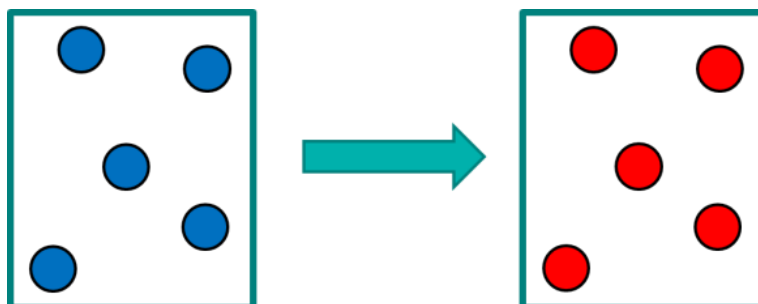


Abbildung 7: thermodynamischer Prozess

Bezeichnung	Bedeutung
Isotherm	$T = \text{const.}$
Isobar	$p = \text{const.}$
isochor	$V = \text{const.}$
adiabatisch	$Q = \text{const.}$ (kein Wärmeaustausch)

Tabelle 2: Einteilung von Prozessen nach äußeren Bedingungen

Bezeichnung	Bedeutung
Reversibel	zu jeder Zeit im Gleichgewicht und jederzeit umkehrbar; Entropie bleibt gleich; reibungsfrei; maximale Nutzarbeit wird gewonnen
Irreversibel	Entropie wird erzeugt; Nutzarbeit wird „verheizt“

Tabelle 3: Einteilung von Prozessen nach dem Weg

Der Energieaustausch zwischen System und Umgebung erfolgt entweder über *Wärme* oder *Arbeit*. Wärme und Arbeit bezeichnet man als Prozessgrößen. Wärme im klassischen thermodynamischen Sinn ist also immer nur eine Form der *Energieübertragung*. („System I gibt Wärme an System II ab“). Im Alltag wird der Begriff eher im Sinne von *Entropie* verwendet („System I enthält mehr Wärme als System II“) (Job, 2010)

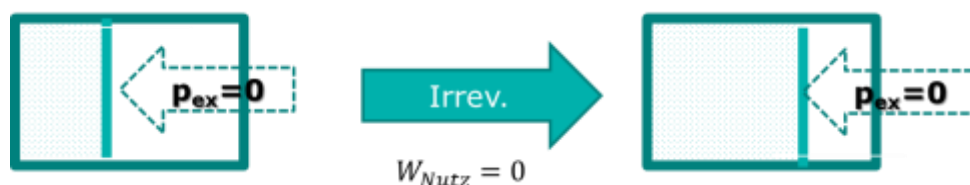


Abbildung 8: Expansion eines Gases; spontan und irreversibel

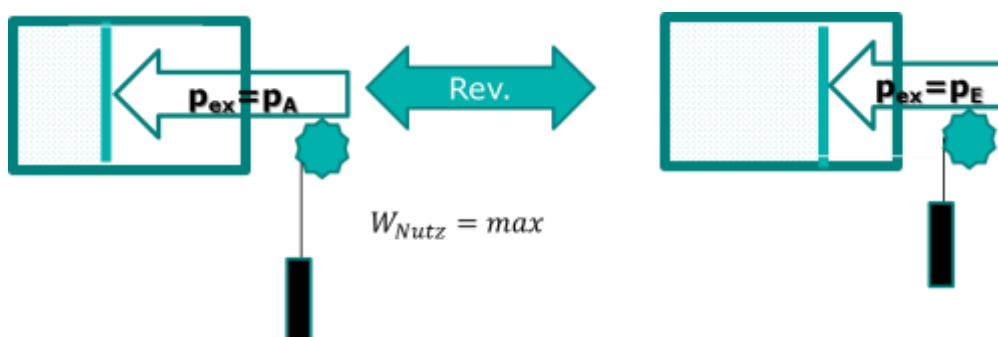


Abbildung 9: Expansion eines Gases; reversibel

Ein System befindet sich im *Gleichgewicht*, wenn sich in einem genügend langen Beobachtungszeitraum keine Zustandsgröße ändert und Temperatur und Druck im gesamten System konstant sind.

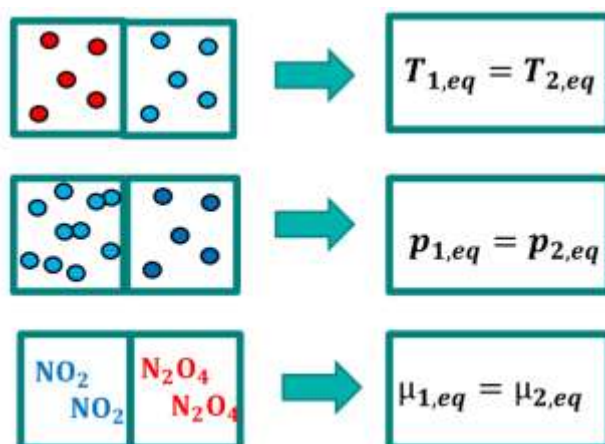


Abbildung 10: Ungleichgewicht und Gleichgewicht

Wenn System A im therm. Gleichgewicht mit B ist und wenn B im therm. Gleichgewicht mit C ist, so ist C auch mit A im therm. Gleichgewicht



Abbildung 11: Nullter Hauptsatz

Der Nullte Hauptsatz impliziert die Existenz einer Größe, die nicht von der Zusammensetzung des Systems abhängt und mit der man die Bedingung des thermischen Gleichgewichts formulieren kann. Diese Größe nennen wir die *Temperatur* des Systems.

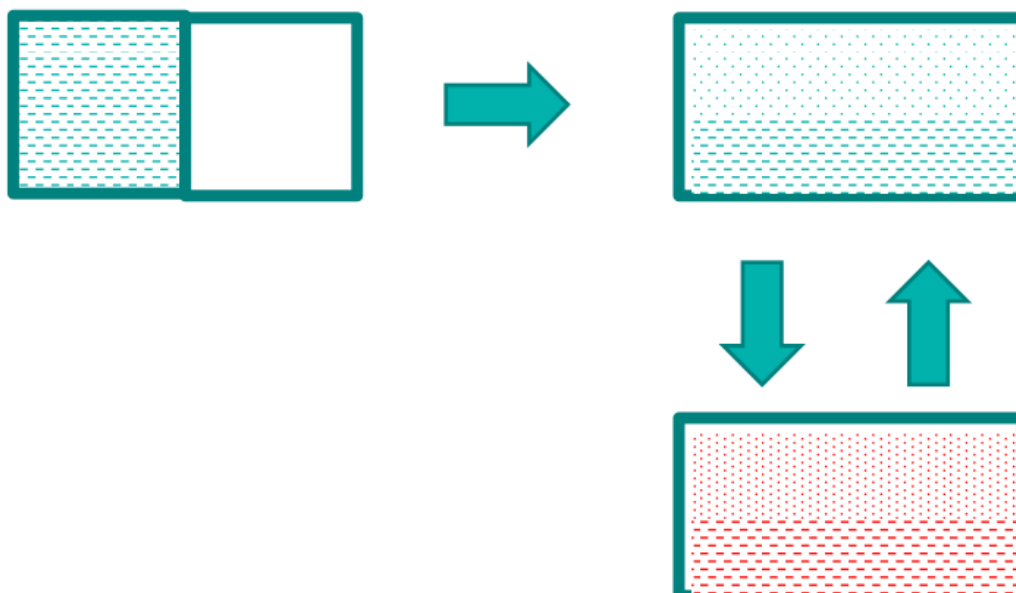


Abbildung 12: Reaktion eines Gleichgewichts auf Störung

1.5 Prozessgrößen Arbeit und Wärme -

Wie beschreibt man Energieaustausch mit Zahlen?



Generell werden alle von einem System aufgenommenen (abgegebenen) Energien als *positiv* (*negativ*) gerechnet

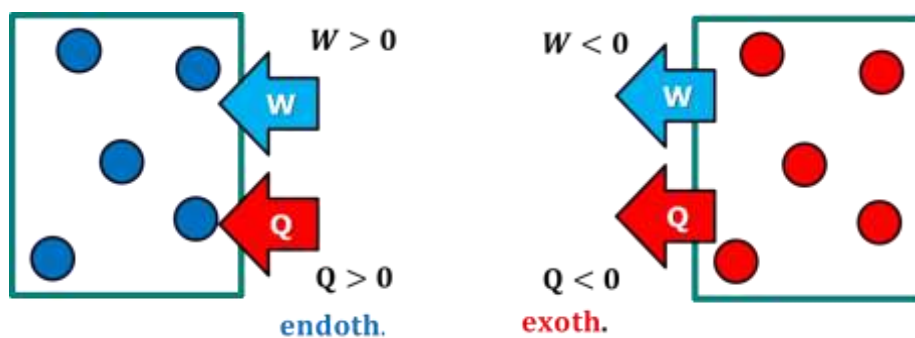


Abbildung 13: Vorzeichenkonvention

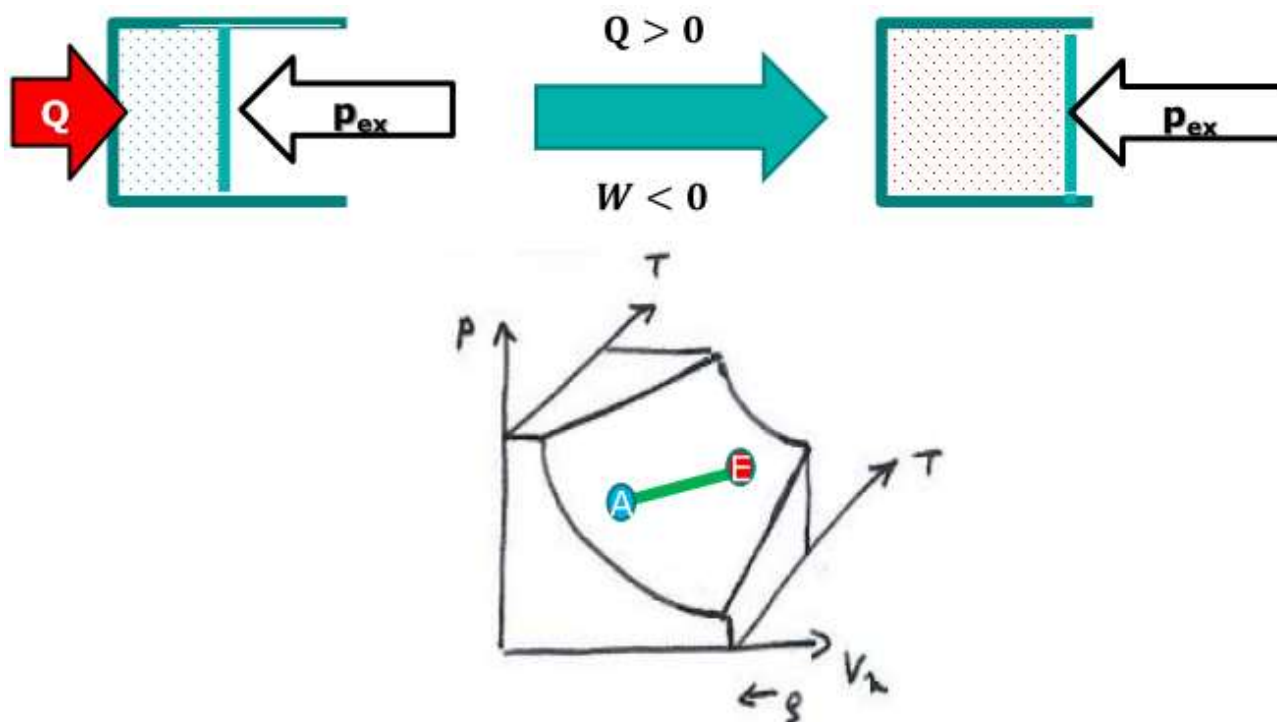


Abbildung 14: Energieaustausch bei der isobaren Erwärmung eines Gases

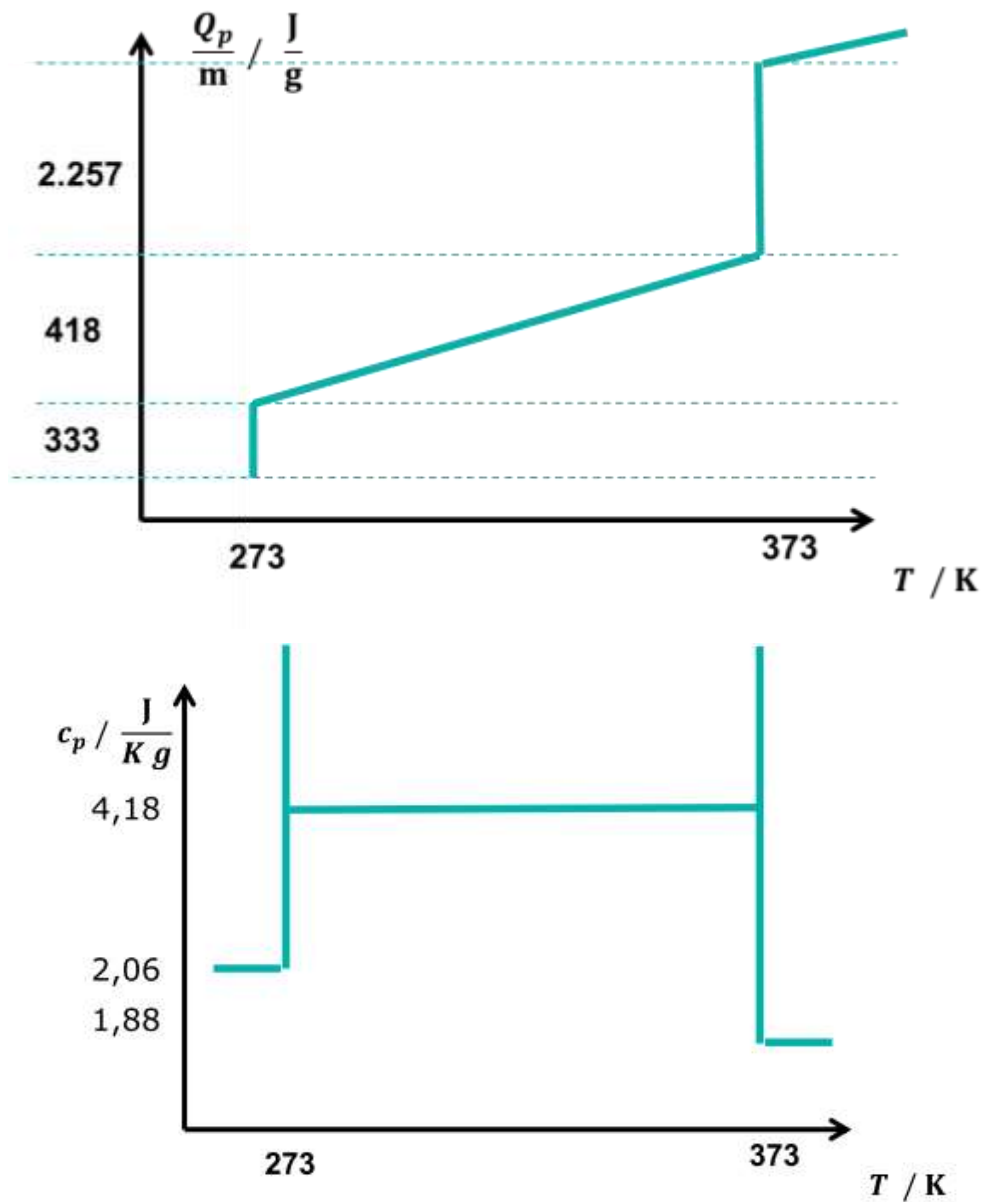


Abbildung 15: sensible und latente Wärmemengen bei Wärmezufuhr zu Wasser

	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	Fe	SiO ₂	C _{Dia}
	(l) 25°C	(s) 0°C	(g) 100°C	(l) 25°C	(s) 25°C	(s) 25°C	(s) 25°C
$C_{p,m} / J / (K \cdot mol)$	75,29	37,0	33,7	111,5	25,1	44,4	6,113
$c_p / kJ / (K \cdot kg)$	4,18	2,06	1,88	2,42	0,45	0,74	0,51

Abbildung 16: molare und spezifische Wärmekapazitäten

Der intensiven Zustandsgröße Temperatur steht die extensive Größe *Wärme* zur Seite: Werden zwei Systeme unterschiedlicher Temperatur in Kontakt gebracht, so kühlt ein System ab, während das andere sich erwärmt, man spricht von Wärmefluss.

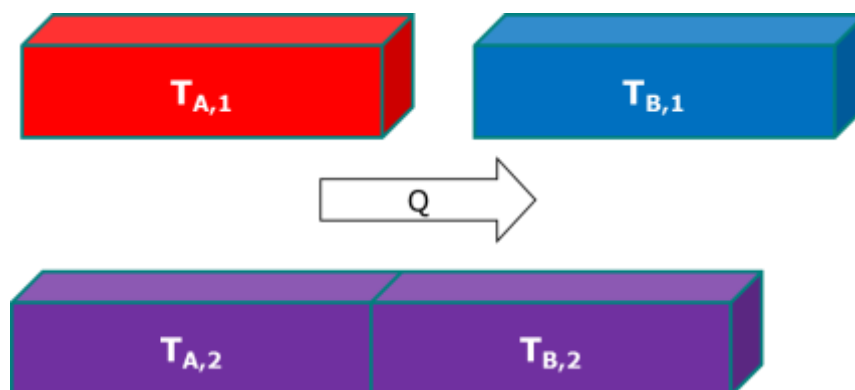


Abbildung 17: Wärmefluss von höherer nach niedriger Temperatur

Eine Messung der Wärmemenge kann nur durch die Messung ihrer Wirkungen geschehen. Wir werden also die von einem Körper aufgenommene (oder abgegebene) Wärmemenge dQ dessen Temperaturänderung dT vor und nach der Aufnahme (oder Abgabe) proportional setzen: $dQ \sim dT$; oder mit der Proportionalitätskonstanten C (*Wärmekapazität*) formuliert:

Grundgleichung der Kalorimetrie	$dQ_A = C_A dT_A = -dQ_B = -C_B dT_B$
--	---------------------------------------

Bezieht man die Wärmekapazität auf die Masse bzw. auf die Stoffmenge, so spricht man von spezifischer bzw. molarer Wärmekapazität.

Spezifische Wärmekapazität	$c = \frac{C}{m}$
Molare Wärmekapazität	$C_m = \frac{C}{n} = \frac{c m}{n} = c M$

Die spezifischen Wärmekapazitäten sind vom Stoff und der Temperatur abhängig. In bestimmten Fällen erhöht sich die Temperatur eines Systems nicht, obwohl dem System Wärme zugeführt wird. Dann wird die Wärme vom System z.B. als Schmelz- oder Verdampfungswärme oder allgemein als *latente Wärme* (im Gegensatz zur *sensiblen Wärme*) aufgenommen.

Anders als bei Zustandsgrößen ist die Wärme vom genauen Weg eines Prozesses abhängig. Es besteht z.B. ein Unterschied, ob Wärme bei konstantem Druck (isobar) oder bei konstantem Volumen (isochor) fließt. Entsprechend ist eine Kennzeichnung mittels Indices üblich.

Bei Gasen ist der Unterschied zwischen Q_p und Q_V besonders groß. Um 1 g Luft von 20°C auf 21°C zu erwärmen, werden bei *konstantem Volumen* eine Wärmemenge $Q_V = 0.7$ J benötigt; bei *konstantem Druck* beträgt die Wärmemenge hingegen $Q_p = 1.0$ J.

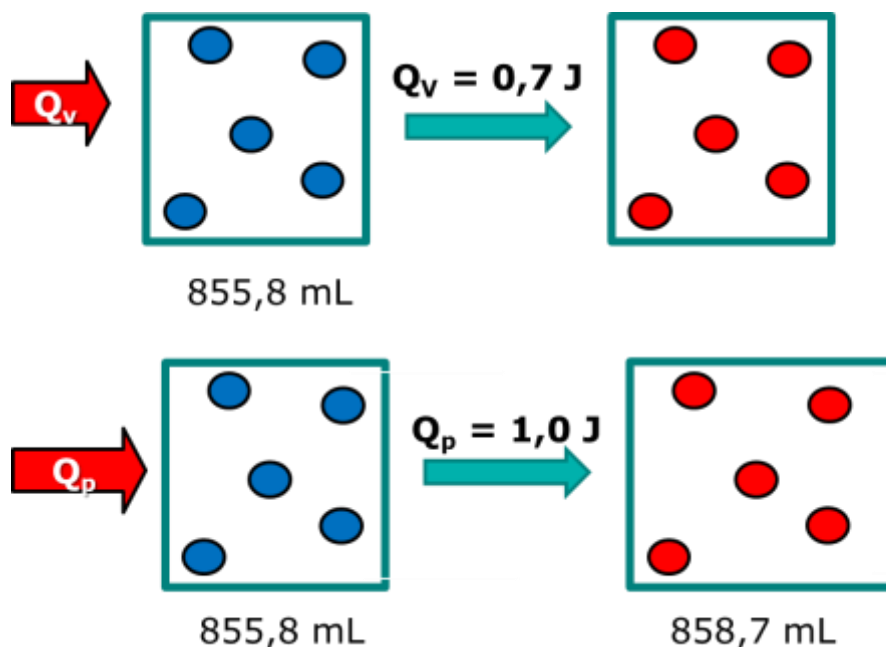


Abbildung 18: Isochore und isobare Erwärmung von 1 L Luft von 20°C auf 21°C

Gas	c_p	c_p/c_v	c_v	c_{mp}	c_{mv}	$c_{mp}-c_{mv}$
	J/(gK)		J/(gK)	J/(molK)	J/(molK)	J/(molK)
Argon	0.5234	1.6667	0.3140	20.934	12.560	8.374
Sauerstoff	0.9127	1.4065	0.649	29.207	20.859	8.348
Stickstoff	1.0216	1.4023	0.7285	28.604	20.432	8.172
Kohlendioxid	0.8457	1.3357	0.6238	36.928	28.428	8.500

Tabelle 4: Wärmekapazitäten einiger Gase bei konstantem Druck (Index p) und bei konstantem Volumen (Index V)

1.5.1 (Druck-)Volumenarbeit

Die *Arbeit* W ist ganz allgemein gegeben durch das Produkt einer „kraftartigen Größe“ mit einer „lageartigen Größe“

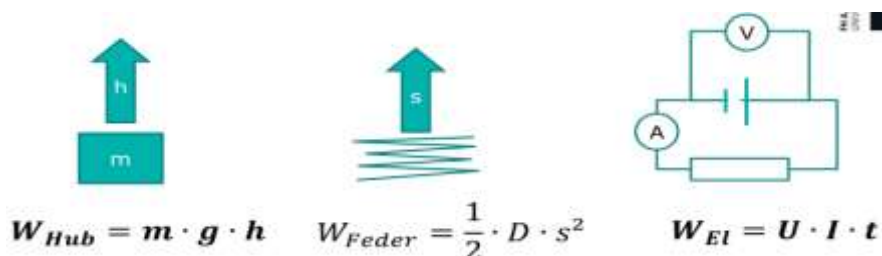


Abbildung 19: Hubarbeit, Dehnungsarbeit und elektrische Arbeit

Bei einer Kompression (Volumenverminderung) wird an einem System Arbeit geleistet:

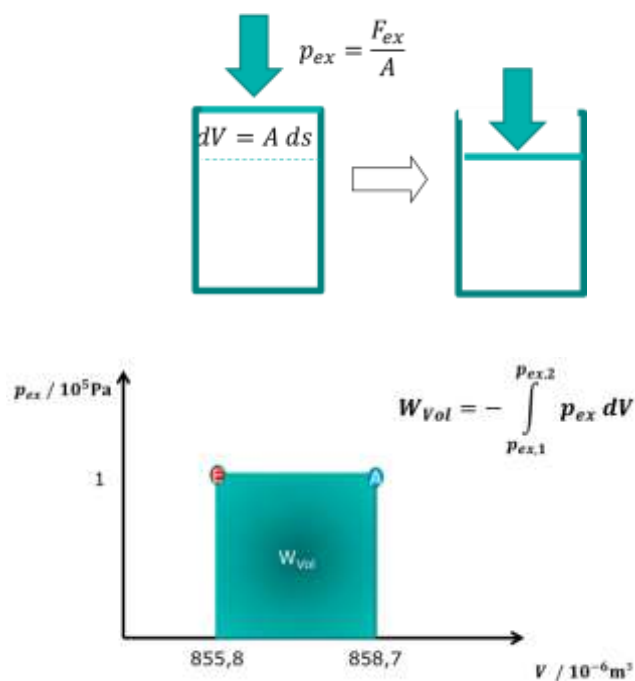


Abbildung 20: Arbeit bei Volumenverminderung durch einen äußeren Druck

Bei der Berechnung der Volumenarbeit W_{Vol} müssen wir beachten, dass die mit einer Kompression (Expansion) verbundene Arbeit als positiv (negativ) betrachtet wird:

Druck-Volumen- arbeit	$dW_{pV} = -p_{ex} dV$ $W_{pV} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV$
----------------------------------	--

1.6 Übungsaufgabe – Thermisches Gleichgewicht



Ein Polystyrol-Block (2 kg, Temperatur 50 °C) wird unter isobaren Bedingungen in ein Wasserbad (10 kg, Temperatur 20°C) gegeben. Nach einiger Zeit hat sich das thermische Gleichgewicht eingestellt.

Berechnen Sie die ausgetauschte **Wärme Q**.

Mittlere spezifische isobare Wärmekapazität von Polystyrol: $1.3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$

Mittlere spezifische isobare Wärmekapazität von Wasser: $4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$

2 Eigenschaften der Gase

Die klassische thermodynamische Beschreibung gasförmiger Systeme erfolgt über makroskopisch ermittelte *Zustandsgleichungen* $p = f(V_m, T)$. Die kinetische Gastheorie führt zu einem Verständnis der Zustandsgrößen auf atomarer Ebene.

2.1 Ideale Gase und DALTONSches Partialdruckgesetz – wie beschreibt man ein Gas makroskopisch?



Bereits 1661 stellte der englische Physiker Robert BOYLE experimentell fest, dass das Volumen einer bestimmten Gasprobe dem Druck umgekehrt proportional ist. Unabhängig von BOYLE kam MARIOTTE 1676 zum gleichen Ergebnis.

BOYLE-MARIOTTESches Gesetz

$$V \sim \frac{1}{p} \quad \text{oder} \quad pV = \text{const.} \quad (T, n = \text{const.})$$

Der Zusammenhang zwischen p und V ist in Abbildung 21 wiedergegeben. Die Kurve gehört zu einer bestimmten Temperatur und heißt deshalb *Isotherme*.

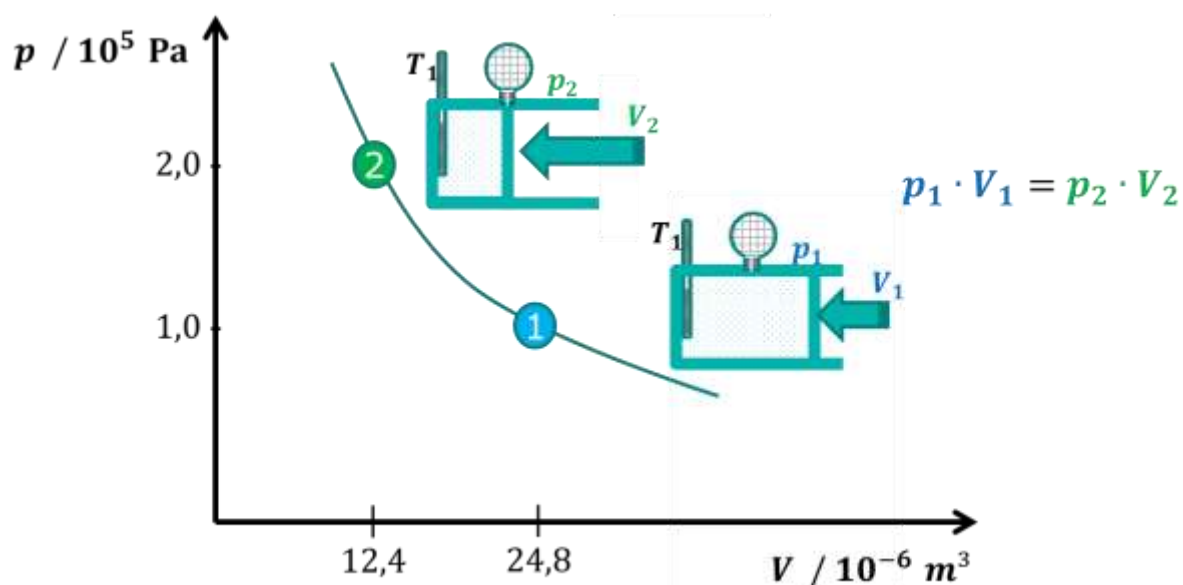


Abbildung 21: BOYLE-MARIOTTESches Gesetz; Isothermen von 1 mol Gas bei 298 K

Guillaume AMONTONS, Jacques CHARLES und Joseph GAY-LUSSAC untersuchten das Verhalten von Druck und Volumen eines Gases bei Änderung der Temperatur. Sowohl p als auch V sind lineare Funktionen von der CELSIUS-Temperatur und die extrapolierten Werte werden bei -273.15 °C gleich Null. (absoluter Nullpunkt). Bei Verwendung der KELVIN-Skala ergibt sich eine direkte Proportionalität von Druck/Volumen und Temperatur.

GAY-LUSSACsches Gesetz	$p \sim T$ <small>($p, n = \text{const.}$)</small>
CHARLESSches Gesetz	$V \sim T$ <small>($V, n = \text{const.}$)</small>

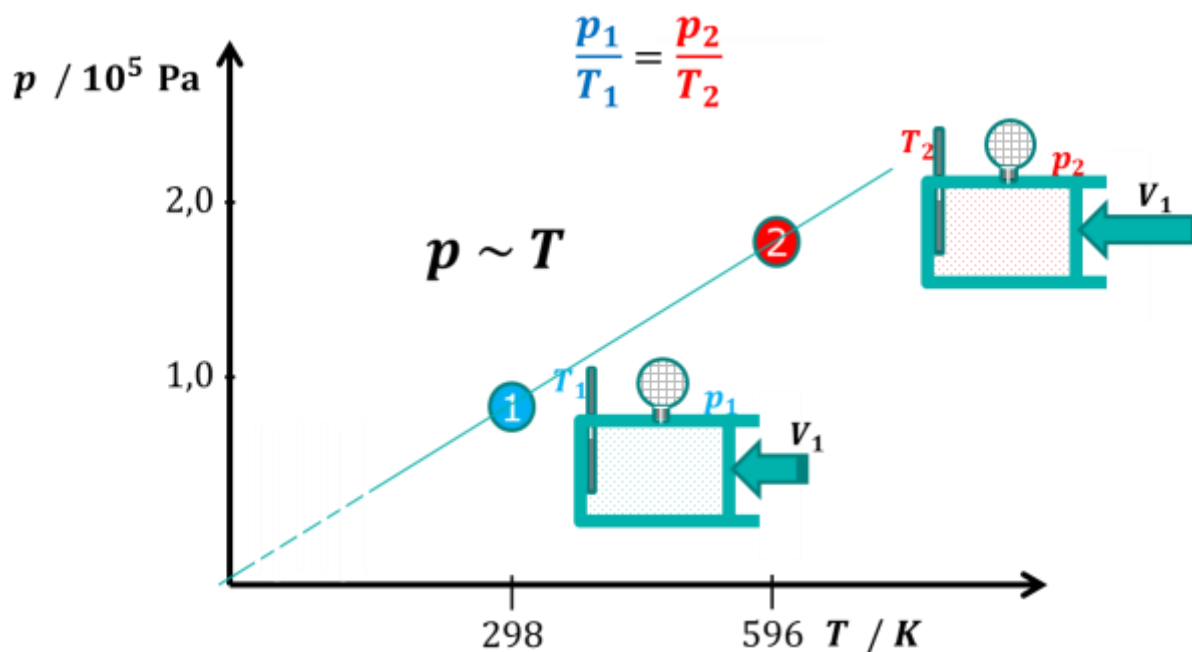


Abbildung 22: GAY-LUSSACsches Gesetz; Isochore von 1 mol Gas bei 24.8 L

Der italienische Chemiker Amadeo AVOGADRO stellte die Hypothese auf, dass gleiche Volumina von Gasen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselbe Anzahl von Teilchen enthalten. Weil die Anzahl der Teilchen proportional der Stoffmenge n ist, muss bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck das Gasvolumen proportional zu n sein:

Satz von AVOGADRO	$V \sim n$ <small>($p, T = \text{const.}$)</small>
--------------------------	---

Unter Normal-Bedingungen hat das Molvolumen eines idealen Gases den Wert 22.414 Lmol^{-1} . Bei Umgebungsbedingungen (SATP) hat das ideale Gas ein Molvolumen von 24.789 Lmol^{-1} .

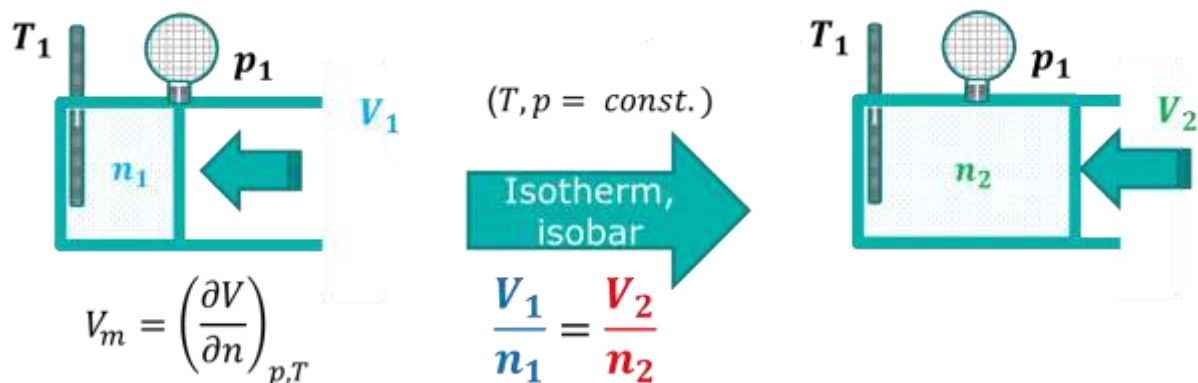


Abbildung 23: Satz von Avogadro

Die experimentellen Befunde $V \sim 1/p$, $V \sim T$ und $V \sim n$ kann man zu $V \sim nT/p$ zusammenfassen. Die Proportionalitätskonstante wird *Gaskonstante* R genannt. Wir erhalten das Ideale Gasgesetz:

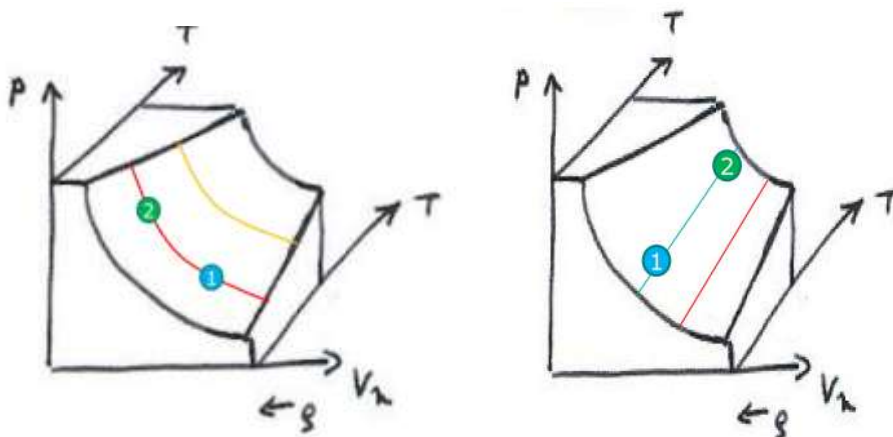


Abbildung 24: Isothermen und Ixobaren eines idealen Gases im pVT-Diagramm

Ideales Gasgesetz	$p V = n R T$
$R = 8.31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$p V_m = R T$
$k_B = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$

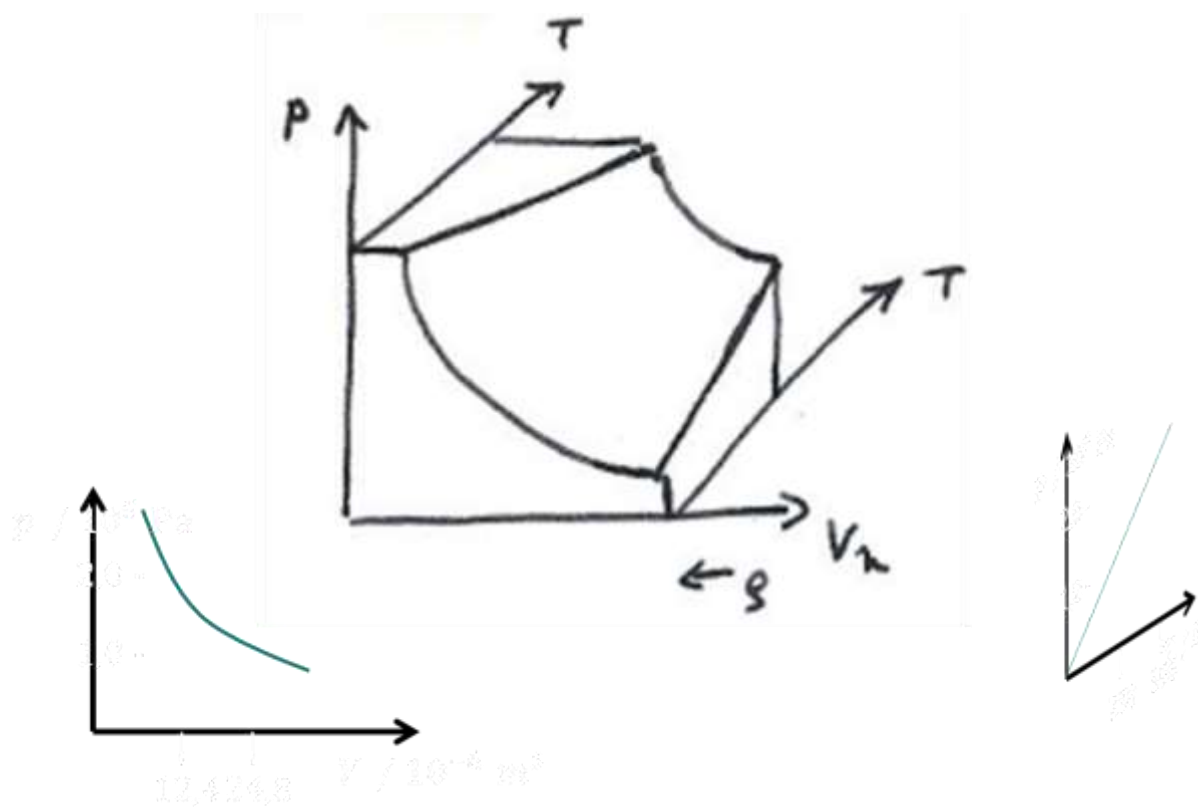


Abbildung 25: pVT-Zustandsdiagramm eines idealen Gases und Projektionen auf die pT- und die pV-Ebene

2.1.1 Molmassenbestimmung eines Gases



$$p = 1 \text{ bar}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$T = -3^\circ\text{C}$$

$$N : O = 1 : 2$$



$$m = 4,1 \text{ g}$$



2.1.2 Ideale Gasmischungen

Wird eine ideale Gasmischung aus n_1 mol der Gasart 1, n_2 mol der Gasart 2 usw. hergestellt, die die gleiche Temperatur T haben und unter dem gleichen Druck p stehen, so setzt sich das Volumen additiv aus den Volumina zusammen, die die einzelnen Gasarten einnehmen:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_k = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2} + \dots + n_k V_{m,k} = \sum_i n_i V_{m,i} = \sum_i n_i \frac{RT}{p}$$

Durch multiplizieren mit p und dividieren durch V folgt:

DALTONSches Partialdruckgesetz	$p_{ges} = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = \sum_i p_i$
	$\frac{p_i}{p_{ges}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = y_i$

Dies ist die mathematische Formulierung des DALTONSchen Gesetzes. Es besagt, dass die Summe der Partialdrücke p_i gleich dem gemessenen Gesamtdruck p ist. Unter dem *Partialdruck* p_i verstehen wir dabei den Druck, den das Gas i annehmen würde, wenn ihm allein das Gesamtvolumen V zur Verfügung stehen würde.

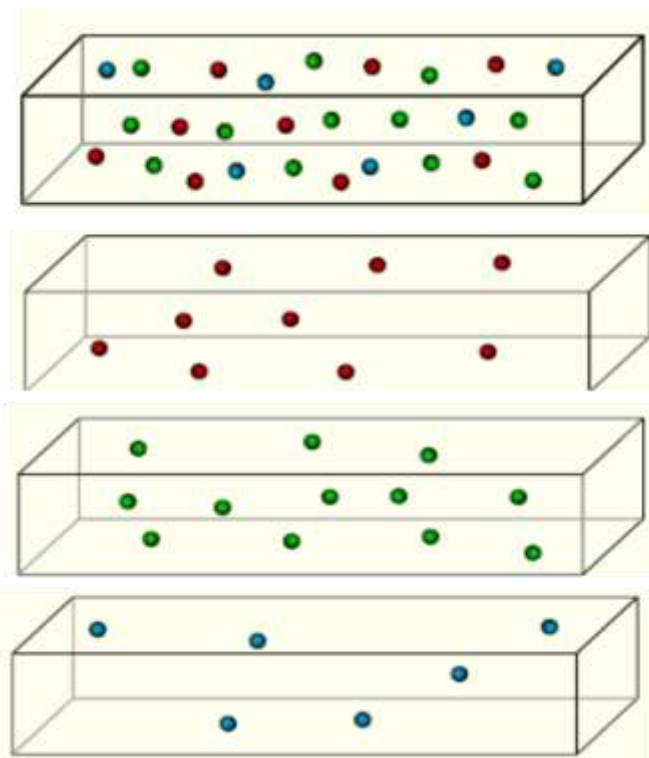


Abbildung 26: Gesamtdruck als Summe der Partialdrücke

2.1.3 Die Zusammensetzung der Luft

Trockene Luft besteht zu 78,08 Mol-% aus Stickstoff und 20,95 Mol-% aus Sauerstoff, weiterhin aus 0,93 Mol-% Argon und 0,034 Mol-% Kohlendioxid. Bei einem Gesamtdruck von 1 bar entspricht das einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar.

Bei 20 °C kann der Partialdruck von Wasserdampf in Luft maximal 0,023 bar betragen, was einer Beladung von 17 mg Wasser pro Liter Luft entspricht („absolute Luftfeuchtigkeit“).

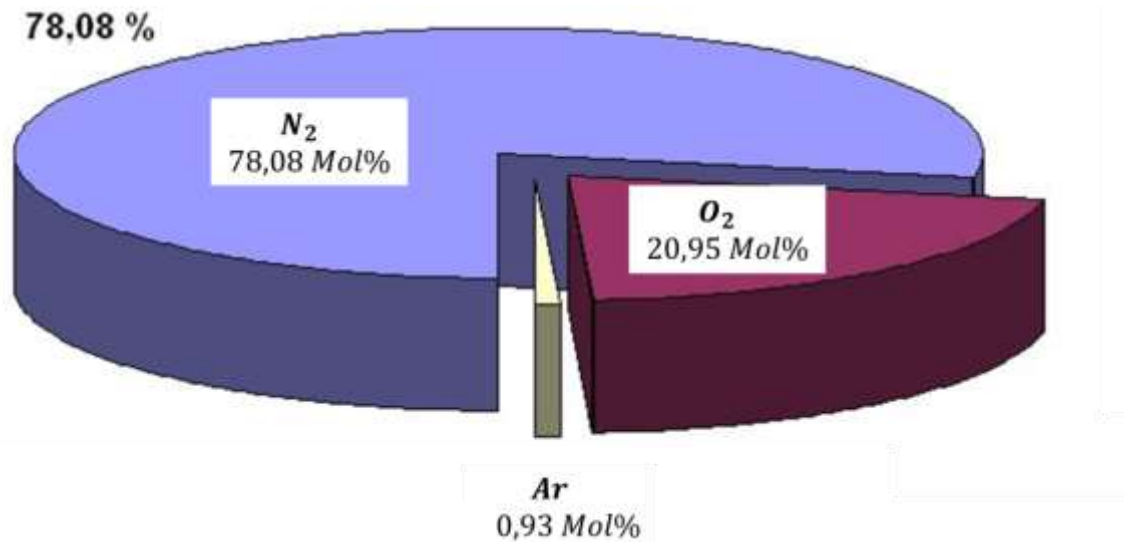


Abbildung 27: Zusammensetzung trockener Luft

2.2 Übungsaufgabe – Ideales Gasgesetz und Gasmischungen



In einem Behälter befinden sich 2.8 g Stickstoff (N_2) und 3.2 g Sauerstoff (O_2) (ideale Gase) bei Standardbedingungen.

- Berechnen Sie die **Dichte** ρ und das **Molvolumen** V_m dieser Mischung.
- Welche mittlere **Translations-Energie** $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ besitzen die Stickstoff-Moleküle?

$$\text{Molmasse von } N_2: 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molmasse von } O_2: 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Gaskonstante } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

2.3 Kinetische Gastheorie und MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung – wie beschreibt man ein Gas mikroskopisch?



Die *kinetische Theorie* beruht auf drei Voraussetzungen:

- (1) Ein Gas besteht aus Teilchen mit der Masse m und dem Durchmesser d , die sich ständig in ungeordneter Bewegung befinden.
- (2) Die Teilchen sind vernachlässigbar klein, d.h. ihre Durchmesser sind viel kleiner als der Weg, den ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt.
- (3) Die Teilchen verhalten sich wie starre Kugeln, d.h. sie erleiden elastische Stöße, wenn der Abstand ihrer Zentren gleich d wird.

Die Stöße bewirken, dass die Teilchen ständig ihre Geschwindigkeit und ihre Bewegungsrichtung ändern. Die *Stoßzahl* \bar{z} gibt an, wie viele Stöße ein Teilchen im Mittel in der Zeiteinheit erleidet. Die *mittlere freie Weglänge* $\bar{\lambda}$ ist der Weg, den ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt.

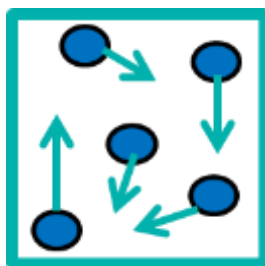


Abbildung 28: Modell eines Gases

2.3.1 Mikroskopische Deutung des Druckes

Wir betrachten die Stöße der Gasteilchen auf eine Wand der Fläche A , deren Normalenvektor in x -Richtung liegt. In diesem Fall ändert sich bei einem Stoß nur die x -Komponente der Teilchengeschwindigkeit.

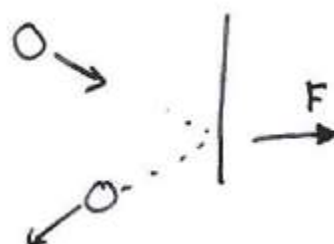


Abbildung 29: Berechnung der Impulsänderung der auf die Wand A treffenden Teilchen

Die Teilchen besitzen die gleiche Masse m . Beim Wandstoß ändert sich ihre Geschwindigkeit von $v_x(0)$ nach $-v_x(t)$. Also erfährt ein Teilchen i beim Stoß die folgende Kraft

$$F_x(i) = \frac{m}{\Delta t} (v_x(\Delta t) - v_x(0)) = \frac{-2mv_x}{\Delta t} = -F_{x,W}(i)$$

Nach dem Prinzip actio=reactio bewirkt die auf das Teilchen wirkende Kraft $F_x(i)$ eine entgegengesetzt gerichtete, gleich starke Kraft $F_{x,W}(i)$ auf die Wand.

In der Zeit Δt stoßen nur jene Teilchen auf die Wand, deren x-Abstand von der Wand $v_x \Delta t$ beträgt.

Hätten alle Teilchen den gleichen v_x -Wert, so wäre der Abstand in allen Fällen Δx . Die Zahl der pro Zeitintervall Δt auf die Fläche A stoßenden Teilchen wäre dann gleich $\frac{1}{2}$ -mal Teilchendichte $\frac{N}{V}$ mal Volumen $A\Delta x = Av_x\Delta t$. Der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt, dass sich von allen Teilchen 50 % in Richtung der Wand und 50 % weg von ihr bewegen.

Unter der Voraussetzung gleicher Geschwindigkeit v_x aller Teilchen folgt somit für die Gesamtkraft auf die Wand die Gleichung

$$F_{x,W} = \frac{2mv_x}{\Delta t} \frac{1}{2} \frac{N}{V} Av_x\Delta t = \frac{mv_x^2 N A}{V}$$

Tatsächlich existieren jedoch unterschiedliche Geschwindigkeiten, d. h. es besteht eine Verteilung der Geschwindigkeiten. Dem entsprechen wir nun damit, dass anstelle von v_x^2 der Mittelwert $\overline{v_x^2}$ verwendet wird. Weiterhin berücksichtigen wir, dass im dreidimensionalen Raum die Mittelwerte in jeder Richtung gleich groß sein müssen.

Folglich gilt für das mittlere Betragsquadrat der Geschwindigkeit

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \overline{v_x^2} \Rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

Insgesamt erhalten wir für den Druck $p = \frac{F_{x,W}}{A}$, den die Teilchen eines Gases auf eine Wand ausüben, das folgende Resultat

**Molekulare Bedeutung des Druckes
(Kinetische Druckformel)**

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{E_{trans}}$$

Mit der kinetischen Druckformel konnte von CLAUDIUS in der Mitte des 19. Jahrhunderts erstmals die Geschwindigkeit der Gasteilchen berechnet werden.

2.3.2 Mikroskopische Deutung der Temperatur

Multipliziert man die Druckgleichung der kinetischen Gastheorie

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

mit dem Volumen V , so entsteht die Gleichung

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

Auf der linken Seite stehen nur makroskopisch beobachtbare Größen, rechts die mikroskopischen Größen Masse m und Geschwindigkeit v der Teilchen. Die mittlere kinetische Energie der Teilchen ist gegeben durch

$$\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

Folglich lässt sich diese Gleichung mittels des idealen Gasgesetzes $pV = nRT$ und $N = N_A n$ umformen in

$$nRT = \frac{2}{3} n N_A \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n N_A \overline{E_{kin}}$$

Umstellung der Größen führt auf die Gleichung

Molekulare Bedeutung der Temperatur (thermische Energie)	$\overline{E} = \frac{3}{2} k T$
	$\overline{E_{kin,trans}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$

die die mittlere kinetische Energie pro Teilchen mit der Temperatur verknüpft.

Der Faktor 3 entspricht der Äquivalenz der drei Raumrichtungen. Wir können also verallgemeinern sagen, dass das Teilchen pro Raumrichtung (oder Freiheitsgrad der Translationsbewegung) einen Anteil $\frac{1}{2}kT$ der mittleren kinetischen Energie besitzt.

2.3.3 GRAHAM'Sches Gesetz

Bringen wir zwei ideale Gase unterschiedlicher Molekülmassen miteinander in Kontakt, so stellt sich nach einiger Zeit das thermische Gleichgewicht ein, d.h. beide Gase nehmen die gleiche Temperatur an. Dann muss aber auch die mittlere kinetische Energie aller Gasteilchen gleich groß sein, d.h. es muss gelten

GRAHAM'Sches Gesetz	$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2} \quad \text{oder} \quad \sqrt{\frac{\overline{v_2^2}}{\overline{v_1^2}}} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$
--------------------------------	--

Das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle zweier verschiedener miteinander im thermischen Gleichgewicht stehender Gase ist umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Verhältnis ihrer Molekülmassen (GRAHAM'Sches Gesetz).

Auch die Schallgeschwindigkeit in Gasen hängt in erster Linie von der mittleren Geschwindigkeit der Gasteilchen ab

$$c_{Schall} = \sqrt{\frac{c_p kT}{c_v m}} = \sqrt{\frac{c_p RT}{c_v M}} = \sqrt{\frac{c_p}{3 c_v}} \sqrt{\overline{v^2}}$$

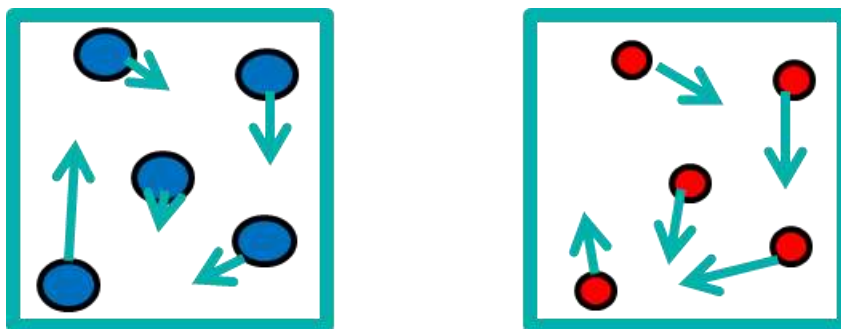


Abbildung 30: Unterschiedliche Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck

Wenn die Moleküle zweier unterschiedlicher Gase im thermischen Gleichgewicht dieselbe kinetische Energie E_{kin} besitzen, dann stimmen bei gleichen Drücken die molaren Volumina der beiden Gase überein, das bedeutet, dass in gleichen Volumina die gleiche Stoffmenge bzw. die gleiche Anzahl von Teilchen enthalten ist, d.h. wir erhalten das *AVOGADROSche Gesetz*.

2.3.4 MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung

Ausgangspunkt der Herleitung ist ein Volumen V , in welchem sich N Teilchen befinden. Die Gesamtenergie der Teilchen ist konstant; die Geschwindigkeits- und Energieverteilung gehorchen der Statistik. Berechnet wird die wahrscheinlichste Energieverteilung.

MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung	$F(v)/dv = \frac{dN}{N dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$
---	---

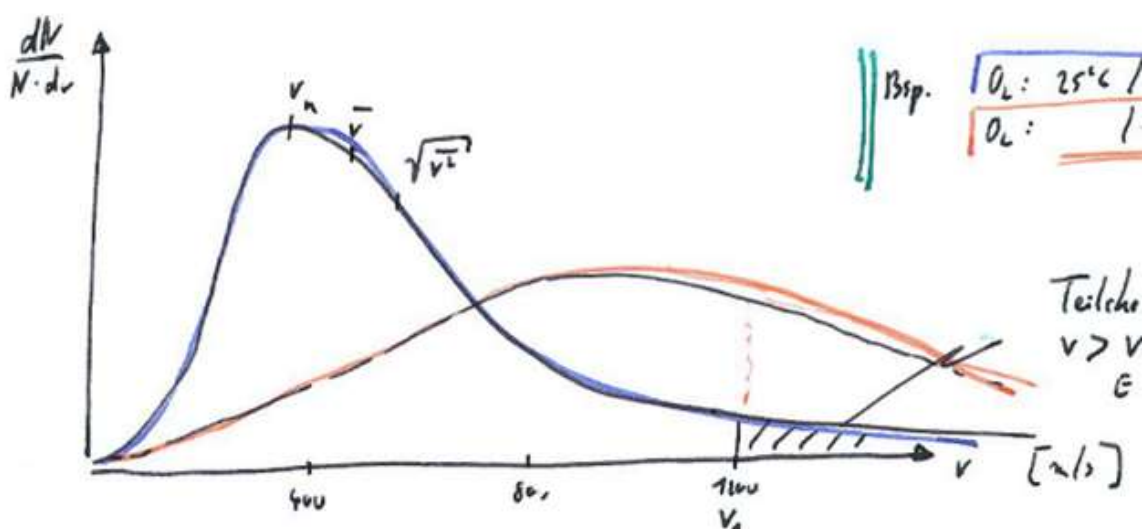


Abbildung 31: MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung für Sauerstoff

Mittlere Geschwindigkeit	$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$
Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat	$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$
Häufigste Geschwindigkeit	$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

v_m erhalten wir aus der Extremwertbestimmung von $F(v)$:

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0 \rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Sie unterscheidet sich ein wenig von der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit.

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} erhalten wir durch Auswerten des Integrals $\bar{v} = \int_0^\infty vF(v)dv$:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \cdot F(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v \cdot v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Unter Verwendung des Standardintegrals

$$\int_0^\infty x^3 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

ergibt sich $\alpha = \frac{m}{2kT}$ und

$$\begin{aligned} \bar{v} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{4k^2 T^2}{2 \cdot m^2} = \sqrt{16 \pi^2 \frac{m^3}{2^3 \pi^3 k^3 T^3} \frac{16 k^4 T^4}{4 \cdot m^4}} \\ &= \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} \end{aligned}$$

Bei leichteren Teilchen sind die mittleren Geschwindigkeiten größer als bei schweren Teilchen; die Tabelle enthält einige Zahlenwerte:

Teilchenart	$\bar{v} / \frac{m}{s}$	$v_m / \frac{m}{s}$	$\sqrt{\overline{v^2}} / \frac{m}{s}$
He	1256	1113	1363
N ₂	475	421	516
CO ₂	379	336	411
C ₆ H ₆	284	252	308

Tabelle 5: Geschwindigkeiten von Gasteilchen bei 25°C

Die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Verteilung wird bei höheren Temperaturen breiter; \bar{v} wird zu höheren Temperaturen zu größeren Werten verschoben. Bei leichteren Teilchen sind die mittleren Geschwindigkeiten größer als bei schweren Teilchen.

2.3.5 Stöße zwischen Gasteilchen

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie können wir berechnen, wie häufig Teilchen zusammenstoßen und welchen Weg sie im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegen.

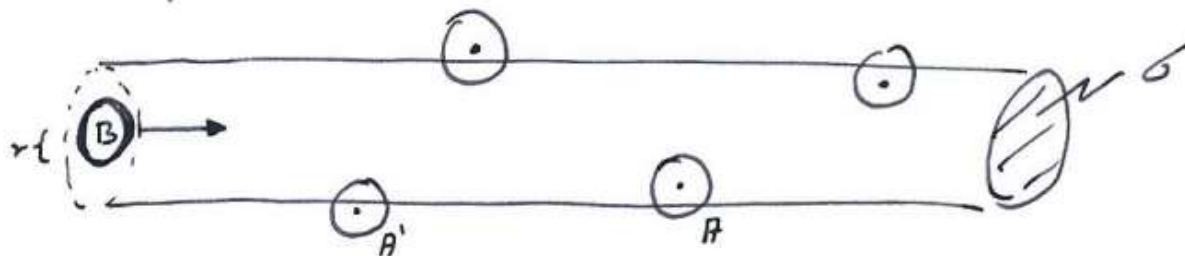


Abbildung 32: Stoßquerschnitt σ

Wir wollen immer dann von einem Stoß sprechen, wenn die Zentren zweier Teilchen sich einander bis auf einen Abstand d nähern, wobei d von der Größenordnung des Teilchendurchmessers ist (bei harten Billardkugeln ist d deren Durchmesser). Auf seinem Flug überstreicht ein Gasteilchen einen Zylinder mit dem *Stoßquerschnitt* $\sigma = \pi d^2$ („Wirkungsquerschnitt“) und der Länge $\bar{v}\Delta t$. Hieraus errechnet sich für die Stoßfrequenz zwischen gleichartigen Teilchen.

Stoßfrequenz eines Gasteilchens	$\bar{z} = \sqrt{2}\sigma\bar{v}\frac{N}{V} = \sqrt{2}\sigma\bar{v}\frac{p}{kT}$
--	--

Die *Stoßfrequenz* \bar{z} gibt an, wie viele Stöße *ein* Teilchen pro Zeiteinheit erleidet. Wenn ein Teilchen \bar{z} Stöße pro Zeiteinheit erleidet, dann verbringt es die Zeit $1/\bar{z}$ im freien Flug zwischen zwei Stößen zurück und legt dabei die Strecke $(1/\bar{z})\bar{v}$ zurück.

Mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens	$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$
---	---

$\bar{\lambda}$ ist also dem Druck umgekehrt proportional.

2.3.6 Stöße zwischen Gasteilchen und der Wand

Es werden alle Teilchen in dem Volumen $A v_x \Delta t$, die eine positive Geschwindigkeitskomponente v_x haben, innerhalb der Zeitspanne Δt an die Wand stoßen.

$$\begin{aligned} \overline{|v_x|} &= \int_0^{\infty} v_x F(v_x) dv_x \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \end{aligned}$$

Die mittlere Zahl aller Stöße in diesem Zeitabschnitt ist dann gleich dem Mittelwert dieser Größe $\overline{|v_x|}$ multipliziert mit der Teilchendichte (N/V)

$$\overline{|v_x|} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{2kT}{2m} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{16 k T}{2\pi m}} = \frac{\bar{v}}{4}$$

Wandstöße eines Gases	$\overline{Z_W} = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{p}{kT} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}}$
----------------------------------	--

Bei Atmosphärendruck und $T = 300 \text{ K}$ erfährt eine Oberfläche an der Luft etwa $3 \cdot 10^{23}$ Stöße pro Sekunde und cm^2 .

2.4 Übungsaufgabe - kinetische Gastheorie



Gasförmiges Ethylen befindet sich Standardbedingungen in einem Behälter. Berechnen Sie

- a) die **mittlere freie Weglänge** λ der Ethylenmoleküle.
- b) die **Stoßfrequenz Z**, mit der ein Wandatom pro Sekunde von Ethylenmolekülen getroffen wird.

Stoßquerschnitt des Ethylenmoleküls: 0.5 nm^2 Radius eines Wandatoms: 0.3 nm

Molmasse von Ethylen: $28.05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Gaskonstante $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Avogadrokonstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

2.5 Reale Gase und VAN-DER-WAALSSche Gleichung – Wie beschreibt man Abweichungen vom idealen Verhalten?



Reale Gase erfüllen die Zustandsgleichung des idealen Gases nicht exakt. Dabei werden die Abweichungen umso signifikanter, je höher der Druck und je niedriger die Temperatur ist. Der Grund für die Abweichung realer Gase vom idealen Verhalten ist die zwischenmolekulare Wechselwirkung: Gegenseitige Abstoßung der Moleküle begünstigt die Expansion, Anziehungskräfte begünstigen die Kompression.

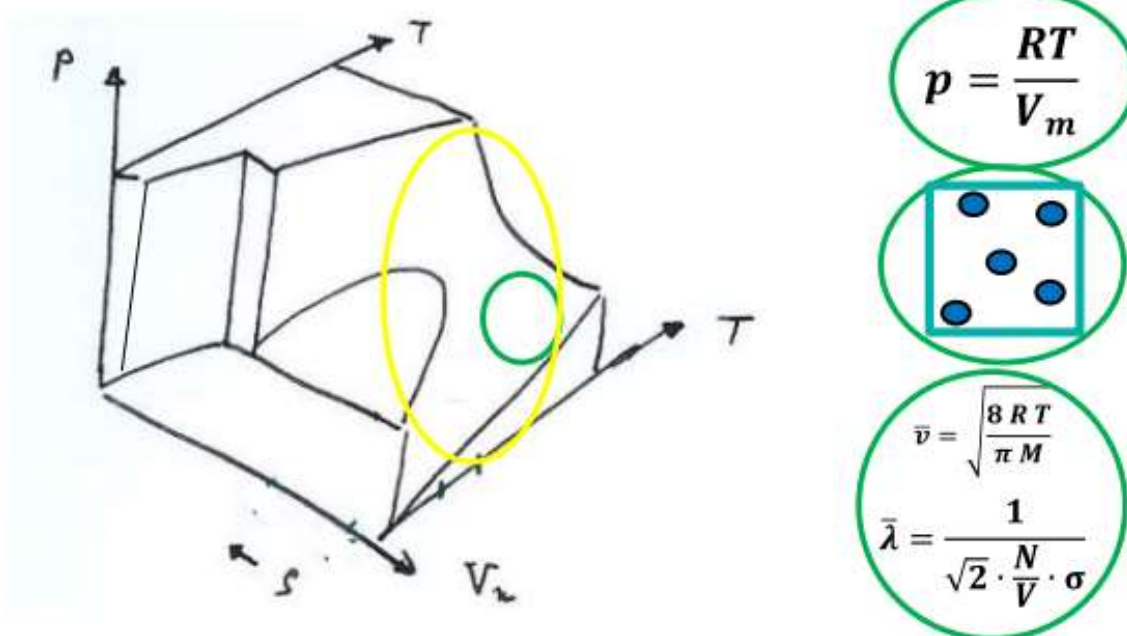


Abbildung 33: Gültigkeit der Zustandsgleichungen des idealen Gases (grün) und des „realen“ Gases (gelb) im pVT-Zustandsdiagramm eines Reinstoffes

Ein Gas verhält sich ideal, wenn die Moleküle weit voneinander entfernt sind, so dass zwischenmolekulare Wechselwirkungen ohne Einfluss sind - das heißt, bei geringem Druck. Bei mäßigem Druck dominiert die Anziehung, da die Entfernung zwischen zwei Molekülen nur einige Teilchendurchmesser beträgt. Ein solches Gas sollte leichter komprimierbar sein als ein ideales. Bei weiterer Druckerhöhung überwiegen schließlich die Abstoßungskräfte, so dass das Gas schwer zu komprimieren ist.

2.5.1 Der Kompressionsfaktor

Die Abhängigkeit der zwischenmolekularen Kräfte vom Teilchenabstand kann man mit Hilfe des Kompressionsfaktors Z (der auch als Realgasfaktor oder kurz Realfaktor bezeichnet wird)

Kompressionsfaktor (Realgasfaktor)	$Z = \frac{pV_m}{RT}$
---	-----------------------

veranschaulichen. Für ein ideales Gas erhält man immer $Z = 1$; die Abweichung von 1 ist daher ein Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten. Z wird in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Abbildung 34 zeigt einige experimentelle Werte von Z .

Bei sehr kleinen Drücken verhalten sich die Gase nahezu ideal; $Z \approx 1$; bei sehr hohen Drücken ist Z immer größer als 1, d.h. die Gase sind schwerer zu komprimieren als ein ideales Gas ($pV_m > RT$). Es dominiert die Teilchenabstoßung. Bei mäßigem Druck ist für die meisten Gase $Z < 1$, d.h. die anziehende Kräfte sind bestimmend und das Gas ist vergleichsweise leicht komprimierbar.

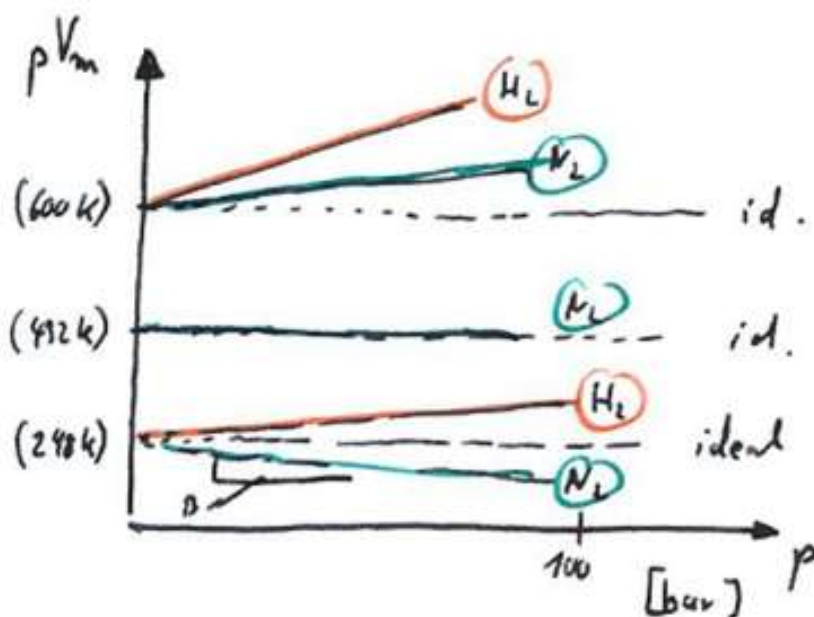


Abbildung 34: pV -Verhalten realer Gase

2.5.2 Virialgleichung

1911 stellte der niederländische Physiker KAMERLINGH ONNES die Virialgleichung als Zustandsgleichung realer Gase vor. Ihre mathematische Form ist eine unendliche Reihe für die Potenzen von $1/V_m$ oder p .

Virial-Gleichung (lateinisch <i>vires</i> , Kräfte)	$pV_m = RT (1 + B \cdot p + C \cdot p^2 + \dots)$
---	---

Die temperaturabhängigen Koeffizienten $B(T)$, $C(T)$, ... nennt man den zweiten, dritten, ... Virialkoeffizienten; der erste Virialkoeffizient ist 1.

2.5.3 Die VAN DER WAALSSche Gleichung

Die von Johannes VAN DER WAALS 1873 vorgeschlagene Zustandsgleichung ist ein gutes Beispiel für sinnvolle, auf den physikalischen Inhalt gerichtete Vereinfachung eines komplizierten mathematischen Problems.

VAN DER WAALSSche Gleichung	$\left(p + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right) (V - nb) = nRT$
	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

Die VAN-DER WAALSSche Gleichung entsteht aus der idealen Gasgleichung, indem zum realen Druck der sog. Binnendruck $a \left(\frac{n}{V}\right)^2$ addiert wird und vom realen Volumen das sog. Kovolumen nb subtrahiert wird. Die Konstante a ist ein Maß für die intermolekularen Wechselwirkungen; die Konstante b ein Maß für das Eigenvolumen der Gasteilchen. Der Vorteil der VAN DER WAALSSchen Gleichung liegt darin, dass sie eine analytische Form hat und sich zum Ableiten einiger genereller Eigenschaften realer Gase eignet.

Gas	$a / \text{atm dm}^6/\text{mol}^2$	$b / \text{dm}^3/\text{mol}$
ideal	0.0	0.0
He	0.034	0.0237
Ar	1.345	0.0322
N ₂	1.390	0.0391
CO ₂	3.592	0.0427
CH ₄	2.253	0.0428

Tabelle 6: VAN DER WAALS-Koeffizienten

2.5.4 Verhalten eines realen Gases bei isothermer Kompression

Bei Kompression oberhalb der sog. *kritischen Temperatur* bleibt das System immer homogen (überkritisches Fluid); bei Kompression unterhalb der kritischen Temperatur durchläuft das System einen zweiphasigen Bereich; Gas und Flüssigkeit sind unterscheidbar.

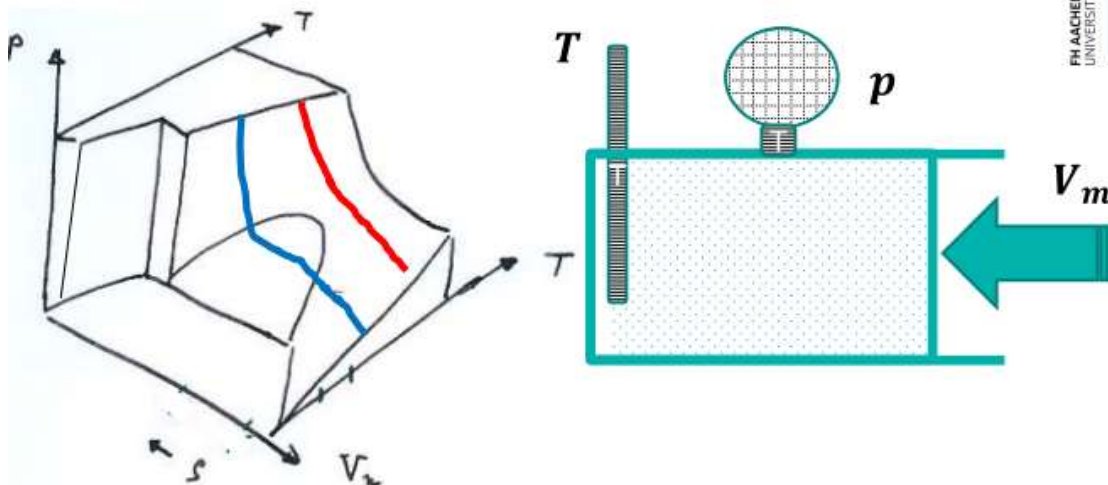


Abbildung 35: Isotherme Kompression oberhalb (T_1 , rot) und unterhalb (T_2 , blau) des kritischen Punktes



Abbildung 36: Isotherme Kompression von Kohlendioxid bei T_1 und T_2

In Abbildung 37 werden die experimentellen Isothermen von Kohlendioxid mit VAN DER WAALSSchen Isothermen verglichen.

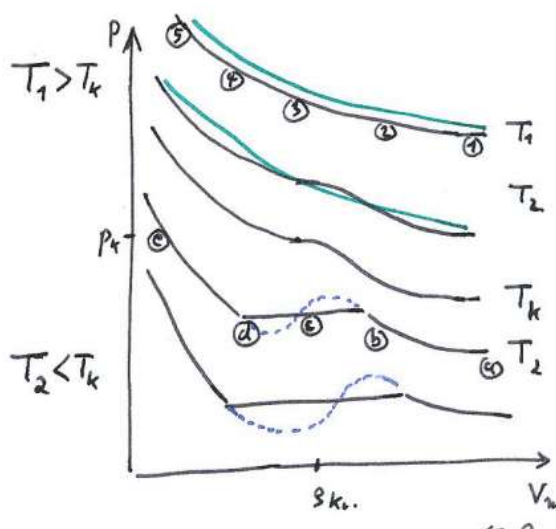


Abbildung 37: Isothermen von CO₂ (mit VAN-DER-WAALS-Schleifen)

Wie man sieht, gibt die VAN DER WAALSSche Gleichung die Isothermen für den homogenen Dampf (a) und selbst für die homogene Flüssigkeit (e) noch recht genau an. Erwartungsgemäß kann die Gleichung die Diskontinuität ((b) bis (d)) während der Verflüssigung nicht beschreiben. Statt der experimentell bestimmten geraden Linie zeigen die VAN DER WAALSSchen Kurven ein Maximum und ein Minimum innerhalb des Bereichs der zwei koexistierenden Phasen.

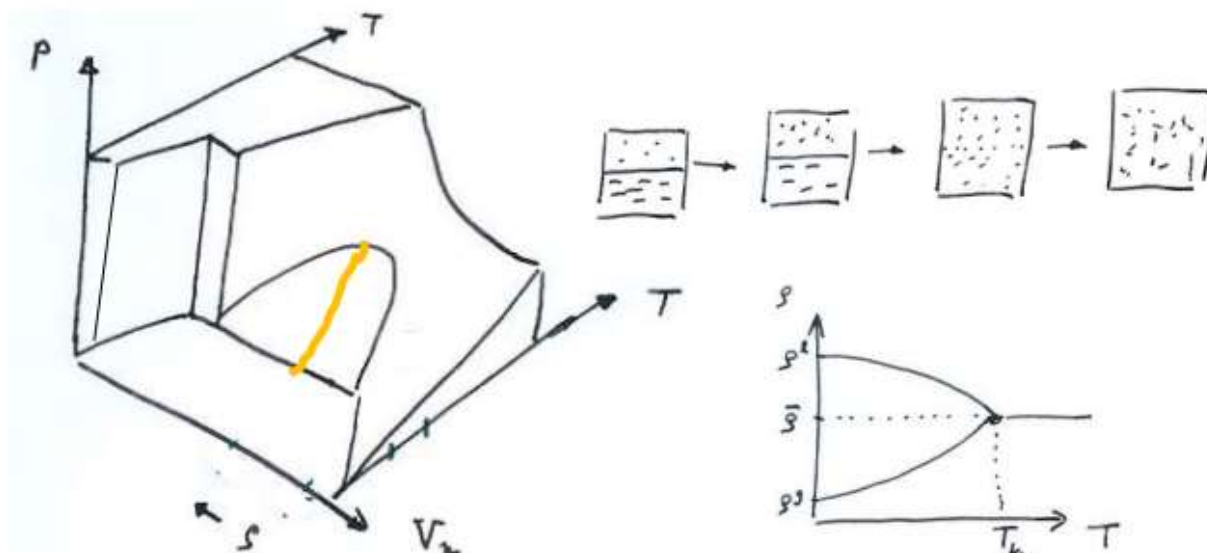


Abbildung 38: Isochore beim kritischen Molvolumen

	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₄ H ₁₀
T _k / K	304,2	126,2	190,7	425,2
p _k / M Pa	7,387	3,394	4,63	3,81
V _{m,k} / 10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹	94,0	90,1	98,7	

Tabelle 7: kritische Daten einiger Gase

Am kritischen Punkt hat die Isotherme einen Sattelpunkt (1. und 2. Ableitung gleich Null). Damit lässt sich der Zusammenhang zwischen den kritischen Daten ($p_c, T_c, V_{m,c}$) und den VAN-DER-WAALSSchen Konstanten a und b ermitteln.

Kritische Daten und VAN DER WAALSSche Parameter	$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad V_{m,c} = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$
--	--

2.6 Übungsaufgabe – VAN-DER-WAALSSche Gleichung



Berechnen Sie die **Dichte von Kohlendioxid** an seinem kritischen Punkt

- a) mit der idealen Gasgleichung.
- b) mit der VAN-DER-WAALSSchen Gasgleichung.

kritischer Punkt von CO₂: 31 °C / 74 bar

van – der – Waalsche Daten von CO₂: a = 0.396 Pa · m⁶ / b = 42.69 $\frac{\text{mL}}{\text{mol}}$

Gaskonstante $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Avogadrokonstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

2.7 Der JOULE-THOMSON-Effekt – wie erzeugt man flüssige Luft?



JOULE und William THOMSON (der spätere Lord KELVIN) ließen Gas durch ein Drosselventil von einer Seite konstanten Drucks zur anderen strömen und registrierten die Temperaturdifferenz.

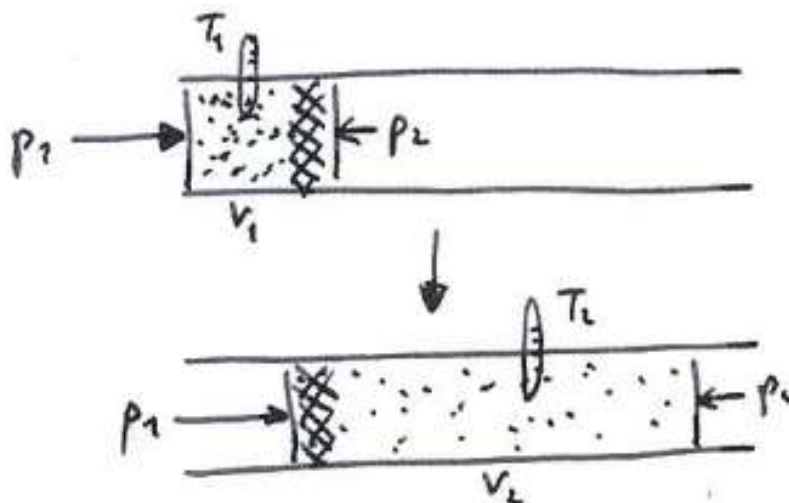


Abbildung 39: JOULE-THOMSON-Experiment

Thermodynamisch ist das Experiment wie folgt zu interpretieren: Das System arbeitet adiabatisch, deshalb ist $dQ = 0$. Um die Arbeit zu berechnen, die geleistet wird, wenn das Gas durch die Drossel strömt, betrachten wir eine bestimmte Gasmenge, die von der Hochdruckseite (mit dem Druck p_A , der Temperatur T_A und dem Volumen V_A) auf die Niederdruckseite (mit dem Druck p_E , der Temperatur T_E und dem Volumen V_E) strömt. Gedanklich können wir uns einen Kolben vorstellen, den das weiter außen liegende Umgebungsgas bildet. Das Gas auf der linken Seite wird isotherm komprimiert, denn das zuströmende Gas wirkt wie ein Kolben. Der Druck, auf den es ankommt, ist p_A ; das Volumen ändert sich von V_A auf 0.

Die an dem Gas geleistete Arbeit ist deshalb

$$-p_A(0 - V_A) = p_A V_A.$$

Auf der rechten Seite der Drossel dehnt sich das Gas isotherm (eventuell bei einer anderen

konstanten Temperatur) gegen den Druck p_E aus, denn das ausströmende Gas wirkt wie ein sich nach außen bewegender Kolben. Das Volumen ändert sich von 0 auf V_E ; in diesem Schritt wird daher an dem Gas Arbeit

$$W_E = -p_E(V_E - 0) = -p_E V_E$$

geleistet. Die insgesamt an dem Gas geleistete Arbeit ist gleich die Summe dieser beiden Größen:

$$W = p_A V_A - p_E V_E.$$

Was man beobachten kann, ist die Temperaturänderung bei vorgegebener Druckänderung, also $\Delta T / \Delta p$. Fügt man die Nebenbedingung konstanter Enthalpie hinzu und betrachtet nur kleine Δp , so hat man die thermodynamische Größe $(\partial T / \partial p)_H$ gemessen. Sie heißt JOULE-THOMSON-Koeffizient:

JOULE-THOMSON-Koeffizient	$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \approx \frac{2a}{RT} - \frac{b}{C_{p,m}}$
----------------------------------	--

Die JOULE-THOMSON-Koeffizienten von realen Gasen sind in der Regel von Null verschieden, auch wenn der Druck gegen Null geht. Das Vorzeichen des Koeffizienten kann positiv oder negativ sein. Ein positives Vorzeichen bedeutet, dass sich das Gas bei Expansion abkühlt. μ_{JT} lässt sich aus den VAN DER WAALSschen Parametern a und b abschätzen. Bei der sog. Inversionstemperatur T_i hat der Koeffizient den Wert Null.

Inversionstemperatur	$T_i = \frac{2a}{Rb}$
-----------------------------	-----------------------

Stoff		N ₂	He	CO ₂	N ₂	H ₂
$\mu_{J-T} / \text{Kbar}^{-1}$	(300 K)	0.25	-0.059	1.1	0.25	
T_i / K		621	40	1500	621	202

Tabelle 8: JOULE-THOMSON-Koeffizienten und Inversionstemperaturen einiger Gase

Der JOULE-THOMSON-Effekt hat eine technische Bedeutung bei Kühlen und Verflüssigen von Gasen. Die Kältemaschine von LINDE beruht auf dem Prinzip, dass sich ein Gas für $\mu_{JT} > 0$ beim Ausdehnen abkühlt.

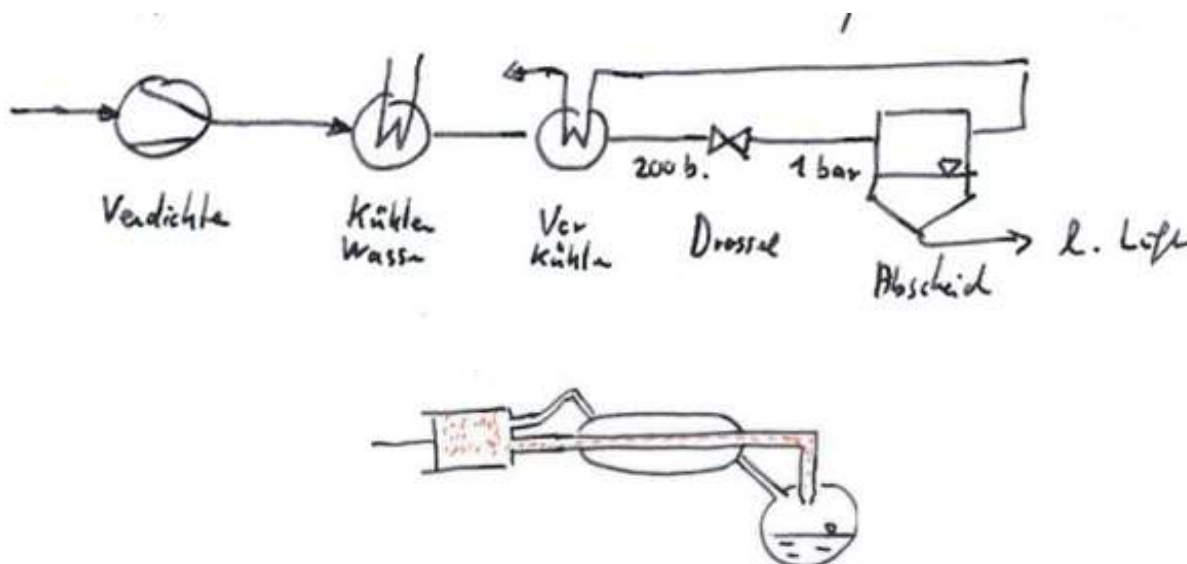


Abbildung 40: LINDE-Verfahren zur Gasverflüssigung

2.8 Übungsaufgabe - JOULE-THOMSON-Effekt



Kohlendioxidgas soll durch **adiabatische Drosselung** (JOULE-THOMSON-Experiment) von 300 K auf 250 K abgekühlt werden. Der Enddruck p_E soll 1 bar betragen. Kohlendioxid kann als VAN-DER-WAALSSches Gas behandelt werden.

Welcher **Anfangsdruck p_A** ist zu wählen?

$$\text{van - der - Waalsche Daten von CO}_2 : a = 0.396 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 / b = 42.69 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}$$

$$\text{molare isochore Wärmekapazität von Kohlendioxid: } 4.5 \cdot R$$

$$\text{Gaskonstante } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

3 Transportphänomene

Unter *konduktivem Transport* verstehen wir die Verlagerung von "Transportgütern" von einem Ort zu einem anderen in einem ruhenden Medium (oder senkrecht zur Strömungsrichtung).

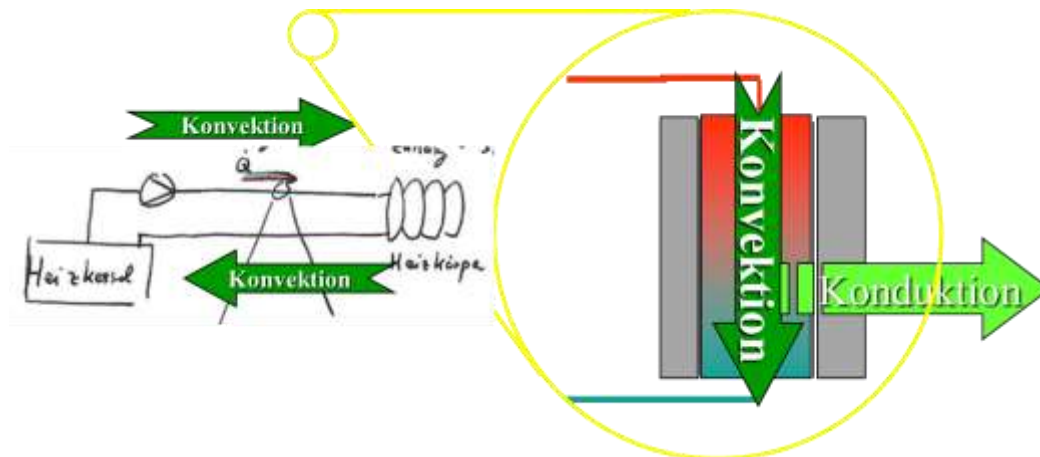


Abbildung 41: konduktiver und konvektiver Wärmetransport bei einer Heizungsanlage

Ein solches Transportgut können Teilchen sein, die durch ein Gas, eine Flüssigkeit oder einen Festkörper diffundieren; oder es wird Energie in Form von Wärme entlang eines Temperaturgradienten transportiert, oder es kann auch Impuls transportiert werden, was zu einer "inneren Reibung" oder Viskosität von Gasen und Flüssigkeiten führt.

Eine charakteristische Größe für den Transport eines "Transportgutes" G ist der Fluss J_G . Wir verstehen darunter die Menge des Gutes G , die pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit transportiert wird.

$$J_i = \frac{\text{Transportgröße}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}$$

Je nach Art des Transports sprechen wir von Teilchen-, Masse- oder Energiefluss.

Bei konduktivem Transport ist die Flussdichte der transportierten Größe proportional dem Gradienten der transportverursachenden Größe

Allgemeine Transportgleichung der Konduktion	$J_i \sim \frac{\text{transportverursachende Größe}}{\text{Ort}}$
---	---

3.1 Diffusion und Ficksche Gesetze – Wie schnell geht Stofftransport ohne Strömung?



Wie in Abbildung 42 dargestellt, soll sich die Konzentration c eines Stoffes längs des Weges x ändern. Der Materiefluss $J_{Materie}$ ist proportional zum Gradienten der Konzentration

$$J_{Materie} \sim \frac{dc}{dx}$$

Da $\frac{dc}{dx}$ negativ ist (Abnahme von c längs des Weges x), andererseits aber der Fluss längs des Weges erfolgt und positiv ist, ist es günstig als Proportionalitätskonstante $-D$ einzuführen (damit D positiv ist). Wir erhalten dann das 1. Ficksche Gesetz der Diffusion:

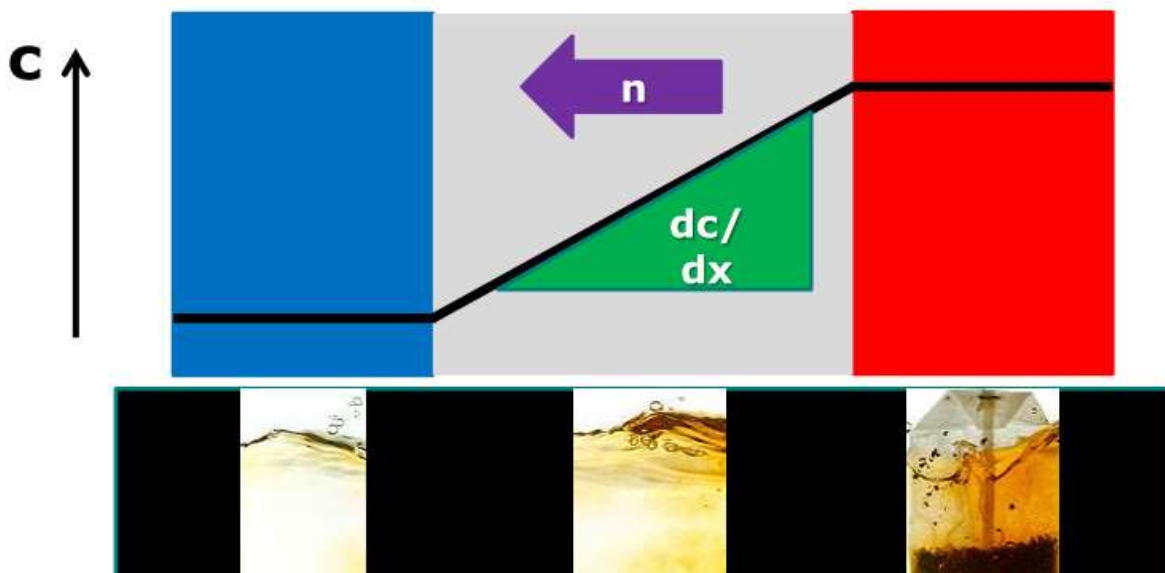
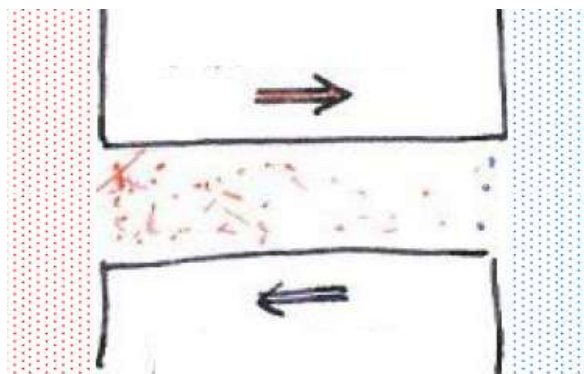


Abbildung 42: stationäre Diffusion

**Erstes Ficksches
Gesetz der Diffusion**

$$J_{Materie} = \frac{dn}{A dt} = -D \frac{dc}{dx}$$

Die Größe D ist der Diffusionskoeffizient der Substanz in dem jeweiligen Medium.

Stoff / Matrix	$D(298\text{ K})$
H ₂ in CH ₄	$7.3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
CO ₂ in Stickstoff	$1.7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
I ₂ in Benzol	$2.13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Ethanol in H ₂ O	$1.24 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
K ⁺ in H ₂ O	$1.96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Rohrzucker in H ₂ O	$0.5216 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
He in Glas	$4.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabelle 9: Diffusionskoeffizienten

3.1.1 Diffusion, mittlere quadratische Verschiebung und „Random Walk“

Man kann die Diffusion als Ergebnis sehr vieler kleiner Sprünge in zufällige Richtungen betrachten. In der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung wird der Zusammenhang quantifiziert

EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung	$D = \frac{\overline{x^2}}{2t}$
--	---------------------------------

Die EINSTEIN-Smoluchowski-Gleichung ist die entscheidende Verbindung zwischen der mikroskopischen Beschreibung der Bewegung von Teilchen ($\overline{x^2}$: *mittlere quadratische Verschiebung*) und den makroskopischen Kenngrößen der Diffusion (dem Diffusionskoeffizienten und der Viskosität).

Die Diffusion in idealen Gasen ist also nichts weiter als eine ungeordnete Bewegung mit der mittleren freien Weglänge als mittlerer Schrittweite.

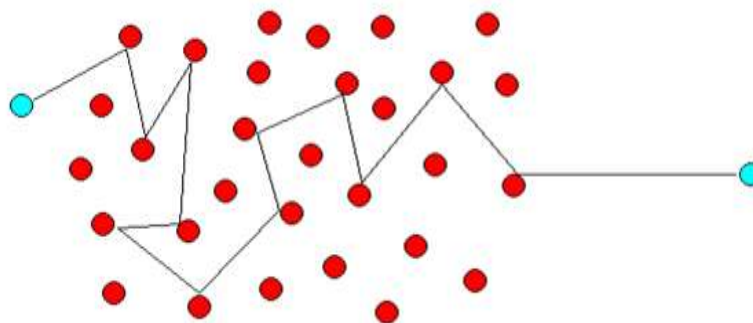


Abbildung 43: Zufallsbewegung („random walk“)

3.1.1.1 Statistische Konformation eines Makromoleküls

Mit dem random walk Modell kann die statistische Konformation eines Makromoleküls beschrieben werden. Ein Makromolekül (z.N. Polymer) wird in diesem einfachen Modell als eine Kette von N steifen Stücken der Länge l dargestellt; die Teilstücke sind beweglich, der *Random Walk* mit der Schrittlänge l und der Schrittzahl N ergibt ein Zufallsknäuel (GAUßSches Knäuel). Kenngrößen des Knäuels wie Fadenendabstand R_F oder Trägheitsradius R_g können ermittelt werden.

3.1.2 Diffusionskoeffizienten bei Gasen

Aus der kinetischen Gastheorie kann die sog Selbst-Diffusionskonstante eines Gases abgeschätzt werden.

Diffusionskoeffizient in Gasen	$D = \frac{3 \pi}{16} \bar{\lambda} \bar{v}$
---------------------------------------	--

Mit steigender Temperatur nimmt die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} und die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ zu und daher nimmt D zu, d.h. Moleküle in einer heißen Umgebung diffundieren schneller als in einer kalten Umgebung. Für kleinere Moleküle ist die mittlere freie Weglänge größer, d.h. sie diffundieren schneller als große Moleküle. Schwere Moleküle weisen eine kleinere mittlere Geschwindigkeit auf, d.h. sie diffundieren langsamer.

3.1.3 Instationäre Diffusion: Das 2. Ficksche Gesetz

Wir wenden uns jetzt der Diskussion zeitabhängiger Diffusionsprozesse zu, d.h. wir sind daran interessiert, wie sich eine Inhomogenität zeitlich entwickelt.

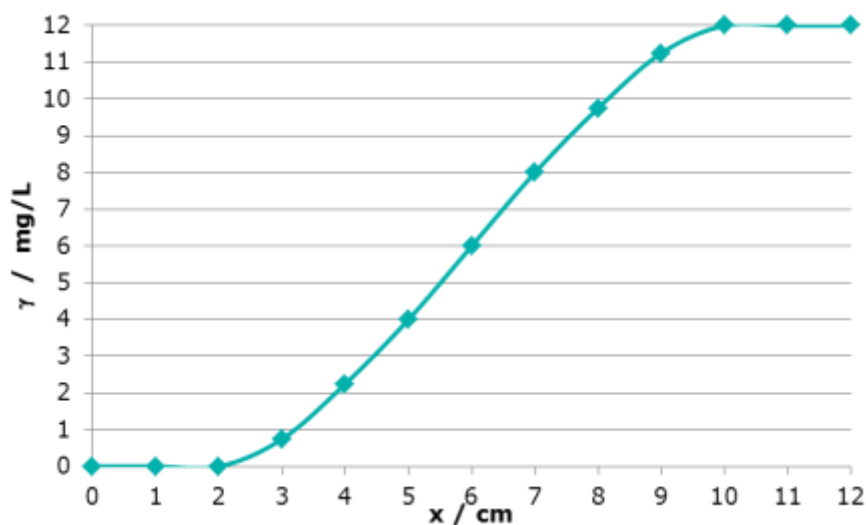


Abbildung 44: Instationäre Diffusion

Die zeitliche Änderung wird durch $\frac{\partial c}{\partial t}$ beschrieben. Diese ergibt sich nach dem 2. Fickschen Gesetz zu

Zweites Ficksches Gesetz	$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$
-------------------------------------	---

Diese Gleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung bzgl. des Ortes und erster Ordnung bzgl. der Zeit. Um sie zu lösen, müssen wir daher zwei Randbedingungen für die räumliche Variable und eine Anfangsbedingung für die Zeit angeben.

3.1.3.1 Einige Lösungen der Diffusionsgleichung (Konzentrationsprofile bei instationärer Diffusion)

$$c(x, t) = \frac{N_0}{2A\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

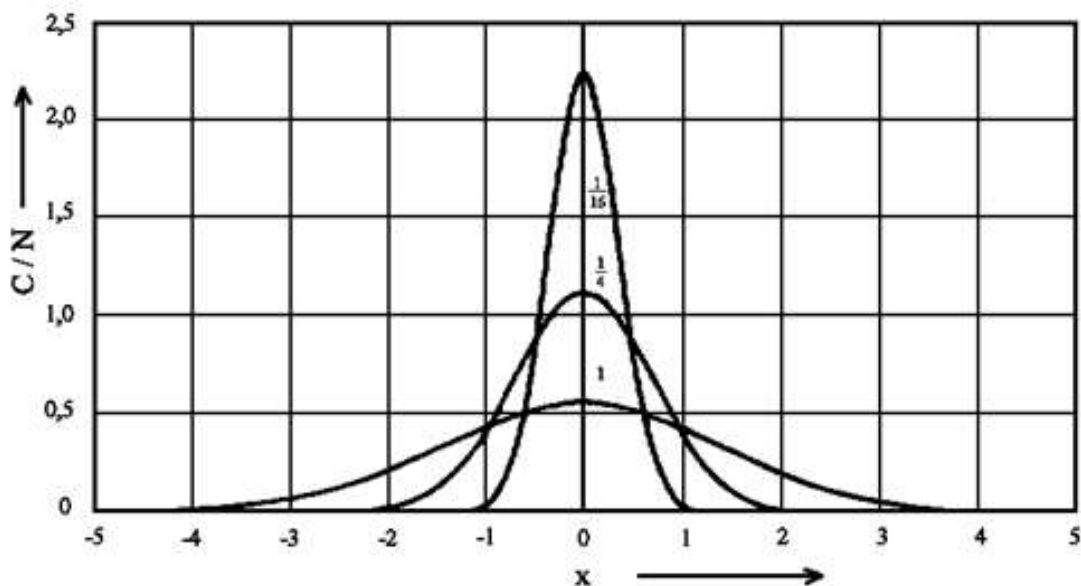


Abbildung 45: Diffusion ausgehend von einer ebenen Quelle

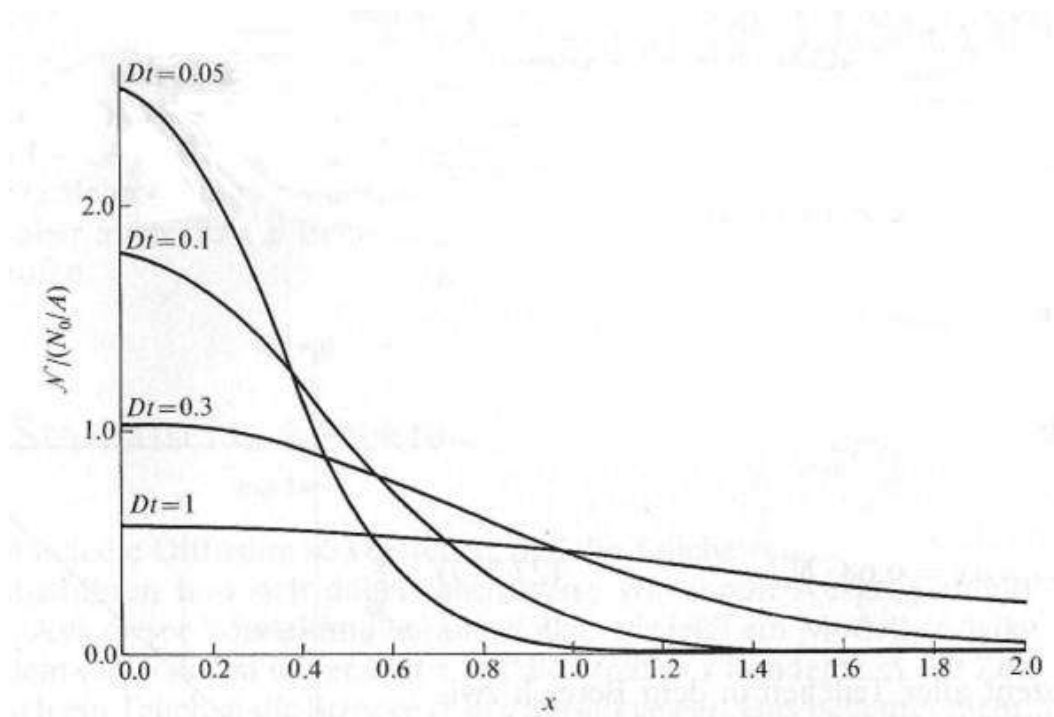


Abbildung 46: instationäre Diffusion

Niedermolekulare Stoffe haben in Flüssigkeiten einen Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. In einem roten Blutkörperchen mit einem Durchmesser von ganz grob 10^{-5} m dauert die Verteilung dieser Stoffe etwa

$$t = \frac{x^2}{2D} = \frac{(10^{-5} \text{ m})^2}{2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}} \approx 10^{-2} \text{ s}$$

In den etwa 10^{-4} m messenden normalen Zellen beträgt $\Delta t \approx 1 \text{ s}$, während in einem 1 L Becherglas (Durchmesser 10^{-1} m) dazu größenordnungsmäßig bereits $10^6 \text{ s} \approx 2$ Wochen erforderlich sind. Um Lösungen in großen Gefäßen zu homogenisieren, ist Rühren daher unumgänglich.

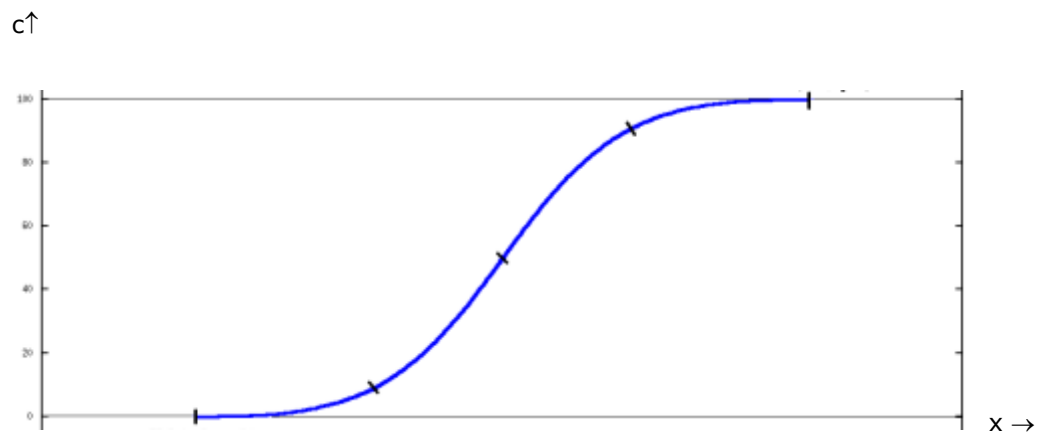
3.1.3.2 Diffusionskoeffizient und Molmasse

Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Größe und der Form der diffundierenden Teilchen. Aus der Steigung der doppeltlogarithmischen Auftragung ($\log D$ gegen $\log M$) kann auf die Konformation von Makromolekülen geschlossen werden. (Steigung für Kugeln: -0,333; für ungestörte Knäuel: - 0,5; für gestörte Knäuel: - 0,588)

3.2 Übungsaufgabe - Diffusion



In einem ruhenden Medium existiert zu einem Zeitpunkt t folgendes Konzentrationsprofil:



- a) An welcher Stelle ist die **Stoffmengenflussdichte** $\frac{dn}{A \cdot dt}$ am größten?
- b) An welcher Stelle ist die **zeitliche Änderung der Konzentration** $\frac{dc}{dt}$ am größten?

3.3 Wärmeleitung nach FOURIER - das Temperaturprofil entscheidet

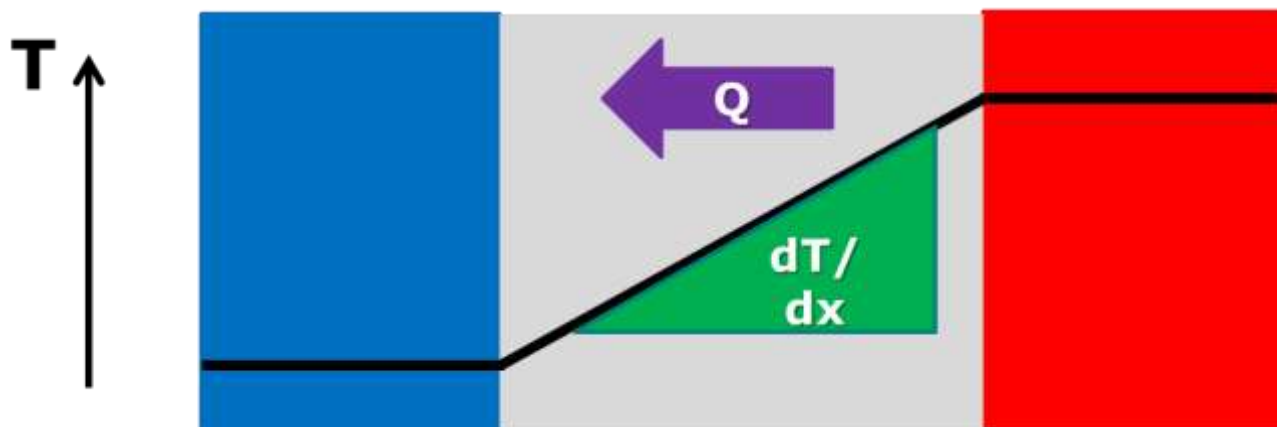


Abbildung 47: Wärmeleitung

Der Transport von Energie in Form von Wärme geschieht durch thermische Bewegung gegen einen Temperaturgradienten, $\frac{dT}{dx}$, von Orten mit höherer Temperatur zu Orten mit niedrigerer Temperatur. Der Wärme- oder Energiefluss ist dann durch

FOURIERSches Gesetz der Wärmeleitung

$$J_{\text{Energie}} = \frac{dQ}{A dt} = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

gegeben, wobei λ der *Wärmeleitfähigkeitskoeffizient* ist. Das negative Vorzeichen wurde gewählt, damit J und λ positiv sind, denn dT/dz ist negativ, da die Temperatur längs des Weges z abnimmt).

Stoff	λ bei 293 K
Cu	384 W/(K·m)
H ₂	0.18 W/(K·m)
Luft	0.026 W/(K·m)
Xenon	0.005 W/(K·m)
H ₂ O(l)	0.598 W/(K·m)
Quartzglas	1.36 W/(K·m)
Teflon	0.2 W/(K·m)
Styropor	0.036 W/(K·m)

Tabelle 10: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Stoffe

Für ideale Gase ist es mit Hilfe der kinetischen Gastheorie möglich, analog wie für den Diffusionskoeffizienten gezeigt, die Wärmeleitfähigkeit zu berechnen.

Wärmeleitfähigkeit in Gasen	$\lambda = \frac{25 \pi}{64} c_{v,m} \bar{\lambda} \bar{v} \frac{n}{V}$
------------------------------------	---

Da $\bar{\lambda}$ umgekehrt proportional zum Druck des Gases ist, ist λ druckunabhängig. Erst bei sehr kleinen Drücken ist $\lambda \sim p$, da in diesem Fall die mittlere freie Weglänge größer wird als die charakteristischen Abmessungen eines Messsystems. (Messung von Drücken von 0.1 - 1000 Pa mittels Wärmeleitfähigkeitsmanometern).

3.4 Übungsaufgabe - Wärmeleitung



Ein Fenster mit den Abmessungen 1 m x 1 m besteht aus einer einfachen Glasscheibe mit einer Dicke von 4 mm. Auf der Außenseite beträgt die Temperatur 18°C; auf der Innenseite 20°C.

Wieviel **Wärme Q** wird pro Sekunde durch die Glasscheibe transportiert?

$$\text{Wärmeleitfähigkeit von Glas : } 0.76 \frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}}$$

3.5 Viskosität und Impulstransport
nach NEWTON - *warum braucht man*
mehr Kraft, wenn man schneller
umrührt?



Zwei Eisenbahnzüge bewegen sich auf parallelen Schienen in derselben Richtung, aber bei verschiedener Geschwindigkeit. Die Reisenden auf diesen Zügen vergnügen sich damit, zwischen den Zügen hin- und herzuspringen. Wenn ein Passagier vom schnelleren auf den langsameren Zug springt, dann überträgt er einen Impuls der Größe $m\Delta v$. Durch diesen Impuls wird der langsamere Zug etwas beschleunigt. Umgekehrt wird ein Passagier, der vom langsameren auf den schnelleren Zug springt, den letzteren etwas verlangsamen. Dieses Springspiel verursacht also eine allmählich Angleichung der Geschwindigkeiten der beiden Züge. Ein Beobachter, der so weit entfernt ist, dass er die hin- und herspringenden Reisenden nicht beobachten kann, wird das beobachtete Phänomen als Reibung zwischen den beiden Zügen deuten.



Abbildung 48: Viskosität und Impulstransport

Der Mechanismus, nach dem die Schicht eines strömenden Gases eine viskose Kraft an einer benachbarten Schicht ausübt, ist ganz ähnlich dem eben beschriebenen Mechanismus; die Gasmoleküle übernehmen dabei die Rolle der hüpfenden Passagiere. Abbildung 48 symbolisiert ein Gas in einer laminaren Strömung parallel zur x -Achse (diverse Züge mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten). Zwei Schichten haben einen Abstand von $\bar{\lambda}$; die höhere Schicht bewegt sich schneller als die tiefere Schicht.

Die Gasgeschwindigkeit nimmt nun vom Wert Null an der Ebene $z = 0$ mit zunehmenden Werten von z zu. Wenn ein Molekül vom kleinen z überwechselt, dann überträgt es einen Impuls, der kleiner ist als der zur Lage des größeren z gehörige Impuls. Umgekehrt überträgt ein Molekül bei einem Sprung von größerem z auf ein kleineres z , also auf die langsamere Schicht, einen höheren Impuls als jenen, der zu dieser Schicht gehört.

Da die bremsende Wirkung von der Übertragung der x -Komponente des Impulses zwischen den Schichten abhängt, bestimmt der Fluss dieser Größe in z -Richtung die Viskosität. Der Fluss für den Impuls ist daher proportional zur Schergeschwindigkeit $\frac{dv_x}{dz} = \dot{\gamma}$:

$$J_{Impuls} \sim \frac{dv_x}{dz}$$

Der dynamische Viskosität η ist die Proportionalitätskonstante zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung $\tau = \frac{F}{A}$:

<p>NEWTONSches Gesetz</p> <p>der Viskosität</p>	$J_{Impuls} = \frac{d(mv_x)}{A dt} = \frac{F_x}{A} = -\eta \frac{dv_x}{dz}$ $\tau = -\eta \cdot \dot{\gamma}$
---	---

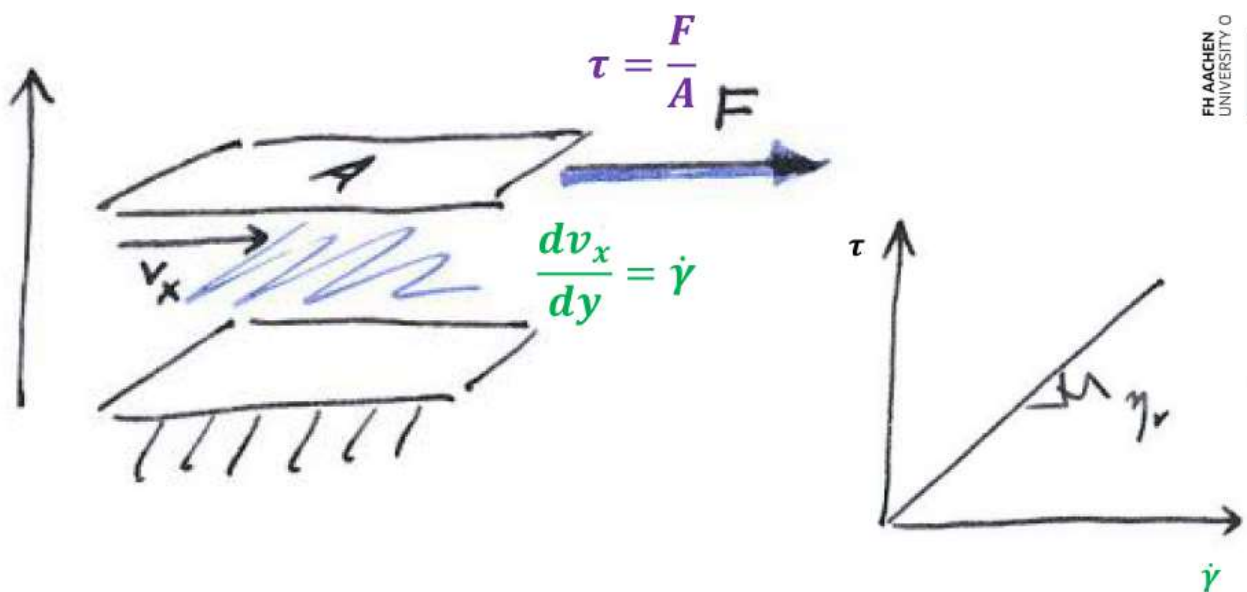


Abbildung 49: Schergeschwindigkeit $\frac{dv_x}{dz}$ und Schubspannung $\tau = \frac{F_x}{A}$

Flüssigkeit	Dynamische Viskosität bei 298 K
Benzol	0.601 mPas
Hg	1.55 mPas
Pentan	0.224 mPas
H ₂ SO ₄	27 mPas
Ethanol	1.06 mPas
Wasser	0.891 mPas

Tabelle 11: Viskosität von einigen Flüssigkeiten

Für ideale Gase liefert die kinetische Gastheorie die folgende Bestimmungsformel für η :

Viskosität von Gasen	$\eta = \frac{5\pi}{32} m \bar{\lambda} \bar{v} \frac{N}{V}$
-----------------------------	--

Wie die Wärmeleitfähigkeit ist auch die Viskosität unabhängig vom Druck. Mit zunehmendem Druck stehen zwar mehr Impulsüberträger (Moleküle) zur Verfügung, aber sie transportieren den Impuls aufgrund der kleineren mittleren freien Weglänge über eine kürzere Strecke.

Die Viskosität nimmt für Gase mit der Wurzel aus der Temperatur zu ($\bar{v} \sim \sqrt{T}$), d.h. *wärmere Gase strömen schlechter als kältere!* Im Allgemeinen nimmt dagegen die Viskosität einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur ab.

Alle Betrachtungen gelten nur für den Fall einer *laminaren* Strömung. Strömungen wie Flüsse oder Wasser in der Wasserleitung sind i. A. *turbulent*; die Blutzirkulation ist normalerweise laminar. Bei laminaren Strömungen gleiten selbst sehr dünne Flüssigkeitsschichten glatt übereinander hin, bei turbulenten wirbeln sie ineinander. Mit Hilfe suspendierter Farbstoffteilchen sind beide Strömungsformen deutlich zu unterscheiden. Ein theoretisches Kriterium gibt die *REYNOLDS-Zahl*:

Re heißt REYNOLDS-Zahl des Strömungsvorganges. ρ ist die Dichte, v die mittlere Geschwindigkeit, l die charakteristische Länge und η die Viskosität.

Die Strömung ist laminar für sehr kleine, turbulent für große Wertes dieses Ausdruckes. Man findet in Rohren den Umschlag bei $Re > 1000-2000$. Beim Umschlag von laminar zu turbulent wächst der Strömungswiderstand erheblich an. Er ist nicht mehr proportional zu v . Für eine Kugel geht die STOKESSche Widerstandskraft $F = 6\pi\eta vr$ in einen NEWTONSchen Widerstand $F = \frac{1}{2} c_w \rho Av^2$ über.

REYNOLDS Zahl	$Re = \frac{\rho v l}{\eta}$
--------------------------	------------------------------

Wo es auf einen minimalen Widerstand ankommt (Blutkreislauf), ist Turbulenz unerwünscht; bei Heizungs- oder Kühlrohren kann sie dagegen wünschenswert sein.

Der Volumenfluss ist bei laminarer Strömung durch eine Kapillare umgekehrt proportional zur Viskosität und steigt mit der 4. Potenz des Kapillardurchmessers (HAGEN-POISEUILLESches Gesetz)

HAGEN-POISEUILLESches Gesetz	$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8 \eta L} \Delta p$
-------------------------------------	---

Sowohl das STOKESSches Gesetz als auch das HAGEN-POISEUILLESche Gesetz werden zur Messung der Viskosität verwendet.

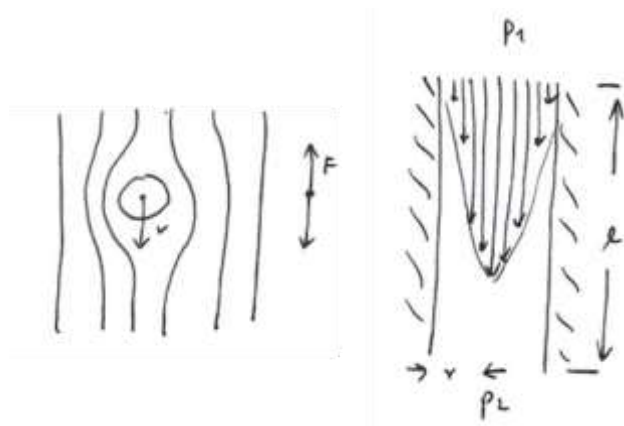


Abbildung 50: Kugelfall-Viskosimeter und Kapillar-Viskosimeter

4 Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik

4.1 Das Konzept der Inneren Energie U

- Wie viel Energie steckt in einem System?



Die Thermodynamik definiert die *innere Energie U* eines Systems als Summe aller kinetischen und potentiellen Energiearten im System. Die absolute Größe von *U* ist nicht bestimmbar; messbar sind aber Änderungen der inneren Energie ΔU .

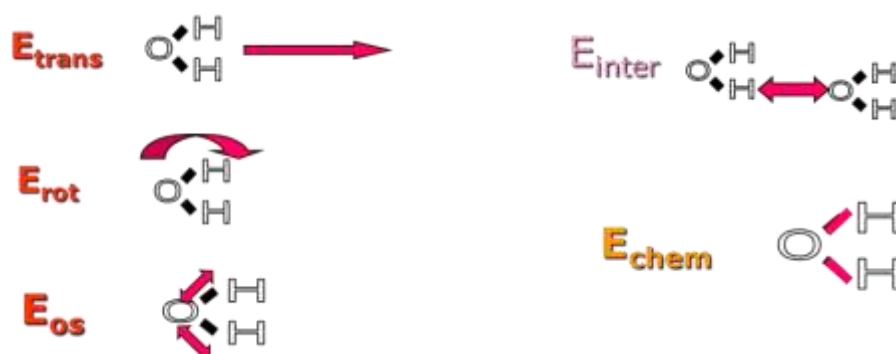


Abbildung 51: Innere Energie in Wasser

$$\Delta U = \Delta(E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{os}}) + \Delta E_{\text{inter}} + \Delta E_{\text{chem}}$$

therm.



Abbildung 52: Änderung der Inneren Energie

Bei idealen Gasen sind die Verhältnisse relativ übersichtlich: Ein einatomiges ideales Gas enthält nur kinetische Energie der Translation ($U_m = \frac{3}{2} R T$). Mehratomige ideale Gase können auch Rotations- und Schwingungsenergie enthalten. Jeder Bewegungs-Freiheitsgrad enthält die molare kinetische Energie $\frac{1}{2}RT$ (Gleichverteilungssatz). Durch Ableitung von U_m nach T kann die Wärmekapazität der Gase berechnet werden.

4.1.1 Erster Hauptsatz bei abgeschlossenen Systemen

In einem vollständig abgeschlossenen System, in das weder Wärme noch Strom, noch mechanische Arbeit noch irgendeine andere Energie zu- oder abgeführt wird, ändert sich die innere Energie *nicht*; in infinitesimaler Schreibweise $dU = 0$.

Die Energie eines isolierten Systems ist konstant.

Hinter dieser Formulierung steht die Unmöglichkeit, ein *Perpetuum Mobile* zu konstruieren; denn wenn die Energie spontan entstehen könnte, wäre es möglich, eine Maschine zu bauen, die ohne Kraftstoff läuft.

4.1.2 Erster Hauptsatz bei geschlossenen Systemen

Eine Änderung der inneren Energie tritt immer dann auf, wenn Wärme (Q) oder Arbeit (W) in das System *von außen* hereingebracht wird, bzw. vom System geleistet wird, d.h. *nach außen* abgegeben wird.

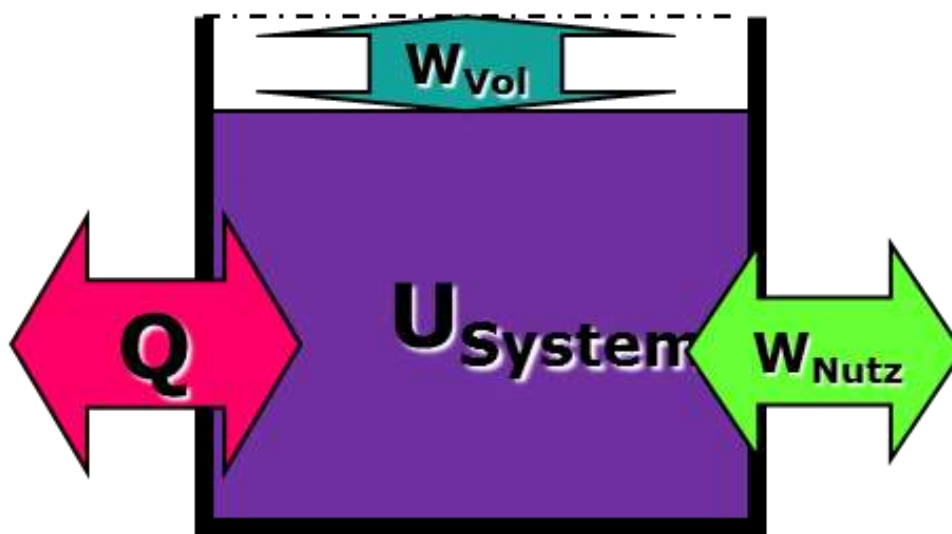


Abbildung 53: Änderung der Inneren Energie

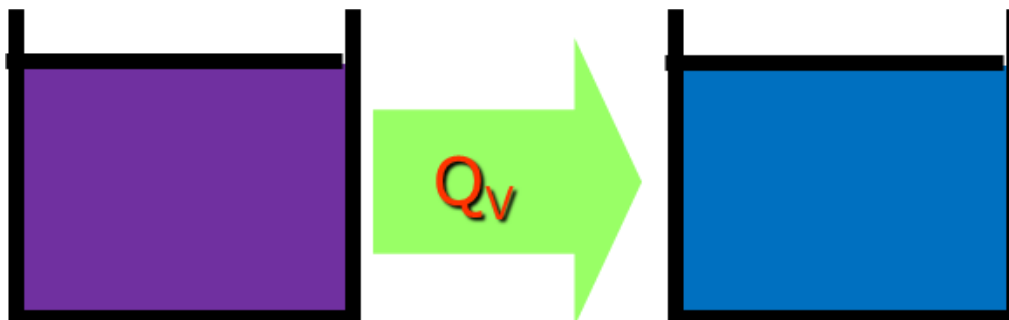
Für infinitesimale kleine Änderungen können wir schreiben:

**Erster Hauptsatz
für geschlossene Systeme**

$$dU = dQ + dW$$

4.1.3 Erster Hauptsatz bei isochoren spontanen Prozessen

Durch Anwendung des Ersten Hauptsatzes auf isochore, spontane Prozesse ergibt sich, dass die isochore Wärme Q_v der Energieänderung ΔU entspricht.



$$\Delta U = Q_v, W_{Nutz} = 0$$

Abbildung 54: Isochorer spontaner Prozess

Ein isochorer spontaner Prozess stellt eine Möglichkeit dar, die Änderung der Inneren Energie zu messen. Die isochore Wärme entspricht der Prozessenergie. Bei negativer Prozessenergie (exotherm) besitzen die Produkte des Prozesses eine geringere innere Energie als die Reaktanten.

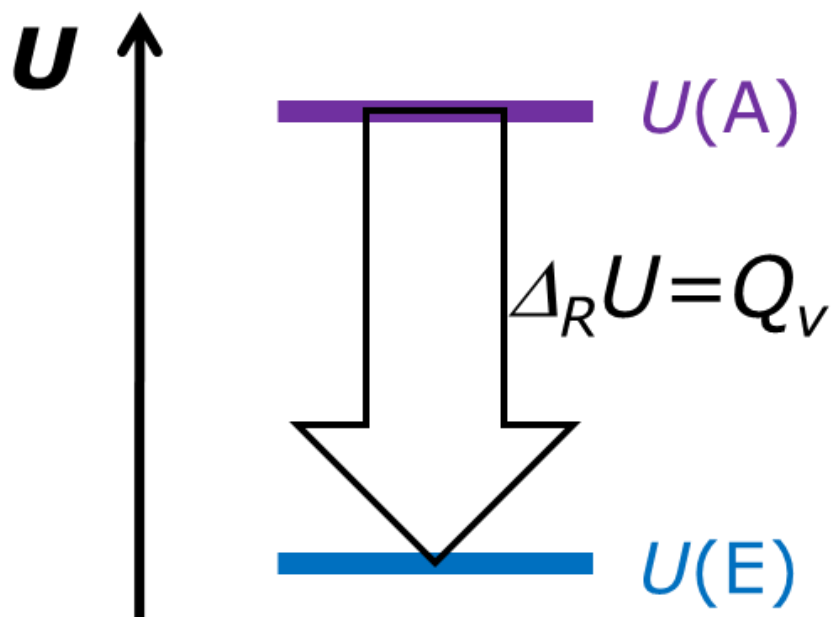


Abbildung 55: Prozessenergie

4.1.4 Die Messung von ΔU

Kalorimetrische Messungen bei konstantem Volumen ergeben Energieänderungen ($Q_v = \Delta U$).

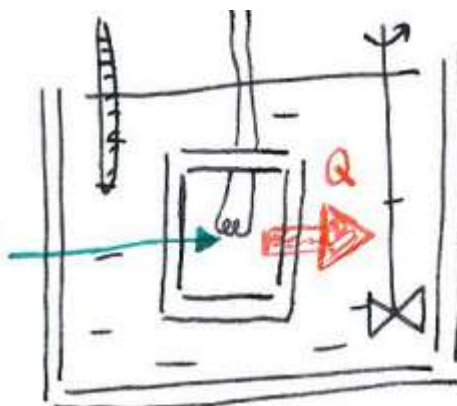


Abbildung 56: Kalorimeter für isochore Prozesse

4.1.5 Die innere Energie U als Zustandsfunktion

Wie jede andere Eigenschaft eines Einkomponentensystems ist auch die innere Energie durch die Angabe zweier Zustandsgrößen eindeutig festgelegt. Bei Vorgabe von Volumen und Temperatur ergibt sich

Totales Differential der inneren Energie	$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$
---	--

Die Proportionalitätsfaktoren sind dabei die partiellen Ableitungen nach den Zustandsvariablen

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Damit ist

$$dU = \pi_T dV + c_V dT$$

Wenn bei der isothermen Expansion einer Substanz ($dV > 0$) ihre Innere Energie wächst ($dU > 0$) - dies ist der Fall, wenn zwischen Teilchen Anziehungskräfte wirken - gilt $\pi_T > 0$. Wenn zwischen den Teilchen keinerlei Wechselwirkung

vorhanden ist, hängt die Innere Energie nicht vom gegenseitigen Abstand der Teilchen und daher auch nicht vom Volumen der Probe ab; für ein ideales Gas ist demzufolge $\pi_T = 0$ (2. GAY-LUSSACSches Gesetz). Diese letzte Gleichung, d.h., die Feststellung, dass Volumen und Innere Energie voneinander unabhängig sind, ist eine Definition des idealen Gases; sie ist gleichwertig mit der Zustandsgleichung $pV = nRT$.

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

4.2 Gleichverteilungssatz und Molwärme von Gasen - Wie viel Energie steckt in einem Gas?



Da für ein ideales Gas $U_m = \frac{3}{2} RT$ gilt, d.h. U hängt nicht von V ab, muss sein. Für $C_{V,m}$ eines idealen Gases erhalten wir

Molwärme eines einatomigen idealen Gases

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

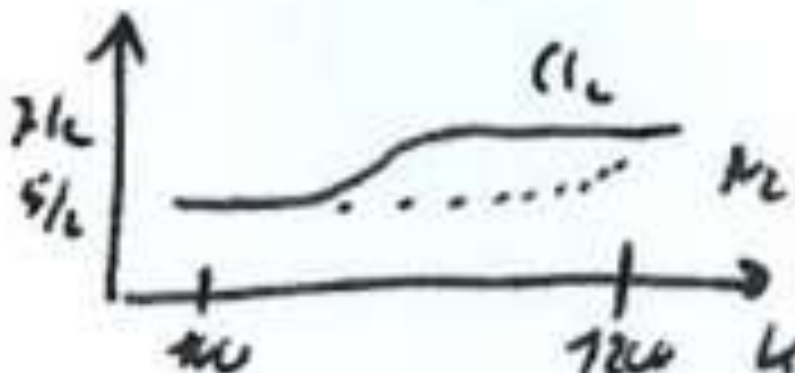


Abbildung 57: Molwärme C_V von Chlor und Stickstoff; $[C_{V,m}] = R/2$

Abbildung 57 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität $C_{V,m}$ für Chlor und Stickstoff. Sie wird durch die Quantelung der molekularen Energien verursacht: Die Teilchen können die Energie nicht in

beliebiger Menge aufnehmen oder abgeben, sondern nur in Form von Paketen oder Quanten mit festgelegter Energie, die von der Art der Bewegung des Teilchens abhängen (Translation, Rotation und Vibration).

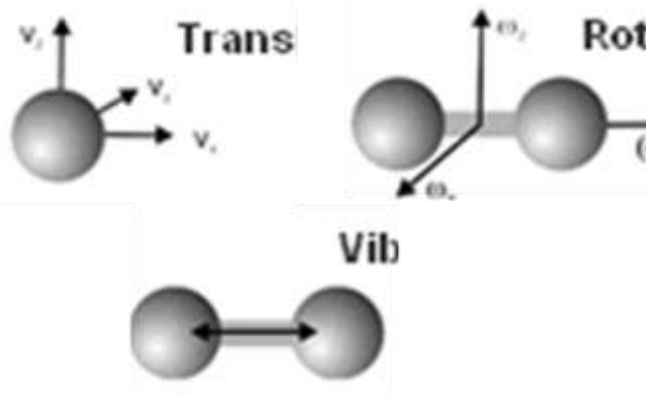


Abbildung 58: Bewegungsmöglichkeiten (Freiheitsgrade) eines Moleküls

Jeder Freiheitsgrad besitzt die gleiche mittlere kinetische Energie $\frac{1}{2} kT$ (Gleichverteilungssatz). Je nach Anzahl und

Anregung der Freiheitsgrade errechnet sich die molare innere Energie und die Molwärme eines N-atomigen Gases wie folgt:

Molare innere Energie eines idealen Gases (thermische Energie)	$U_m = (f_{trans} + f_{rot} + 2f_{os}) \frac{1}{2} RT$
Molare Wärmekapazität (Molwärme) eines Gases	$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = (f_{trans} + f_{rot} + 2f_{os}) \frac{1}{2} R$

Molekülbau	Translation	Rotation	Schwingung
einatomig	$f_{trans} = 3$	$f_{rot} = 0$	$f_{os} = 0$
linear	$f_{trans} = 3$	$f_{rot} = 2$	$f_{os} = (3N - 5)$
gewinkelt	$f_{trans} = 3$	$f_{rot} = 3$	$f_{os} = (3N - 6)$

Tabelle 12: Freiheitsgrade eines N-atomigen Moleküls

4.2.1 Der Zusammenhang zwischen C_V und C_p

Die meisten Substanzen dehnen sich aus, wenn sie bei konstantem Druck erwärmt werden. Dabei verrichten sie Arbeit an der Umgebung und geben einen Teil der als Wärme zugeführten Energie wieder nach außen ab; wir können schließen, dass in den meisten Fällen *die Wärmekapazität eines Stoffes bei konstantem Druck größer ist als die Wärmekapazität bei konstantem*

Volumen. Allgemein kann die Differenz $C_p - C_V$ als

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\chi}$$

abgeleitet werden. Für ideale Gase gilt die einfache Beziehung:

Isobare und isochore Molwärme bei idealen Gasen	$C_p - C_V = nR$
--	------------------

4.3 Isotherme und Adiabatische Volumenarbeit - *Wie viel Arbeit benötigt die Kompression?*



Abbildung 59: isotherme und adiabatische Kompression eines Gases

Die beim Komprimieren und Expandieren von Gasen ausgetauschte Volumenarbeit ist abhängig vom Weg. In jedem Fall gilt aber

$$dU = dW + dQ \text{ (erster Hauptsatz)}$$

$$W_{Vol} = - \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV$$

Im reversiblen Fall gilt außerdem

$$p_{ex} = p$$

4.3.1 Isobare Volumenarbeit

Der Außendruck ist konstant und gleich dem Innendruck

Isobare Volumenarbeit

$$W_{Vol.} = -p\Delta V$$

4.3.2 Isotherme Volumenarbeit

Das Gas befindet sich in einem Wärmereservoir mit konstantem Temperaturniveau. Die Wände zwischen Wärmereservoir und Gas sind ideal wärmeleitend, so dass sich die Temperatur nicht ändert, auch wenn Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird.

Die Arbeit, die bei einer Expansion vom Gas geleistet wird, hängt sehr stark vom

Außendruck ab. Ist der Außendruck gleich Null (Expansion ins Vakuum), so ist auch die Expansionsarbeit Null.

Ist der Außendruck konstant und gleich dem Enddruck p_E , so ist die Expansionsarbeit $W_{Vol.} = -p_E \Delta V$. Nur wenn der Außendruck immer gleich dem Innendruck ist, ist der Prozess reversibel; gleichzeitig wird die maximale Volumenarbeit geleistet.

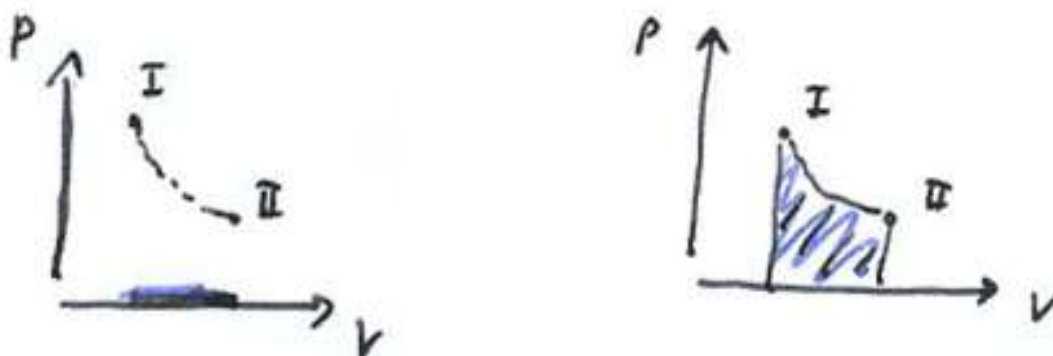


Abbildung 60: reversible und irreversible isotherme Expansion im pV-Diagramm

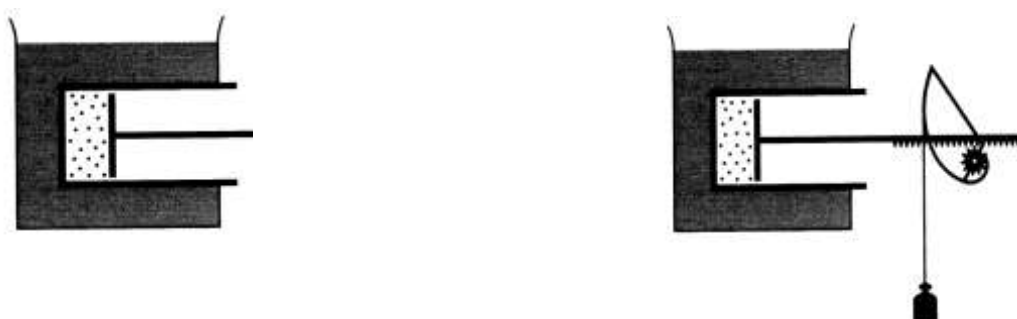


Abbildung 61: irreversible und reversible isotherme Expansion

$$\delta W_{Vol} = -p_{ex} dV = -p dV$$

Die gesamte bei einer reversiblen Expansion geleistete Arbeit ist dann

$$W_{Vol} = - \int_{V_A}^{V_E} p dV$$

Wenn wir die physikalische Beziehung zwischen Druck und Volumen des eingeschlossenen Gases kennen, können wir dieses Integral auswerten.

Für ein ideales Gas folgt dann

$$W_{Vol.} = -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{1}{V} dV = -nRT [\ln V_E - \ln V_A]$$

**Isotherme reversible Volumenarbeit
eines idealen Gases**

$$W_{Vol} = -nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$$

Daher

ist

$$dU = dW + dQ = 0$$

Bei einer isothermen Kompression ist das Endvolumen kleiner als das Ausgangsvolumen, der Logarithmus ist negativ und es ergibt sich $W > 0$.

Und

$$dW = -dQ$$

Für ein ideales Gas hängt die innere Energie nur von der Temperatur ab.

$$U_m = \frac{3}{2}RT$$

Das Ergebnis der Rechnung lässt sich anhand Abbildung 60 veranschaulichen. Der Betrag der Arbeit ist gleich der Fläche unter der Isotherme $p = nRT/V$. Im Diagramm hervorgehoben ist die Rechteckfläche, die man für einen irreversiblen Prozess gegen einen konstanten äußeren Druck erhält, dessen Wert dem Endwert bei der reversiblen Expansion entspricht. Der Betrag der Arbeit (d.h. die Fläche unter der Kurve) ist im Fall des reversiblen Prozesses größer.

Den größtmöglichen Betrag an Nutzarbeit, den man bei einer gegebenen Zustandsänderung des Systems gewinnen kann, erhält man bei einem reversiblen Übergang vom Ausgangs- in den Endzustand.

4.4 Übungsaufgabe - Druck- Volumenarbeit idealer Gase



2 Liter eines einatomigen Gases befinden sich bei $p_1 = 2 \text{ bar}$ und $T_1 = 400 \text{ K}$. Das Gas wird isotherm reversibel auf 4 Liter expandiert (= Prozess **I**). Das Gas wird isochor auf 800 K erwärmt. (**II**). Anschließend wird das Gas isotherm reversibel auf 2 Liter komprimiert (**III**) und isochor auf den Ausgangszustand abgekühlt (**IV**).

- a) Stellen Sie die Größen **Volumen, Druck und Temperatur** für alle vier Zustände in einer **Tabelle** zusammen und stellen Sie den Kreisprozess im **pV-Diagramm** dar.
- b) Berechnen Sie für jeden Teilschritt die umgesetzte **Arbeit ($W_I, W_{II}, W_{III}, W_{IV}$)**

innere kinetische Energie pro Bewegungsfreiheitsgrad: $\frac{1}{2} \cdot R \cdot T$

$$\text{Gaskonstante } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

4.4.1 Adiabatische Volumenarbeit

Das Gas befindet sich in einem Behälter mit ideal isolierenden Wänden, durch die kein Wärmeaustausch möglich ist. Jede Änderung der inneren Energie des Gases macht sich in einer Temperaturänderung bemerkbar.

Die Arbeit, die bei einer Expansion vom Gas geleistet wird, hängt wiederum sehr stark vom Außendruck ab. Nur wenn der Außendruck immer gleich dem Innendruck ist, ist der Prozess reversibel und gleichzeitig wird die maximale Volumenarbeit geleistet.

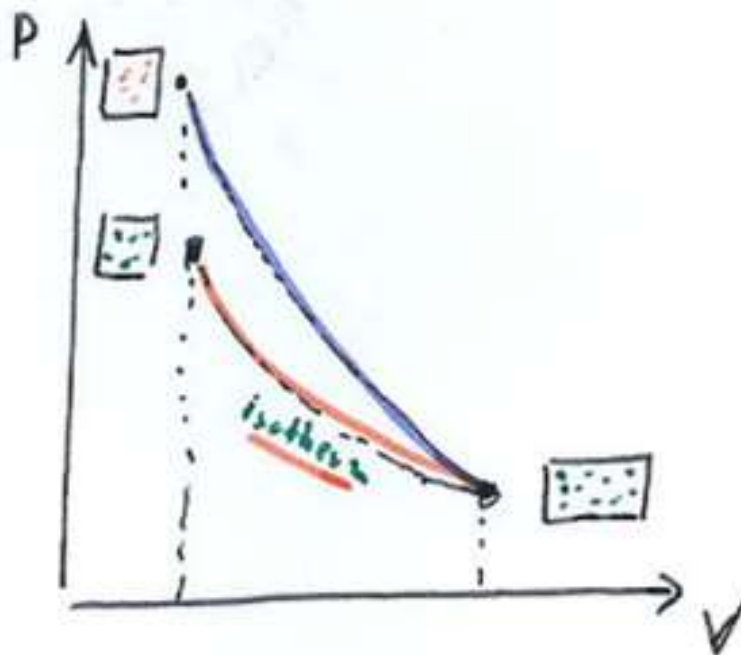


Abbildung 62: adiabatische und isotherme reversible Expansion im pV-Diagramm

Da $dQ = 0$ gilt

$$dU = C_V dT$$

$$dU = dW$$

Im reversiblen Fall gilt außerdem

Für ein ideales Gas ist $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$; daher vereinfacht sich das totale Differential

$$p_{ex} = p$$

Und damit

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

$$dW_{vol} = -p dV$$

zu

Durch Gleichsetzen erhalten wir

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

$$C_V dT = -p dV$$

oder

Durch die Volumenänderung ändert sich auch der Druck. Für ein ideales Gas erhalten wir ($p = nRT/V$):

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

$$C_V \ln \frac{T_E}{T_A} = -nR \ln \frac{V_E}{V_A}$$

Bei Anstieg des Volumens von V_A nach V_E fällt die Temperatur von T_A nach T_E . Da wir die Temperaturabhängigkeit von C_V vernachlässigen wollen (was für einatomige ideale Gase exakt ist, für mehratomige gilt es in guter Näherung), erhalten wir:

$$C_V \int_{T_A}^{T_E} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V}$$

die Lösung lautet

Wir schreiben nun für $\frac{nR}{C_V} = \frac{R}{C_{V,m}} = \frac{C_{p,m} - C_{V,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} - 1 = \kappa - 1$ und stellen die Gleichung um, so dass sich ergibt

$$\ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right) = \ln \left(\frac{V_E}{V_A} \right)^{-(\kappa-1)} = \ln \left(\frac{V_A}{V_E} \right)^{\kappa-1}$$

Anfangs- und Endtemperatur hängen also durch folgende Beziehung mit Anfangs- und Endvolumen zusammen ($p_A V_A = n_A R T_A$; $p_E V_E = n_E R T_E$):

POISSONSche Adiabatengleichungen	$p_E V_E^\kappa = p_A V_A^\kappa$	$T_E V_E^{\kappa-1} = T_A V_A^{\kappa-1}$	$T_E^\kappa p_E^{1-\kappa} = T_A^\kappa p_A^{1-\kappa}$
---	-----------------------------------	---	---

Die Temperaturänderung ist daher

$$\Delta T = T_E - T_A = \left(\left(\frac{V_A}{V_E} \right)^{\kappa-1} - 1 \right) T_A$$

In Abbildung 62 sind sowohl Isothermen ($pV = \text{const.}$) als auch Adiabaten (Isentropen; $pV^\kappa = \text{const.}$) in das pVT-Zustandsdiagramm eines idealen Gases eingezeichnet. Die Adiabaten verlaufen in der pV-Ebene stets steiler als die Isothermen.

Prozess	W	Q	ΔU	ΔT
reversible Expansion oder Kompression				
Isotherm	$-nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$	$nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$	0	0
Adiabatisch	$C_V \Delta T$	0	$C_V \Delta T$	$\left(\left(\frac{V_A}{V_E} \right)^{\kappa-1} - 1 \right) T_A$

Tabelle 13: Volumenarbeit idealer Gase

4.5 Übungsaufgabe - *Adiabatische Expansion eines idealen Gases*



1 kg Wasserdampf (Ausgangstemperatur: 450 °C) wird **adiabatisch reversibel** von 10 bar auf 1 bar entspannt.

Betrachten Sie den Wasserdampf als ideales Gas.

- a) Berechnen Sie **Temperatur T_E und Volumen V_E** des Dampfes nach dem Prozess.
- b) Berechnen Sie die **umgesetzte Wärmemenge Q_{rev}** , die **umgesetzte Volumenarbeit $W_{\text{Vol,rev}}$** , sowie die **Entropieänderung ΔS_{rev}** .
- c) Skizzieren Sie die Zustandsänderung in einem **pV-Diagramm**.

molare isochore Wärmekapazität von Wasserdampf: $3 \cdot R$

$$\text{Gaskonstante } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

4.6 Der CARNOTSche Kreisprozess - Wie viel Wärme lässt sich in Arbeit umwandeln?



Der CARNOTSche Kreisprozess zeigt uns die Wirkungsweise einer idealisierten Maschine, in der Wärme aus einem Wärmebehälter der Temperatur T_1 teilweise in Arbeit verwandelt und zum anderen Teil an einen kälteren Behälter der Temperatur T_2 abgegeben wird.

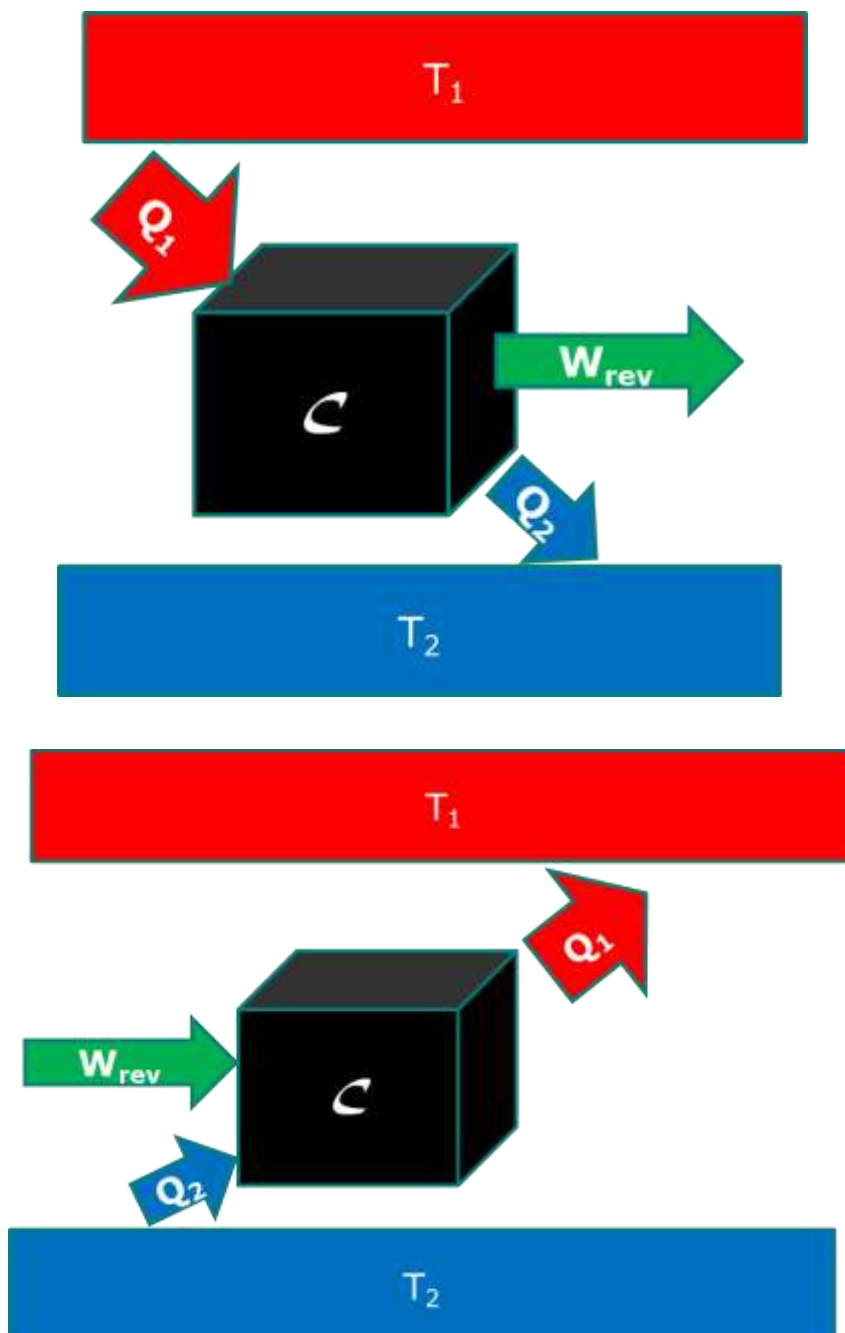


Abbildung 63: CARNOT-Maschine als Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe

Der Stoff, der die Wärme transportiert und die Arbeit verrichtet, wird zum Schluss in denselben Zustand zurückgebracht, den er ursprünglich besaß; einen solchen Vorgang nennt man *Kreisprozess*.

Die in dem Zyklus auftretenden Reaktionsschritte werden reversibel

(1) *Isotherme - reversible Expansion* des Gases von V_A auf V_B . Hierbei entzieht das Gas dem Wärmebehälter bei der Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_1 . Gleichzeitig verrichtet das Gas Arbeit an seiner Umgebung. [für ideales Gas: $W_1 = -nRT_1 \ln(V_B/V_A)$, $Q_1 = -W_1$]

(2) *Adiabatisch-reversible Expansion* von V_B auf V_C . Hierbei findet kein Wärmeaustausch statt ($Q = 0$). Das Gas verrichtet Arbeit und kühlt sich von T_1 auf T_2 ab. [für ideales Gas: $W_2 = C_V (T_2 - T_1)$]

durchgeführt. Um den Vorgang möglichst eindeutig zu machen, wählen wir als arbeitenden Stoff ein Gas, das nicht ideal zu sein braucht. Beim Setzen der Vorzeichen gehen wir dabei vom arbeitenden Gas der Maschine als System aus. Wenn wir nun die Maschine einen Zyklus lang betreiben, dann erhalten wir die folgenden Einzelschritte:

(3) *Isotherm-reversible Kompression* des Gases von V_C auf V_D bei der Temperatur T_2 . Hierbei wird am Gas die Arbeit W_3 verrichtet; gleichzeitig gibt das Gas die Wärmemenge Q_2 bei der Temperatur T_2 an den kälteren Wärmebehälter ab. [$W_3 = -nRT_2 \ln(V_D/V_C)$, $Q_2 = -W_3$]

(4) *Adiabatisch-reversible Kompression* des Gases von V_D auf V_A . Hierbei wird am Gas die Arbeit W_4 verrichtet; da kein Wärmeaustausch stattfindet ($Q = 0$), erwärmt sich das Gas von T_2 auf T_1 . [ideales Gas: $W_4 = C_V (T_1 - T_2)$]

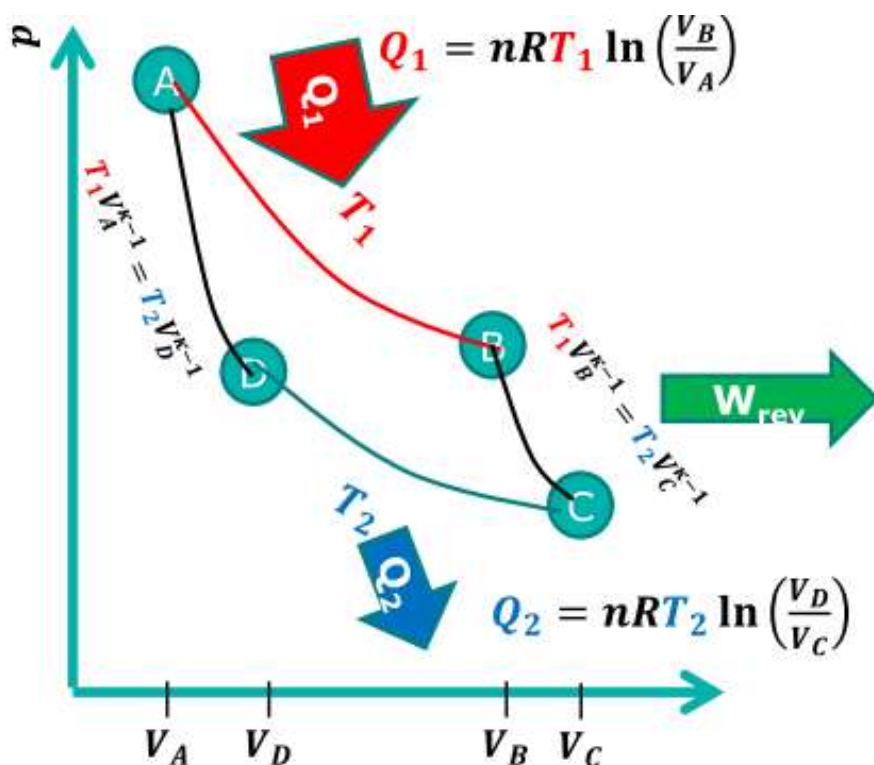


Abbildung 64: CARNOT-Prozess im p-V-Diagramm

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik fordert nun, dass für einen solchen Kreisprozess $\Delta U = 0$ ist. Nun ist ΔU die Summe aus allen aufgenommenen und abgegebenen Arbeitsbeträgen ($W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$) und den Wärmemengen ($Q_1 + Q_2$)

$$\Delta U = Q + W = Q_1 + Q_2 + W = 0$$

Die von der Maschine verrichtete Arbeit ist daher gleich der dem Wärmebehälter entnommenen Wärmemenge, verringert um die nach Arbeitsverrichtung an den kühleren Behälter abgegebene Wärmemenge:

$$-W = Q_1 - (-Q_2) = Q_1 + Q_2$$

Der Wirkungsgrad der Maschine ist demnach:

$$\eta_{carnot} = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Da bei diesem Kreisprozess jeder Schritt *reversibel* durchgeführt wird, erhalten wir insgesamt auch die maximal mögliche Arbeit, die das System mit dem gewählten arbeitenden Stoff und in dem gewählten Temperaturbereich verrichten kann.

Den Quotienten $-W/Q_1$ für den Wirkungsgrad kann man noch vereinfachen, wenn man die POISSONSche Beziehung zwischen der Temperatur und dem Volumen $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\kappa-1} = \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$ für reversibel adiabatische Prozesse berücksichtigt:

$$\eta_{carnot} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{nRT_2 \frac{V_D}{V_C}}{nRT_1 \frac{V_B}{V_A}}$$

Da

$$\frac{V_A}{V_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{-1} = \frac{V_D}{V_C}$$

folgt daraus:

Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine	$\eta_{carnot} = -\frac{W_{rev}}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
---	--

4.7 Übungsaufgabe - ideale Wärmepumpe



Eine CARNOTSche Wärmepumpe nimmt bei 0 °C eine Wärmemenge Q_2 auf, transportiert diese („pumpt“) mithilfe einer Arbeit W_{rev} auf ein höheres Temperaturniveau (25 °C) und gibt dort eine Wärmemenge Q_1 ab.

- a)** Wie viel **Arbeit W_{rev}** benötigt die Maschine, um bei der höheren Temperatur $Q_1 = -500\text{ kJ}$ abzugeben?
- b)** Wie groß ist der **Wirkungsgrad η** der Maschine ($\eta = -W_{\text{rev}}/Q_1$)?



4.8 Übungsaufgabe - Umwandlung von Wärme in Arbeit



Ein Kohlekraftwerk, welches zwischen 500 °C (überhitzter Wasserdampf) und 100 °C (Kondensator) arbeitet und 80% des theoretisch möglichen (reversiblen) Wirkungsgrad besitzt, gibt pro Sekunde eine elektrische Arbeit von 50 MJ ab.

Erstellen Sie die Energiebilanz dieses Kraftwerks:

- Wie groß ist die pro Sekunde **aufgenommene Wärme** \dot{Q}_1 ?
- Wie groß ist die pro Sekunde **abgegebene Abwärme** \dot{Q}_2 ?

<p>4.9 Enthalpie und physikalische Prozesse - <i>Wie macht man aus isobarer Wärme eine Zustandsgröße?</i></p>		
--	--	---

4.9.1 Erster Hauptsatz bei isobaren spontanen Prozessen

Durch Anwendung des Ersten Hauptsatzes auf isobare, spontane Prozesse ergibt sich, dass die isobare Wärme Q_p der Summe der Energieänderung ΔU und $\Delta(pV)$ entspricht.

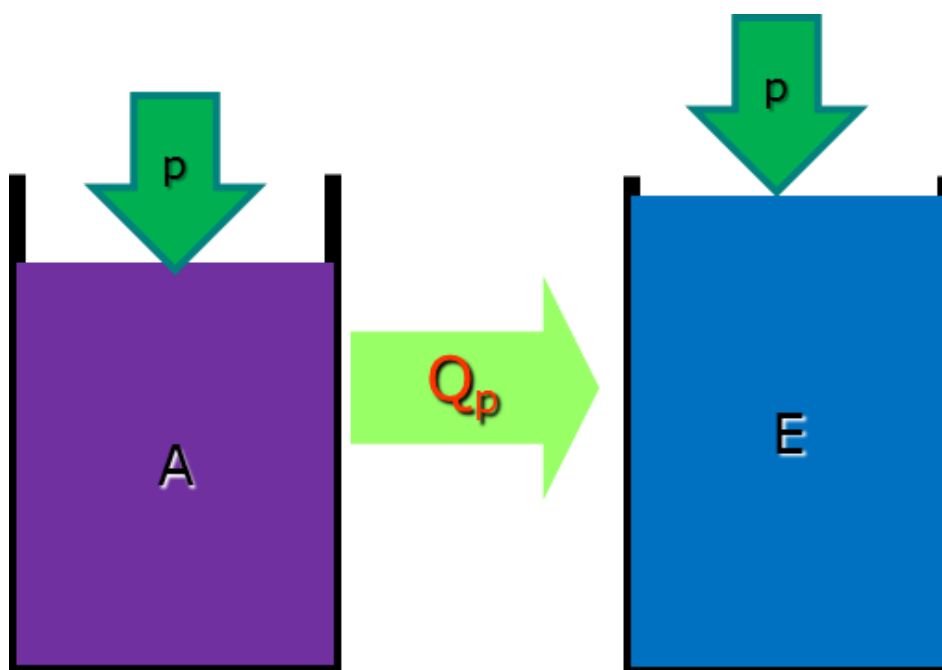


Abbildung 65: Isobarer spontaner Prozess

Da sehr viele Prozesse bei konstantem Druck ablaufen, ist es zweckmäßig, eine neue Größe zu definieren, deren Änderung gleich der zugeführten Wärmemenge dQ bei konstantem Druck ist. Wir nennen diese Größe die Enthalpie H , für die gilt: $dH = dQ_p$.

<p>Definition der Enthalpie</p>	$H \equiv U + pV$
<p>Wärme eines isobaren spontanen Prozesses</p>	$dH = dQ_p$
<p>Umrechnung ΔU in ΔH bei idealen Gasen</p>	$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ $\Delta H = \Delta U + \Delta_g n R T$

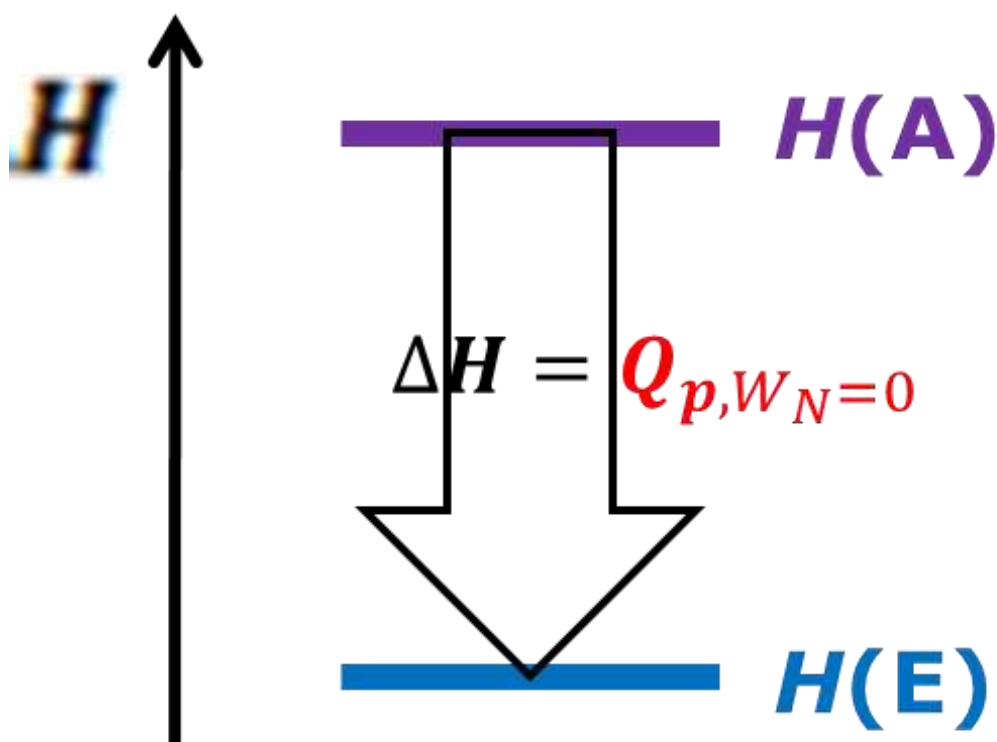


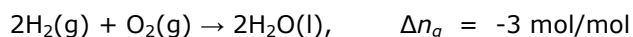
Abbildung 66: Prozessenthalpie

Wenn ein System bei konstantem Druck gehalten wird und nur Volumenarbeit verrichten kann, ist die Enthalpieänderung gleich der zugeführten Wärmemenge. Wenn man beispielsweise einer Heizspirale in einem mit Wasser gefüllten Becherglas eine el. Energie von 36 kJ zuführt (endothermer Prozess), ändert sich dadurch die Enthalpie des Wassers um $\Delta H = +36$ kJ.

Die Änderung der Enthalpie in einer Reaktion, bei der gasförmige Stoffe entstehen oder verbraucht werden, kann aus der Reaktionsenergie über

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g R T$$

(für $T = \text{const.}$) berechnet werden kann, mit Δn_g als Änderung der Stoffmenge der an der Reaktion beteiligten Gase. Betrachten wir beispielsweise die Knallgasreaktion:



bei der 3 mol gasförmiger Stoffe zu 2 mol Flüssigkeit umgesetzt werden, deren Volumen relativ zum Gasvolumen vernachlässigbar ist. Bei 298 K ist der Zusammenhang zwischen Änderung von Enthalpie und Innerer Energie während dieses Prozesses $\Delta H - \Delta U = \Delta n_g R T = -3 R T \approx -7,5 \text{ kJ}$

4.9.2 Die Messung von ΔH

Kalorimetrische Messungen bei konstantem Druck ergeben Enthalpieänderungen ($Q_p = \Delta H$).

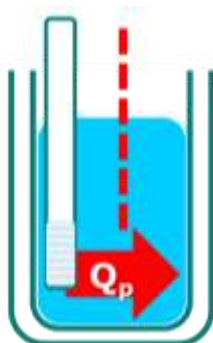


Abbildung 67: Kalorimeter für isobare Prozesse

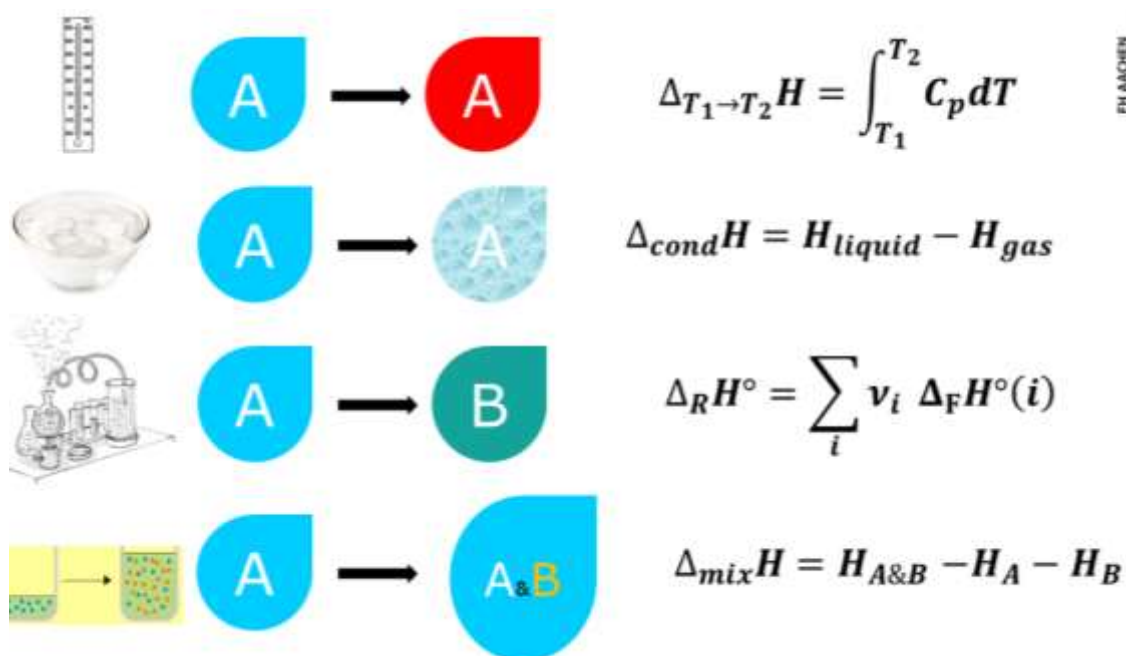


Abbildung 68: Enthalpieänderung

Die Enthalpie eines Stoffes hängt ab von

- der *chemischen Zusammensetzung* (Energie der Bindungen)
- der *Temperatur* (thermische Energie der Teilchen)
- der *Phase* (potentielle Energie zwischen den Teilchen)

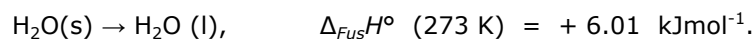
sowie bei *nicht-idealen* Systemen auch von

- der *Verdünnung* (potentielle Energie zwischen den Teilchen)

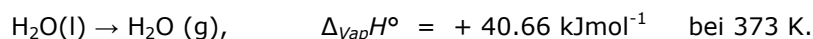
4.9.3 Enthalpieänderung bei Phasenübergängen

Betrachten wir ein Beispiel für eine Standardenthalpieänderung:

Die molare Standardschmelzenthalpie $\Delta_{fus}H^\circ$ ist die isobare Wärme, die benötigt wird um 1 mol eines Feststoffs bei 1 bar vollständig in den flüssigen Aggregatzustand überzuführen:



Die molare Standardverdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H^\circ$ ist die isobare Wärme, die benötigt wird um ein Mol einer Flüssigkeit bei 1 bar vollständig in den gasförmigen Aggregatzustand überzuführen.



Die Standardenthalpien sind in der Regel temperaturabhängig; bei 298 K beträgt die molare Verdampfungsenthalpie von Wasser $+44\text{ kJmol}^{-1}$.

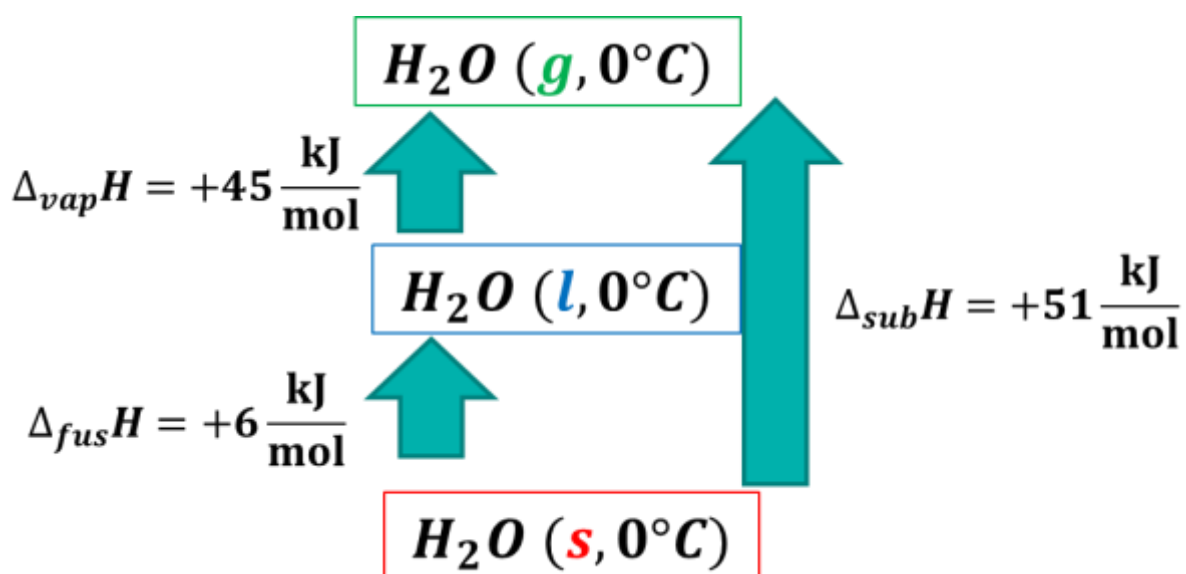


Abbildung 69: Verdampfung eines Feststoffes auf zwei Wegen

Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion: Änderungen der Enthalpie hängen nicht vom Weg ab, auf dem der Prozess verläuft. So kann die Überführung eines Feststoffes in ein Gas entweder als Sublimation ablaufen, oder in zwei Schritten (Schmelzen und anschließend Verdampfung der Flüssigkeit) vor sich gehen,

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

4.9.4 Enthalpie und Temperatur

Wenn die Temperatur eines Stoffes steigt, nimmt auch seine Enthalpie zu. Beim Auftragen der Enthalpie gegen die Temperatur erhält man eine Kurve, deren Steigung als Wärmekapazität bei konstantem Druck, C_p , bezeichnet wird.

Enthalpie, Temperatur und Wärmekapazität	$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p \quad H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$
---	--

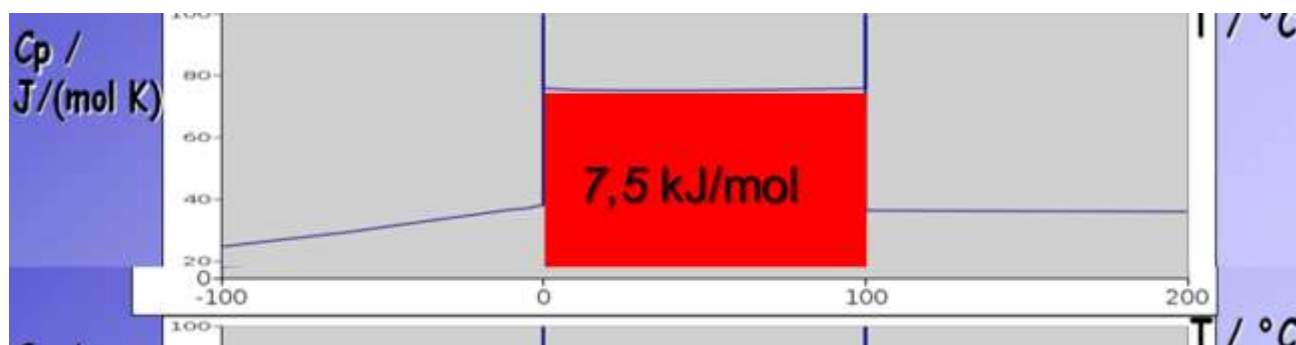
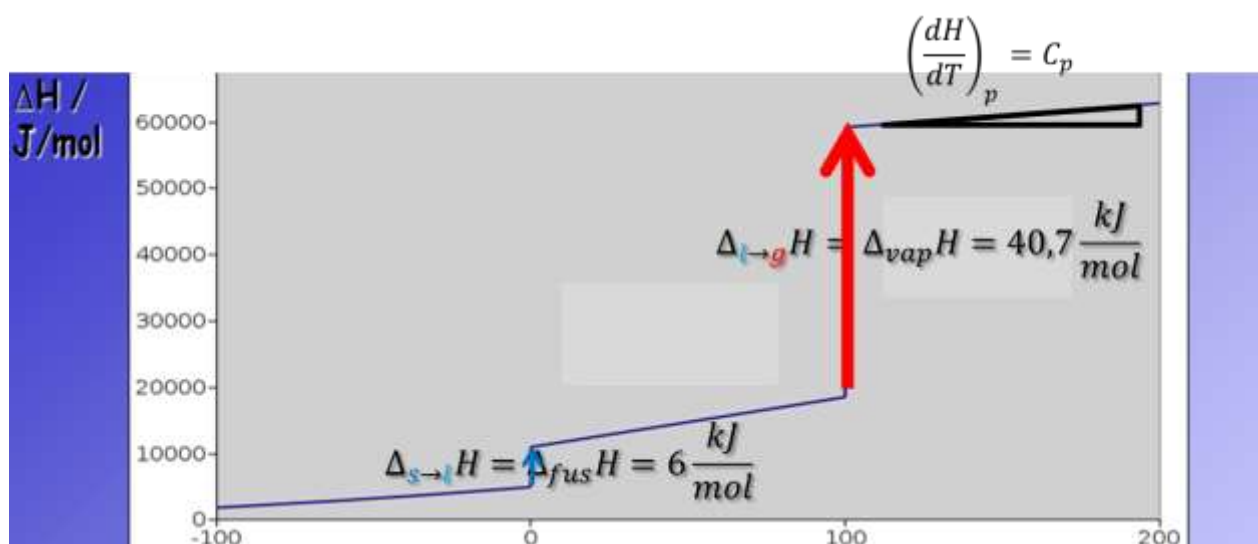


Abbildung 70: Enthalpie und Wärmekapazität von Wasser

4.9.5 Enthalpieänderung bei der Herstellung von Mischungen

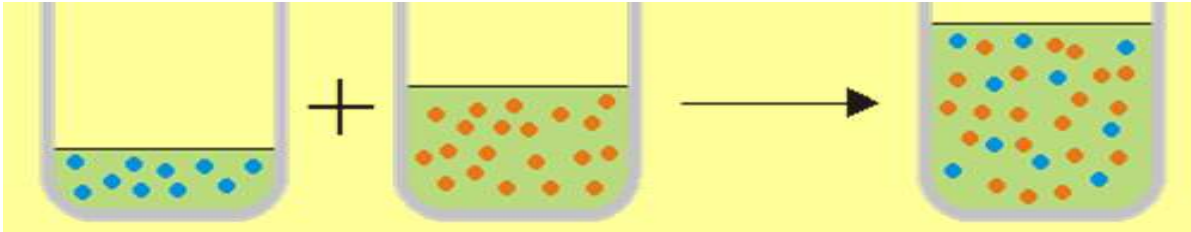


Abbildung 71: Enthalpieänderung beim Mischen

Die molare Standardlösungsenthalpie $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ist die isobare Wärme bei der Auflösung von 1 Mol einer Substanz in einer vorgegebenen Menge eines Lösungsmittels. Für HCl bzw. KCl in einem sehr großen Überschuss an Wasser erhält man



4.10 Übungsaufgabe - Satz von HESS



Die **isobaren Bildungsreaktion** von 1 g flüssigem Wasserstoffperoxid aus den gasförmigen Elementen ist mit einer Reaktionswärme $Q(I) = - 5.59 \text{ kJ}$ verbunden. Die isobare Bildungsreaktion von 1 g flüssigem Wasser aus den Elementen ist mit einer Reaktionswärme $Q(II) = - 15.83 \text{ kJ}$ verbunden. Ermitteln Sie aus diesen Daten

a) die **Reaktionswärme Q_1** der Reaktion : $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

b) die **Reaktionswärme Q_2** der Reaktion : $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$

$$\text{Molmasse von Wasserstoffperoxid} : 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molmasse von Wasser} : 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

4.11 Thermochemie und Satz von HESS -

Wie viel Wärme wird bei chemischen Reaktionen frei?



Die Thermochemie ist die Lehre von der Wärmeenergie, die von chemischen Reaktionen aufgenommen oder freigesetzt wird. Q wird als Änderung der Inneren Energie (wenn die Reaktion bei konstantem Volumen verläuft) oder Enthalpie (bei Reaktionen unter konstantem Druck) interpretiert.

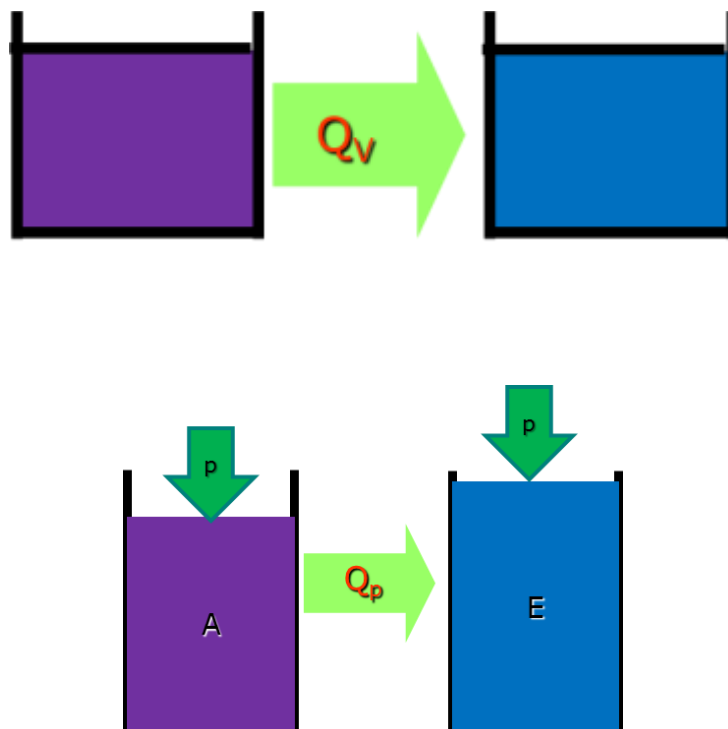


Abbildung 72: Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie

Wir bezeichnen einen Prozess, der unter Wärmefreisetzung verläuft, als exotherm, und einen Prozess, dem Wärme zugeführt werden muss, als endotherm. Für exotherme Prozesse gilt $\Delta H < 0$. Umgekehrt steigt die Enthalpie durch die Aufnahme von Wärmeenergie an; für endotherme Prozesse gilt $\Delta H > 0$.

Als Standardzustand bezeichnet man die reine Form einer Substanz bei der jeweiligen Temperatur und einem Druck von 10^5 Pa (1 bar). (Für gelöste Stoffe ist der Standardzustand als Aktivität 1 mol/L definiert). Die Änderung der Standardenthalpie während einer chemischen Reaktion oder eines physikalischen Prozesses ergibt sich aus der Differenz der Enthalpie der Produkte und der Ausgangsstoffe jeweils im Standardzustand und bei derselben festgelegten Temperatur. Die Temperatur schreibt man gelegentlich in Klammern hinter die Enthalpie, z.B. $\Delta H^\circ(298)$.

Tabelle 14 und Abbildung 73 fassen die verschiedenen Arten von Umformungsenthalpien zusammen, mit denen man in der Thermodynamik arbeitet.

Umbildung	ablaufender Prozess	Symbol
Atomisierung	Spezies (s,l,g) → Atome (g)	$\Delta_{Atom}H$
Reaktion	Ausgangsstoff → Produkte	$\Delta_R H$
Verbrennung	Verbindung(s,l,g) + O ₂ (g) → CO ₂ (g), H ₂ O(l,g)	$\Delta_{Comb}H$
Bildung	Elemente → Verbindung	$\Delta_f H$

Tabelle 14: Prozessenthalpien

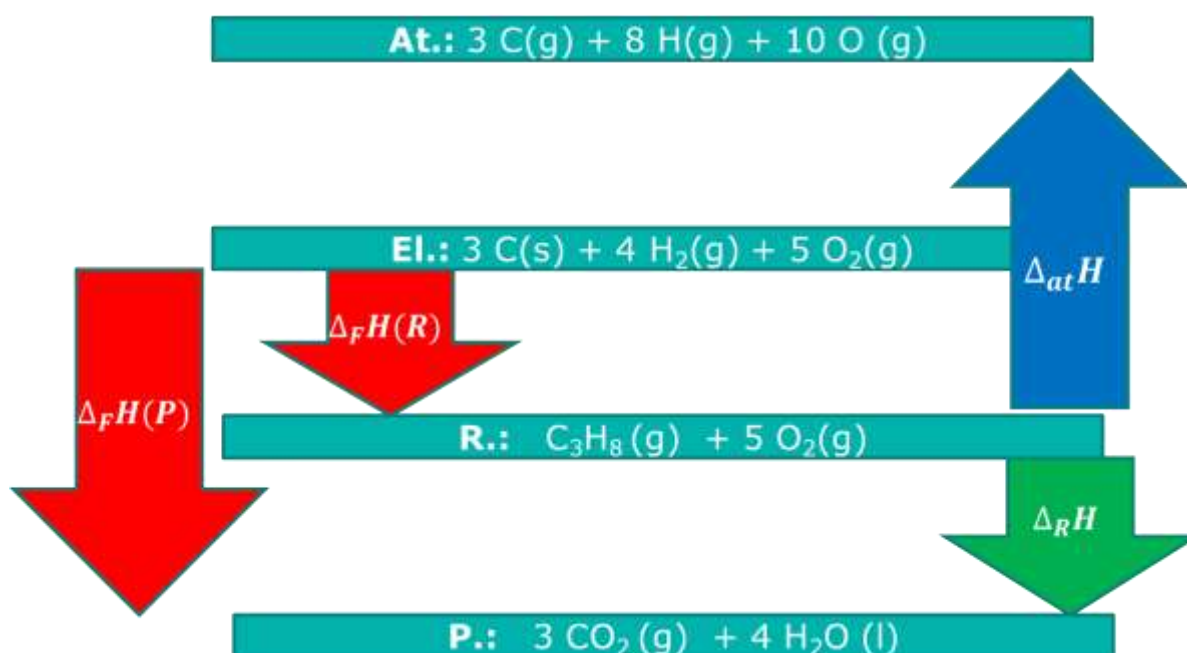
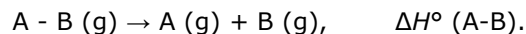


Abbildung 73: Übersicht über Reaktionsenthalpien

4.11.1 Dissoziationsenthalpien und Bindungsenthalpien

Die molare Dissoziationsenthalpie, ΔH° (A-B), ist die isobare Wärme bei vollständiger Spaltung eines Mols einer Bindung A-B:



Dabei können A und B Atome oder Atomgruppen sein.

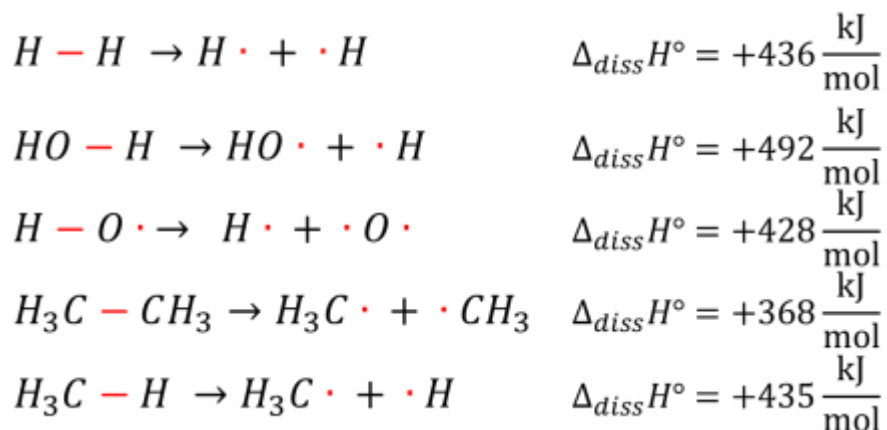


Tabelle 15: Dissoziationsenthalpien

Die Dissoziationsenthalpie einer bestimmten Bindung hängt von der Struktur des Molekülrests ab. So ist z.B. für H_2O ΔH° (HO-H) = + 492 kJ/mol, während man für das Fragment OH nur noch ΔH° (O-H) = 428 kJ/mol erhält. Die molare Bindungsenthalpie $H(A-B)$ ergibt sich aus einer Mittelung von Dissoziationsenthalpien der Bindung A-B in verschiedenen Molekülen.

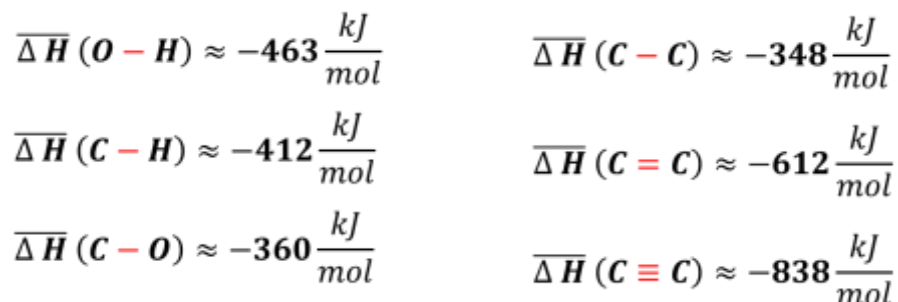
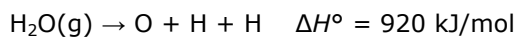


Tabelle 16: Mittlere Bindungsenthalpien, $\Delta H_b(A-B)$

4.11.2 Atomisierungsenthalpie

Die Standardenthalpie für den Zerfall eines Mols eines Stoffes in seine Atome nennt man molare Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H^\circ$. Die Atomisierungsenthalpie ergibt sich als Summe der Bindungsenthalpien. Bsp:

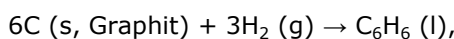


4.11.3 Standardbildungsenthalpien

Die molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ entspricht der isobaren Wärme bei der Synthese eines Mols einer Verbindung aus den reinen Elementen bei 1 bar.

Der Referenzzustand eines Elementes ist dessen stabilste Form. So ist beispielsweise der Referenzzustand von Stickstoff bei 298 K das zweiatomige Gas N_2 , von Kohlenstoff Graphit und von Zinn die weiße (metallische) Modifikation.

Die Standardbildungsenthalpie von Benzol beträgt + 49 kJ/mol und entspricht der isobaren Wärme der Reaktion



Die Standardbildungsenthalpien von Elementen im Referenzzustand sind bei jeder Temperatur gleich Null.

$$\Delta_F H^\circ(\text{H}_2\text{O} (g)) = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_F H^\circ(\text{H}_2\text{O} (l)) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_F H^\circ(\text{NO} (g)) = +90,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_F H^\circ(\text{NaCl} (s)) = -411,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_F H^\circ(\text{CO}_2 (g)) = -393,8 \text{ kJ/mol}$$

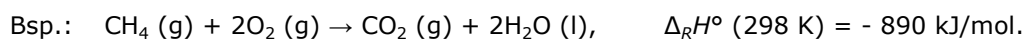
$$\Delta_F H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(g)) = -103,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_F H^\circ(\text{Cl}_2 (g)) = 0 \text{ kJ/mol}$$

Tabelle 17: Standardbildungsenthalpien $\Delta_F H^\circ$ bei 298 K

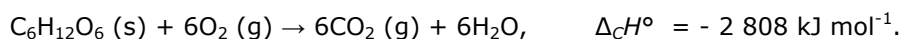
4.11.4 Die Enthalpien chemischer Reaktionen

Die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ entspricht der isobaren Wärme bei der vollständigen Umwandlung der Reaktanten in die Produkte bei 1 bar entsprechend der Reaktionsgleichung.



Bei der isobaren Umsetzung von 1 mol reinem, gasförmigem CH_4 mit 2 mol reinem, gasförmigem Sauerstoff unter Bildung von 1 mol reinem, gasförmigem CO_2 und 2 mol reinem, flüssigem Wasser bei 1 bar und 298 K werden also 890 kJ Wärme frei.

Für Standardenthalpien einiger besonders wichtiger Reaktionen werden spezielle Namen verwendet. So ist die Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_C H^\circ$ die Standardreaktionsenthalpie der vollständigen Oxidation einer organischen Verbindung zu CO_2 und H_2O (wenn die Substanz nur C, H, und O enthält) und N_2 (wenn auch Stickstoff Bestandteil der Verbrennung ist). Bsp:



Das bedeutet: Wenn 1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (oder 180g) unter Standardbedingungen bei 298 K verbrannt wird, wird eine isobare Wärmemenge von 2 808 kJ freigesetzt.

4.11.5 Der Satz von HESS

Die Standardenthalpien komplexer Reaktionen kann man durch geeignete Kombinationen der Enthalpien einfacher Teilreaktionen bestimmen. Dies ist eine spezielle Anwendung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Satz von HESS: *Die Standardenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standardenthalpien einer Folge von Reaktionen, in die die betreffende Reaktion formal zerlegt werden kann.*

Diese Einzelschritte müssen praktisch nicht unbedingt realisierbar sein; die Zerlegung kann in rein hypothetische Teilreaktionen erfolgen, einzig unter der Bedingung, dass die Stoffbilanz erfüllt ist. Die Gitterenergie eines Kristalls ist nicht direkt messbar, lässt sich aber aus einer Reihe von messbaren Energien zu einem Kreisprozess formulieren (BORN-HABER-Kreisprozess).

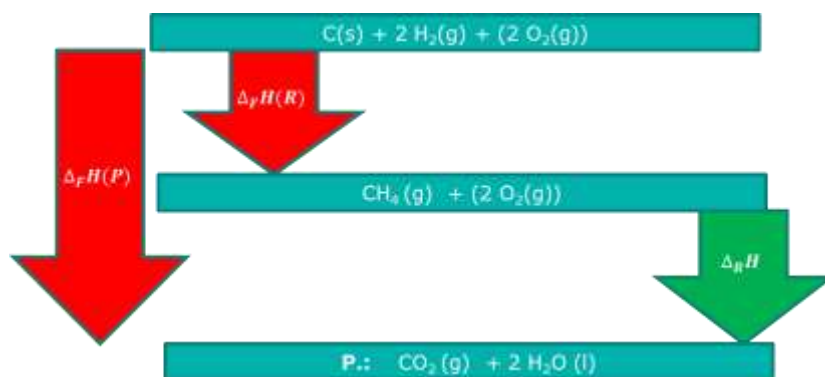


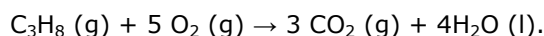
Abbildung 74: Satz von Hess : Ermittlung der Bildungsenthalpie aus der Verbrennungsenthalpie

4.11.6 Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Bildungsenthalpien

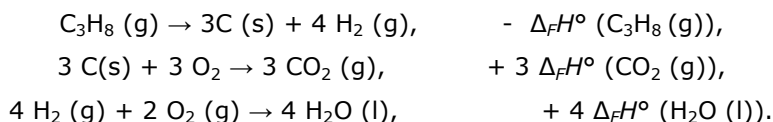
Besonders einfach lässt sich die Reaktionsenthalpie berechnen, wenn thermochemische Daten (Bildungsenthalpien; Wärmekapazitäten) aller an der Reaktion beteiligten Stoffe vorliegen.

Berechnung von Reaktionsenthalpien	$\Delta_R H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_F H^\circ(i)$
---	---

Wir können uns vorstellen, dass zunächst die Ausgangsstoffe in ihre Elemente zerlegt und diese dann zu den Produkten zusammengesetzt werden. Die Enthalpie der Gesamtreaktion, $\Delta_R H^\circ$, ist dann die Summe dieser "Zerstörungs"- und Bildungsenthalpien. Betrachten wir die Reaktion



Ihre Enthalpie ist die Summe folgender Beiträge:



Aus den Daten der Bildungsenthalpien erhalten wir dafür

$$\Delta_R H^\circ = 4 \Delta_F H^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) + 3 \Delta_F H^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) - \Delta_F H^\circ (\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g})) = -2219.8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

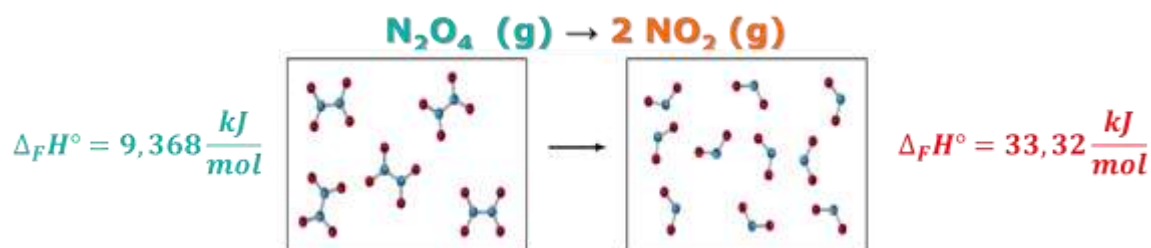


Abbildung 75: Reaktionsenthalpie und Bildungsenthalpie

Die Standardenthalpie für die formulierte Reaktion ist definiert als Differenz zwischen den molaren Standardbildungsenthalpien der reinen Produkte und der reinen Ausgangsstoffe – entspricht also der Reaktionswärme bei 100% Umsatz.

Bei idealen Systemen ist die Enthalpie nicht konzentrationsabhängig; während der Reaktion verändert sich die Enthalpie linear von der Reaktantenthalpie zur Produktenthalpie.

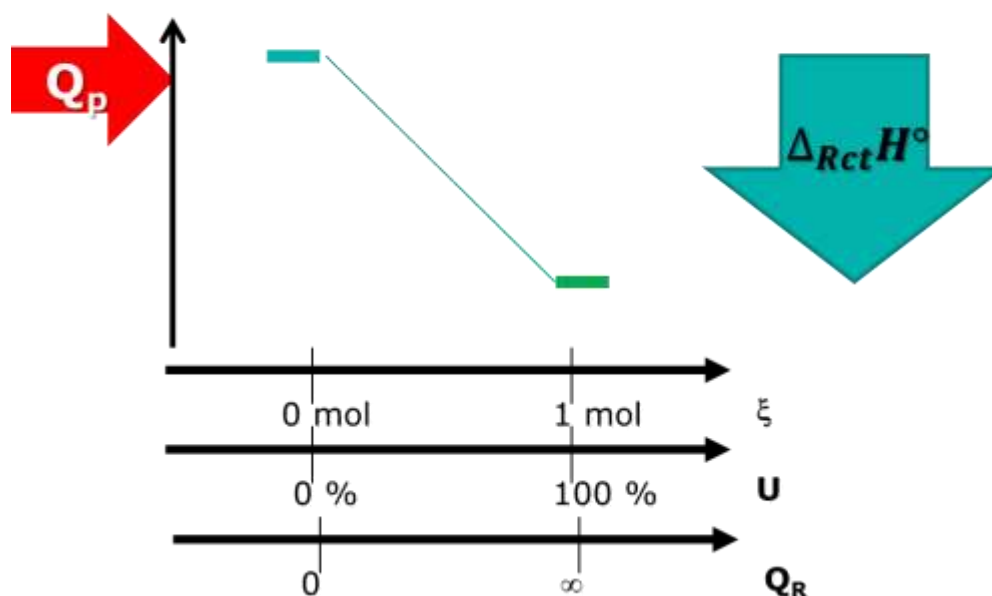
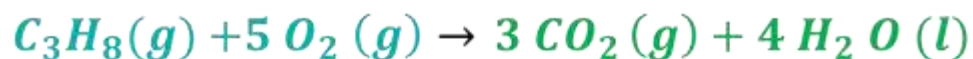


Abbildung 76: Reaktionsstand, Umsatz und Reaktionsquotient

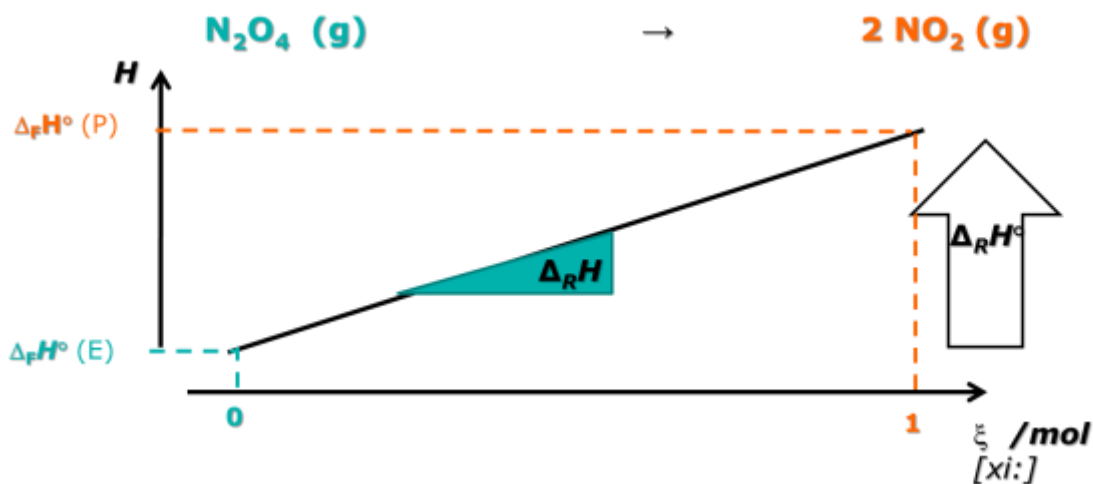


Abbildung 77: Enthalpieänderung bei der Gleichgewichtsreaktion $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$

	H	S	$G (\mu)$
?	Enthalpie = Maß für Energie-Inhalt	Entropie = Maß für Energie-Verteilung	Chemisches Potential = Maß für Stabilität
Messung	$\Delta H = Q_p$ Wärme (spontan, isobar)	$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$ red. Wärme (reversibel)	$\Delta G = W_{N,\text{rev}}$ Nutzarbeit (reversibel, isobar)
ändert sich	Temperatur, Phase, Reaktion	Temperatur, Phase, Verdünnung, Reaktion	Temperatur, Phase, Verdünnung, Reaktion
Hauptsatz	Gesamtenergie bleibt erhalten	Gesamtentropie nimmt zu	Chem. Potential nimmt ab

Abbildung 78: Energiegrößen in der Thermodynamik

4.11.7 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien

Wenn ein Stoff von der Temperatur T_1 auf T_2 erwärmt wird, ändert sich seine Enthalpie von $H(T_1)$ auf $H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ (unter der Voraussetzung, dass im betrachteten Temperaturbereich kein Phasenübergang stattfindet). Diese Gleichung können wir auf alle an der Reaktion beteiligten Stoffe j anwenden; daher schreiben wir für die Änderung der Standardreaktionsenthalpie als

<p>KIRCHHOFFSches Gesetz</p> $\Delta_R C_p = \sum_i \nu_i C_{p,m}(i)$	$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p dT$
--	--

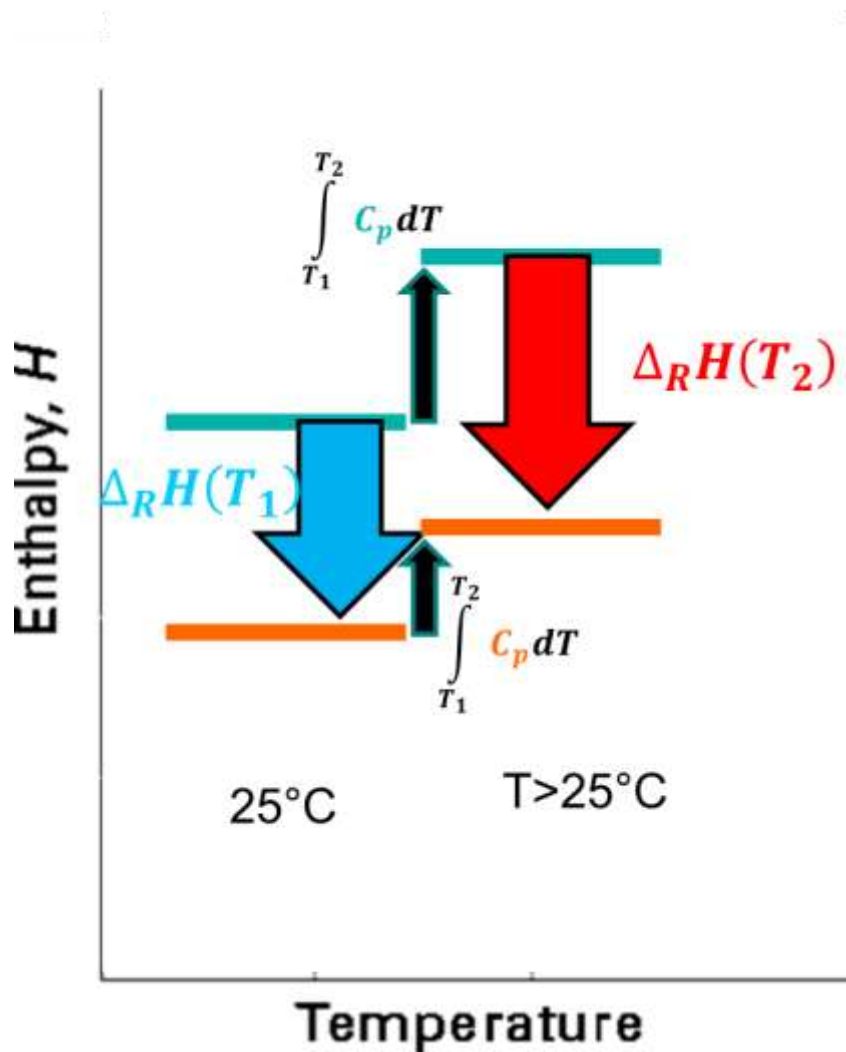


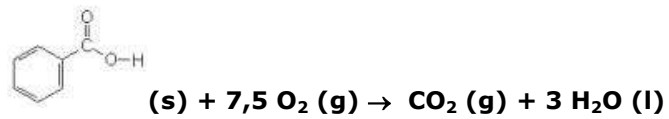
Abbildung 79: KIRCHHOFFSches Gesetz

$\Delta_R C_p$ ist die Differenz zwischen den molaren Wärmekapazitäten der Produkte und Reaktanden, jeweils gewichtet mit der entsprechenden Stöchiometriezahl aus der Reaktionsgleichung ($\Delta_R C_p = \sum_i \nu_i C_{p,m}(i)$). Für einfache Rechnungen kann die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie auch völlig vernachlässigt werden (ULICHsche Näherung)

4.12 Übungsaufgabe - Bildungsenthalpie aus Verbrennungsenthalpie



Bei der isobaren Verbrennung von Benzoesäure zu Kohlendioxid und flüssigem Wasser wird bei 25 °C pro Formelumsatz



eine Wärme von 3 224 kJ frei.

- Berechnen Sie die **molare Bildungsenthalpie** $\Delta_f H$ von Benzoesäure.
- Berechnen Sie die **spezifische Verbrennungswärme** Q_{sp} von Benzoesäure

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Kohlendioxid (g): } -393,77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Wasser (l): } -285,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molmasse von Benzoesäure : } 122,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

4.13 Übungsaufgabe -
Bildungsenthalpie aus
Bindungsenthalpien



Hydrazin ist eine gasförmige Verbindung der Summenformel N_2H_4 . (mit N-N-Einfachbindung).

- Schätzen Sie die **molare Bildungsenthalpie $\Delta_f H$** von Hydrazin aus Bindungsenthalpien ab.
- Skizzieren Sie ein **Enthalpiediagramm**

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Stickstoffatomen (g): } + 470.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Wasserstoffatomen (g): } + 217.94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Bindungsenthalpie der N – N – Bindung (Mittelwert): } - 167 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Bindungsenthalpie der N – H – Bindung (Mittelwert): } - 386 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Manche Vorgänge laufen von selbst (spontan) ab, andere hingegen nur, wenn sie von außen beeinflusst werden. Ein Gas dehnt sich in jedes verfügbare Volumen aus, es zieht sich aber nicht von allein in ein kleineres Volumen zusammen. Wärme fließt spontan nur von einem Körper höherer Temperatur zu einem Körper niedriger Temperatur.

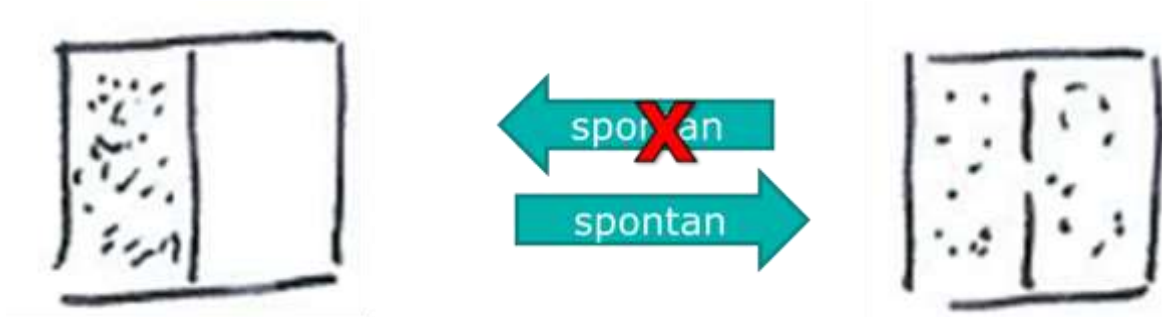


Abbildung 80: spontane Expansion eines Gases ins Vakuum



Abbildung 81: spontaner Wärmefluss von hoher zu niedriger Temperatur

Bei jedem Vorgang bleibt die Gesamtenergie zwar konstant, geändert wird aber ihre Verteilung: Spontane Vorgänge sind immer mit einer Verringerung der "Qualität" von Energie verbunden in dem Sinne, dass sie dabei stärker verteilt wird, so dass mehr Unordnung resultiert. *Spontane Vorgänge sind eine Folge des Strebens der Welt nach größerer Unordnung.*

Spontane Vorgänge lassen sich niemals umkehren, ohne dass (irgendwo im Weltall) die Qualität von Energie verringert wird. Aus dieser Erfahrung formulieren wir nach Lord KELVIN das folgende allgemeine Prinzip (II. Hauptsatz der Thermodynamik):

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

5.1 Konzept der Entropie nach CLAUSIUS und BOLTZMANN - *Wie viel Chaos steckt in einem System?*



Als Folge des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik wurde die Innere Energie U eingeführt. Diese ist eine Zustandsfunktion, mit deren Hilfe wir beurteilen können, ob ein Prozess möglich ist: Nur Vorgänge, bei denen die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems konstant bleibt, sind erlaubt.

Auch der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der ein Kriterium für die Freiwilligkeit von Vorgängen liefert, führt uns zu einer Zustandsfunktion, der Entropie S , die wir noch definieren werden. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, zu beurteilen, ob ein Zustand von einem zweiten Zustand aus durch eine freiwillige Zustandsänderung erreichbar ist.

Anhand des Ersten Hauptsatzes entscheiden wir, ob eine Zustandsänderung *erlaubt* ist (dies ist genau dann der Fall, wenn die Energie erhalten bleibt); anhand des Zweiten Hauptsatzes entscheiden wir, welche der erlaubten Zustandsänderungen *freiwillig* ablaufen.

Dies führt uns zu einer anderen Formulierung des Zweiten Hauptsatzes:

Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines isolierten Systems zu

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_{System} + \Delta S_{Umgebung} \geq 0$$

Irreversible thermodynamische Prozesse laufen stets freiwillig ab; also muss die Entropie zunehmen. ($\Delta S_{ges} = \Delta S_{System} + \Delta S_{Umgebung} > 0$) *Irreversible Prozesse produzieren Entropie.* Reversible Prozesse dagegen verlaufen genau als ausbalancierte Abfolge von Teilschritten; in jedem Stadium ist das System mit seiner Umgebung im Gleichgewicht. ($\Delta S_{ges} = \Delta S_{System} + \Delta S_{Umgebung} = 0$) *Bei reversiblen Prozessen wird keine Entropie erzeugt.*



Abbildung 82: Zweiter Hauptsatz für isolierte Systeme



Abbildung 83: Zweiter Hauptsatz für geschlossene Systeme

Die Entropie kann über mikroskopische statistische Betrachtungen eingeführt werden, so wie es Ludwig BOLTZMANN gelungen ist, oder über die Thermodynamik mit Hilfe des CARNOTSchen Kreisprozesses. Eine interessante Einführung der Entropie als „Wärmeinhalt eines Systems“ bzw. „Maß für die Menge an Unruhe in einem System“ stammt von Job (Job, 2010). In diesem Konzept wird die Temperatur als Partnergröße zur Entropie mit der „Unruhepegel in einem System“ gleichgesetzt und viele Analogien aufgezeigt.

5.1.1 Mikroskopische Betrachtungen

Mit einem Würfel werden wir die Zahlen 1 - 6 mit gleicher Wahrscheinlichkeit würfeln. Mit zwei Würfeln werden wir als Summe der Augenzahlen 2 bis 12 erhalten, aber mit unterschiedlicher Häufigkeit, denn es gibt für die Summe 2 bzw. 12 nur jeweils die eine Möglichkeit 1+1 bzw. 6+6, für die Summe 7 hingegen die $\Omega = 6$ Möglichkeiten 1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1:

Augenzahl	Möglichkeiten Ω
2	1+1 1
3	1+2 2+1 2
4	1+3 2+2 3+1 3
5	1+4 2+3 3+2 4+1 4
6	1+5 2+4 3+3 4+2 5+1 5
7	1+6 2+5 3+4 4+3 5+2 6+1 6
8	2+6 3+5 4+4 5+3 6+2 5
9	3+6 4+5 5+4 6+3 4
10	4+6 5+5 6+4 3
11	5+6 6+5 2
12	6+6 1

Tabelle 18: Mikrozustände und Makrozustände (Ω) beim Würfeln mit 2 Würfeln

Mit zunehmender Zahl von Würfeln (Teilchen) nimmt die Wahrscheinlichkeit, eine mittlere Augenzahl zu würfeln (die Teilchen bei einer mittleren Energie zu finden), im Vergleich zur Wahrscheinlichkeit, eine andere Augenzahl zu würfeln (Teilchen bei einer anderen Energie zu finden), überproportional zu. Das statistische Gewicht Ω wächst extrem schnell mit zunehmender Teilchenzahl (Würfeln), d.h. andere als die wahrscheinlichste Summe beim Würfeln werden kaum realisiert.

Ludwig BOLTZMANN legte so die Entropie S fest:

BOLTZMANNSCHE Entropieformel	$S = k \ln \Omega$
---	--------------------

$$\text{Boltzmannkonstante (k oder } k_B) \quad k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Weitere Ausführungen siehe Zusatzskript „statistische Thermodynamik“

5.1.2 Entropie, Unordnung und Information

Wir können einen Einblick in den Entropiezuwachs bei der Mischung zweier Gase gewinnen, wenn wir diesen Vorgang zunächst einmal für eine wesentlich geringere Anzahl von Molekülen betrachten.

Einen Zustand hoher Ordnung haben wir zum Beispiel bei einem neuen Satz von Skatkarten, in dem alle Karten in der richtigen Rangordnung vom Kreuz As bis zur Karo Sieben liegen.

Wenn wir nun das Kartenspiel kräftig mischen, wird die vorherige Anordnung völlig zerstört. Wir erhalten eine der $32!$ möglichen Anordnungen, da die Gesamtzahl der Anordnungen des Skatspiels $32!$ ist, wissen aber nicht welche. Wir haben die *gesamte Information verloren*, die wir zuvor über die Anordnung der Karten besaßen.

Der Mischvorgang ist deswegen irreversibel, weil die Zahl der "ungeordneten" Zustände, also jener Anordnungen, die von der ursprünglichen abweichen, um vieles größer ist als eins. Wir können daher die Ergebnisse des Mischens so zusammenfassen:

- Abnahme der Ordnung,
- Zunahme der Unordnung,
- Verlust der Information;
- Zuwachs an Entropie.

5.1.3 CARNOTScher Kreisprozess und Entropie nach CLAUDIUS

Der CARNOTSche Kreisprozess zeigt uns die Wirkungsweise einer idealisierten Maschine, in der Wärme aus einem Wärmebehälter der Temperatur T_1 teilweise in Arbeit verwandelt und zum anderen Teil an einen kälteren Behälter der Temperatur T_2 abgegeben wird.

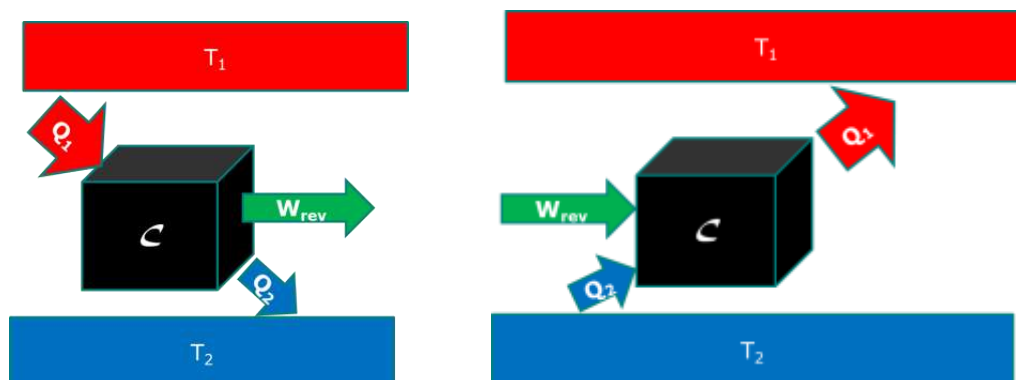


Abbildung 84: CARNOT-Maschine als Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe

Der Stoff, der die Wärme transportiert und die Arbeit verrichtet, wird zum Schluss in denselben Zustand zurückgebracht, den er ursprünglich besaß; einen solchen Vorgang nennt man *Kreisprozess*.

Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine	$\eta_{\text{carnot}} = -\frac{W_{\text{rev}}}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
---	--

5.1.4 Entropie und reduzierte Wärme

Wir können einen reversiblen CARNOTSchen Kreisprozeß in den Temperaturgrenzen T_1 und T_2 auch folgendermaßen umschreiben:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = nR \frac{V_B}{V_A} + nR \frac{V_D}{V_C} = nR \frac{V_B}{V_A} - nR \frac{V_B}{V_A} = 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Man kann jeden beliebigen reversiblen Kreisprozess näherungsweise in eine Anzahl von CARNOT-Prozessen zerlegen. Diese Näherung gilt exakt, wenn man zu

infinitesimalen CARNOT-Teilprozessen übergeht.

$$\oint \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Das Verschwinden eines Kreisintegrals bedeutet, dass der Integrand ein vollständiges Differential irgendeiner Zustandsfunktion des Systems ist. Wir können daher eine neue Zustandsfunktion, die Entropie, folgendermaßen definieren:

Thermodynamische Definition der Entropie	$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$
---	----------------------------------

Für einen Übergang vom Zustand A in den Zustand B gilt:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Die Funktion S wurde zuerst von CLAUSIUS (1865) eingeführt, die er Entropie (von "εν τρεπειν", eine Richtung geben) nannte. Die Gleichung $dS = dQ_{\text{rev}}/T$ besagt, dass das unbestimmte Differential dQ_{rev} bei Multiplikation mit $1/T$ ein bestimmtes Differential wird. Der Integrand $\int_A^B dQ_{\text{rev}}$ hängt vom Reaktionsweg ab, der Integrand $\int_A^B dQ_{\text{rev}}/T$ jedoch nicht. Dies ist eine weitere, alternative Aussage des II. Hauptsatzes der Thermodynamik.

5.2 Prozessentropien - wann und wie ändert sich das Chaos in einem System?



$\Delta_{T_1 \rightarrow T_2} S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$

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

$\Delta_R S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ(i)$

$\Delta_{mix} S = n_A R \ln \left(\frac{V_{A&B}}{V_A} \right) + n_B R \ln \left(\frac{V_{A&B}}{V_B} \right)$

FH AACHEN
UNIVERSITY OF
APPLIED SCIENCES

Abbildung 85: Übersicht Entropieänderungen

Die Entropie eines Stoffes hängt ab von

- der *chemischen Zusammensetzung* und der *Konformation* der Moleküle
- der *Temperatur*
- der *Phase*

sowie bei *allen* Systemen auch von

- der *Verdünnung*

5.2.1 Entropieänderung bei Änderung der Phase

Mit dem Sieden bzw. Erstarren eines Stoffes gehen Veränderungen des Ordnungszustandes seiner Bausteine einher, d.h. bei diesen Prozessen ändert sich die Entropie.

Betrachten wir ein System bei seiner Phasenübergangstemperatur T_t , der Temperatur, wo sich zwei Phasen bei Normaldruck miteinander im Gleichgewicht befinden. Für das Gleichgewicht flüssiges Wasser/Eis liegt diese Temperatur bei 0°C (273 K), für flüssiges Wasser/Wasserdampf bei 100°C (373 K). Da an diesem Punkt ein Phasengleichgewicht vorliegt, verläuft dort jeglicher Wärmeaustausch zwischen beiden Phasen reversibel. Bei konstantem Druck gilt $Q = \Delta_t H$; wir erhalten somit für die Entropieänderung

Entropieänderung bei Phasenübergang	$\Delta_{Fus}S = \frac{\Delta_{Fus}H}{T_{Fus}} \quad \Delta_{Vap}S = \frac{\Delta_{Vap}H}{T_{Vap}}$
--	---

	Schmelzen (bei T_{Fus})	Verdampfen (bei T_{Vap})
Argon, Ar	$14.2 \frac{J}{K mol}$ (bei 83.3 K, 1 bar)	$74.5 \frac{J}{K mol}$ (bei 87.3 K, 1 bar)
Benzol, C₆H₆	$38.0 \frac{J}{K mol}$ (bei 279 K, 1 bar)	$87.2 \frac{J}{K mol}$ (bei 353 K, 1 bar)
Wasser, H₂O	$22.0 \frac{J}{K mol}$ (bei 273.15 K, 1 bar)	$109.0 \frac{J}{K mol}$ (bei 373.15 K, 1 bar)
Helium, He	$4.8 \frac{J}{K mol}$ (bei 1.8 K, 30 bar)	$19.9 \frac{J}{K mol}$ (bei 4.22 K, 1 bar)

Tabelle 19: Standardentropien und Temperaturen von Phasenübergängen

5.3 Übungsaufgabe - Thermodynamik einer Phasenänderung



100 g Quecksilber werden bei Standarddruck zum Sieden erhitzt und bei der Siedetemperatur verdampft.

Berechnen Sie für den Verdampfungsprozess die Änderungen

- der **Enthalpie $\Delta_v H$**
- und der **Entropie $\Delta_v S$**

$$\text{Molmasse von Quecksilber: } 200.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Siedetemperatur von Quecksilber bei Standarddruck: } 357 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Spezifische isobare Verdampfungswärme von Quecksilber bei Standarddruck : } + 287.6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\text{Gaskonstante } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

5.3.1 Entropieänderung bei Volumen- und Temperaturänderung

Wir können die Entropie eines Systems bei einer beliebigen Temperatur T_E bzw. einem beliebigen Volumen V_E berechnen; Voraussetzung ist, dass die Entropie für eine andere Temperatur T_A bzw. einem anderen Volumen V_A bekannt ist. Betrachtet man einen reversiblen Prozess für geschlossene Systeme, so gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$dU = dQ_{rev} + dW_{rev}$$

Wir setzen für $dW_{rev} = -pdV$ und für $dQ_{rev} = TdS$ sowie für ein ideales Gas $dU = C_V dT$

$$C_V dT = TdS - pdV$$

Auflösen nach dS und Integration ergibt

$$S_E - S_A = \int_{T_A}^{T_E} \frac{C_V}{T} dT - \int_{p_A}^{p_E} \frac{p}{T} dV$$

Hält man die Temperatur konstant, so ergibt sich für die

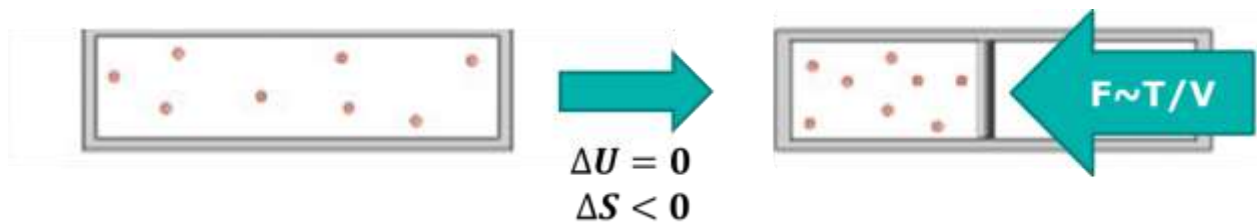


Abbildung 86: Expansion eines Gases

**Entropieänderung bei
Volumenänderung eines idealen Gases**

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

und allgemein für die Mischung zweier idealer Komponenten

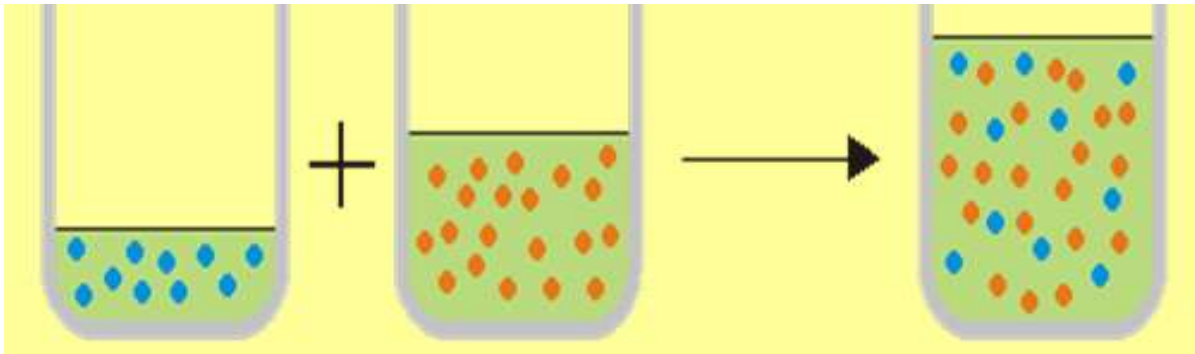


Abbildung 87: Herstellung einer homogenen Mischung

Mischung zweier idealer Komponenten	$\Delta_{Mix}S = n_A R \ln \left(\frac{V_{A\&B}}{V_A} \right) + n_B R \ln \left(\frac{V_{A\&B}}{V_B} \right)$
--	---

Hält man das Volumen konstant, so ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Entropie

$$S_{T_E} = S_{T_A} + \int_{T_A}^{T_E} \frac{C_V dT}{T}$$

Für den isobaren Fall, wird C_V in der Gleichung durch C_p ersetzt.

Für den Fall, dass die Wärmekapazität *nicht* von der Temperatur abhängt, erhalten wir nach Integration:

Entropieänderung bei Temperaturänderung	$S_{T_E} = S_{T_A} + C_p \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right)$
	$S_{T_E} = S_{T_A} + C_V \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right)$

5.4 Übungsaufgabe - Thermodynamik
*bei Temperatenausgleich und
 Mischung*



2 kg Benzol (C_6H_6) mit der Anfangstemperatur $50\text{ }^\circ\text{C}$ werden mit 4 kg Toluol ($C_6H_5-CH_3$) mit der Anfangstemperatur $20\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt. Die beiden Komponenten bilden ein ideales System. Berechnen Sie

die **Enthalpieänderungen ΔH** der Systeme I und II und des Gesamtsystems

die **Entropieänderungen ΔS** der Systeme I und II und des Gesamtsystems

$$\text{Spezifische isobare Wärmekapazität von Benzol: } 1.75 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Spezifische isobare Wärmekapazität von Toluol: } 1.75 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Dichte von Benzol: } 0.88 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\text{Molmasse von Benzol: } 78.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Dichte von Toluol: } 0.88 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\text{Molmasse von Toluol: } 92.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Gaskonstante } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

5.4.1 Die Messung der Entropie

Die Entropie eines Systems bei der Temperatur T kann auf seine Entropie bei $T = 0$ K zurückgeführt werden, indem man die Wärmekapazität C_p bei verschiedenen Temperaturen misst und mit Hilfe dieser Daten das Integral $\int (C_p T^{-1}) dT$ auswertet. Dabei muss man für jeden Phasenübergang zwischen $T = 0$ und der betrachteten Temperatur die jeweilige Phasenübergangsentropie ($\Delta_i H/T_i$) addieren. Wenn eine Substanz bei T_{Fus} schmilzt und bei T_{Vap} siedet, dann ist ihre Entropie oberhalb der Siedetemperatur:

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{Fus}} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{Fus}H}{T_{Fus}} + \int_{T_{Fus}}^{T_{Vap}} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_{Vap}H}{T_{Vap}} + \int_{T_{Vap}}^T \frac{C_p(g)dT}{T}$$

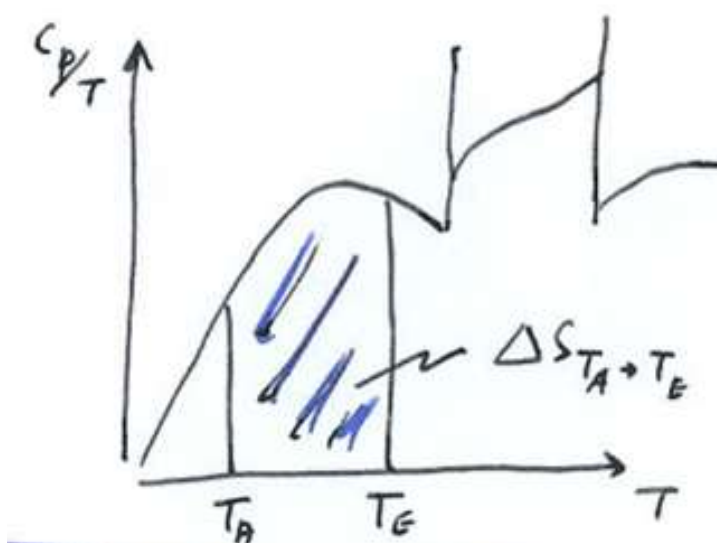


Abbildung 88: Quotient $C_{p,m}/T$ für Stickstoff als Funktion der Temperatur

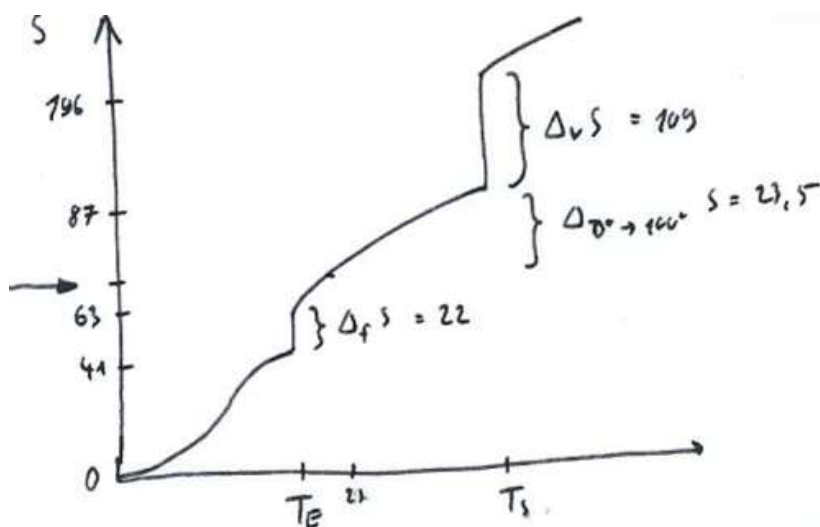


Abbildung 89: Entropie und Temperatur

Eine Schwierigkeit bei der Messung von Entropien ergibt sich daraus, dass die Bestimmung von Wärmekapazitäten nahe $T = 0$ sehr kompliziert ist. Eine theoretisch fundierte Näherung, die oft verwendet wird, ist die Annahme der Proportionalität zwischen Wärmekapazität und der dritten Potenz der Temperatur bei tiefen Temperaturen. Diese Beziehung liegt dem DEBYESchen T^3 -Gesetz zugrunde, welches zur Extrapolation der Wärmekapazität über den

experimentell nicht erfassbaren Bereich bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur dient: C_p wird soweit wie möglich gemessen, und eine Kurve der Form $C_p = aT^3$ wird an die Messwerte angepasst. Daraus wird der Wert des Parameters a bestimmt und C_p bis auf $T = 0$ extrapoliert.

5.4.2 Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Bei $T = 0$ gibt es keine thermische Bewegung der Teilchen mehr; in einem idealen Kristall sind alle Teilchen in einem regelmäßigen, starren Gitter angeordnet. Daher sollte man annehmen, dass alle Stoffe an diesem Punkt eine Entropie von Null besitzen. Diese Schlussfolgerung steht auch mit der BOLTZMANN-Gleichung $S = k \ln W$ in Einklang: $W = 1$ (nur eine Möglichkeit der Teilchenanordnung) bedeutet $S = 0$.

5.4.3 Das NERNSTSche Wärmethorem

Die thermodynamische Erkenntnis, dass bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt die Entropien der dann aus regelmäßig angeordneten Teilchen bestehenden Stoffe gegen null gehen, wird auch als NERNSTSches Wärmethorem bezeichnet:

Die Entropiedifferenzen bei allen Stoffumwandlungsprozessen nähern sich dem Wert Null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert ($\Delta S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$).

Aus dem NERNSTSchen Wärmethorem folgt: Wenn man allen ideal kristallinen *Elementen* bei $T = 0$ willkürlich eine Entropie vom Wert Null zuordnet, gilt dies auch für alle ideal kristallinen *Verbindungen*. Kurz gesagt, die Entropie aller idealen Kristalle bei $T = 0$ ist dann gleich Null. Diese Schlussfolgerung nennt man auch den Dritten Hauptsatz der Thermodynamik.

5.4.4 Entropien nach dem Dritten Hauptsatz

Entropiedaten, die auf der Grundlage $S(0 \text{ K}) = 0$ zustande kommen, nennt man Entropien nach dem Dritten Hauptsatz (*engl. third law entropies*), oder auch einfach "Entropien". Die Entropie (nach dem Dritten Hauptsatz) eines Stoffes im Standardzustand bei der Temperatur T wird mit $S^\circ(T)$ bezeichnet.





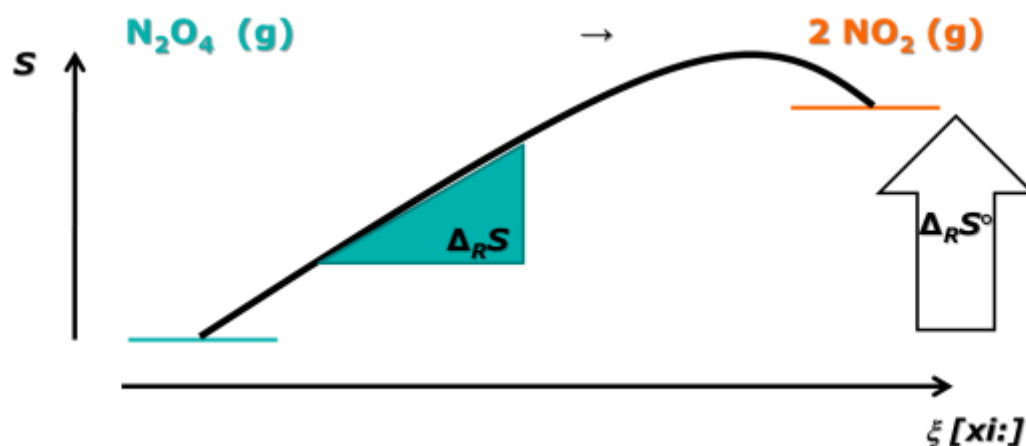
		$\Delta_F H^\circ$	S°
	$C(s, 298 K, Dia.)$	$1,9 \frac{kJ}{mol}$	$2,4 \frac{J}{K mol}$
	$H_2O(l, 298K)$	$-285,84 \frac{kJ}{mol}$	$69,9 \frac{J}{K mol}$
	$H_2(g, 298K)$	$0 \frac{kJ}{mol}$	$130,6 \frac{J}{K mol}$
	$N_2(g, 298K)$	$0 \frac{kJ}{mol}$	$191,5 \frac{J}{K mol}$

Tabelle 20: Standardentropien bei 298 K nach dem Dritten Hauptsatz

5.4.5 Reaktionsentropien

In Analogie zur Standardreaktionsenthalpie definiert man die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\circ$ als Differenz der Entropien der reinen, getrennt vorliegenden Produkte und der reinen, getrennten Reaktanden; alle Substanzen befinden sich dabei bei der betreffenden Temperatur in ihrem jeweiligen Standardzustand:

Entropieänderung bei einer chemischen Reaktion	$\Delta_R S^\circ = \sum_i \nu_i S_m^\circ(i)$
---	--

Abbildung 90: Entropieänderung bei der Gleichgewichtsreaktion $N_2O_4 \leftrightarrow 2 NO_2$

5.4.6 Entropie-Elastizität

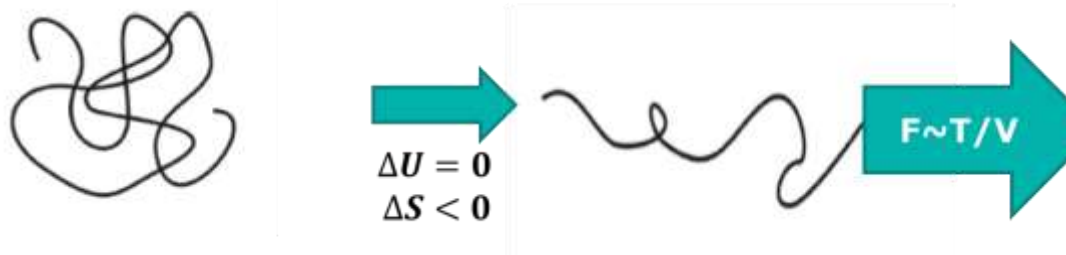


Abbildung 91: Polymerkette als Knäuel und im gestreckten Zustand

Neben der Energie kann auch die Entropie einer Konfiguration entscheidend für das Verhalten eines Makromoleküls sein. Wir betrachten eine vollkommen langgestreckte Polymerkette. Für diese gibt es nur eine Konformation (Realisierungsmöglichkeit). Ein GAUBSches Knäuel, wie wir es bei der Behandlung des "random walk" als wahrscheinlichsten Zustand erhalten haben, kann durch viele Konformationen beschrieben werden, besitzt also eine höhere Entropie. Deswegen wird ein Molekül, wenn wir es strecken, sich von alleine wieder

zusammenziehen. Das ist genau der Effekt, den wir erhalten, wenn wir ein Gummiband dehnen. Die Elastizität von Gummi ist also vollkommen anders als die Elastizität von kristallinen Werkstoffen, bei denen die interatomaren Abstände durch äußere Kräfte verändert werden. Man spricht daher im Falle des Gummis von Entropieelastizität. Die differentielle Arbeit, die geleistet wird, entspricht dem Entropieterm $-T dS$.

Bei Dehnung (Dehnfaktor $\lambda = (x + \Delta x)/x$) nimmt die Entropie ab

Entropie Elastizität	$\Delta S = -\frac{k_B}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$
-----------------------------	--

Eine frei bewegliche Kette benötigt also eine Kraft, um verlängert zu werden. Diese Kraft ist direkt proportional zur Länge mit einer effektiven Federkonstanten von k_{eff} . Die

Federkonstante nimmt mit steigender Temperatur zu bzw. die Länge l_0 wird mit steigender Temperatur kleiner.

Zustandsgleichung des elastischen Zustands	$\frac{F}{A_0} = -\frac{k_B T}{V_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$
---	---

Für ein ideales Polymer gibt es mehr Mikrozustände für einen kurzen Fadenendabstand als für einen langen Fadenendabstand. Daher bedeutet eine Maximierung der Entropie für eine ideale

Kette eine Verkürzung des Abstandes zwischen den beiden Enden. Daraus resultiert eine Kraft zwischen den Enden der Kette, welche die Kette zusammenzieht.

5.5 Freie Enthalpie und GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung - Wie misst man die Instabilität eines Systems?



Wir haben uns mit der Entropie beschäftigt, um zu untersuchen, in welche Richtung ein Vorgang spontan abläuft. Für *isolierte Systeme* lässt sich Spontaneitätskriterium sehr einfach formulieren; es lautet:

$$(dS_{\text{System}})_{\text{isoliert}} \geq 0$$

Um ein Spontaneitätskriterium für *geschlossene Systeme* zu finden, müssen wir sowohl das **System** als auch seine **Umgebung** untersuchen.

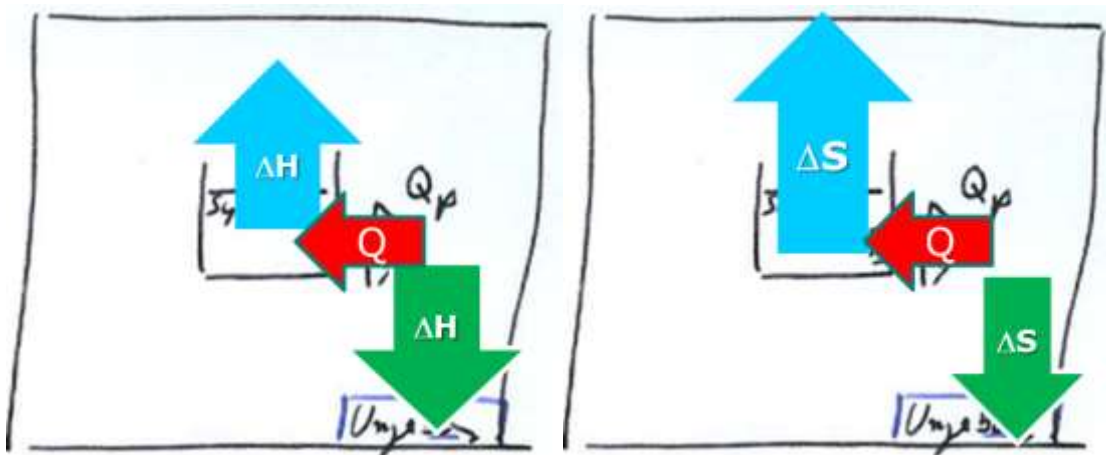


Abbildung 92: Enthalpie- und Entropieänderung bei einem endothermen Prozess

Wie wir gesehen haben, ist es nicht schwierig, Entropieänderungen in der Umgebung eines Systems zu berechnen: wir werden nun sehen, dass man eine einfache Methode entwickeln kann, bei der der Beitrag der Entropieänderung in der Umgebung automatisch berücksichtigt wird. Damit können wir in Zukunft unsere Aufmerksamkeit ganz auf das System konzentrieren, damit die weiteren Ableitungen einfacher werden.

Betrachten wir ein System, das sich im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet ($T_{\text{System}} = T_{\text{Umgebung}}$). Nun soll infolge einer Zustandsänderung des Systems ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden ($dQ_{\text{System}} = -dQ_{\text{Umgebung}}$); die CLAUSIUSsche Ungleichung lautet in diesem Fall

$$dS_{\text{System}} + dS_{\text{Umgebung}} \geq 0$$

$$dS_{\text{Umgebung}} = \frac{dQ_{\text{Umgebung}}}{T_{\text{Umgebung}}} = -\frac{dQ_{\text{System}}}{T_{\text{System}}}$$

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

Diese Ungleichung hat den großen Vorteil, dass sie ein Kriterium für spontane Vorgänge ist und dabei *nur* Eigenschaften des **Systems** enthält. Die Ungleichung kann man für die beiden wichtigen Fälle *isobar* ($p=\text{const.}$) und *isochor* ($V=\text{const.}$) weiterentwickeln:

5.5.1 Zweiter Hauptsatz und isobare, isotherme, spontane Prozesse

Für einen Wärmeübergang bei konstantem Druck ist $(dQ)_p = dH$ und wir erhalten

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

$$dH - T dS \leq 0$$

Das ist ein Kriterium für spontane, von selbst ablaufende Vorgänge, die nur noch Eigenschaften des Systems enthalten. Es liegt nun nahe, eine neue Zustandsfunktion zu definieren, die dem Minimal Kriterium $dH - TdS \leq 0$ gerecht werden.

Freie Enthalpie (GIBBSSche Energie)	$G \equiv H - TS$
Zweiter Hauptsatz für isobare, isotherme spontane Vorgänge	$(dG)_{T,p} \leq 0$

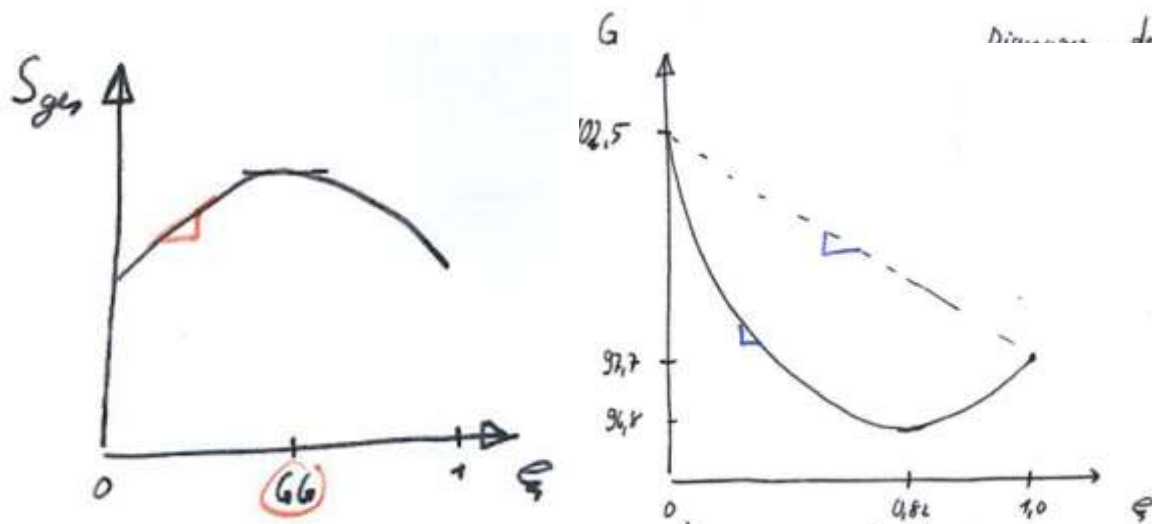


Abbildung 93: Gleichgewicht, Entropie und freie Enthalpie

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur laufen Reaktionen freiwillig ab, wenn dabei die Freie Enthalpie $\Delta G = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Edukte}}$ abnimmt.

Die freie Enthalpie ΔG eines Prozesses hat auch eine anschauliche Bedeutung: sie entspricht der maximalen Nutzarbeit $W_{\text{Nutz,max}}$ (Arbeit minus Volumenarbeit) die beim reversiblen Verlauf des Prozesses gewonnen werden kann. Die freie Enthalpie ΔG wird auch als *chemischer Antrieb* („Triebkraft“) oder einfach *Antrieb* eines Prozesses bezeichnet.

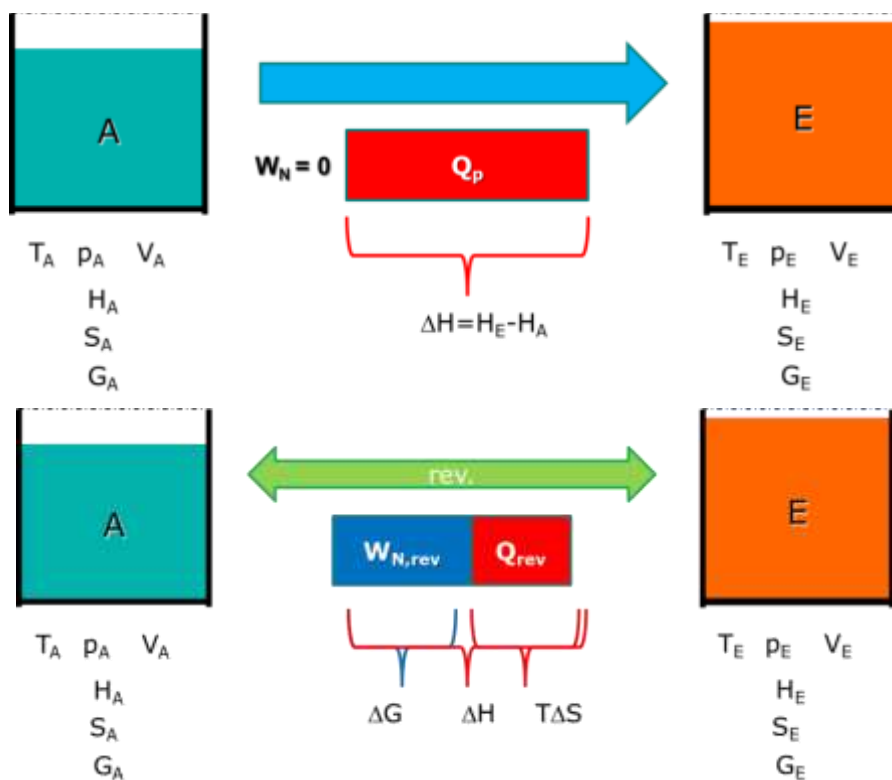


Abbildung 94: Messung der freien Reaktionsenthalpie als Nutzarbeit

5.5.2 Zweiter Hauptsatz und isochore, isotherme, spontane Prozesse

Für einen Wärmeübergang bei konstantem Volumen ist $(dQ)_V = dU$. Wir erhalten

$$dU - T dS \leq 0$$

und definieren als neue Zustandsgröße

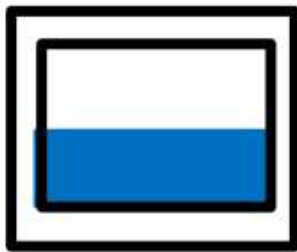
$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

Freie Energie (HELMHOLTZsche Energie)	$A \equiv U - TS$
2.Hauptsatz für isochore, isotherme spontane Vorgänge	$(dA)_{T,V} \leq 0$

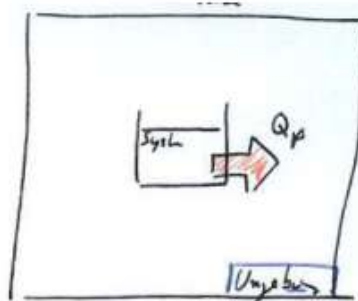
Ein Vorgang bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen läuft dann spontan ab, wenn $(dA)_{T,V} < 0$ gilt.

Die freie Energie ΔA eines Prozesses hat auch eine anschauliche Bedeutung: sie entspricht der maximalen Arbeit W_{\max} , die beim reversiblen Verlauf des Prozesses gewonnen werden kann.

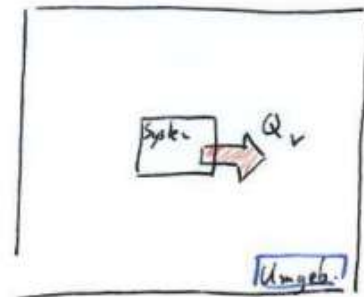
5.5.3 Wie weit ist ein System vom Gleichgewicht entfernt?



$$dS_{ges} \geq 0$$



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



$$(dA)_{T,p} \leq 0$$

Abbildung 95: Antrieb für isolierte, isobare-isotherme und isochore-isotherme Prozesse

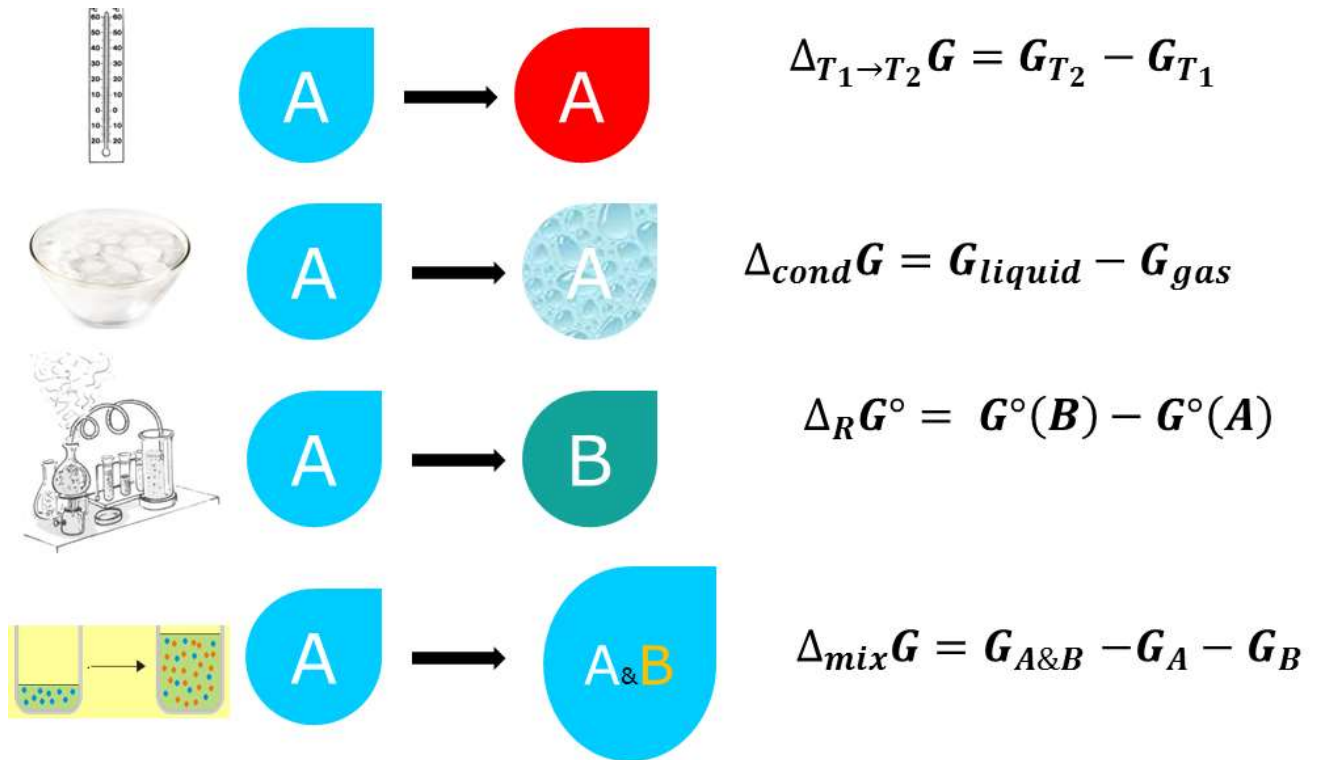


Abbildung 96: Übersicht freie Enthalpie

5.5.4 Thermodynamische Kennzahlen für die Verdunstung von Wasser

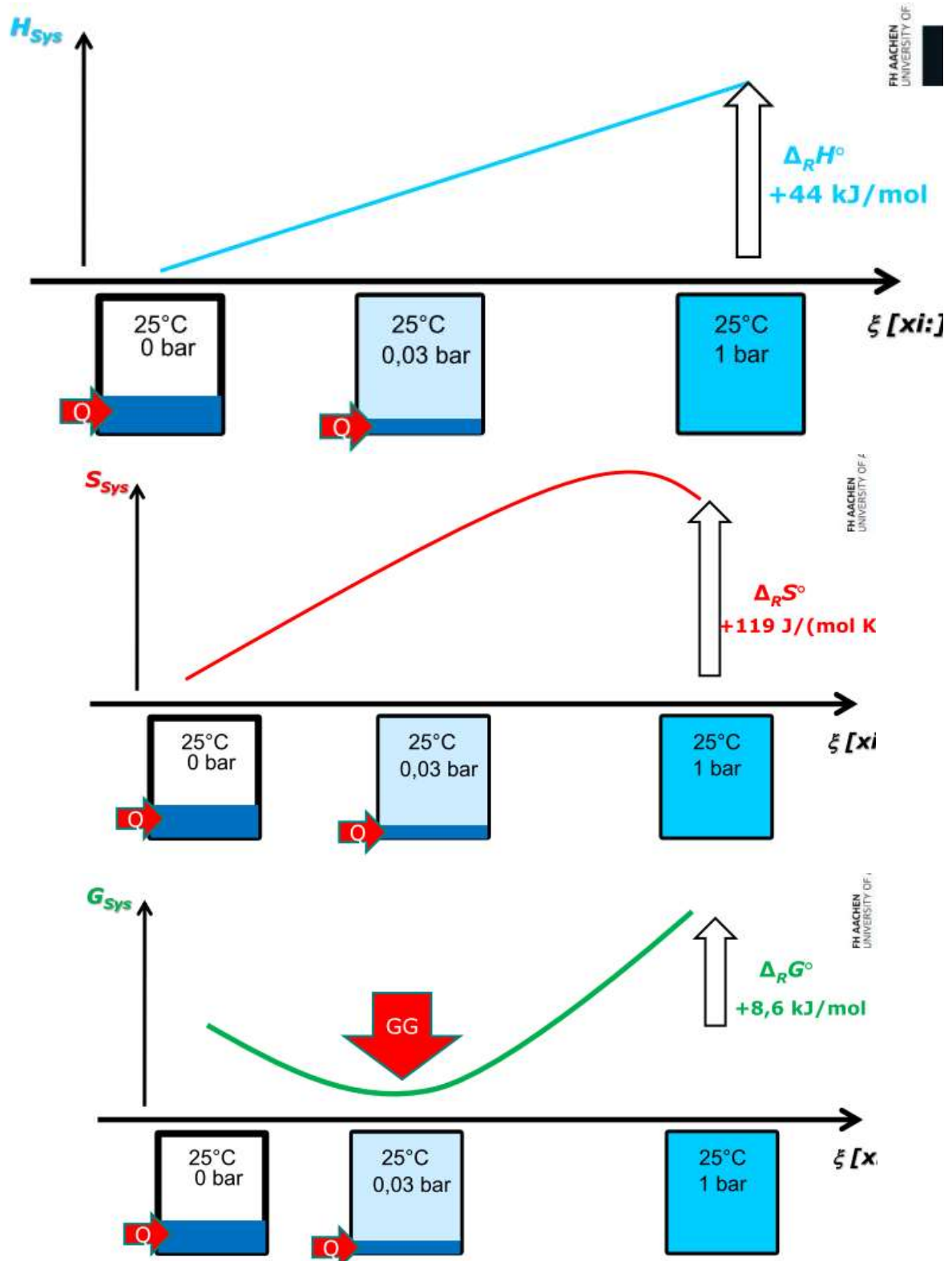




Abbildung 97: Enthalpie-, Entropie- und Freie Enthalpieänderung beim Verdunsten von Wasser

5.6 GIBBSsche Fundamentalgleichungen und chemisches Potential - Welche <i>Parameter ändern die Freie Enthalpie?</i>		
---	--	---

5.6.1 GIBBSsche Fundamentalgleichungen und MAXWELL-Beziehungen

Wir haben jetzt vier thermodynamische Funktionen kennengelernt, die eine Energie darstellen: U , H , G und A . Diese Funktionen wollen wir zunächst etwas näher betrachten und einige wichtige Beziehungen ableiten, wobei wir uns auf geschlossene Systeme beschränken wollen, bei denen reine homogene Stoffe vorliegen und Arbeit ausschließlich als Volumenarbeit auftreten möge.

Für die Innere Energie gilt nach dem Ersten Hauptsatz: $dU = dQ + dW$. Ersetzen wir dQ_{rev} durch den Entropieterm TdS und dW_{rev} durch die reversible Volumenarbeit $-pdV$, so erhalten wir

GIBBS I

$$dU = TdS - pdV$$

Da die Enthalpie $H = U + pV$ ist, $dH = dU + pdV + Vdp$, folgt

GIBBS II

$$dH = TdS + Vdp$$

Entsprechend für die Freie Energie und Freie Enthalpie:

GIBBS III

$$dA = -SdT - pdV$$

GIBBSsche Fundamentalgleichung IV	$dG = -SdT + Vdp$
--	-------------------

Diesen Gleichungen kommt eine zentrale Bedeutung zu, denn mit ihrer Hilfe können wir alle thermodynamischen Funktionen durch eine charakteristische Funktion und ihre Ableitung nach geeigneten Variablen ausdrücken.

Wenn wir beispielsweise das totale Differential der Zustandsfunktion U formulieren

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

und diesen Ausdruck mit der 1. GIBBSschen Fundamentalgleichung, $dU = TdS - pdV$, vergleichen, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p$$

So können experimentell nicht oder nur schwierig zu bestimmende Größen auf leicht zugängliche Größen zurückgeführt werden.

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$
--	--

Weitere Beziehungen, die sogenannten *MAXWELLSchen Beziehungen*, gewinnen wir, wenn wir berücksichtigen, dass die aus den obigen Gleichungen berechenbaren gemischten zweiten partiellen Differentialquotienten einander gleich sein müssen (SCHWARZscher Satz). Beispielsweise muss für die innere Energie gelten

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

$$= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

Die gemischte 2. Ableitung von U nach S und V nach der ersten Gleichung ist

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

Die gemischte 2. Ableitung nach der zweiten Gleichung ist

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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

Man kann mit Hilfe der MAXWELLSchen Beziehungen sehr einfache Abhängigkeiten berechnen. Ein Beispiel ist die Druckabhängigkeit der Entropie: Aus der letzten Gleichung folgt:

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

wobei auch gleichzeitig die schwer messbare Größe auf eine experimentell leicht zugängliche zurückgeführt ist.

5.6.2 Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie

Aus der IV. Fundamentalgleichung ($dG = -SdT + Vdp$) folgt, dass $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$. Da S positiv ist, folgt dass bei einer Temperaturerhöhung (bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung) G abnimmt. Diese Abnahme ist besonders stark, wenn die Entropie des Zustandes hoch ist. Aus diesem Grunde ist die Freie Enthalpie von Gasen wesentlich stärker von der Temperatur abhängig als die Freie Enthalpie von Flüssigkeiten und Festkörpern.

Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie	$G(T) = G(T^\circ) - \int_{T^\circ}^T SdT$
--	--

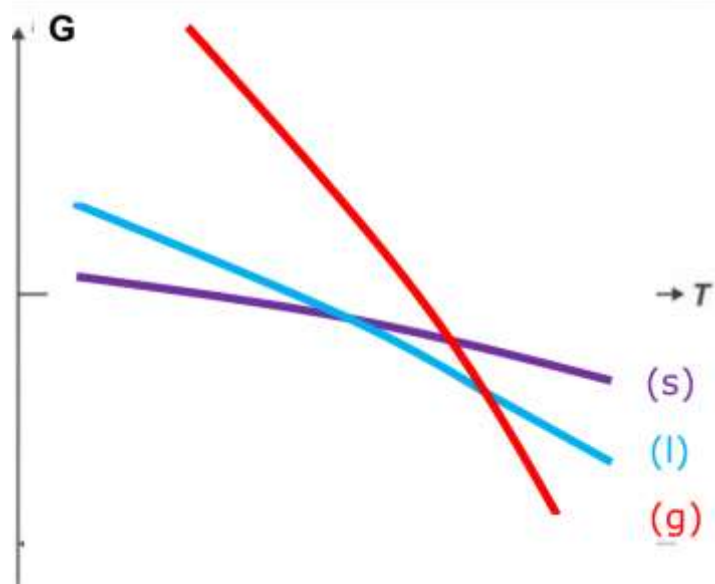


Abbildung 98: Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie

5.6.3 Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie

Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie können wir über $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ bestimmen, wenn wir das Volumen des Systems kennen.

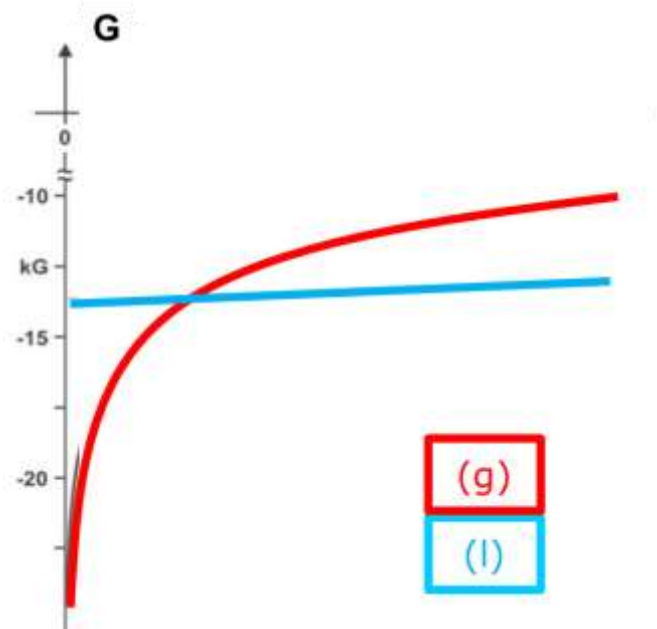


Abbildung 99: Druckabhängigkeit der freien Enthalpie von Butan

Weil V positiv ist, nimmt G bei einer Druckerhöhung immer zu. Durch Integration dieser Gleichung erhält man explizit die Freie Enthalpie bei einem bestimmten Druck p in Abhängigkeit von ihren Wert bei einem anderen Druck p° .

Bei Flüssigkeiten oder Festkörpern ändert sich das Volumen nur wenig, wenn man den Druck variiert; man kann deshalb V praktisch als konstant ansehen ($V \neq f(p)$) und vor das Integral ziehen.

$$G(p) = G(p^\circ) + (p - p^\circ)V$$

für Flüssigkeiten und Festkörper gilt $G(p) \approx G(p^\circ)$; bei Gasen hängt das Volumen sehr stark vom Druck ab, für ideale Gase ist

$$V = \frac{nRT}{p} \quad \text{und wir erhalten nach}$$

Integration $\int_{p^\circ}^p \frac{1}{p} dp = \ln p - \ln p^\circ$:

$$G(p) = G(p^\circ) + nRT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Druckabhängigkeit der freien Enthalpie	$G(p) = G(p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V dp$
bei idealen Gasen	$G(p) = G(p^\circ) + nRT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$

Wir wissen, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Druck alle Vorgänge spontan in Richtung auf kleinere Werte der Freie Enthalpie G ablaufen. Betrachten wir z.B. die Reaktionsgleichung $A + B \rightarrow C + D$, so können wir entscheiden, ob die Reaktion freiwillig in der angegebenen Richtung abläuft, wenn wir die Freie Enthalpie der Mischung für verschiedene Zusammensetzungen berechnen und die Lage des Minimums bestimmen.

5.6.4 Freie Enthalpie und chemisches Potential

Wir wollen mit der einfachsten Gleichgewichtsreaktion $A \leftrightarrow E$ beginnen.

Nehmen wir an, eine infinitesimale Menge $d\xi$ der Substanz A gehe in E über; dann können wir schreiben:

$$\text{Änderung der Menge an A} = - d\xi ,$$

$$\text{Änderung der Menge an E} = + d\xi .$$

ξ ist die sogenannte *Reaktionslaufzahl*; sie ist ein Maß für den Ablauf einer Reaktion. Sie wird so definiert, dass (für die Reaktion $A \leftrightarrow E$) der Wert $\xi = 0$ mol reinem A entspricht und der Wert $\xi = 1$ mol angibt, dass 1 mol A verschwunden und 1 mol E entstanden ist.

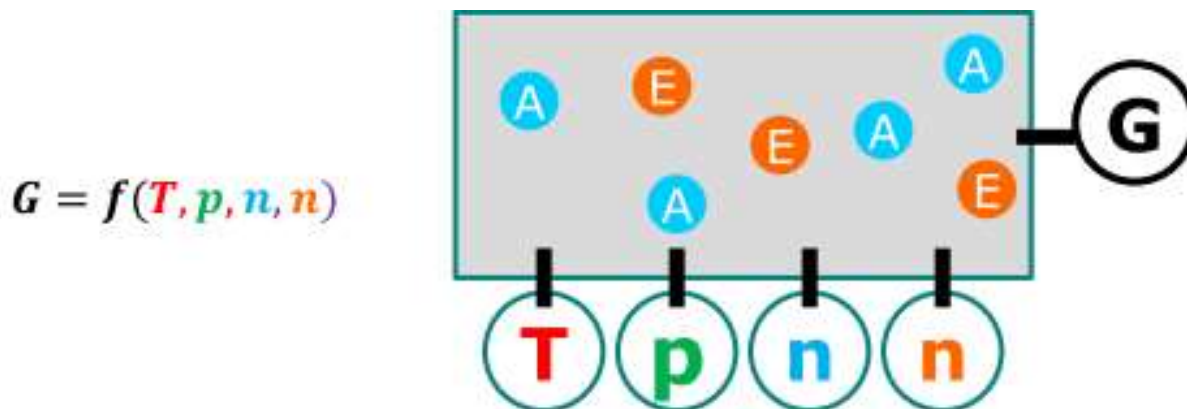


Abbildung 100: Freie Enthalpie des Zweikomponentensystems A/E

Ganz allgemein gilt für eine Veränderung der Funktion $G(p, T, n_1, n_2, \dots)$:

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

So unübersichtlich diese Gleichung auch aussieht, sie besagt lediglich, dass sich G ändert, wenn sich die Variablen (p, T, n_1, n_2, \dots) ändern, wobei n_1, n_2, \dots die Molzahlen der beteiligten Substanzen sind. Wir kennen bereits die beiden ersten partiellen Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots} = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} = V$$

Die anderen partiellen Ableitungen geben an, wie sich G ändert, wenn ein Teilchen einer Substanz (z.B.(1)) hinzu kommt oder verschwindet. Man nennt eine solche partielle Ableitung *chemisches Potential*.

Chemisches Potential	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}, \dots}$
-----------------------------	--

Das chemische Potential μ ist ein *Maß für die Stabilität* eines Stoffes: je geringer μ , desto höher ist seine Stabilität.

Allgemein reduziert sich unsere ursprüngliche Formel zu:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

5.6.5 Chemisches Potential μ_i und Konzentration bzw. Aktivität

Für das chemische Potential eines Stoffes i gilt also allgemein

Chemisches Potential in Abhängigkeit von der Konzentration	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$		
	<i>Alternative Schreibweise</i> $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln[i]$		
	Gase	Gelöste Stoffe	Kondensierte Phasen
	$a_i = \frac{p_i}{p^\circ} \cdot (\varphi_i)$	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ} \cdot (\gamma_i)$	$a_i = x_i \cdot (\gamma_i)$

wobei das Konzentrationsmaß a („Aktivität“) folgendes bedeutet

- Für eine gasförmige Komponente: Partialdruck in bar

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ} \cdot (\varphi_i)$$

(für nicht-ideale Gase korrigiert mit dem Fugazitätskoeffizienten φ_i)

- Für eine gelöste Komponente: Stoffmengenkonzentration in mol/L

$$a_i = \frac{c_i}{c^\circ} \cdot (\gamma_i)$$

(für nicht-ideale Lösungen korrigiert mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i)

- Für eine kondensierte Phase: Molenbruch

$$a_i = x_i \cdot (\gamma_i)$$

(für nicht-ideale Mischungen korrigiert mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i)

5.6.6 Exer- & endergonische Reaktionen

und Lage des Gleichgewichts - Bei welchem Reaktionsstand hat die Instabilität ein Minimum?



Für konstanten Druck und konstante Temperatur wird die Gleichung noch einfacher und wir erhalten

$$dG_{p,T} = \mu_A dn_A + \mu_E dn_E = -\mu_A d\xi + \mu_E d\xi$$

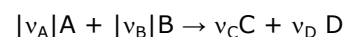
wobei das letzte Gleichheitszeichen der Reaktion $A \leftrightarrow B$ Rechnung trägt. Diese Gleichung kann man umformen zu

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

Diese Gleichung beschreibt die Affinität („Antrieb“) einer chemischen Reaktion $A \rightarrow E$.

Es ist nützlich, die Ableitung $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ durch $\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ (die sogenannte Freie Reaktionsenthalpie oder auch GIBBSsche Reaktionsenergie) abzukürzen.

Für den allgemeinen Fall einer Reaktion



ergibt sich

Freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta_R G = \sum_i v_i \mu_i = \mu_{\text{Produkte}} - \mu_{\text{Reaktanten}}$$

Mit der allgemeinen Freien Reaktionsenthalpie („Affinität“) kann man in jedem Stadium einer Reaktion angeben, in welche Richtung die Reaktion spontan weitergehen wird:

- Für $\Delta_R G < 0$ ist $\mu_{\text{Produkte}} > \mu_{\text{Reaktanten}}$ und die Reaktion läuft von links nach rechts
- für $\Delta_R G > 0$ ist $\mu_{\text{Produkte}} < \mu_{\text{Reaktanten}}$ und die Reaktion läuft von rechts nach links
- für $\Delta_R G = 0$ ist $\mu_{\text{Produkte}} = \mu_{\text{Reaktanten}}$ und die Reaktion erreicht ihr Gleichgewicht.

Im Unterschied zur freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ ist die freie Standard-Reaktionsenthalpie („Standard-Affinität“) während der Reaktion konstant. Die Standard-Affinität errechnet sich aus den chemischen Potentialen der reinen Reaktanden und ist ein Maß für die Lage des Gleichgewichtes.

Freie Standard-Reaktionsenthalpie

$$\Delta_R G^\circ = \sum_i v_i \mu_i^\circ = \mu^\circ_{\text{Produkte}} - \mu^\circ_{\text{Reaktanten}}$$

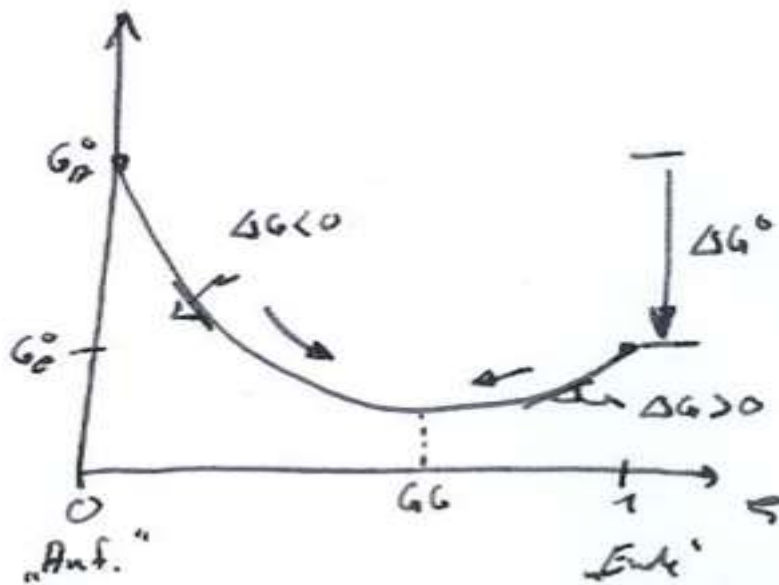


Abbildung 101: Freie Standard-Reaktionsenthalpie und Gleichgewicht

Reaktionen mit $\Delta_R G^\circ < 0$ nennt man *exergonisch*; ihr Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte („rechts“), und man kann sie dazu verwenden, andere Prozesse anzutreiben. Reaktionen mit $\Delta_R G^\circ > 0$ heißen *endergonisch*; ihr Gleichgewicht liegt auf der Seite der Reaktanten („links“).

$\Delta_R G^\circ$ lässt sich nach GIBBS-HELMHOLTZ aus der Temperatur sowie den thermodynamischen Kenngrößen Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ und Standard-Reaktionsentropie $\Delta_R S^\circ$ berechnen.

GIBBS-HELMHOLTZ- Gleichung	$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$
---------------------------------------	--

Mit dieser Gleichung lässt sich die Gleichgewichtslage beliebiger Prozesse diskutieren.

5.6.7 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

In der Gleichgewichtsbedingung für die Reaktion $A \rightarrow E$ benötigen wir zunächst die chemischen Potentiale.

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln[i]$$

Wir erhalten damit μ_A bzw. μ_E und damit die Freie Reaktionsenthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta_R G &= \mu_E - \mu_A = \{\mu_E^\circ + RT \ln[E]\} \\ &\quad - \{\mu_A^\circ + RT \ln[A]\} \end{aligned}$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln \frac{[E]}{[A]}$$

Die Freie Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ = \mu_E^\circ - \mu_A^\circ$, also die Differenz der chemischen Standardpotentiale von A und E, kann man aus den tabellierten Werten der Freien Standard-Bildungsenthalpien oder aus der Standard-Reaktionsenthalpie und Standard-Reaktionsentropie berechnen. Der Reaktionsquotient ist das stöchiometrische

Produkt der Aktivitäten aller Reaktanden und ein Maß für den „Stand“ einer Reaktion.

(hier: $\frac{[E]}{[A]}$).

Reaktionsquotient	$Q = \prod_i (a_i)^{v_i}$
--------------------------	---------------------------

Damit wird der Antrieb der Reaktion

Antrieb und Reaktionsquotient	$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln\{Q\}$
--------------------------------------	---

Im Gleichgewicht ist $\Delta_R G = 0$, d.h. $0 = \Delta_R G^\circ + RT \ln Q_{R,eq}$. Den Wert des Reaktionsquotienten

$Q_R = \frac{[E]}{[A]}$ im Gleichgewicht nennt man die Gleichgewichtskonstante $Q_{R,eq} = \frac{[E]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_{eq}$ der Reaktion:

Standardantrieb und Gleichgewichtskonstante	$\Delta_R G^\circ = -RT \ln\{K_{eq}\}$
--	--

Das ist eine der wichtigsten Gleichungen der chemischen Thermodynamik; wir haben hier das Verbindungsglied zwischen den Daten aus thermodynamischen Tabellen und der in der Chemie so wichtigen Gleichgewichtskonstanten K_{eq} .

Die Beziehung $K_{eq} = \{\prod_i a_i^{v_i}\}_{eq}$ ist die allgemeine Formulierung des *Massenwirkungsgesetzes*. Dabei verwendet man die Vereinbarung, dass die Aktivitäten von reinen Festkörpern und reinen Flüssigkeiten gleich Eins gesetzt werden.

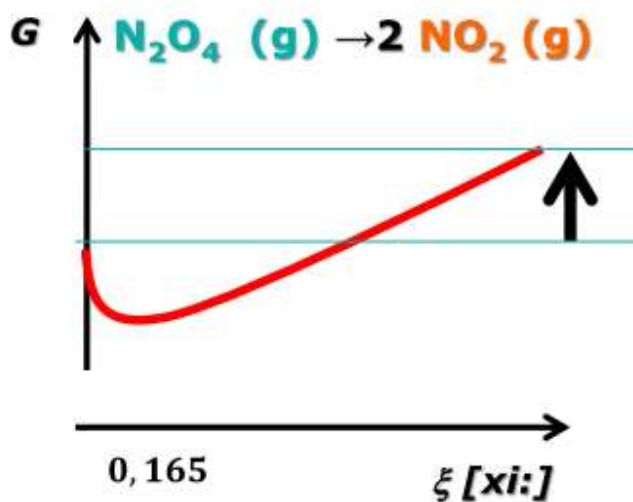


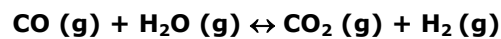


Abbildung 102: Profil der Freien Enthalpie für die Dissoziation von Distickstofftetroxid

<p>5.7 Übungsaufgabe - <i>Thermodynamik einer chemischen Reaktion</i></p>		
--	--	---

Diskutieren Sie die „Wassergas-Shift-Reaktion“:



- a)** Ist die Reaktion zum Kohlendioxid bei 25 °C **endotherm oder exotherm**?
- b)** Ist die Reaktion zum Kohlendioxid bei 25°C **endergonisch oder exergonisch**?

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Kohlenmonoxid (g): } -110.62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Kohlendioxid (g): } -393.77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Wasser (g): } -241.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Normalentropie von Kohlenmonoxid (g): } 198.12 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Normalentropie von Wasser (g): } 188.72 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Normalentropie von Kohlendioxid (g): } 213.86 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Normalentropie von Wasserstoff(g): } 130.6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

<p>5.8 Die VAN ´T HOFFSche Reaktionsisobare - <i>Wie verändert die Temperatur die Lage des Gleichgewichts?</i></p>		
---	--	---

ΔH° und ΔS° sind negativ ($\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$)

Wenn sowohl die Enthalpie ΔH° als auch die Entropie ΔS° negativ sind, nähert sich ΔG° mit steigender Temperatur dem Wert Null, da der Summand $-T\Delta S^\circ$ die negative Enthalpie zunehmend kompensiert. Bei einer bestimmten Temperatur wird ΔG° gleich null und die Reaktion ist nicht mehr exergonisch. Diese Temperatur wird Ceiling-Temperatur genannt. Dies ist z.B. der Normalfall bei Polymerisationen.

ΔH° und ΔS° sind positiv ($\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$)

Sind die Enthalpie ΔH° und die Entropie ΔS° positiv, so wird $-T\Delta S$ mit fallender Temperatur immer weniger negativ und unterhalb einer bestimmten Temperatur findet keine Reaktion mehr statt. Diese Temperatur wird Floor-Temperatur genannt. Dieses Phänomen tritt z.B. beim Sieden einer Flüssigkeit oder bei der Zersetzung von Karbonaten auf.

ΔH° ist negativ oder gleich null und ΔS° ist positiv ($\Delta H^\circ \leq 0$, $\Delta S^\circ > 0$)

Ist die Enthalpieänderung negativ oder gleich null und die Entropieänderung positiv, so ist die Reaktion bei allen Temperaturen exergonisch.

ΔH° ist positiv oder gleich null und ΔS° ist negativ ($\Delta H^\circ \geq 0$, $\Delta S^\circ < 0$)

Wenn die Reaktionsenthalpie positiv oder gleich null ist und die Entropieänderung negativ, so ist eine Reaktion bei allen Temperaturen endergonisch.

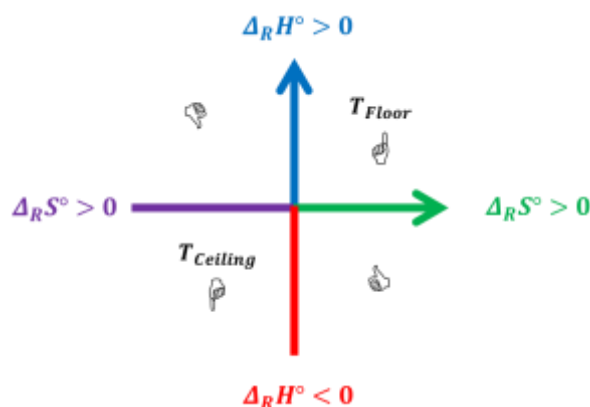


Tabelle 21: ΔH° und ΔS° -Kombinationen

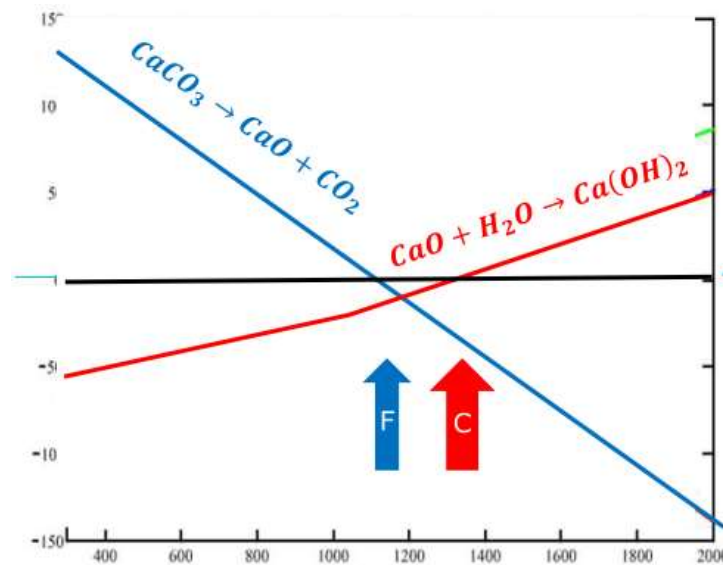


Abbildung 103: freie Standardenthalpie verschiedener Reaktionen in Anhängigkeit von der Temperatur

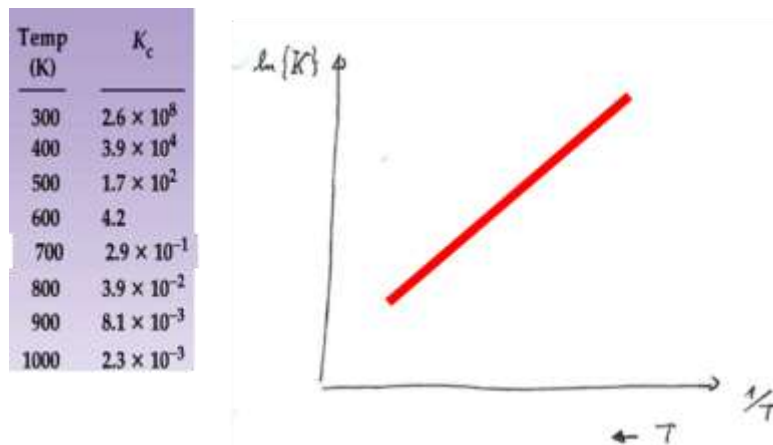


Abbildung 104: Ammoniak-Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen

Der Einfluss der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht kann nach VAN'T HOFF quantitativ beschrieben werden:

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

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

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_R G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_R H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{d \ln\{K\}}{dT} = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

VAN 'T HOFFSche Gleichung	$\frac{d \ln\{K_{eq}\}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$
--------------------------------------	---

Um den Wert der Gleichgewichtskonstanten bei einer Temperatur T ausgehend von ihrem Wert bei einer anderen Temperatur T_A zu bestimmen, müssen wir die van't Hoffsche Gleichung integrieren

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln\{K\} = -\frac{1}{R} \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} \Delta_r H^\circ d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Die linke Seite ergibt $(\ln K_2 - \ln K_1)$. Unter der Annahme, dass $\Delta_r H^\circ$ im betrachteten Temperaturbereich nicht (oder nur schwach) von T abhängt, können wir diese Größe vor das Integral ziehen und wir erhalten das unbestimmte Integral $\ln K = -\Delta_r H^\circ / RT + \text{const.}$ (Integrationskonstante). Oder für das bestimmte Integral:

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante	$\ln\{K_{eq,2}\} = \ln\{K_{eq,1}\} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
	$K(T_2) = K(T_1) \exp\left[-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$

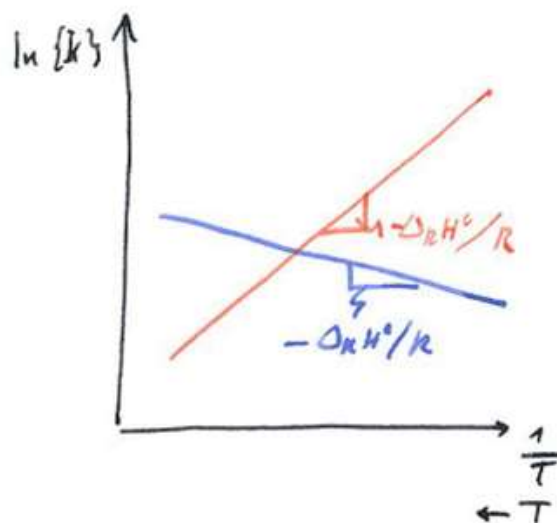
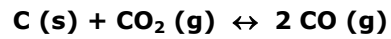


Abbildung 105: VAN 'T HOFFSche Reaktionsisobaren für eine exothermen und eine endothermen Prozess

5.9 Übungsaufgabe – Berechnung von Gleichgewichtskonstanten



Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_{GG} für das BOUDOUARD-Gleichgewicht bei 500°C und bei 900 °C (ULICHsche Näherung).



Molare Standard – Bildungsenthalpie von Kohlenmonoxid (g): $-110.62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Molare Standard – Bildungsenthalpie von Kohlendioxid (g): $-393.77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Normalentropie von Kohlenmonoxid (g): $198.12 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Normalentropie von Kohlendioxid (g): $213.86 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Normalentropie von Kohlenstoff (Graphit, s): $5.69 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

5.10 Übungsaufgabe – Floor-Temperatur eines Prozesses



Ab welcher Temperatur $T_{\text{zerr.}}$ beginnt sich Calciumcarbonat (CaCO_3) zu zersetzen ($p = 1 \text{ bar}$)? Verwenden Sie zur Rechnung die Daten für 25°C (ULICHsche Näherung)?



Molare Standard – Bildungsenthalpie von Calciumcarbonat (s): $-1\,212.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Molare Standard – Bildungsenthalpie von Kohlendioxid (g): $-393.77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Molare Standard – Bildungsenthalpie von Calciumoxid (s): $-635.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Normalentropie von Calciumcarbonat (s): $92.9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

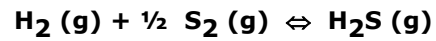
Normalentropie von Kohlendioxid (g): $213.86 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Normalentropie von Calciumoxid (s): $39.7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

5.11 Übungsaufgabe – Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur



Die Bildungsreaktion von Schwefelwasserstoff



verläuft exotherm ($\Delta_{\text{R}}\text{H} = - 89 \text{ kJ/mol}$) und besitzt bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Gleichgewichtskonstante von $28,26 \text{ bar}^{-1/2}$.

Berechnen Sie die **Gleichgewichtskonstante K_{GG}** bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

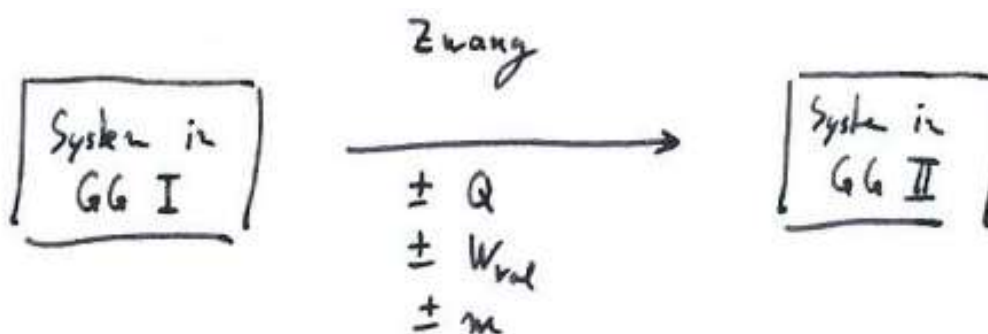
5.12 Erhöhung der Ausbeute nach

LE CHATELIER / BRAUN – *Das Prinzip des kleinsten Zwanges*

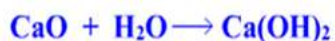


Übt man auf ein System im Gleichgewicht eine Störung aus, reagiert das System so, dass die Wirkung dieser Störung möglichst gering ist.

Gleichgewichte reagieren auf einen „Zwang“, indem sie diesem ausweichen. Wie von VAN´T HOFF quantitativ beschrieben, bewirkt nach diesem Prinzip eine **Temperaturerhöhung** bei endothermen Prozessen eine Erhöhung der Gleichgewichtskonstante.



Auswirkung einer Temperaturänderung



Exothermer Prozess

$$\Delta_R H^\circ < 0:$$

Temperaturerhöhung
verkleinert die
Gleichgewichtskonstante



Endothermer Prozess

$$\Delta_R H^\circ > 0:$$

Temperaturerhöhung
vergrößert die
Gleichgewichtskonstante

Abbildung 106: Prinzip des kleinsten Zwanges I

Auswirkung einer Druckänderung

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$
Exochorer Prozess
 $\Delta_R V < 0$:
 Druckerhöhung
 erhöht die
 Produktausbeute.

$\text{CO}_2 (\text{aq}) \leftrightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$
Endochorer Prozess
 $\Delta_R V > 0$:
 Druckerhöhung
 erniedrigt die
 Produktausbeute.

Abbildung 107: Prinzip des kleinsten Zwanges II

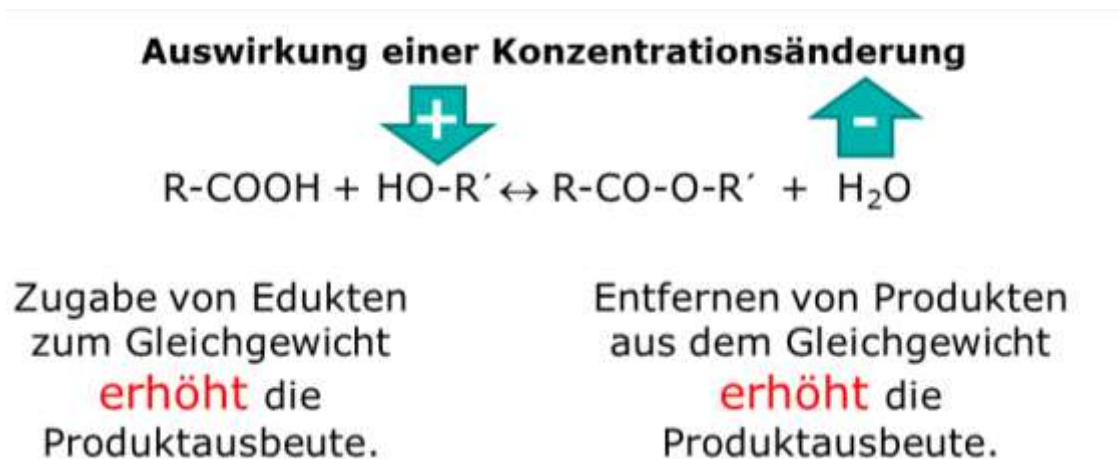
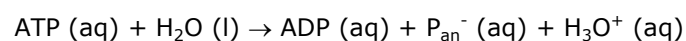


Abbildung 108: Prinzip des kleinsten Zwanges III

5.12.1 Endergonische Reaktionen

Alle Lebensäußerungen auf der Welt hängen von der Kopplung exergonischer und endergonischer Reaktionen ab: Die Oxidation von Nährstoffen liefert die Triebkraft für andere Reaktionen. Biologische Zellen speichern die bei der Oxidation der Nahrung frei werdende Energie in Adenosin-Triphosphat (ATP). Die Wirkungsweise von ATP beruht auf seiner Fähigkeit, seine endständige Phosphatgruppe hydrolytisch abzuspalten, wobei Adenosin-Diphosphat (ADP) entsteht:



(P_{an}^-) bezeichnet einen anorganischen Phosphatrest, zum Beispiel H_2PO_4^-).

Die biologischen Standardwerte für die ATP-Hydrolyse bei Körpertemperatur (pH7; 37°C bzw. 310 K) sind $\Delta_R G^\circ = -31 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_R H^\circ = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R S^\circ = +34 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Unter diesen ist die Hydrolyse folglich exergonisch ($\Delta_R G^\circ < 0$) und es steht eine Energie von 31 kJ mol^{-1} zum Antrieb anderer Reaktionen zur Verfügung.

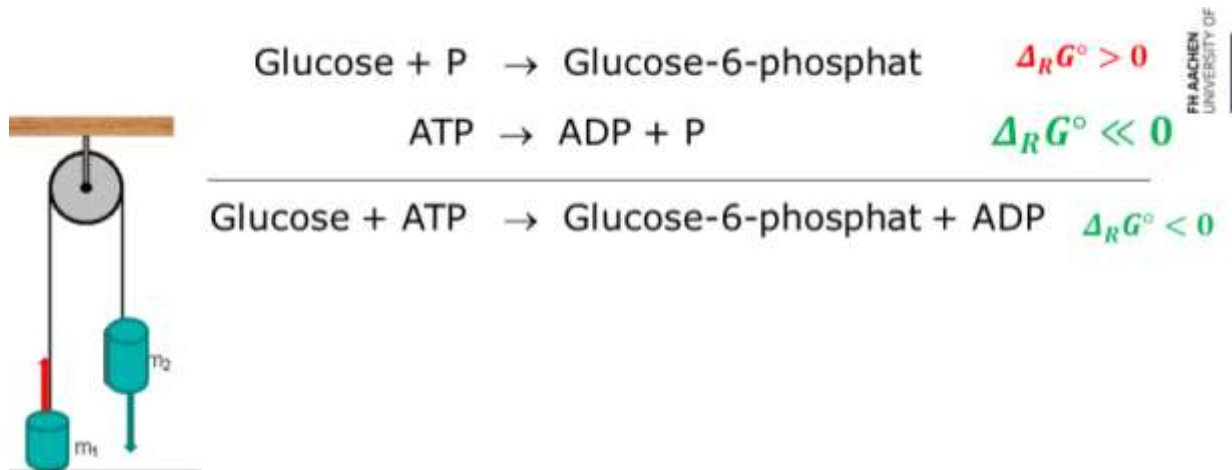


Abbildung 109: Kombination einer endergonischen mit einer exergonischen Reaktion

Eine weitere Möglichkeit, endergonische Reaktionen zu erzwingen, ist die Zufuhr von geeigneter Nutzarbeit (Licht; elektrische Energie) .

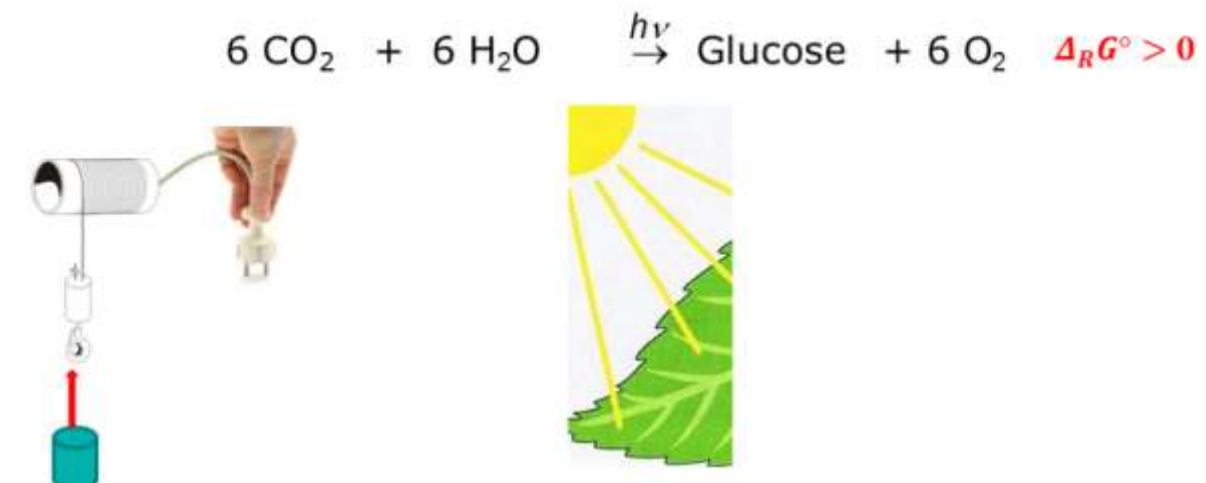


Abbildung 110: Erzwingen einer endergonischen Reaktion durch Zufuhr von Nutzarbeit

5.12.2 Thermodynamik von Polymerisationsreaktionen

In vielen Fällen, wie z.B. bei der Kettenpolymerisation von Alkenen, ist die Reaktion exotherm (Reaktionsenthalpie ΔH negativ) und exotropisch (Entropie ΔS negativ). Durch die Umwandlung von n -Bindungen der Monomere in σ -Bindungen im Polymer entsteht der exotherme Charakter der Reaktion.

Da aber gleichzeitig die Freiheitsgrade relativ gesehen vom Monomer zum Polymer abnehmen,

nimmt die Entropie ab (zunehmende Ordnung). Daher ist aus der Sicht der Enthalpie eine Polymerisation favorisiert, aber von Seiten der Entropie benachteiligt.

Da im Regelfall in der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung der Wert der absoluten Enthalpie ΔH bei den meisten Vinylmonomeren höher ist als der Wert des Terms $T\Delta S$, wirkt sich dies kaum oder erst bei hohen Temperaturen aus.

Monomer	$-\Delta H / \text{kJ/mol}$	$\Delta(\Delta H) / \text{kJ/mol}$	$-\Delta S / \text{J/(K}\cdot\text{mol)}$
Ethen	93	0	155
Propen	84	9	116
Styrol	73	20	104
Vinylchlorid	72	21	-
Vinylidenchlorid	73	20	89
Acrylsäure	67	26	-
Methylmethacrylat	78	15	-
α -Methylstyrol	35	58	-

Tabelle 22: Einige Enthalpie- und Entropiewerte für verschiedene Monomere

$$\Delta(\Delta H) = \Delta H(\text{Ethen}) - \Delta H(\text{Verbindung})$$

Die Daten beziehen sich auf die Umwandlung des gasförmigen oder flüssigen Monomers in das amorphe oder kristalline Polymer. Die thermodynamischen Größen ΔG , ΔH und ΔS beziehen sich immer auf einen Polymerisationsschritt, d.h. ein Mol Monomer reagiert zu einem Mol Wiederholungseinheit im Polymer.

Da die Alkyl-Gruppen die Doppelbindung stabilisieren, erniedrigen sie ΔH bei Propen- und 1-Buten-Polymerisationen. Eine Polymerisation ist hier nur mit ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren möglich.

Handelt es sich beim Substituenten am Monomer um ein Halogen, so ist die Polymerisation stärker exotherm als im Falle des unsubstituierten Monomers. Die elektronenanziehende Wirkung der

Halogene destabilisiert das Monomer, da sich die σ - n -Überlappung reduziert.

Den Einfluss der Hyperkonjugation beobachtet man auch bei Aldehyden. Acetaldehyd lässt sich noch relativ gut polymerisieren. Je mehr Methyl-Gruppen angehängt werden, desto ungünstiger wirkt sich der induktive Effekt der CH_3 -Gruppen auf die Polymerisierbarkeit aus.

Befindet sich an einem Kohlenstoff-Atom mehr als ein Substituent (1,1-substituierte Alkene), so führt dies zu geringen Werten für ΔH . Die Substituenten behindern sich im Polymer gegenseitig.

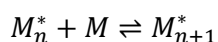
Diese 1,3-Wechselwirkungen sind für die niedrigen ΔH -Werte bei der Polymerisation von Isobuten, α -

Methylstyrol, Methacrylat und Vinylidenchlorid verantwortlich. Bei α -Methylstyrol wirkt sich dieser Effekt am stärksten aus. Der ΔH -Wert von -35 kJ/mol ist der niedrigste bekannte Enthalpiewert eines Monomers. Die Polymerisationsenthalpie von α -Methylstyrol ist um 58 kJ/mol kleiner als die von Ethen. Zu

erwarten wären aber nur 29 kJ/mol. $\Delta(\Delta H)$ beträgt 9 kJ/mol für die Methyl-Gruppe und 20 kJ/mol für die Phenyl-Gruppe (Werte siehe $\Delta(\Delta H)$ von Propen und Styrol). Die sterische Anordnung der Substituenten im Polymer erhöht dessen Energieinhalt und verringert die Enthalpiedifferenz zwischen Monomer und Polymer.

5.12.3 Experimentelle Bestimmung der Ceiling-Temperatur

Für die Polymerisationsreaktion gilt:



und folglich

$$K = \frac{[M_{n+1}^*]_{GG}}{[M_n^*]_{GG} [M]_{GG}}$$

Bei hohen Polymerisationsgraden gilt $[M_n^*] = [M_{n+1}^*]$

$$K = \frac{1}{[M]_{GG}}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist mit der freien Standard-Enthalpie verknüpft

Freie Standard-Enthalpie	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln \{K\}$
--------------------------	---

Damit ergibt sich die Ceiling-Temperatur zu

Ceiling-Temperatur	$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln [M]_{GG}}$
	$\ln [M]_{GG} = \frac{\Delta H^\circ}{R T} - \frac{\Delta S^\circ}{R}$

Bei Auftragung von $\ln [M]_{GG}$ gegen $1/T$ erhält man eine Gerade mit negativer Steigung. Bei einer beliebigen Monomerkonzentration darf eine dazugehörige Temperatur nicht überschritten werden, um Polymer zu erhalten. Man benötigt also eine höhere Monomerkonzentration um bei einer höheren Temperatur noch zu polymerisieren.

Zu jeder Monomerkonzentration gehört eine andere Ceiling-Temperatur. Diese liegt meistens so hoch, dass sie unter normalen kinetischen Bedingungen (70 °C, AIBN als Initiator) nicht berücksichtigt zu werden braucht.

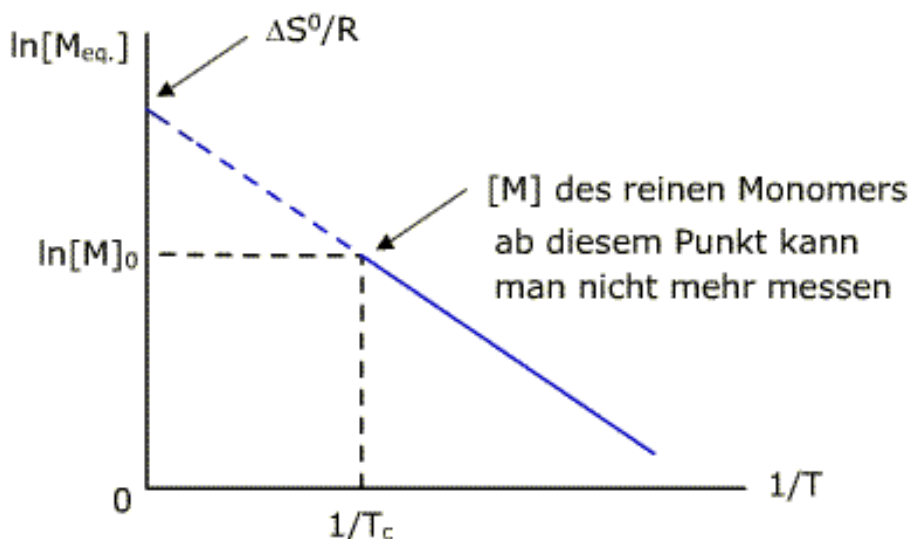


Abbildung 111: Bestimmung der Ceiling-Temperatur

Aus der Steigung lässt sich ΔH^0 und aus dem Achsenabschnitt ΔS^0 bestimmen.

Erwärmt man ein "totes Polymer" (nicht mehr reaktiv) über die Ceiling-Temperatur, so hat dies keinen Einfluss. Erzeugt man dabei allerdings aktive Spezies, so setzt sofort Depolymerisation ein.

Monomer	$M_c / (\text{mol/L})$	T_c reines Monomer
Vinylacetat	$1 \cdot 10^{-9}$	-
Methylacrylat	$1 \cdot 10^{-9}$	-
Styrol	$1 \cdot 10^{-6}$	310
Methylmethacrylat	$1 \cdot 10^{-3}$	220
α -Methylstyrol	2,2	61



Tabelle 23: Grenzkonzentration verschiedener Monomere für eine Ceiling-Temperatur von 25 °C

Für die Bestimmung der Ceiling-Temperatur eignet sich die anionische lebende Polymerisation besonders gut, da kein Abbruch stattfindet. Statt der Monomerkonzentration kann man auch den Druck erhöhen, um bei höheren Temperaturen zu polymerisieren. Experimentelle Daten haben gezeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Ceiling-Temperatur und dem Druck

besteht. Es gilt die CLAUDIUS-CLAPEYRONsche-Gleichung:

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{T_c \Delta V}{\Delta H}$$

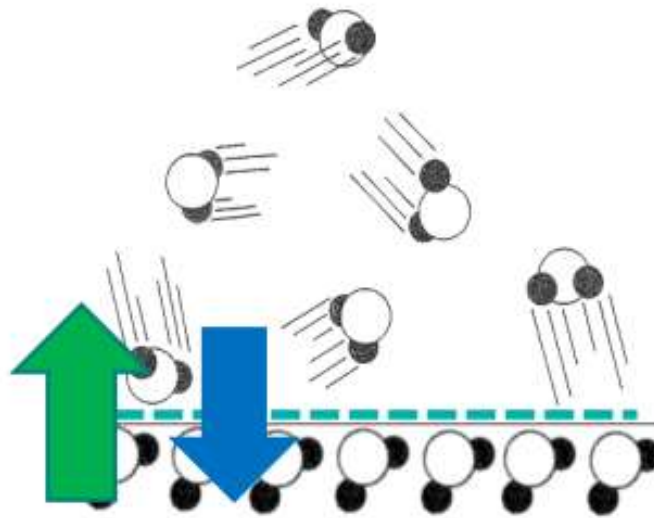
6 Phasengleichgewichte

<p>6.1 Phasengleichgewichte reiner Stoffe –</p> <p><i>Wie beschreibt man Zweiphasengebiete im Zustandsdiagramm?</i></p>		
--	--	---

Materie mit homogener chemischer Zusammensetzung und räumlich konstantem physikalischem Zustand nennt man eine Phase des betreffenden Stoffes (die Bezeichnung geht auf das griechische Wort φασιζ für "Erscheinung" zurück). Ein Phasenübergang ist die spontane Umwandlung einer Phase in eine andere; er findet bei gegebenem Druck bei einer charakteristischen Temperatur statt. Da unterhalb von 0°C Eis die stabilste Phase von Wasser, oberhalb von 0°C die Flüssigkeit der stabilere Zustand bei 1 bar ist, muss das chemische Potential von Eis unter 0°C niedriger sein als das von flüssigem Wasser, $\mu(s) < \mu(l)$, während über 0°C $\mu(l) < \mu(s)$ ist. Am Punkt der Phasenübergangstemperatur sind beide chemischen Potentiale gleich:

<p>Bedingung für Phasengleichgewicht</p>	$\mu_s(p, T) = \mu_l(p, T)$
---	-----------------------------

Wir müssen zwischen der Thermodynamik und der Geschwindigkeit dieser Prozesse unterscheiden; denn ein Übergang, der thermodynamisch freiwillig verläuft, kann sehr langsam vonstattengehen. Thermodynamische instabile Phasen, die nur existieren können, weil der Phasenübergang kinetisch gehemmt ist, nennt man metastabile Phasen oder kinetisch stabile Phasen. Ein Beispiel ist Diamant; unter normalen Bedingungen die metastabile Phase des Kohlenstoffs.



$$r(\alpha \rightarrow \beta) = r(\beta \rightarrow \alpha)$$

Abbildung 112: Phasengleichgewicht

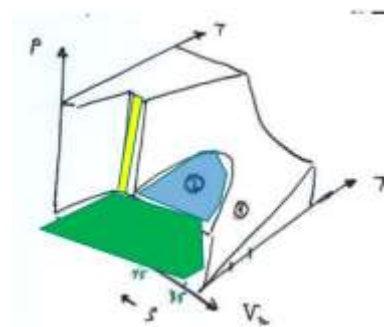
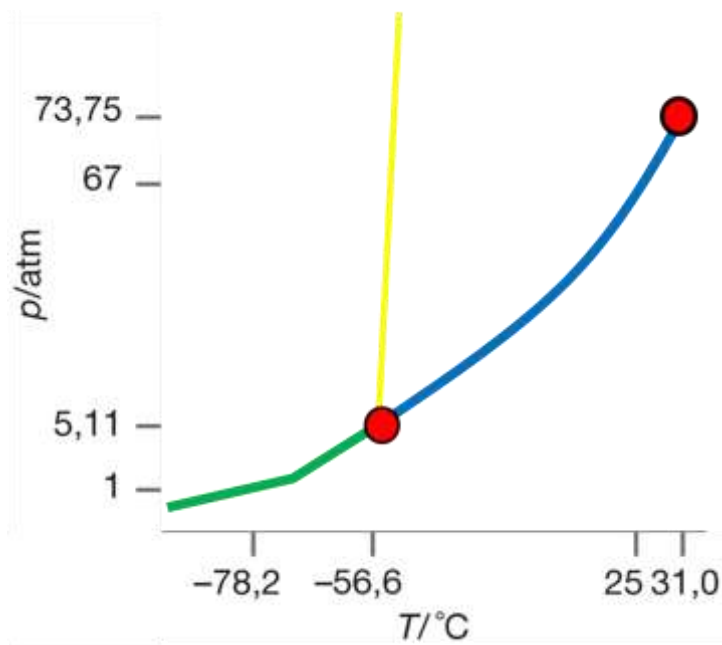


Abbildung 113: p-T-Diagramm von Kohlendioxid

6.2 Dampfdruck und CLAUSIUS- CLAPEYRONsche Gleichung–

*Wie wohl fühlt sich eine Komponente
in einer Phase?*



Das Phasendiagramm eines Stoffes ist eine graphische Darstellung der Druck- und Temperaturbereiche, in denen die einzelnen Phasen thermodynamisch stabil sind. Die Bereiche werden durch Phasengrenzlinien voneinander getrennt; diese repräsentieren Wertepaare (p, T) , bei denen zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen.



Abbildung 114: Phasengleichgewicht (l) \leftrightarrow (g)

Betrachten wir einen reinen Stoff, der sich in einem geschlossenen Behälter mit konstanten Volumen befindet. Der Druck der Gasphase, die sich mit der kondensierten Phase im Gleichgewicht befindet, ist der *Dampfdruck* dieses Stoffes bei der gegebenen Temperatur. Die Temperatur, an der der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem äußeren Druck ist, ist die Siedetemperatur bei gegebenem Druck. Wird die Flüssigkeit in einem geschlossenem Gefäß erhitzt, findet ein solcher Siedevorgang nicht statt. Stattdessen nehmen Temperatur, Dampfdruck und Dichte des Dampfes kontinuierlich zu. Gleichzeitig dehnt sich die Flüssigkeit aus, wodurch ihre Dichte reduziert wird. Bei einer bestimmten Temperatur ist die Dichte des Dampfes gleich der Dichte der flüssigen Phase, d.h. die Phasengrenzfläche verschwindet. An dieser, sog. kritischen Temperatur T_{krit} wird das Gefäß von einer einzigen homogenen Phase ausgefüllt.

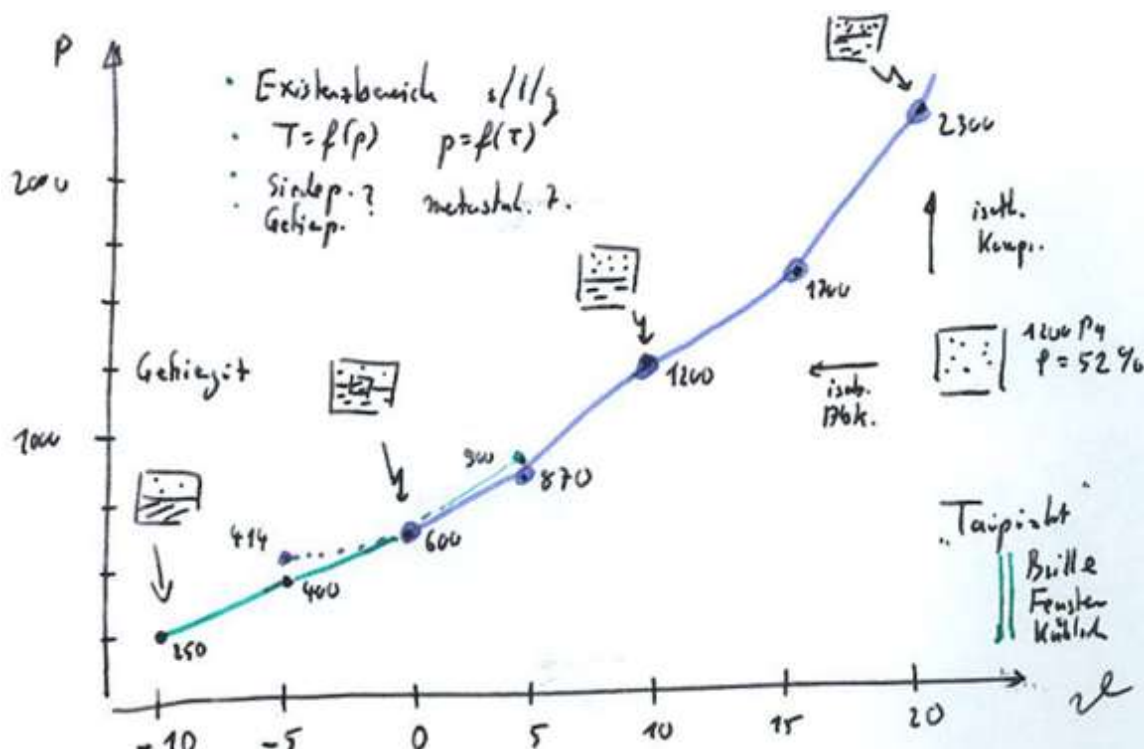


Abbildung 115: Dampfdruck von Wasser

Bei bestimmten (p, T) -Werten können auch drei Phasen (meist fester, flüssiger und gasförmiger Aggregatzustand) eines Stoffes koexistieren. In diesem Tripelpunkt schneiden sich drei Phasengrenzlinien. Die Lage des Tripelpunktes ist nicht beeinflussbar; nach der *GIBBSsche Phasenregel* besitzt ein Einkomponentensystem mit drei Phasen keinen Freiheitsgrad ($F = 0$)

6.2.1 CLAPEYRONsche Gleichung

Zwei Phasen α und β , die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, besitzen das gleiche chemische Potential. Für zwei Phasen α und β bedeutet das:

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

die Lösung dieser Beziehung ist die Gleichung der Phasengrenzlinie in Form einer Funktion $p(T)$. Ein charakteristisches Merkmal der Phasengrenzlinien ist deren Steigung $\frac{dp}{dT}$.

Wir wissen, dass für jede der beiden Phasen gilt $dG = -SdT + Vdp$. Division durch n ergibt:

$$\frac{\partial G}{n} = d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

An der Grenzlinie gilt:

$$-S_m^{\alpha} dT + V_m^{\alpha} dp = -S_m^{\beta} dT + V_m^{\beta} dp$$

Hier sind S_m^{α} und S_m^{β} die molaren Entropien und V_m^{α} bzw. V_m^{β} die molaren Volumina der jeweiligen Phase. Durch Zusammenfassen und Umformen dieser Gleichung erhalten wir

$$(V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}) dp = (S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}) dT$$

und daraus direkt die CLAPEYRONsche Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_m^\beta - S_m^\alpha)}{(V_m^\beta - V_m^\alpha)} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

CLAPEYRONSche Gleichung	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{Fus}H}{T\Delta_{Fus}V}$	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{Vap}H}{T\Delta_{Vap}V}$
------------------------------------	--	--

Darin sind $\Delta S_m = S_m^\beta - S_m^\alpha$ und $\Delta V_m = V_m^\beta - V_m^\alpha$ die Änderungen der molaren Entropie und des molaren Volumens des Systems während des Phasenübergangs. Diese wichtige Beziehung für die Steigung der Phasengrenzlinie gilt exakt und für jedes beliebige Phasengleichgewicht eines beliebigen reinen Stoffes.

6.2.2 Die Phasengrenzlinie fest/flüssig

Der Schmelzvorgang findet bei einer Temperatur T statt und verläuft unter Änderung der molaren Enthalpie des Systems um $\Delta_{Fus}H$. Daraus ergibt sich die molare Schmelzentropie zu $\Delta_{Fus}S = \frac{\Delta_{Fus}H}{T}$; die CLAPEYRONSche Gleichung für diesen Vorgang lautet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{Fus}H}{T\Delta_{Fus}V}$$

$\Delta_{Fus}V$ gibt die Änderung des Molvolumens beim Schmelzen an. Die Schmelzenthalpie ist (mit Ausnahme von Helium-3) immer positiv, die Volumenänderung ist normalerweise ebenfalls positiv und stets sehr klein. Dies bedeutet, dass die Steigung dp/dT steil und im Allgemeinen positiv wird. Die Funktion $p(T)$ selbst erhält man durch Integration von dp/dT unter der Annahme, dass $\Delta_{Fus}H$ und $\Delta_{Fus}V$ nur wenig von der Temperatur abhängen und daher als Konstanten behandelt werden können. Wenn die Schmelztemperatur bei dem Druck p^* gleich T^* und bei dem Druck p gleich T ist, haben wir folgende Integration durchzuführen:

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{Fus}H}{\Delta_{Fus}V} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

Wir erhalten als Näherungsgleichung für die Phasengrenzlinie fest/flüssig

$$p = p^* + \frac{\Delta_{Fus}H}{\Delta_{Fus}V} \ln \frac{T}{T^*}$$

Für kleine Temperaturdifferenzen $T - T^*$ erhalten wir $\ln \frac{T}{T^*} = \ln \left(1 + \frac{T-T^*}{T^*} \right) \approx \frac{T-T^*}{T^*}$ (wegen $\ln(1+x) \approx x$ für kleines x):

$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{Fus}H}{\Delta_{Fus}V} \frac{T - T^*}{T^*}$$

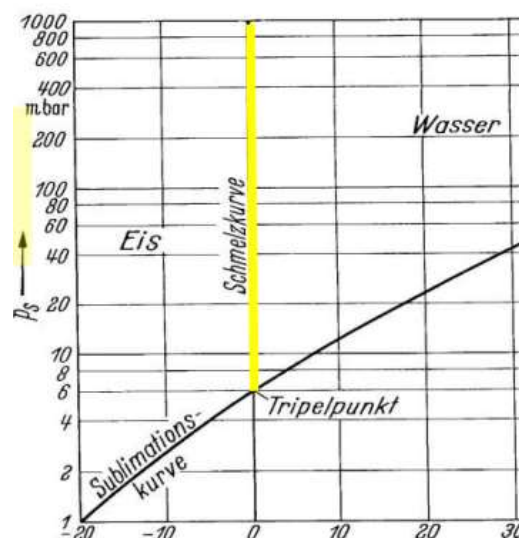


Abbildung 116: Schmelzdruckkurve von Wasser

6.2.3 Die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig

Die molare Verdampfungsentropie eines Stoffes bei der Temperatur T beträgt $\Delta_{vap}H/T$; die CLAPEYRONSche Gleichung der Phasengrenzlinie demzufolge

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V}$$

Die Verdampfungsenthalpie ist stets positiv, $\Delta_{vap}V$ ist ein großer, ebenfalls positiver Wert. Die Ableitung dp/dT ist daher auch positiv; aber wesentlich kleiner als für die Phasengrenze fest/flüssig.

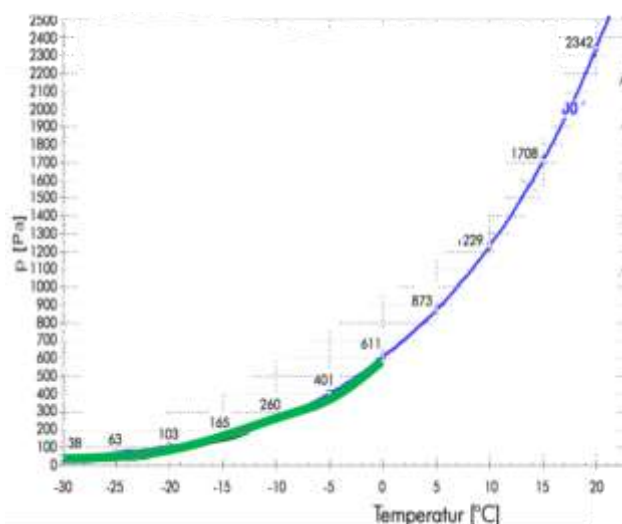


Abbildung 117: Dampfdruckkurve (blau) von flüssigem Wasser

Für die Dampfdruckkurve erhält man nach Einführung der Näherung $\Delta_{vap}V \approx V_m(g)$ und $V_m(g) = \frac{RT}{p}$ die näherungsweise gültige *CLAUSIUS-CLAPEYRONSche-Gleichung*:

CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung	$\frac{d \ln p^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$
	$\frac{d \ln p^*}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}$

Wenn wir noch voraussetzen, dass die Verdampfungsenthalpie nicht von der Temperatur abhängt ($\Delta_{vap}H \approx const.$), können wir diese Gleichung integrieren und erhalten

Integrierte CLAUSIUS- CLAPEYRONSche Gleichung	$p_2^* = p_1^* \exp \left[-\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$
--	---

Hier ist p_1^* der Dampfdruck bei der Temperatur T_1 , p_2^* gehört entsprechend zu T_2 . Diese Funktion beschreibt den Verlauf der Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig; sie endet bei der kritischen Temperatur T_{krit} , da oberhalb dieser keine flüssige Phase mehr existiert.

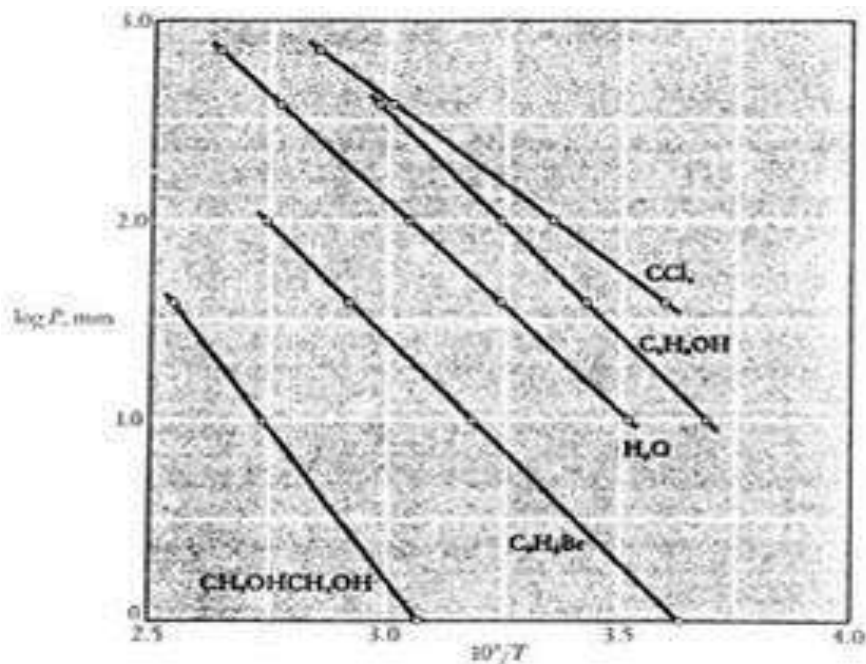


Abbildung 118: Dampfdruckkurven verschiedener Flüssigkeiten

Der Dampfdruck ist ein Maß für das chemische Potential einer kondensierten Phase und damit auch für deren Stabilität: je geringer der Dampfdruck, desto stabiler die Phase. Für genauere Berechnungen des Dampfdruckes hat sich die empirische ANTOINE-Gleichung bewährt. (A, B und C sind die ANTOINEkonstanten einer Flüssigkeit)

ANTOINE-Gleichung																															
$\log p^*/\text{Torr} = A - \frac{B}{C + T/^\circ\text{C}}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>A</th> <th>B</th> <th>C</th> <th>$T_{\text{min.}}$</th> <th>$T_{\text{max.}}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Wasser</td> <td>8.07131</td> <td>1730.63</td> <td>233.426</td> <td>1</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>Wasser</td> <td>8.14019</td> <td>1810.94</td> <td>244.485</td> <td>99</td> <td>374</td> </tr> <tr> <td>Ethanol</td> <td>8.20417</td> <td>1642.89</td> <td>230.300</td> <td>57</td> <td>80</td> </tr> <tr> <td>Ethanol</td> <td>7.68117</td> <td>1332.04</td> <td>199.200</td> <td>77</td> <td>243</td> </tr> </tbody> </table>		A	B	C	$T_{\text{min.}}$	$T_{\text{max.}}$	Wasser	8.07131	1730.63	233.426	1	100	Wasser	8.14019	1810.94	244.485	99	374	Ethanol	8.20417	1642.89	230.300	57	80	Ethanol	7.68117	1332.04	199.200	77	243
	A	B	C	$T_{\text{min.}}$	$T_{\text{max.}}$																										
Wasser	8.07131	1730.63	233.426	1	100																										
Wasser	8.14019	1810.94	244.485	99	374																										
Ethanol	8.20417	1642.89	230.300	57	80																										
Ethanol	7.68117	1332.04	199.200	77	243																										

6.2.4 Die Phasengrenzlinie fest/gasförmig

In allen für die Phasengrenze flüssig/gasförmig abgeleiteten Beziehungen tauschen wir einfach die Verdampfungsenthalpie gegen die Sublimationsenthalpie $\Delta_{Sub}H$ aus. So erhalten wir, analog zur Herleitung der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung, die folgende Beziehung für die Temperaturabhängigkeit des Sublimationsdampfdruckes:

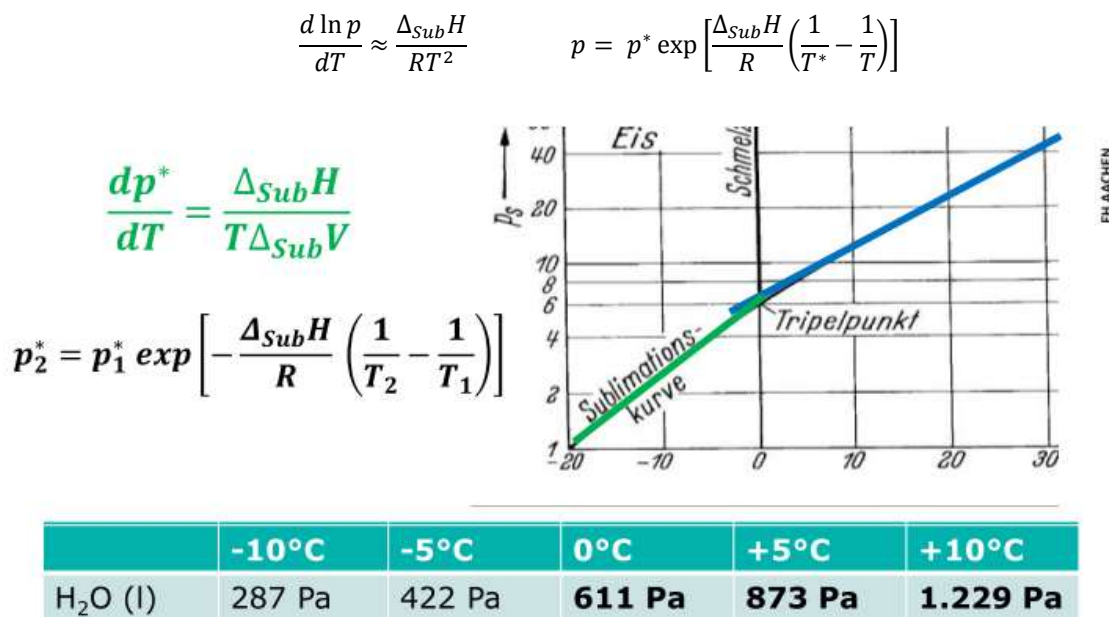


Abbildung 119: Sublimationsdruckkurve von Wasser

Da die Sublimationsenthalpie $\Delta_{Sub}H$ größer als die Verdampfungsenthalpie Δ_vH ist, kann man dieser Gleichung entnehmen, dass in der Nähe des Schnittpunktes beider Kurven die Sublimationsdruckkurve steiler ansteigt als die Dampfdruckkurve.

6.2.5 Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung

Es existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Phasenübergänge. Man kann die Übergänge anhand der thermodynamischen Eigenschaften - insbesondere anhand des chemischen Potentials - in verschiedene Klassen einordnen. (Klassifikation nach EHRENFEST). Der sog. *Glasübergang* von amorphen Substanzen ist ein Phasenübergang 2. Ordnung.

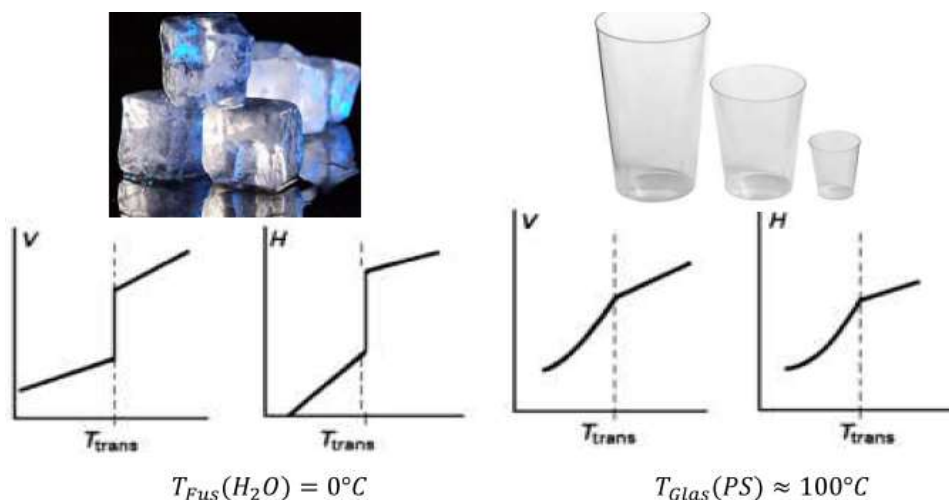
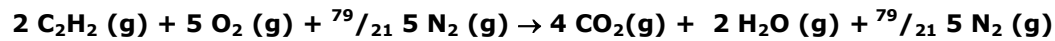


Abbildung 120: Phasenübergänge Erster und Zweiter Ordnung

6.3 Übungsaufgabe – Taupunkt eines Rauchgases



Acetylen (C_2H_2) wird bei 1 bar stöchiometrisch mit Luft (21 % O_2 , 79 % N_2) verbrannt



- a) Wie viel **Wärme** Q_p wird bei der Reaktion frei (ULICHsche Näherung, d.h. die Daten aus der Tabelle können auch bei 100°C verwendet werden)?
- b) Bei welcher **Temperatur** T_{tau} des Abgases kondensiert das darin enthaltene Wasser. Benutzen Sie zur Ermittlung des Dampfdruckes p^* von Wasser bei der Temperatur T die ANTOINE-Gleichung: $\log\left(\frac{p^*}{\text{Torr}}\right) = A - \frac{B}{c+T}$

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Kohlendioxid (g): } -393,77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Wasser (g): } -241,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Acetylen (g): } +226,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{ANTOINE – Konstanten von Wasser: } A = 8,07131; B = 1730,63 \text{ } ^\circ\text{C}; C = 233,426 \text{ } ^\circ\text{C}$$

6.4 Oberflächenspannung –

*Sind Oberflächen immer
Minimalflächen?*



Auf ein Molekül im Inneren einer Phase wirken von allen Seiten die gleichen anziehenden zwischenmolekularen Kräfte durch Nachbarmoleküle, die sich gegenseitig kompensieren. Für Moleküle in der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Phasen liegen die energetischen Verhältnisse anders.

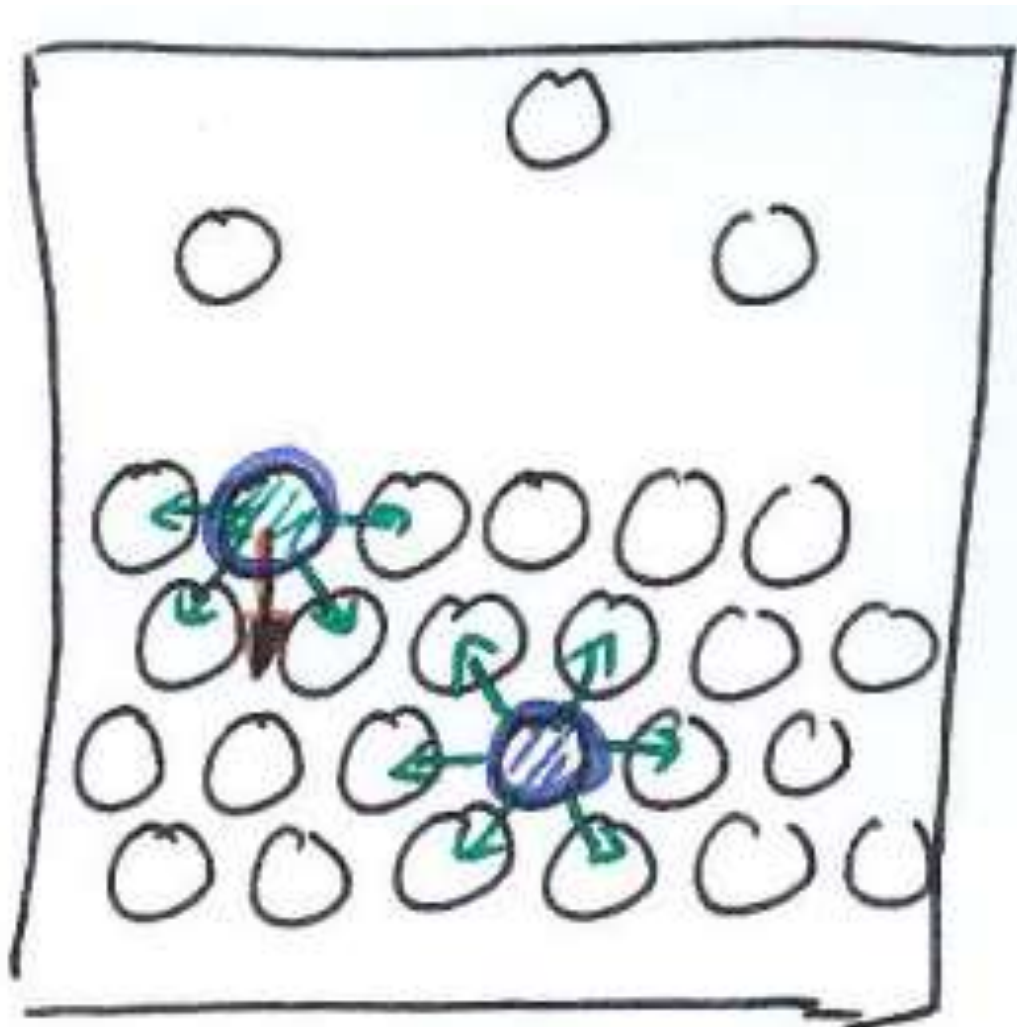


Abbildung 121: Kräfte an einer Grenzfläche

Die Moleküle in der Grenzfläche befinden sich in einem energetisch höheren Zustand als die Moleküle im Inneren der Volumenphase. Diese zusätzliche Energie wird als Grenzflächenenergie bezeichnet. Es resultiert für diese Moleküle eine ins Innere der Phase gerichtete Kraft.

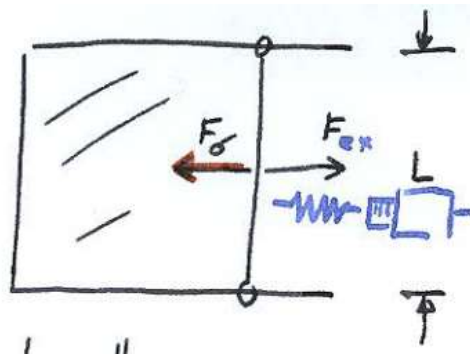


Abbildung 122: Ermittlung der Grenzflächenarbeit

Um die Grenzflächenenergie zu minimieren, versucht das System, die Grenzfläche zu anderen Phasen und somit die Zahl der in der Grenzfläche befindlichen Moleküle möglichst gering zu halten. Vergrößert man die Grenzfläche, so müssen Moleküle aus dem Volumeninneren in die energiereichere Grenzfläche gebracht werden. Die Arbeit, die aufgebracht werden muss um die Grenzfläche A_G einer Phase zu vergrößern wird als Grenzflächenarbeit W_{A_G} bezeichnet. Die Grenzflächenarbeit ist zur Flächenänderung proportional:

Grenzflächenarbeit (Grenzflächenspannung)	$dW_{A_G} = \gamma \cdot dA_G$
--	--------------------------------

Der Proportionalitätskoeffizient γ wird als Grenzflächenspannung bezeichnet. Im speziellen Fall der Grenzfläche zwischen einer kondensierten Phase und einem Gas wird diese als Oberflächenspannung bezeichnet.

$$[\gamma] = \frac{J}{m^2} = \frac{N}{m}$$

Stoff	Wasser	Methanol	Ethanol	Benzol	Cyclohexanol
$\gamma / \frac{mN}{m}$	72,75	22,60	22,55	28,88	34,40

Tabelle 24: Grenzflächenspannung reiner Flüssigkeiten bei 20°C

T / °C	$\gamma / \frac{mN}{m}$	$\rho / \frac{kg}{L}$
20	72,75	0,99823
25	71,97	0,99707
30	71,18	0,99568

Tabelle 25: Grenzflächenspannung von Wasser bei verschiedenen Temperaturen

Je stärker die zwischenmolekularen Kräfte im Inneren der kondensierten Phase sind, desto größer ist die Oberflächenspannung. Flüssigkeiten haben eine kleinere Oberflächenspannung als ihre entsprechenden festen Formen. Substanzen mit Wasserstoffbrückenbindungen weisen eine größere Oberflächenspannung auf als Substanzen ohne Wasserstoffbrückenbindungen. Polare Substanzen haben eine größere Oberflächenspannung als unpolare Substanzen.

6.5 Krümmungsdruck nach LAPLACE –
im Gleichgewicht ist der Druck auf der
konkaven Seite höher



Liegt eine gekrümmte Oberfläche vor, wie es bei kleinen Tropfen oder Gasblasen in flüssiger Phase der Fall ist, ändern sich die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen an der Grenzfläche.

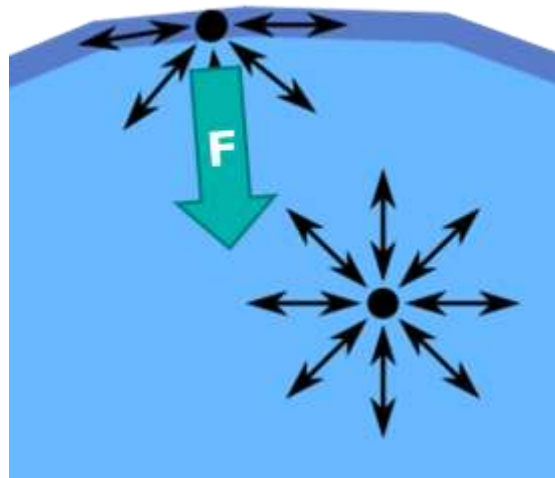


Abbildung 123: Krümmungsdruck

Die Krümmung der Grenzfläche führt demnach zu einer Druckdifferenz Δp zwischen dem Druck auf der konkaven und der konvexen Seite, der als kapillarer Krümmungsdruck p_k bezeichnet wird.

Der Krümmungsdruck steht nach LAPLACE in einer einfachen Beziehung zur Oberflächenspannung:

LAPLACE-Gleichung	$\Delta p_k = p_{\text{konkav}} - p_{\text{konvex}} = \gamma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$
Für Kugeloberflächen	$\Delta p_k = \frac{2\gamma}{r}$

Dabei sind r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien des Oberflächenelements. Der Krümmungsdruck ist umso größer, je kleiner die Krümmungsradien r_1 und r_2 sind.

Bei ebenen Oberflächen ($r \rightarrow \infty$) verschwindet der Kapillardruck, bei sehr kleinen Tropfen fällt er jedoch stark ins

Gewicht. So findet man bei einem Wassertropfen mit einem Radius von $1 \mu\text{m}$ einen Kapillardruck von 146 kPa .

6.5.1 Dampfdruck kleiner Tropfen

Eine kompakte Flüssigkeit steht unter dem Sättigungsdampfdruck $p_{lg,r=\infty}$. Infolge des Kapillardruckes ist das chemische Potential eines Flüssigkeitstropfens um

$$\Delta\mu_l = p_\gamma \cdot V_m = 2 \frac{\gamma}{r} V_m$$

höher als das der kompakten Flüssigkeit, d. h., mit abnehmender Tropfengröße steigt die Verdampfungsneigung. Gleichgewicht mit dem Dampf stellt sich ein, wenn auch dessen chemisches Potential durch Druckerhöhung

von $p_{lg,r=\infty}$ auf $p_{lg,r}$ um den gleichen Betrag $\Delta\mu_g$ angewachsen ist:

$$\Delta\mu_g = RT \ln \left(\frac{p_r^*}{p_\infty^*} \right) = 2 \frac{\gamma}{r} V_m = \Delta\mu_l$$

Wir erhalten

$$\frac{p_r^*}{p_\infty^*} = \frac{2 \gamma V_m}{r R T}$$

KELVIN-Gleichung für sphärische Oberflächen	$p_r^* = p_\infty^* \exp \left(\frac{2 \gamma V_m}{r R T} \right)$
--	---

Kleine Tropfen haben also einen höheren Dampfdruck p_r^* verglichen mit dem der kompakten Flüssigkeit (p_∞^*). Die Tabelle veranschaulicht die Dampfdruckerhöhung in Abhängigkeit von der Tropfengröße am Beispiel von Wassertropfen.

Radius/nm	Teilchenzahl	$\frac{p_r^*}{p_\infty^*}$
10 ³	1,4·10 ¹¹	1,001
10 ²	1,4·10 ⁸	1,011
10	140000	1,111
1	140	2,88

Tabelle 26: Dampfdruckerhöhung von Wasser in Tropfen unterschiedlicher Größe

Sehr kleine Tröpfchen sind demnach sehr instabil, so dass sich die Frage stellt, wie die Kondensation von Wasserdampf in der Luft überhaupt einsetzen kann. Notwendig ist dazu die Anwesenheit von „Kondensationskeimen“, d. h. von Molekülen, Ionen, Staubpartikeln oder dergleichen, mit denen sich schon wenige Wassermoleküle zu stabilen Aggregaten verbinden können, die dann weiter anwachsen. Fehlen solche Keime oder Flächen, auf denen sich Wasser niederschlagen könnte, so kann übersättigter Wasserdampf lange existieren. So enthält Luft oft auch bei klarem Himmel übersättigten Wasserdampf, der dann z. B. an den von einem Flugzeug hinterlassenen Partikeln zu den bekannten Nebelstreifen kondensiert.

Bei konkaven Oberflächen (z.B. in Kapillaren oder in Gasbläschen in einer Flüssigkeit) ist der Dampfdruck hingegen geringer als über einer ebenen Oberfläche. In diesem Fall muss ein negativer Krümmungsradius in die KELVIN-Gleichung eingesetzt werden.

$$p_{r<0}^* < p_{r=\infty}^* < p_{r>0}^*$$

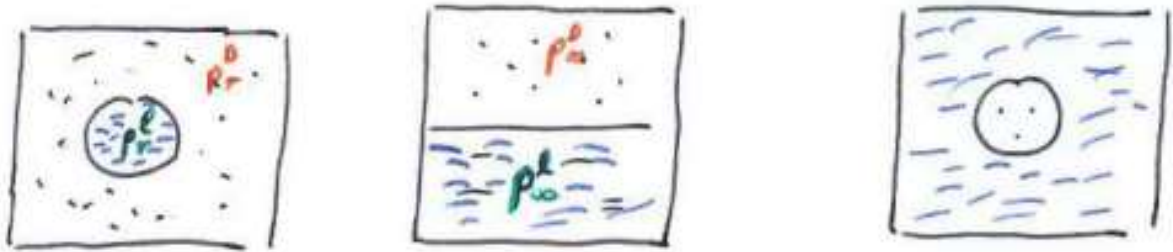


Abbildung 124: Dampfdruck über konkaven, ebenen und konvexen Oberfläche

6.6 Youngscher Randwinkel und Kapillarität –

Warum und wie hoch steigt Wasser in einer Kapillare?



An der Grenze zwischen drei Phasen tritt ein sog. Randwinkel θ auf. Handelt es sich bei den drei Phasen um eine flüssige, eine gasförmige und eine fest Phase, so spricht man bei einem Winkel $\theta < 90^\circ$ von Benetzung, bei einem Winkel $\theta > 90^\circ$ von Nicht-Benetzung und bei einem Winkel von 0° von Spreitung.

Der Wert des Winkels hängt mit dem Kräftegleichgewicht an der Grenzlinie zwischen der Flüssigkeit und der Wand zusammen. Für die Oberflächenspannung fest/gasförmig (γ_s), fest/flüssig (γ_{sl}) und flüssig/gasförmig (γ_l) folgt aus dem Kräftegleichgewicht die sog. YOUNG-Gleichung

$$\gamma_g = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$$

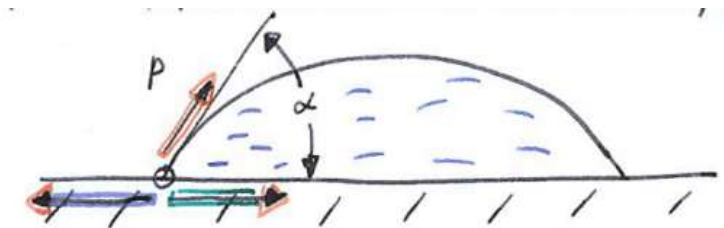


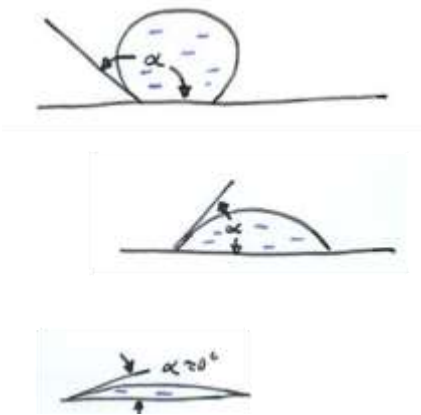
Abbildung 125: Kräftegleichgewicht an einer Dreiphasengrenze

YOUNG-Gleichung

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l}$$

Ist $\theta < 90^\circ$, so breitet sich die Flüssigkeit auf dem Festkörper aus, sie *benetzt* ihn, wie man sagt. Vollständige Benetzung liegt vor, wenn $\theta=0$ ist (oder $\gamma_s > \gamma_{sl} + \gamma_l$; in diesem Fall ist ein Kräftegleichgewicht unmöglich). Wasser auf fettfreiem Glas zeigt zum Beispiel einen Randwinkel von $\approx 0^\circ$.

Ist hingegen $\theta > 90^\circ$ (im Idealfall 180°), so findet keine Benetzung statt (Beispiele: Quecksilber auf Glas, Wasser auf Lotusblättern (Lotuseffekt; tritt auf bei mikroskopischer Rauigkeit), Wasser auf Polytetrafluorethen- Gewebe (Gore-Tex®)).



Flüssigkeit	Festkörper	Kontaktwinkel
Wasser	Glas	0°
Ethanol		
Wasser	Paraffin	107°
	Silber	90°
Methyljodid	Glas	29°
	Bleiglas	30°
	Quarz	33°
Quecksilber	Glas	140°

Tabelle 27: Kontaktwinkel

Abbildung 126: Nicht-Benetzung,
Benetzung und Spreitung

6.6.1 Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Steighöhenmethode

Taucht man eine Kapillare mit dem Radius r_k in eine Flüssigkeit ein, so beobachtet man bei benetzenden Flüssigkeiten einen Anstieg der Flüssigkeit in der Kapillare. Diese Erscheinung heißt Kapillaraszension. Nicht benetzende Flüssigkeiten wie z. B. Quecksilber ziehen sich aus der Kapillare zurück. Man spricht von Kapillardepression. Die Flüssigkeit bildet mit der Kapillarwand einen Randwinkel (Kontaktwinkel) θ , der für benetzende Flüssigkeiten kleiner als 90° ist ($\theta < 90^\circ$); die Oberfläche der Flüssigkeit im Inneren der Kapillare gekrümmt. Die Krümmung des Meniskus führt zu einem Druckunterschied: Der Druck in der Flüssigkeit direkt unter dem Meniskus ist um den kapillaren Krümmungsdruck Δp_k kleiner als der umgebende Atmosphärendruck im Rest der Flüssigkeit. Der Krümmungsradius r der Flüssigkeitsoberfläche beträgt $r_{\text{Krümmung}} = \frac{R_{\text{Kapillare}}}{\cos \theta}$. Der wirksame kapillare Krümmungsdruck beträgt dann:

$$\Delta p_k = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{R_{\text{Kapillare}}}$$

Aufgrund der Druckdifferenz wird die Flüssigkeit in der Kapillare durch den höheren Außendruck nach oben gedrückt, bis das hydrostatische Gleichgewicht erreicht ist. Eine Flüssigkeitssäule der Dichte ρ und der Höhe h hat den hydrostatischen Druck p_{hydro} :

$$p_{\text{hydro}} = g \cdot h \cdot \Delta \rho$$

$\Delta \rho$: Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und Dampf

Gleichgewicht herrscht, wenn der hydrostatische Druck gleich dem Krümmungsdruck ist. Aus der Gleichgewichtsbedingung $\Delta p_k = p_{\text{hydro}}$ erhält man:

Kapillarität	$\gamma = \frac{g \cdot h \cdot R_{\text{Kapillare}} \cdot \Delta\rho}{2 \cdot \cos \theta}$
---------------------	--

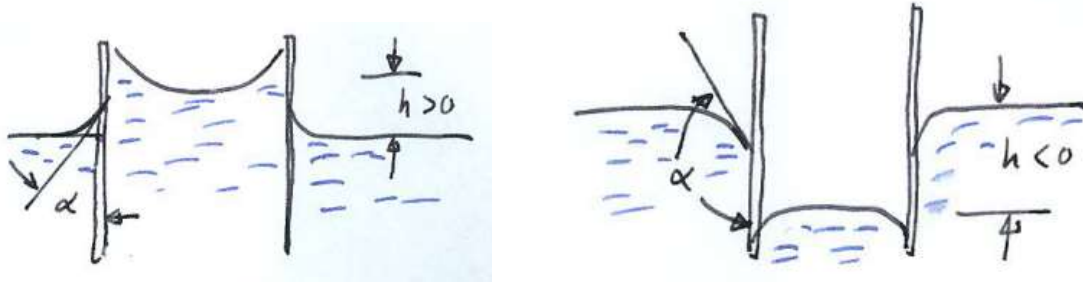


Abbildung 127: Kapillarsension und Kapillardepession

Bei vollständiger Benetzung ($\theta = 0^\circ$), hat der Flüssigkeitsmeniskus die Gestalt einer Halbkugel, und man erhält die maximale Steighöhe. Im Allgemeinen kann die Dichte des Dampfes gegenüber der Flüssigkeit vernachlässigt werden.

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot g \cdot h \cdot R_{\text{Kapillare}} \cdot \rho$$

Die Steighöhe ist von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und vom Kapillarradius abhängig. Die kapillare Hebung oder Senkung ist umso stärker, je enger das Kapillarröhrchen ist. Bei Kenntnis der Dichte der Flüssigkeit und des Kapillarradius $R_{\text{Kapillare}}$ reduziert sich die Messung der Oberflächenspannung auf die Längenmessung h .

Der Kapillardruck ist die Ursache dafür, dass benetzende Flüssigkeiten Brücken zwischen kleinen Partikeln bilden, welche die Partikel zusammenhalten.

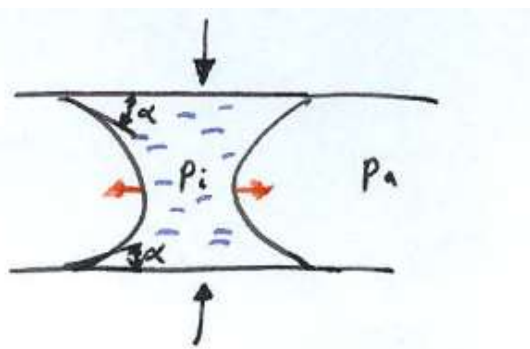


Abbildung 128: Flüssigkeitsbrücke

6.6.2 Adsorption an Flüssigkeitsoberflächen

Gelöste Stoffe können die Grenzflächenspannung beeinflussen, indem sie sich in der Grenzfläche anreichern. Diese Erscheinung bezeichnet man als *Adsorption*. Die Anziehungskräfte A-B zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes B und denen des Lösemittels A sind dabei kleiner als A-A, so dass der gelöste Stoff aus dem Phaseninnern herausgedrängt wird. Durch die Anreicherung des gelösten Stoffes in der Grenzfläche werden deren Eigenschaften modifiziert, die Oberflächenenergie und damit auch die Oberflächenspannung sinkt, so dass die Kapillarwirkung zunimmt. Man nennt solche Stoffe daher *kapillaraktiv*, *oberflächenaktiv* oder *grenzflächenaktiv* und bezeichnet sie auch als *Tenside*. In wässriger Lösung zeigen vor allem organische Verbindungen mit langer hydrophober Kohlenwasserstoffkette und hydrophiler Kopfgruppe (Hydroxy-, Carboxylat COO^- - oder Sulfonsäure SO_3^- -Gruppe) diese Eigenschaft.

Erhöht man die Konzentration an Tensidmolekülen in einem Lösemittel, so ist die Oberfläche schließlich vollständig mit einer Schicht von

Molekülen bedeckt (monomolekulare Schicht). Beim Überschreiten dieser Konzentration liegen Tensidmoleküle auch im Flüssigkeitsinneren vor, orientieren sich aber so, dass sich die hydrophoben Moleküle aneinander anlagern und durch die hydrophilen Kopfgruppen zur Lösung hin abgeschirmt werden. Es kommt also zur Ausbildung von *Mizellen*, d. h. kolloid-großen Clustern, oberhalb dieser sog. Kritischen Mizellbildungskonzentration.

Die *Waschwirkung* der Tenside beruht darauf, dass die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste in die Schmutzpartikel, z. B. Öl- oder Fetttropfchen, und die Textilfaser eindringen, während die hydrophilen Gruppen ins Wasser ragen. Durch Bewegung der Wäschestücke während des Waschvorgangs werden die Schmutzpartikel von der Faser abgelöst und solubilisiert, d. h. ihre Löslichkeit im Lösemittel (hier Wasser) wird durch Hinzufügen eines dritten Stoffes entscheidend verbessert.

6.6.3 Porosimetrie

Die Eigenschaft von Quecksilber, sich wie eine nichtbenetzende Flüssigkeit zu verhalten, ist Grundlage für die *Quecksilber-Porosimetrie*. Hierbei wird Quecksilber unter Druck (0 bis 4000 bar) in Poren unterschiedlicher Größe gedrückt. Über den aufgewendeten Druck und die dabei benötigte Quecksilbermenge können Aussagen über die Beschaffenheit, Form, Verteilung und Größe von Poren und Hohlräumen gemacht werden. Anwendung findet diese Methode unter anderem in der Mineralogie, Pharmazie und den Keramik-Wissenschaften.

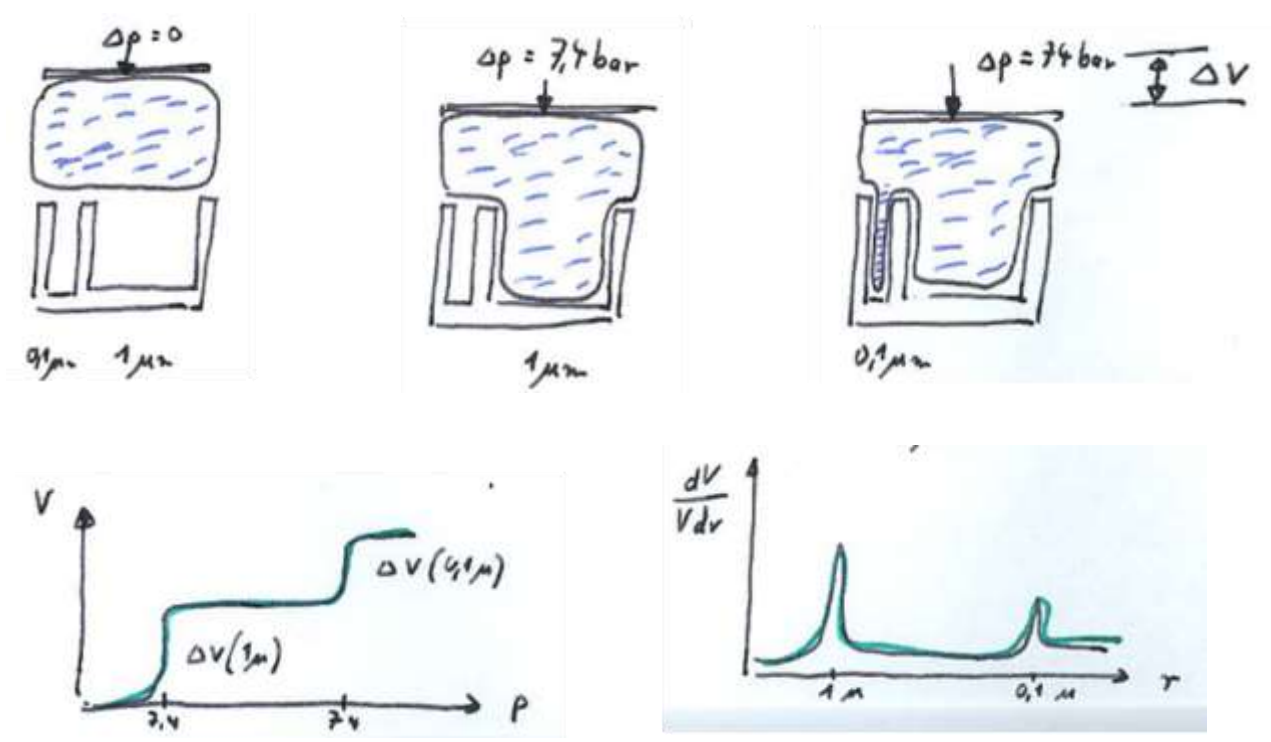


Abbildung 129: Quecksilber- Porosimetrie

Zwischen dem aufgebrachtten Quecksilberdruck und den kleinsten gefüllten Poren besteht die Beziehung:



WASHBURN-Beziehung	$r = 2 \cdot \frac{\gamma \cos \theta}{p}$
---------------------------	--

Ein wichtiger Parameter für die Porosität eines Materials ist der mittlere Porenradius. Allgemein unterscheidet man zwischen Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen und Makroporen (>50 nm).

6.6.4 Bestimmung der Oberflächenspannung eines Festkörpers

Zur Messung der Oberflächenspannung γ_l einer Flüssigkeit gibt es viele Möglichkeiten (z.B. Blasendruckmethode, Kapillarmethode, Methode des hängenden Tropfens).

Um eine Aussage über die Oberflächenspannung γ_s der Festkörperoberfläche zu machen, existieren mehrere Theorien, welche γ_s und γ_{sl} mathematisch verknüpfen.

<p>6.7 Übungsaufgabe – <i>Ermittlung der Porengröße eines porösen Materials mittels Quecksilber-Penetration</i></p>		
--	--	---

Ein poröses Material wird evakuiert und mittels Quecksilber-Pososimetrie untersucht. Die Poren des Materials füllen sich erst bei einem Quecksilber-Überdruck von 50 bar.

Ermitteln Sie die **mittlere Porengröße r** des Materials.

$$\text{Oberflächenspannung von Quecksilber : } 480 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$

$$\text{Randwinkel von Quecksilber : } 140^\circ$$

6.8 FLORY-HUGGINS-Theorie

wie gut vertragen sich die
Komponenten A und B?



Die FLORY-HUGGINS-Theorie ermöglicht ein grundsätzliches Verständnis der Phasendiagramme.

Ein chemischer Vorgang wird durch die Freie Enthalpie bestimmt. Ist sie negativ, kann der Prozess spontan stattfinden, ist sie null, ist das System im chemischen Gleichgewicht. Die Freie Enthalpie setzt sich zusammen aus einem enthalpischen Term und einem entropischen Term. Das kann man auch auf den Prozess der Mischung zweier Komponenten (z.B. eines Polymers mit einem Lösungsmittel) anwenden.

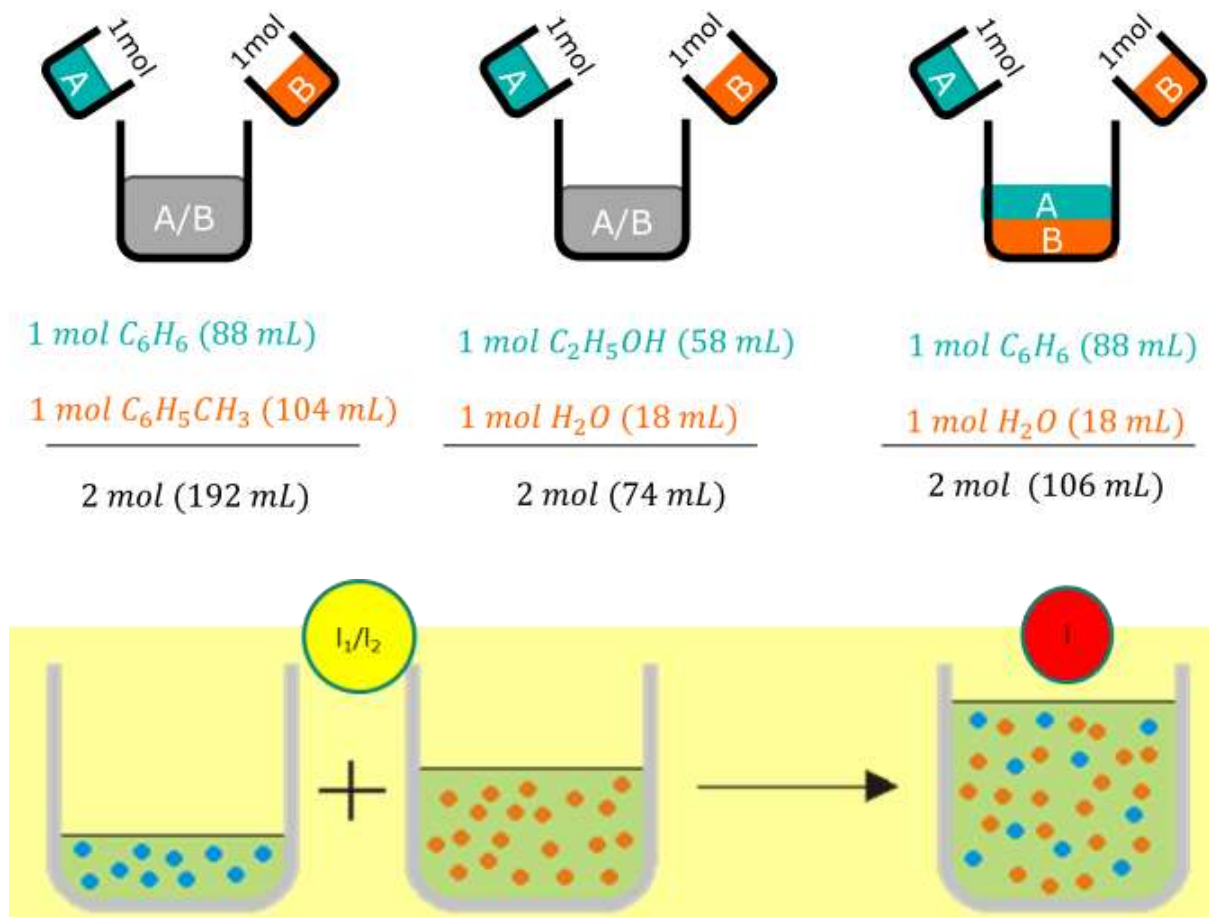


Abbildung 130: Zusammengeben zweier Komponenten A und B zu einer homogenen Mischung

Uns interessieren Ausdrücke für die Mischungsenthalpie $\Delta_{mix}H$, die Mischungsentropie $\Delta_{mix}S$, die freie Mischungsenthalpie $\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T \Delta_{mix}S$ und das chemische Potential $\mu_i = \frac{\partial G_{mix}}{\partial n_i}$ der Komponenten.

6.8.1 Ideale Mischungen

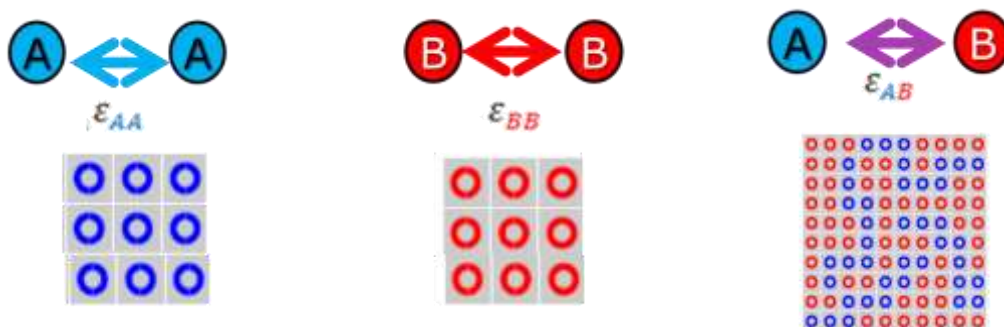


Abbildung 131: Intrakomponenten- und Interkomponenten-Wechselwirkungen

In reinen Komponenten existieren nur Intrakomponenten-Wechselwirkungen ($\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}$) in Mischungen existieren daneben noch Interkomponenten-Wechselwirkungen ϵ_{AB} . FLORY und HUGGINS fassten diese Energien zum sog. Flory-Huggins-Koeffizient χ zusammen.

Flory-Huggins-Koeffizient	$\chi = -\frac{q}{2kT} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB})$
$\chi > 0$ endotherme Mischung	$\chi < 0$ exotherme Mischung

Ist dieser gleich Null, sind also inter- und intrakomponentenwechselwirkungen gleich stark, so spricht man von einer idealen Lösung. Solche Lösungen zeigen weder Mischungsenthalpie ($\Delta_{mix}H = 0$) noch Mischungsvolumen ($\Delta_{mix}V = 0$).

Das FLORY-HUGGINS-Gittermodell nimmt an, dass sich die Moleküle der Komponenten A und B in der Mischung (bzw. die Bausteine der Polymerketten bei Polymerlösungen) auf regelmäßigen Gitterplätzen befinden. Die Zellengrößen des Gitters werden im

einfachsten Fall so gewählt, dass sie dem Volumen eines Moleküls entsprechen. Aus der gegenseitigen Anordnung der Grundeinheiten kann die Entropieänderung und aus den auftretenden Wechselwirkungen die Enthalpieänderung berechnet werden

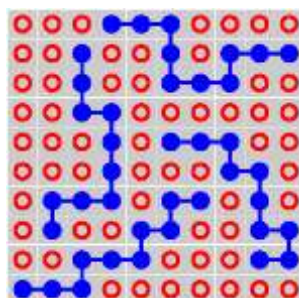


Abbildung 132: Zweidimensionales Gittermodell einer Polymerlösung

Der Wechselwirkungsparameter χ kann aus eingeführten Löslichkeitsparametern δ den von HILDEBRAND und SCATCHARD ermittelt werden

		χ 20°C
PMMA	p-Xylol	0,498
PS	p-Xylol	0,025
PS	PMMA	0,39

Tabelle 28: FLORY-HUGGINS-Parameter

Die Zusammensetzung von enthalpischem und entropischem Anteil ergibt die **FLORY-HUGGINS-Gleichung** für die molare Freie Enthalpie einer Lösung

Flory-Huggins-Gleichung	$\Delta_{mix}G = RT\phi_A\phi_B\chi + RT(\phi_A \ln(\phi_A) + \phi_B \ln(\phi_B))$
-------------------------	--

In der Abbildung ist die Änderung der Enthalpie, der Entropie und der Freien Enthalpie der Mischung als Funktion des Molenbruchs einer Komponente dargestellt..

$$\Delta_{mix}S = \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T} \right)_{p,n} = -n_{ges}R \sum y_i \ln y_i$$

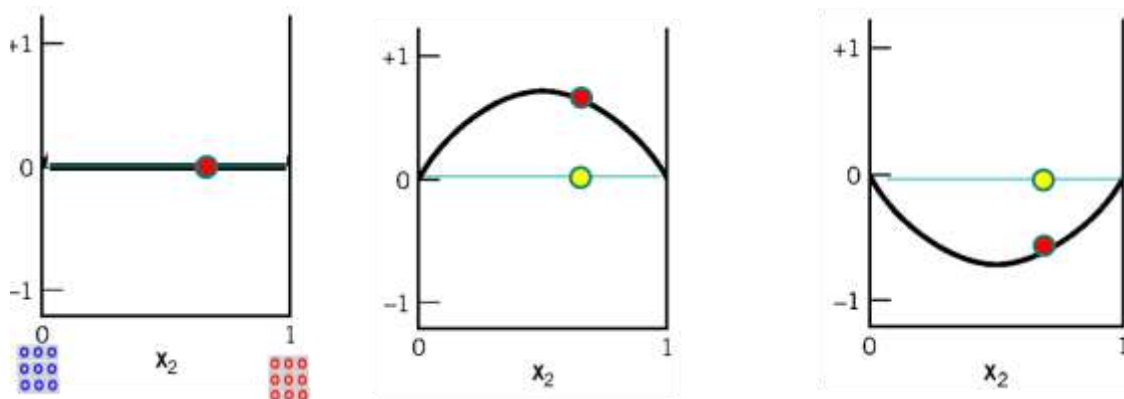


Abbildung 133: freie Enthalpie und Entropie beim Mischen idealer Komponenten

Die Mischungsenthalpie $\Delta_{mix}H$ können wir über $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ berechnen:

$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}G + T\Delta_{mix}S = 0$$

d.h. die Energie ändert sich nicht. Treibende Kraft für die Durchmischung ist die Entropie und nicht die Energie.

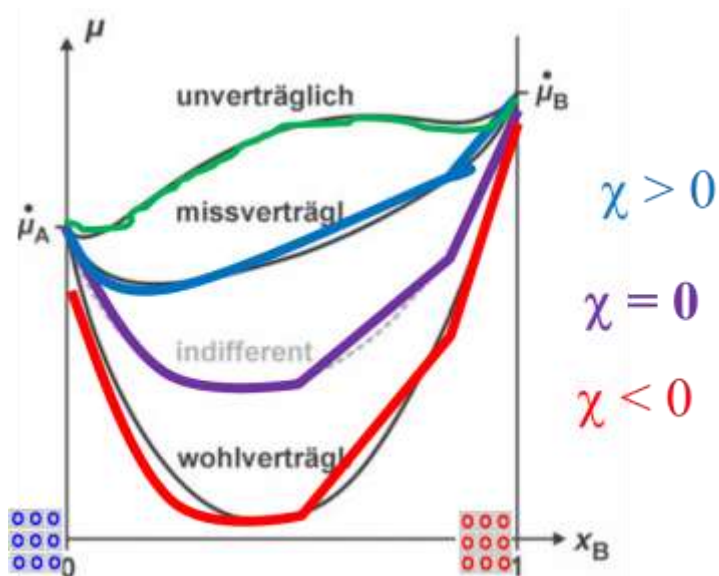


Abbildung 134: Konzentrationsverlauf des (mittleren) chemischen Potentials für Gemische aus zwei Stoffen A und B unterschiedlicher Verträglichkeit

6.8.2 Theta-Lösungsmittel

In Lösung ist die Konformation eines Makromoleküls durch die Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen bestimmt. Stoßen sich beispielsweise Polymer und Lösungsmittelmoleküle ab, ballt sich das Polymer stärker zusammen, als es der Theorie der freien Kette entspricht. Ziehen sich Polymer und Lösungsmittel an, so wird

es solvatisiert, und die Kette streckt sich („gutes Lösungsmittel“). Der Grenzfall ist gegeben, wenn das Lösungsmittel die Polymerkonformation nicht beeinflusst (Theta-Lösungsmittel). Da die Wechselwirkungen temperaturabhängig sind, kann man für ein gegebenes Lösungsmittel auch eine Theta-Temperatur angeben.

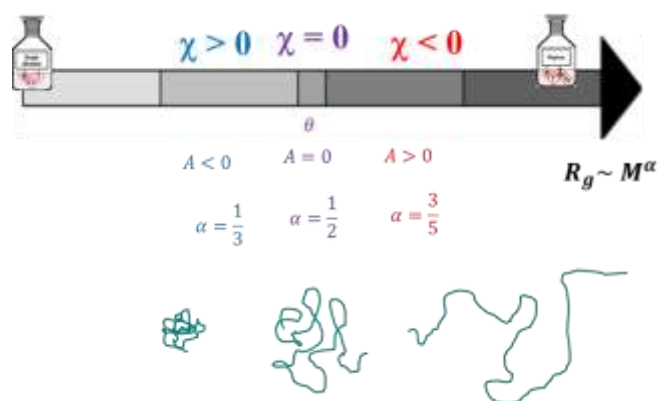


Abbildung 135: Lösungsmittel und FLORY-HUGGINS-Parameter

6.9 Übungsaufgabe – *Thermodynamik idealer Mischungen*



1 Liter Benzol und 1 Liter Toluol werden bei 25°C zusammengeschüttet und gemischt (ideale Mischung).

- a) Skizzieren Sie das **Siedediagramm** des Systems bei 1,013 bar (1 atm)
- b) Kennzeichnen Sie folgende drei Aussagen als **richtig** oder **falsch**:
- (1) „Die **Enthalpie H** der Mischung ist größer als die Summe der Enthalpien der reinen Komponenten“
- (2) „Die **Entropie S** der Mischung ist größer als die Summe der Enthalpien der reinen Komponenten“
- (3) „Die **Freie Enthalpie G** der Mischung ist größer als die Summe der Enthalpien der reinen Komponenten“

Siedetemperatur von Benzol bei Standarddruck: 80,1 °C

Siedetemperatur von Toluol bei Standarddruck: 111 °C

6.10 Partielle molare Größen und GIBBS-DUHEM Gleichung –

wie verändert sich eine Mischung A/B bei Zugabe von A?



Wir wollen eine Lösung aus n_A Molen der Komponente A und n_B Molen der Komponente B betrachten. Das Ausgangsvolumen V der Lösung sei so groß, dass die Zugabe eines weiteren Mols A oder B die *Konzentration der Lösung* nicht merklich verändert.

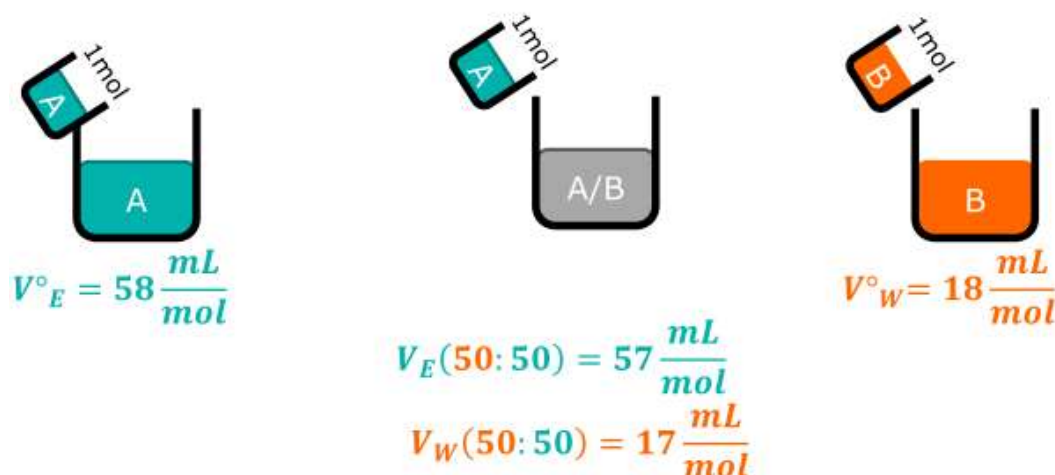


Abbildung 136: molares und partielles molares Volumen von Ethanol(A) und Wasser(B)

Wir geben nun ein Mol A zu dieser großen Menge an Lösung und messen die *Volumenzunahme* der Lösung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Diese auf ein Mol A bezogene Volumenzunahme nennen wir das *partielle Molvolumen von A* in der Lösung bei festgelegten Werten für Druck, Temperatur und Zusammensetzung. Das partielle Molvolumen erhält das Symbol V_A . Es ist also:

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}$$

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}$$

Damit erhalten wir für die Volumenzunahme:

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$

Dieser Ausdruck kann integriert werden; dies ist physikalisch gleichbedeutend mit einer Vermehrung der Lösung ohne gleichzeitige Änderung ihrer Zusammensetzung. V_A und V_B sind also konstant, also:

$$V = V_A n_A + V_B n_B$$

Partielle molare Volumina (und auch jede andere partielle molare Größe) kann man auf verschiedenen Wegen experimentell bestimmen. Eine Möglichkeit ist die Messung des Volumens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung; anschließend werden die Meßwerte numerisch an eine Funktion des Molenbruchs x_A angepaßt (nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Durch Ableitung dieser Funktion erhält man V_A bei jeder beliebigen Zusammensetzung.

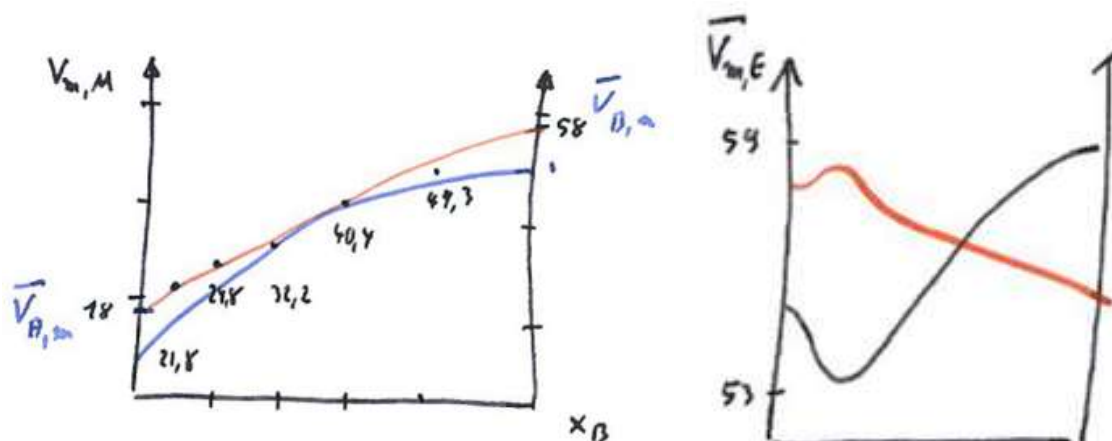


Abbildung 137: Bestimmung der partiellen Molvolumina aus dem mittleren molaren Volumen und Molvolumina in einer Wasser/Ethanol-Mischung

Die Gleichung $V = V_A n_A + V_B n_B$ besagt, dass das Volumen der Lösung gleich der Summe aus zwei Produkten ist, nämlich dem Produkt aus der Molzahl von A und dem partiellen Molvolumen von A sowie dem Produkt aus der Molzahl von B und dem partiellen Molvolumen von B. Durch Differenzierung erhalten wir:

$$dV = V_A dn_A + n_A dV_A + V_B dn_B + n_B dV_B$$

oder

Durch Gleichsetzen dieser Beziehung mit dem totalen Differential des Volumens

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{n_A} dn_B$$

erhalten wir:

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0$$

GIBBS-DUHEM-Gleichung

$$dV_A = -\left(\frac{n_B}{n_A}\right) dV_B = \frac{x_B}{x_B - 1} dV_B$$

Dies ist eine spezielle Form der GIBBS-DUHEM-Gleichung. Sie gilt in diesem Falle für *partielle Molvolumina*; an deren Stelle können jedoch beliebige andere *partielle molare Größe* eingesetzt werden. Wir können diese partiellen molaren Größen für alle extensiven Zustandsfunktionen definieren.

6.11 Ideale Phasengleichgewichte nach

RAOULT, HENRY & NERNST –
*die Phasen sind paritätisch mit
 Komponenten besetzt*



Unter einer Lösung versteht man eine beliebige Phase, die mehr als eine Komponente enthält.

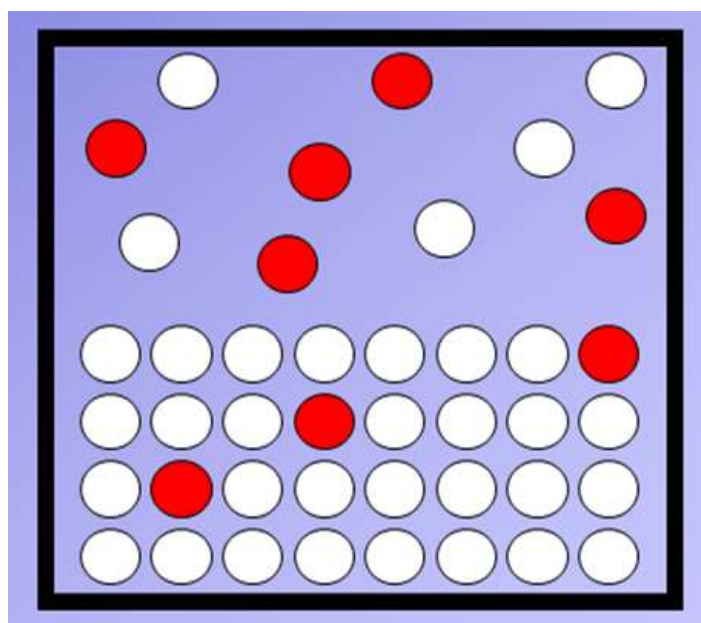


Abbildung 138: Lösemittel A (weiß) und gelöster Stoff B (rot)

Zur Beschreibung von Lösungen und Mischungen benötigen wir spezielle Begriffe, die wir zunächst einführen wollen. Meist wird die Hauptkomponente (Lösemittel) mit (A) oder (1) bezeichnet, die Nebenkompone (gelöster Stoff) mit (B) oder (2).

6.11.1 Konzentrationsmaße

Das für theoretische Diskussionen am meisten verwendete und auch bequemste Maß ist der *Stoffmengenanteil*. Analoge Größen sind der *Massenbruch* und der *Volumenbruch*.

Stoffmengenanteil („Molenbruch“)	$x_i = \frac{n_i}{n}$ bzw. $y_i = \frac{n_i}{n}$
Volumenanteil	$\Phi_i = \frac{V_i}{V}$

Die *Molalität* b_B einer Komponente **B** in einer Lösung ist definiert als die Stoffmenge der Komponente B bezogen auf die Masse einer zweiten Komponente, die als Lösemittel dient ($[b] = \text{mol/kg}$).

Molalität	$b_B = \frac{n_B}{m_A}$
------------------	-------------------------

Unter der *Stoffmengenkonzentration* c_B oder *Molarität* einer Komponente **B** in einer Lösung versteht man die in einem Einheitsvolumen der fertigen Lösung enthaltene Stoffmenge der betrachteten Komponente ($[c] = \text{mol/l}$). Analog ist die Massenkonzentration definiert.

Stoffmengenkonzentration („Molarität“)	$c_B = \frac{n_B}{V_{\text{Lösung}}}$
Massenkonzentration („Partialdichte“)	$\gamma_B = \frac{m_B}{V_{\text{Lösung}}}$

Falls die gelöste Komponente dissoziiert, wird die Angabe der Konzentration durch den sog. VAN ´T HOFFSchen Faktor i ergänzt.

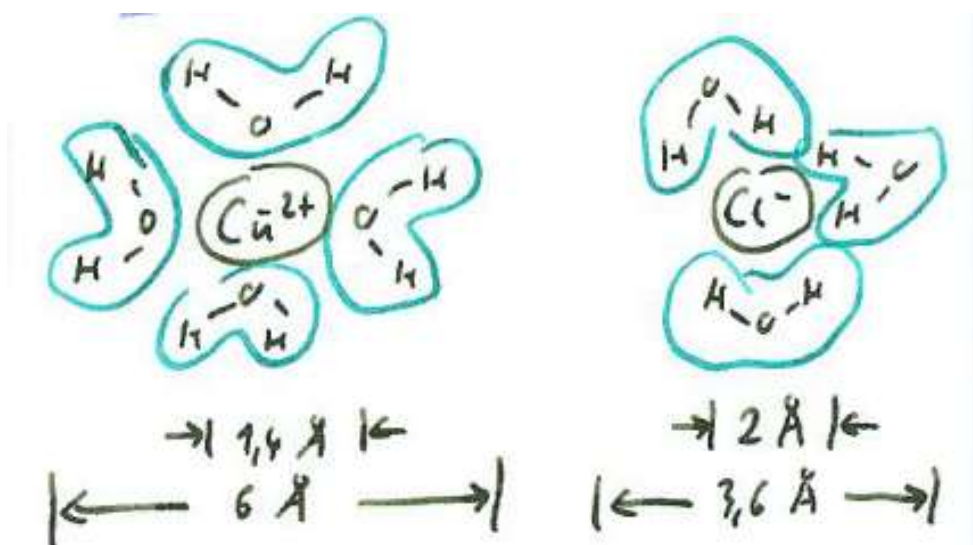


Abbildung 139: Dissoziation von Kupferchlorid in Wasser

Dissoziation eines Elektrolyten	$K_{v_+} A_{v_-} \xrightarrow{\alpha} v_+ K^{z_+} + v_- A^{z_-}$
VAN ´T HOFFScher Faktor	$i = (v_+ + v_- - 1)\alpha + 1$

Stehen zwei Phasen aus idealen Mischungen im Gleichgewicht miteinander, so gilt für alle Komponenten, welche die Phasengrenze passieren können

Konzentrationsquotient bei Phasen aus idealen Mischungen	$\frac{[\text{Komponente in Phase II}]}{[\text{Komponente in Phase I}]} = \text{const.}$
---	--

Aus dieser Beziehung folgt unmittelbar das RAOULTSche Gesetz, das HENRYsche Gesetz und das NERNSTSche Verteilungsgesetz.

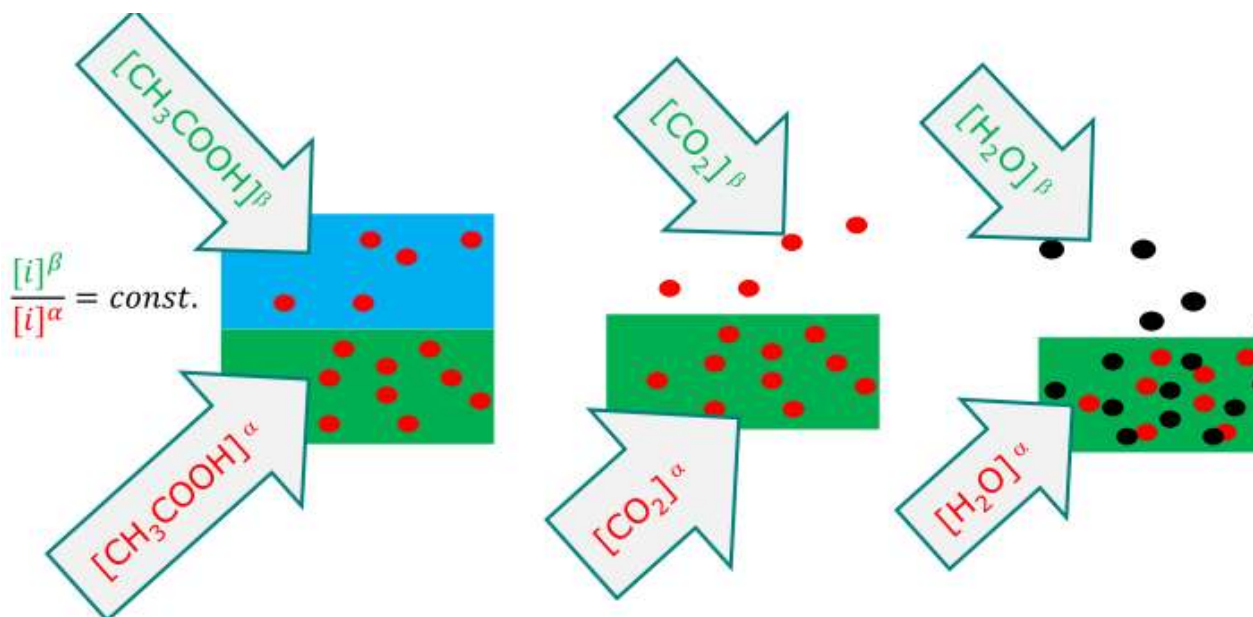


Abbildung 140: Phasengleichgewichte zwischen idealen Mischungen: NERNST, HENRY, RAOULT

6.11.2 Dampfdruck über Mischungen: 1. RAOULTSches Gesetz

RAOULT fand bei der Untersuchung von Mischungen aus ähnlichen Flüssigkeiten (z.B. aus Benzol und Toluol), dass der Quotient p_A/p_A^* proportional dem Molenbruch von A in der Flüssigkeit ist:

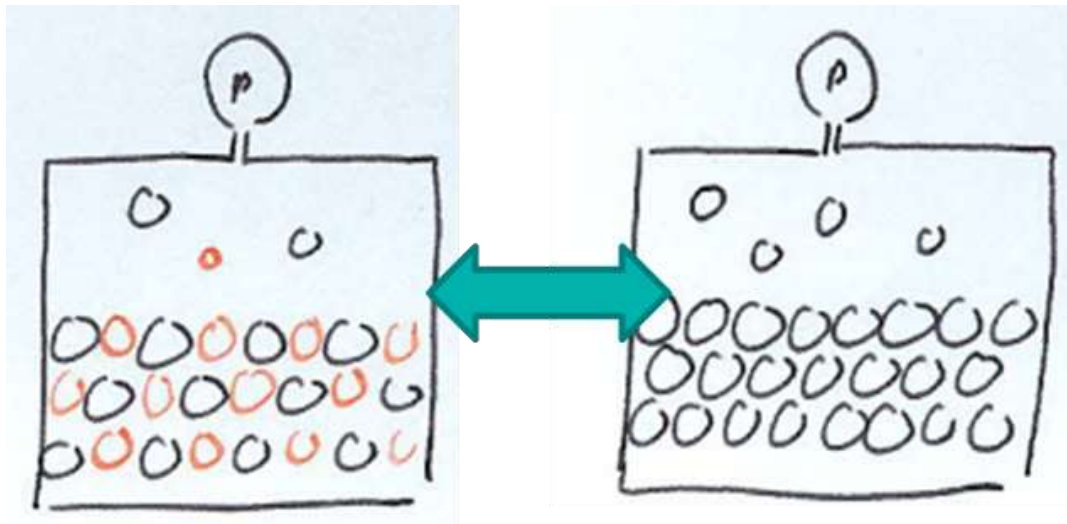


Abbildung 141: Dampfdruckerniedrigung

1. RAOULTSches Gesetz	$p_A = x_A p_A^* (\cdot \gamma_A)$
Dampfdruckerniedrigung	$\Delta p_A = p_A^* - p_A = x_B p_A^*$

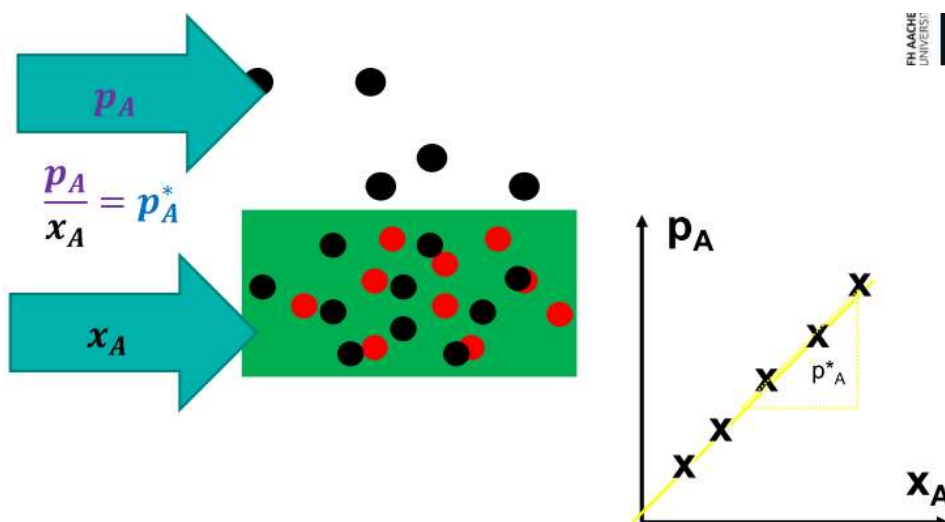


Abbildung 142: RAOULTSches Gesetz

Manche Mischungen erfüllen das RAOULTSche Gesetz sehr gut, vor allem dann, wenn sie aus chemisch ähnlichen Komponenten bestehen. Man nennt solche Mischungen *ideale Lösungen*.

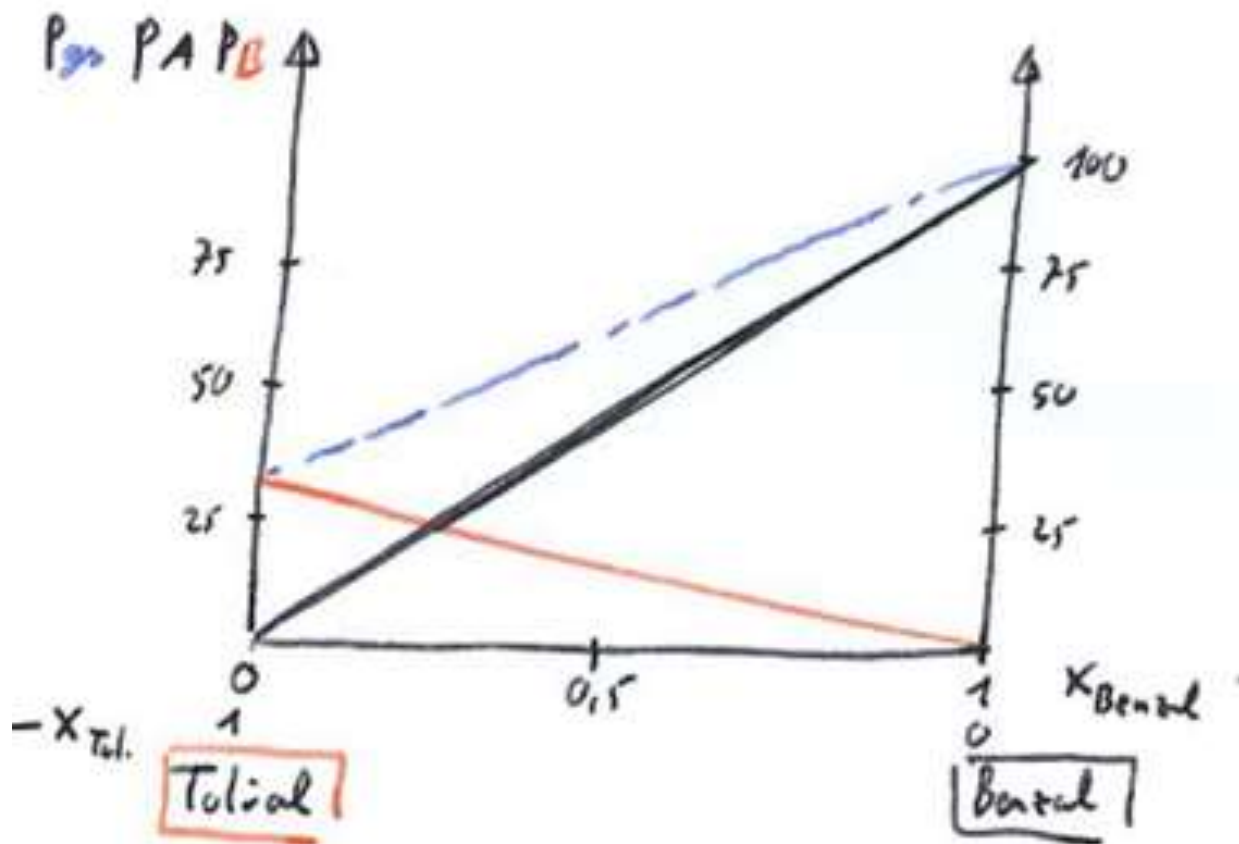


Abbildung 143: Dampfdruckdiagramm des Systems Benzol/Toluol

Während manche Mischungen das RAOULTSche Gesetz sehr gut erfüllen, zeigen andere deutliche Abweichungen. Eine Mischung aus Schwefelkohlenstoff und Aceton zeigt positive Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz; die Mischung hat einen höheren Dampfdruck (und ist damit weniger stabil) als eine ideale Mischung. Eine Mischung aus Aceton und Chloroform zeigt negative Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz; die Mischung hat einen niedrigeren Dampfdruck (und ist damit stabiler) als eine ideale Mischung.

Aber auch bei Systemen mit starken Abweichungen wird es von der im Überschuss vorhandenen Komponente (dem Lösungsmittel) befolgt, wenn man sich dem Zustand des reinen Lösungsmittels nähert. Daher stellt das RAOULTSche Gesetz für das *Lösungsmittel* eine gute Näherung dar, solange man es mit einer verdünnten Lösung zu tun hat.

6.11.3 Absorption von Gas in einem Lösemittel - das HENRYsche Gesetz

Wir wollen eine Lösung der Komponente **B** in A betrachten. Bei hinreichender Verdünnung erreichen wir einen Zustand, bei welchem jedes Molekül **B** vollständig von Molekülen der Komponente A umgeben ist. **B** befindet sich dann in einer einheitlichen Umgebung. In einer solchen sehr verdünnten Lösung muss die Entweichungstendenz von **B** aus einheitlicher Umgebung proportional dem Molenbruch von **B** sein:

HENRYsches Gesetz	$p_B = K_H x_B$	$x_B \ll 1$
--------------------------	-----------------	-------------

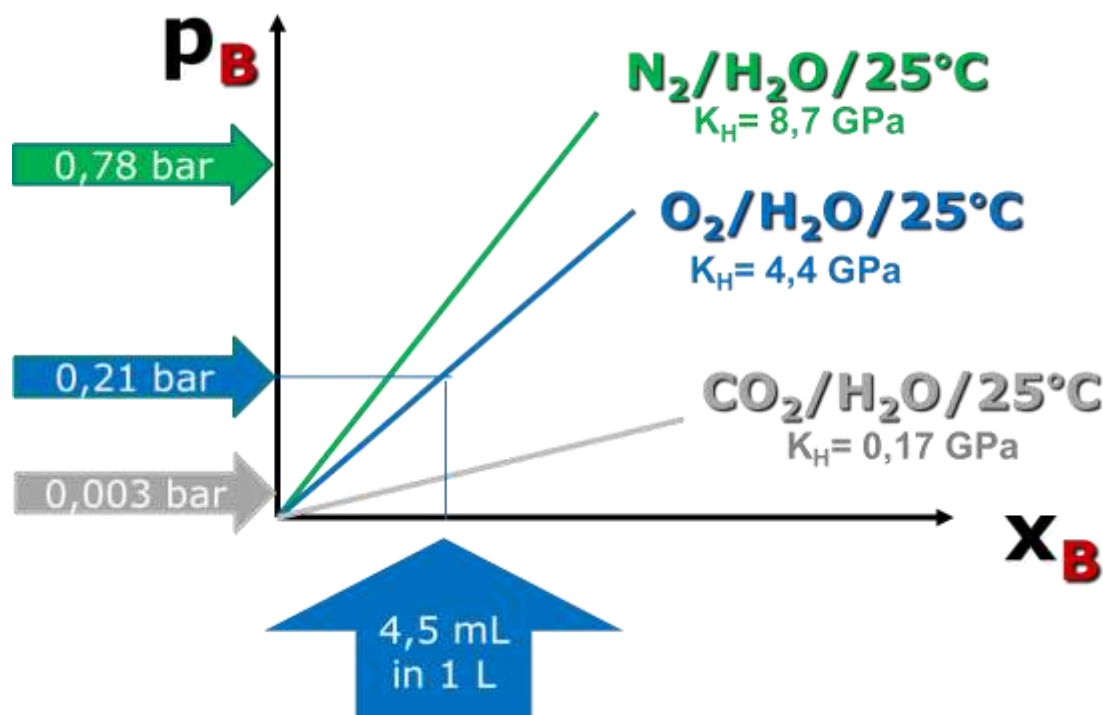


Abbildung 144: Löslichkeit von Luft in Wasser

Von größter Bedeutung in der Natur ist die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser. Mit der HENRYschen Beziehung kann man das Sauerstoffvolumen berechnen, das bei 23°C in Wasser (im Gleichgewicht mit Luft) gelöst ist. Mit $K_H = 4,58 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ und $p_{O_2} = 0,21 \text{ bar}$ errechnet sich ein Volumen von 5,45 ml Sauerstoff in einem Kilogramm Wasser. unter Normalbedingungen. In 100 m Wassertiefe (ca. 10facher Druck) wären über 50 ml Sauerstoff in Wasser gelöst, die beim Auftauchen aus dieser Tiefe freigesetzt werden müssen.

6.12 Übungsaufgabe – *Absorption von Sauerstoff in Wasser*



In einem Behälter befinden sich bei Standardbedingungen 5 L Luft und 5 L Wasser, welche miteinander im Gleichgewicht stehen.

Berechnen Sie die **Stoffmenge von O₂ (n_{O₂})** in der flüssigen Phase.

Zusammensetzung trockener Luft: 78 Mol – % Stickstoff; 21 Mol – % Sauerstoff

HENRY – Konstante des Systems Sauerstoff – Wasser bei 25°C: 4,4 GPa

HENRY – Konstante des Systems Stickstoff – Wasser bei 25°C: 8,68 GP

6.12.1 Raffinat und Extraktionsmittel - das NERNSTSche Verteilungsgesetz

Die Tatsache, dass sich ein gelöster Stoff unabhängig von seiner Konzentration in einem für ihn charakteristischen Verhältnis auf zwei Phasen verteilt, kann man dazu benutzen, Stoffgemische zu trennen. Dies wird z.B. bei chromatographischen Trennverfahren und auch bei der sogenannten Mehrfachextraktion nach CRAIG genutzt.

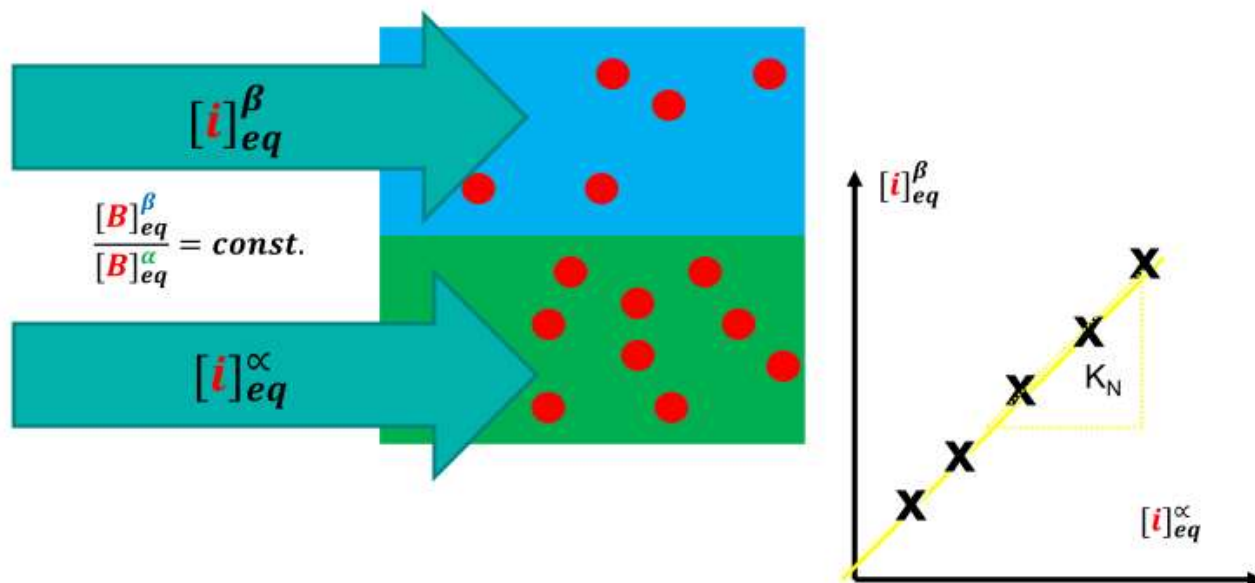


Abbildung 145: Extraktion

NERNSTScher Verteilungssatz	$\frac{c_B^{\text{Extraktionsmittel } \beta}}{c_B^{\text{Raffinat } \alpha}} = K_{\text{Nernst}}$
--	---

Raffinatkonzentration nach n-facher Extraktion	$c_{B,GG}^{\beta} = c_{B,0}^{\beta} \left(\frac{V^{\beta}}{V^{\beta} + V^{\alpha} \cdot K_{\text{Nernst}}} \right)^{n_{\text{Ex}}}$
---	--

6.13 Übungsaufgabe – *mehrfache Extraktion eines Raffinats*



Aus gesättigter wässriger Lösung wird Iod durch Schwefelkohlenstoff (CS_2) bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ extrahiert.

Berechnen Sie die restliche **Iodkonzentration** in 1 L Raffinat nach zehnmaliger Extraktion mit jeweils 5 mL frischem CS_2

Sättigungskonzentration von Iod in Wasser bei $20\text{ }^\circ\text{C}$: $1,2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$

NERNSTscher Verteilungskoeffizient bei $20\text{ }^\circ\text{C}$: $\frac{[E]}{[R]} = 588$

6.14 Kryoskopie und Ebullioskopie –
bei welchen Temperaturen siedet bzw.
gefriert eine Lösung?



Der Siedepunkt ist im pT-Diagramm durch den Schnittpunkt der Dampfdruckkurve mit der Isobare des Außendrucks gegeben. Der Schmelzpunkt ist durch den Schnittpunkt der Dampfdruckkurve mit der Sublimationsdruckkurve gegeben.

Durch Zugabe eines gelösten Stoffes verschiebt sich die Dampfdruckkurve zu niedrigeren Werten: der Siedepunkt der Lösung T_{vap} ist höher als der Siedepunkt des reinen Lösemittels T_{vap}^* ; der Schmelzpunkt der Lösung T_{fus} ist niedriger als der Schmelzpunkt des reinen Lösemittels T_{fus}^* .

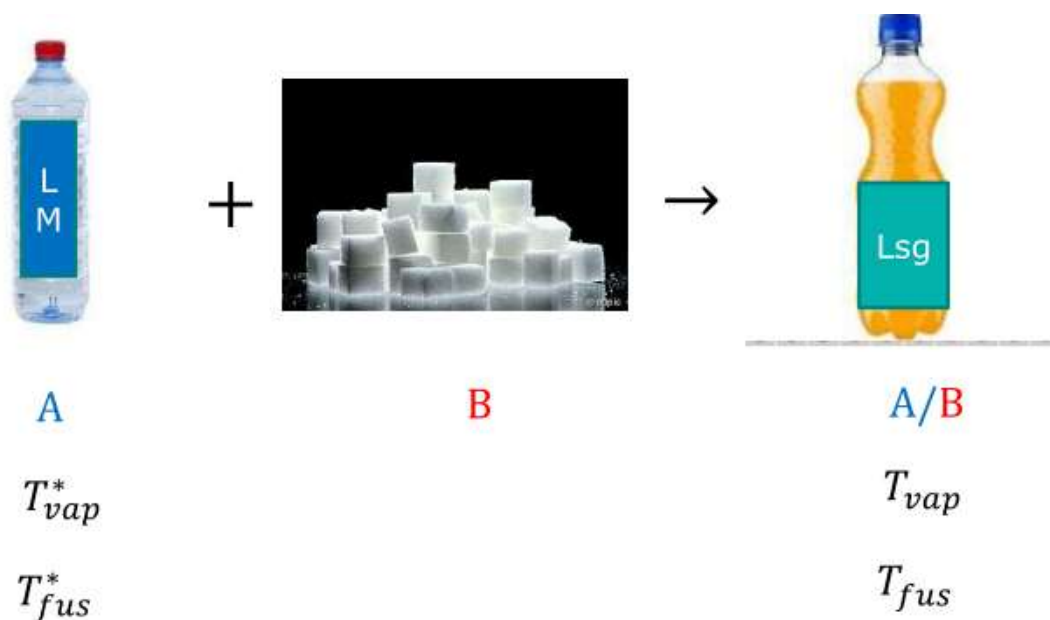


Abbildung 146: Siede- und Schmelztemperaturen von Lösemittel und Lösung

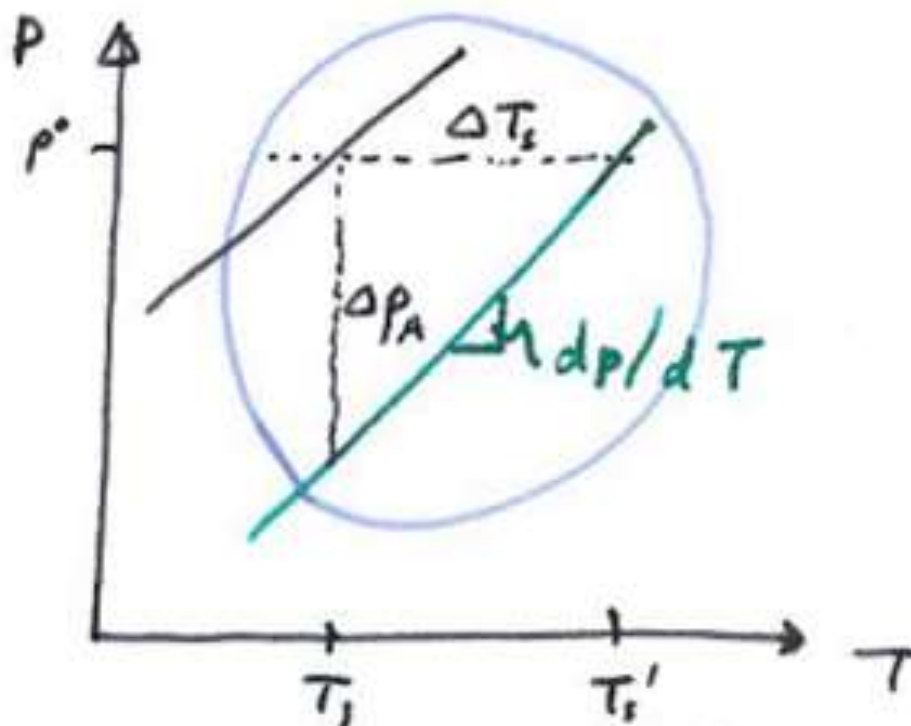


Abbildung 147: Dampfdruck von Lösemittel (schwarz) und Lösung (grün)

Wir wollen diesen Zusammenhang nun quantitativ fassen. Das Gleichgewicht für das Lösungsmittel A wird bei einer Temperatur T durch

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

beschrieben. Diese Gleichung können wir umformen zu:

$$\ln x_A = \frac{(\mu_A(g) - \mu_A^*(l))}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT}$$

wobei $\Delta_{vap}G$ die molare Freie Verdampfungsenthalpie ist. Es interessiert uns die Abhängigkeit der Temperatur vom Anteil des gelösten Stoffes B. Hierzu müssen wir zunächst wissen, wie $\Delta_{vap}G$ von der Temperatur abhängt, was über die Gleichung $\left(\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$ gelingt.

Differenzieren der obigen Gleichung für $\ln x_A$ nach T liefert:

$$\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} = \frac{\partial(\Delta_{vap}G/RT)}{\partial T} = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

Integrieren (von T^* nach T) und Ersetzen von x_A durch $x_A = 1 - x_B$ ergibt:

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right]$$

Da nur kleinere Mengen von B gelöst sind, d.h. der Molenbruch x_B klein ist, kann für den \ln näherungsweise geschrieben werden $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$. Weiterhin gilt für kleinere Temperaturdifferenzen

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

$$\Delta T = T - T^* \quad \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right] = -\frac{T - T^*}{T T^*} = -\frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

Damit erhalten wir für die Temperaturerhöhung:

Siedepunktserhöhung	$\Delta T_S = \frac{RT_{vap}^2}{\Delta_{vap}H} x_B i$
	$\Delta T_S = K_{eb} b_B i$

Häufig führt man die ebullioskopische Konstante K_{eb} des Lösungsmittels ein und drückt ΔT in Abhängigkeit von der Molalität b_B aus.

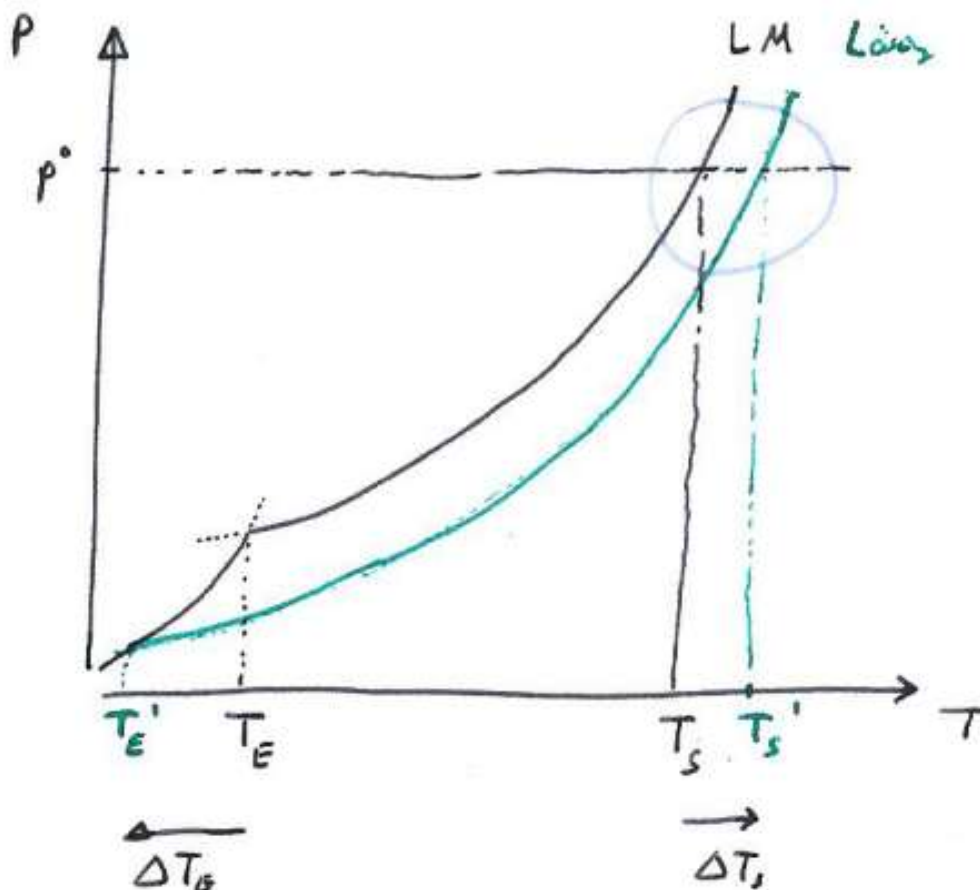


Abbildung 148: Dampfdruckkurve von Lösemittel und Lösung

Analog geht man vor, um die Gefrierpunktniedrigung $\Delta T = T^* - T$ zu erhalten. Wir erhalten dann mit $\Delta_{fus}H_m$ als molarer Schmelzenthalpie. Auch hier führt man die kryoskopische Konstante K_{kr} ein und drückt ΔT in Abhängigkeit von der Molalität b_B . Das Produkt $b_B i$ ist ein Maß für die Anzahl der gelösten Teilchen und heißt *Osmolalität*.

Gefrierpunktniedrigung (2. RAOULTSche Gesetz)	$\Delta T_E = -\frac{RT_{fus}^2}{\Delta_{fus}H} x_B i$
	$\Delta T_E = -K_{kr} b_B i$

Kryoskopische Messungen werden häufig zur Bestimmung der Molmasse durchgeführt. Da das 2., Raoult'sche Gesetz nur für ideale Lösungen gilt, extrapoliert man die Messwerte auf unendliche Verdünnung.

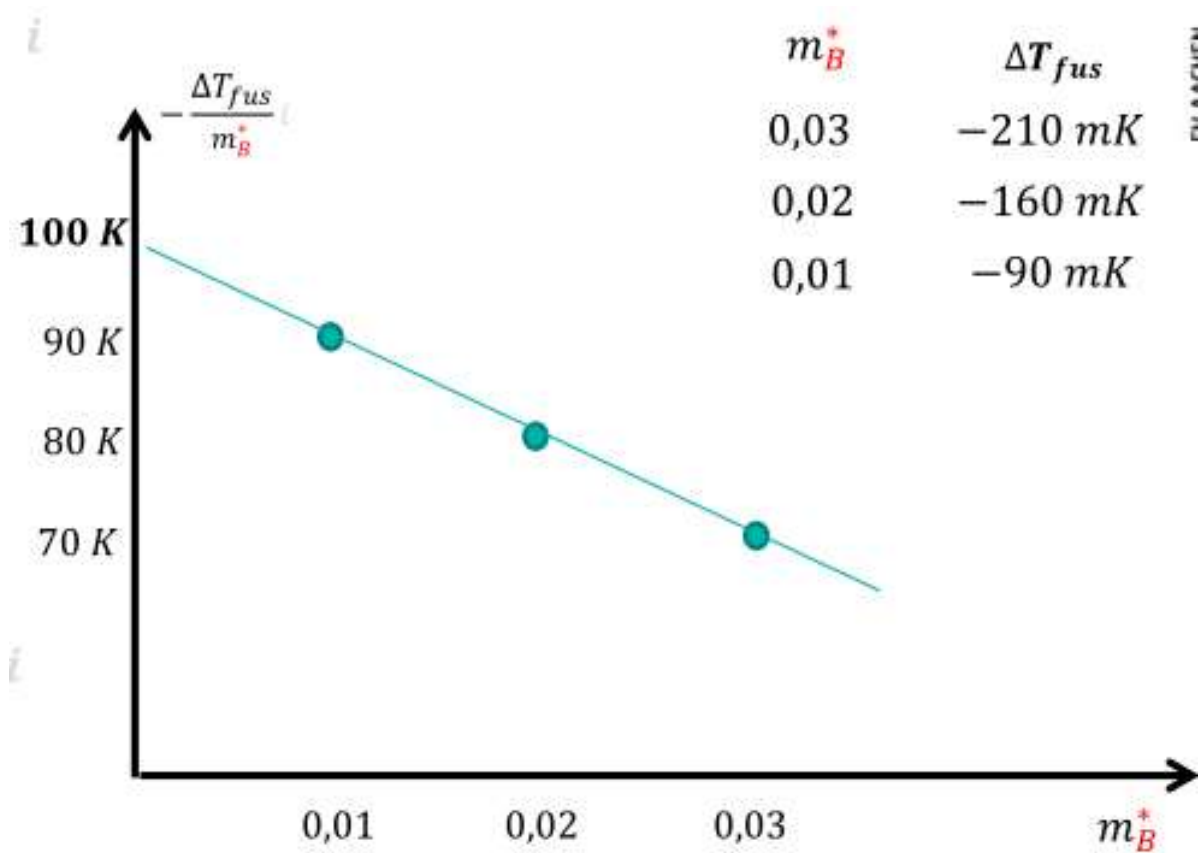


Abbildung 149: Extrapolation des Quotienten $\frac{\Delta T}{m^*}$ gegen m^* auf $m^* \rightarrow 0$

6.15 Osmose und osmotischer Druck

nach VAN 'T HOFF –

*Das Lösemittel wandert freiwillig in die
konzentriertere Lösung*



Werden zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen durch eine Membran getrennt, die nur für das Lösungsmittel durchlässig ist, kommt es zur Osmose.

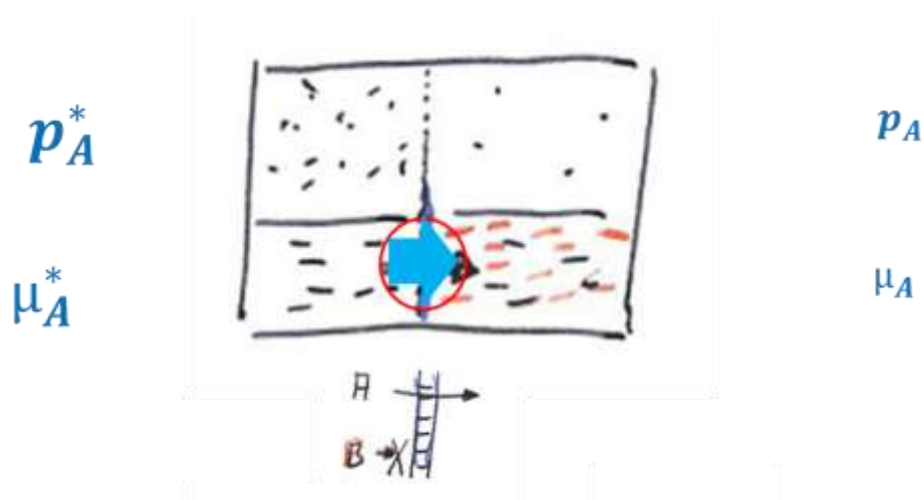


Abbildung 150: Membranosmose

Auch die Gasphase kann als semipermeable Membran wirken (Dampfdruckosmose)

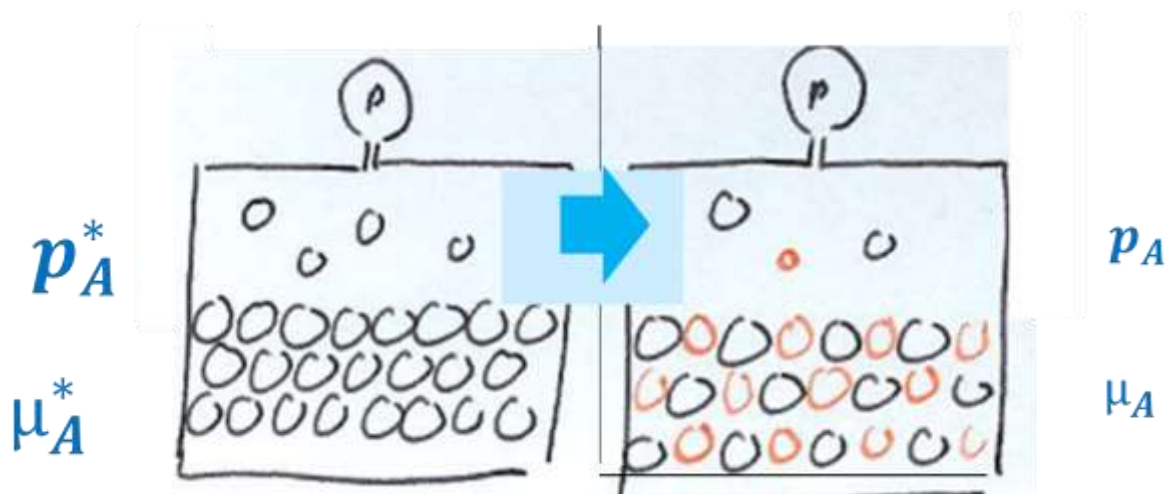


Abbildung 151: Dampfdruckosmose

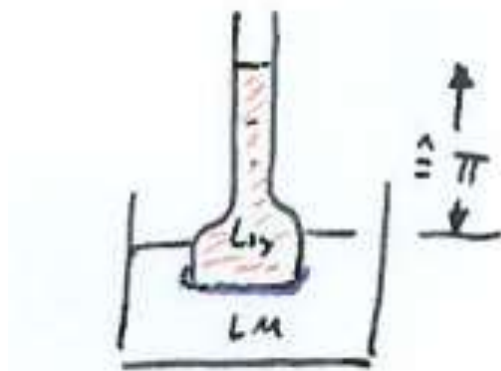


Abbildung 152: Messung des osmotischen Drucks

Im Steigrohr befindet sich oberhalb von der Membran eine konzentrierte Lösung, unterhalb davon reines Lösungsmittel. Ein Angleichen der Konzentrationen ist nur möglich, indem das Lösungsmittel in die konzentrierte Lösung diffundiert. Dadurch nimmt das Volumen der Lösung zu, das des reinen Lösungsmittels ab. Die Lösung steigt im Steigrohr nach oben. Durch die Gewichtskraft baut sich bei zunehmender Höhendifferenz ein hydrostatischer Druck auf, der schließlich ein weiteres Eindiffundieren von Lösungsmittel verhindert. Diese Druckdifferenz bezeichnet man als osmotischen Druck.

Der osmotische Druck einer Lösung wird stets auf das reine Lösungsmittel bezogen. Er hängt nur von der Zahl (der Konzentration) der gelösten Teilchen ab, ist aber unabhängig von der Art der Teilchen. Der Osmotische Druck ist, genau wie die Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, eine sog. Kolligative Eigenschaft. Eine einmolare wässrige Glucose-Lösung besitzt den gleichen osmotischen Druck wie eine einmolare Lösung von Harnstoff in Wasser.

Der osmotische Druck ist temperaturabhängig. Er kann nach der VAN´T HOFFSchen Gleichung aus der Konzentration berechnet werden:

<p>VAN´T HOFF Gleichung für den osmotischen Druck (ideal)</p>	$\Pi V = n_B R T i \qquad \frac{\Pi}{c_B} = R T i$
<p>Virialgleichung (real)</p>	$\frac{\Pi}{c_B} = R T \cdot (1 + A_2 \cdot c_B + \dots)$

Eine einmolare Glucose-Lösung liefert bei 25 °C einen osmotischen Druck von 24,8 bar. Da der osmotische Druck von der Zahl der gelösten Teilchen abhängt, steigt er, wenn die gelöste Substanz dissoziiert. Bei dissoziierenden Verbindungen muss die Gleichung daher um einen Faktor i erweitert werden.

6.15.1 Thermodynamische Herleitung der VAN 'T HOFF Gleichung

Das Gleichgewicht zwischen dem chemischen Potential des reinen Lösungsmittels μ_A^* und der Lösung μ_A ist erreicht, wenn gilt

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

mit Berücksichtigung der gelösten Substanz und Umrechnung auf den osmotischen Druck ($d\mu = V_m dp - S_m dT$)

$$\mu_A(x_A; p + \Pi) = \mu_A^*(p) + RT \ln x_A + \int_p^{p+\Pi} V_{A,m}^* dp$$

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_{A,m}^* dp$$

$$-RT \ln x_A = V_A^* \Pi$$

$$-\ln x_A = -\ln(1 - x_B) \approx x_B$$

$$V_A^* \Pi = \frac{V}{n_A} \Pi$$

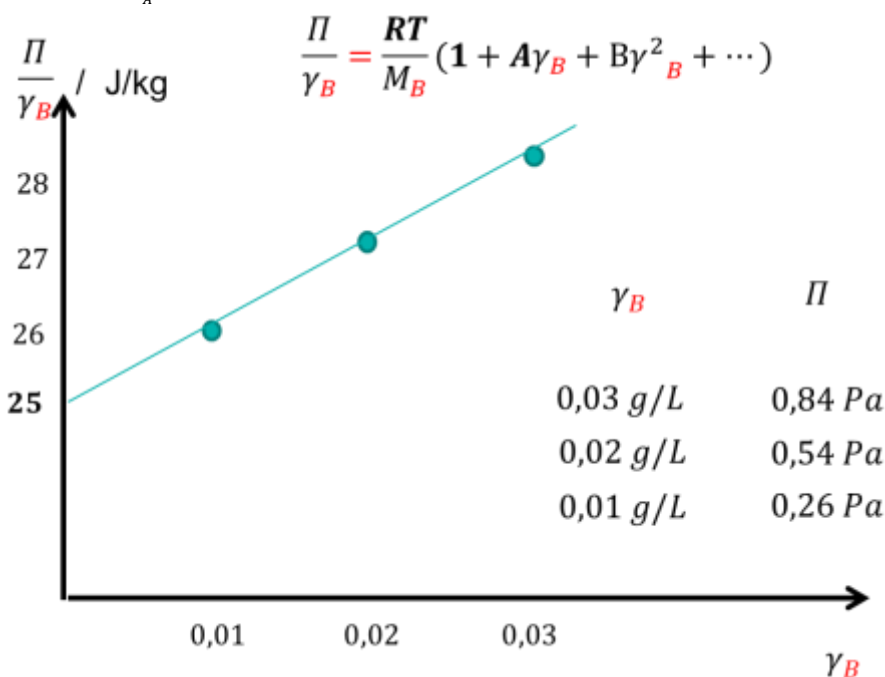


Abbildung 153: „Reduzierter osmotischer Druck“ $\left(\frac{\Pi}{\gamma}\right)$ von PMMA-Lösungen in Chloroform, 1,4-Dioxan und m-Xylol als Funktion der Massenkonzentration γ

$$n_A x_B \approx n_B$$

$$n_B RT \approx \Pi V$$

Osmometrische Messungen werden häufig zur Bestimmung der Molmasse (z.B. bei Polymeren oder Proteinen) durchgeführt. Man trägt den Quotienten aus Osmotischen Druck und Massenkonzentration („reduzierter osmotischer Druck“ $\left(\frac{\Pi}{\gamma_B}\right)$) gegen die Massenkonzentration auf und extrapoliert auf $\gamma_B \rightarrow 0$. Der Achsenabschnitt entspricht $\frac{RT}{M_n}$

$$c_B = \gamma_B / M$$

$$\frac{\Pi}{\gamma_B} = \frac{RT}{M_n} \cdot \left(1 + \frac{A_2}{M_n} \cdot \gamma_B + \dots\right)$$

6.15.1.1 Berechnung einer physiologischen Kochsalzlösung

Der osmotische Druck des Blutplasmas entspricht dem einer 0,9 %igen Kochsalz-Lösung (physiologische Kochsalz-Lösung).

$$\gamma_{\text{NaCl}} = 9 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad c_{\text{NaCl}} = \frac{\gamma_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{9 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{58,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,154 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Zur Berechnung des osmotischen Drucks wird statt des theoretischen Faktors $i_{\text{NaCl}} = 2$ (NaCl \rightarrow Na⁺ + Cl⁻ = 2 Teilchen) ein empirisch bestimmter Korrekturfaktor $i_{\text{NaCl}} = 1,86$ verwendet:

$$\Pi = c_{\text{NaCl}} R T i_{\text{NaCl}}$$

$$\Pi = 0,154 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{ K} \cdot 1,86 = 7,2 \text{ bar}$$

Das Produkt $c_B i$ ist ein Maß für die Anzahl der gelösten Teilchen und heißt *Osmolarität*. Lösungen mit gleichem osmotischem Druck (und gleicher Osmolarität und Osmolalität) nennt man *isotonisch*.

Bringt man Erythrozyten (oder andere Zellen) in eine hypotonische Lösung (Lösung mit einem geringeren osmotischen Druck), z.B. destilliertes Wasser, diffundiert Wasser in die Zellen ein. Das Zellvolumen nimmt zu, die Zellen können sogar platzen. Ist die umgebende Lösung hypertonic, z.B. eine 10 %ige Kochsalz-Lösung, diffundiert Wasser aus der Zelle heraus. Das Zellvolumen nimmt ab, die Erythrozyten nehmen eine stachelige Gestalt an.

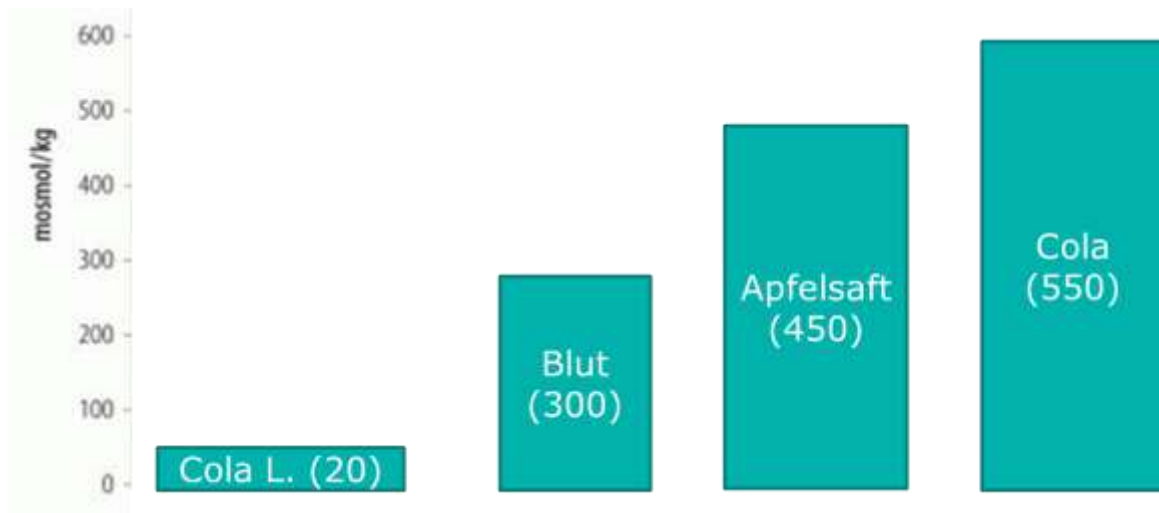


Abbildung 154: hypo- und hypertoniche Lösungen

Bei einer Erhöhung des Druckes auf einer Seite einer semipermeablen Membran kann die Osmose auch rückgängig gemacht werden. Wird auf die Lösung höherer Konzentration Druck ausgeübt, diffundiert Wasser durch die Membran in die verdünntere Lösung, es kommt zur Umkehrosmose.

Dieser Prozess läuft so lange, bis der hierdurch aufgebaute osmotische Druck genauso groß ist wie der äußere Druck (Entsalzung von Meerwasser).

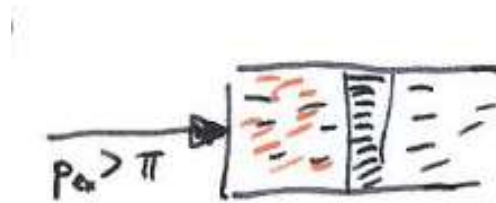


Abbildung 155: Umkehrosmose

Die Ursache für den osmotischen Druck liegt in dem unterschiedlichen Potential von Lösung und Lösemittel. Diesen Potentialunterschied kann (wie jeder Potentialunterschied) genutzt werden, um Arbeit zu gewinnen. Wenn in großen Mengen Salz- und Süßwasser zur Verfügung stehen, können mittels osmotischen Drucks Turbinen betrieben und Strom erzeugt werden (Osmose-Kraftwerk).

6.15.2 Osmometrie von Polymerlösungen

Nur wenn die Massekonzentration unter der sog. Überlappungskonzentration c^* liegt, wird der osmotische Druck durch das VANT-Hoffsche-Gesetz (bzw. die entsprechende Virialgleichung) beschrieben. Bei höheren Polymerkonzentrationen wird der osmotische Druck einer Lösung relativ unabhängig von der Teilchenkonzentration und hängt vor allem von der Massekonzentration ab. Die molare Überlappungskonzentration ist die Konzentration, bei der sich die Polymermoleküle gegenseitig durchdringen

6.16 Übungsaufgabe -
kolligative Eigenschaften einer
Glucose-Lösung



200 g Glucose (Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$) werden in 2 Liter (2 kg) Wasser gelöst. Die Lösung hat ein Volumen von 2,1 L. Glucose dissoziiert in Wasser nicht

- Berechnen Sie den **Gefrierpunkt T_E** und den **Siedepunkt T_S** der Lösung
- Berechnen Sie den **osmotischen Druck Π** der Lösung bei 25 °C.
- Welche Zusammensetzung hat eine **Kochsalz-Lösung** (Natriumchlorid, NaCl), die zu dieser Zuckerlösung isotonisch ist.

$$\text{Molare Masse von Glucose : } 180,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{kryoskopische Konstante von Wasser: } 1,86 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Masse von Wasser : } 18,015 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{ebullioskopische Konstante von Wasser: } 0,514 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Masse von Kochsalz: } 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

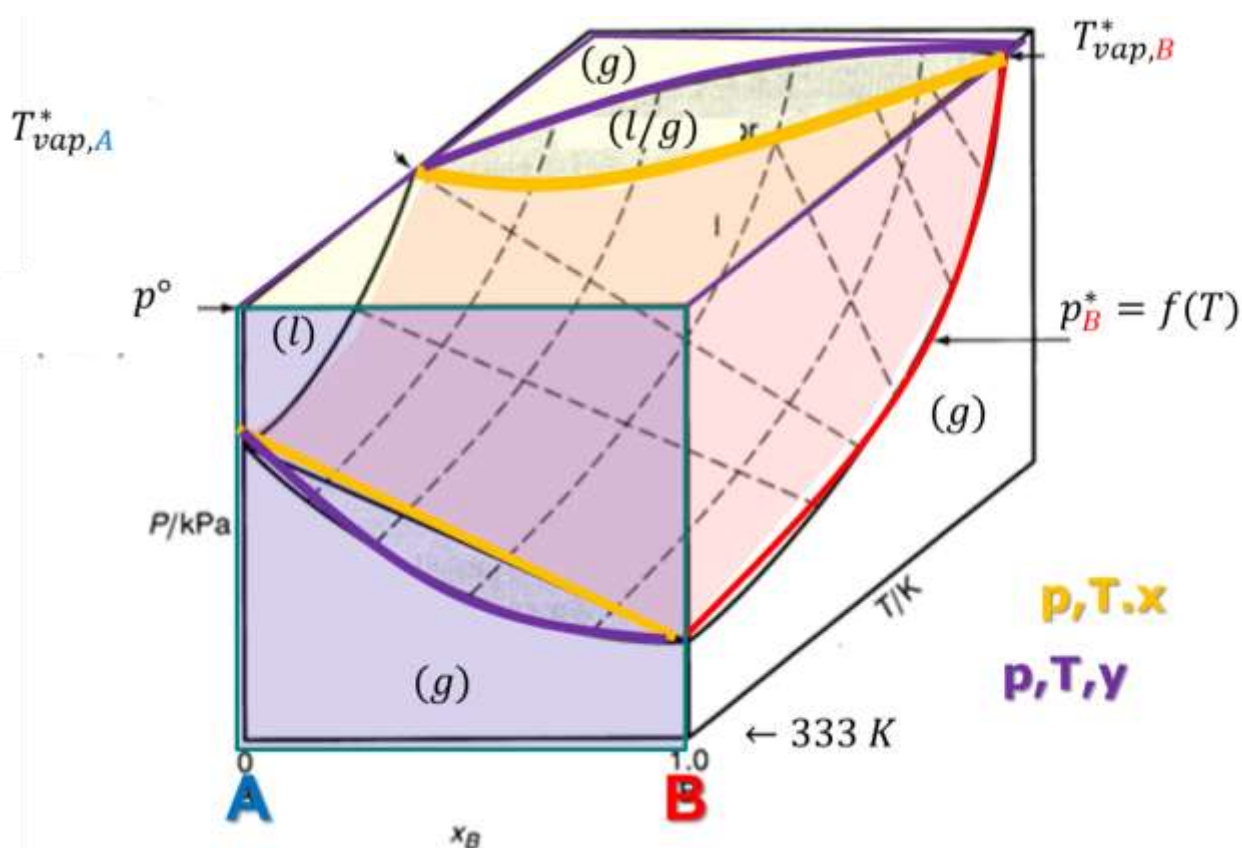
$$\text{Gaskonstante } R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Dissoziationsgrad von Kochsalz: } 100 \%$$

6.17 Dampfdruckdiagramm und Siedediagramme – Zustandsdiagramme eines idealen Zweikomponentensystems



Sind in einem System zwei Komponenten vorhanden, $C = 2$, dann hat es nach der GIBBSchen Phasenregel maximal 3 Freiheitsgrade. Alle Zustände lassen sich also in ein pVx -Diagramm einzeichnen.



**Abbildung 156: pTx -Phasendiagramm einer Mischung
(Fläche vorne: Dampfdruckdiagramm; Fläche oben: Siedediagramm)**

Bei konstanter Temperatur kann man Phasendiagramme konstruieren, bei denen der Druck als Funktion des Molenbruchs dargestellt wird. Entsprechend kann man bei konstantem Druck ein Phasendiagramm angeben, bei dem die Abhängigkeit der Temperatur von der Zusammensetzung dargestellt ist (Siedediagramm). Solche Diagramme helfen uns, die Vorgänge beim Sieden oder Erstarren von Mischungen (z.B. bei der Destillation) zu verstehen.

Die Trennungslinien zwischen homogenen und heterogenen Bereichen nennt man *Binodalen* (auch Binoden oder Binodalkurven), in Abbildung 157 existieren zwei Binodalen, die *Siedelinie* und die *Taulinie*. Innerhalb der heterogenen Bereiche kann man Verbindungslinien zwischen den beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen zeichnen. Diese Linien sind – da es sich um Isothermen und Isobaren handelt – immer Geraden und heißen *Knotenlinien* oder *Konoden* (z.B. die Linie zwischen 2g und 2l in Abbildung 160)

Für jeden Punkt auf einer Konode gilt zusammen mit den Endpunkten der Konode das sog. *Hebelgesetz*: Das Verhältnis der Abschnitte auf der Konode gibt das Stoffmengenverhältnis der beiden Phasen an. Wenn das Diagramm in Massen- statt Molenbrüchen aufgetragen ist, dann ergibt sich entsprechend das Massenverhältnis der beiden Phasen.

„Hebelgesetz“

$$n_{\text{Phase I}} \cdot \text{Hebelarm } a = n_{\text{Phase II}} \cdot \text{Hebelarm } b$$

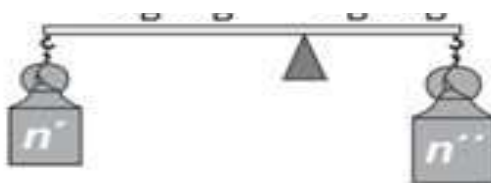


Abbildung 158: Hebelgesetz

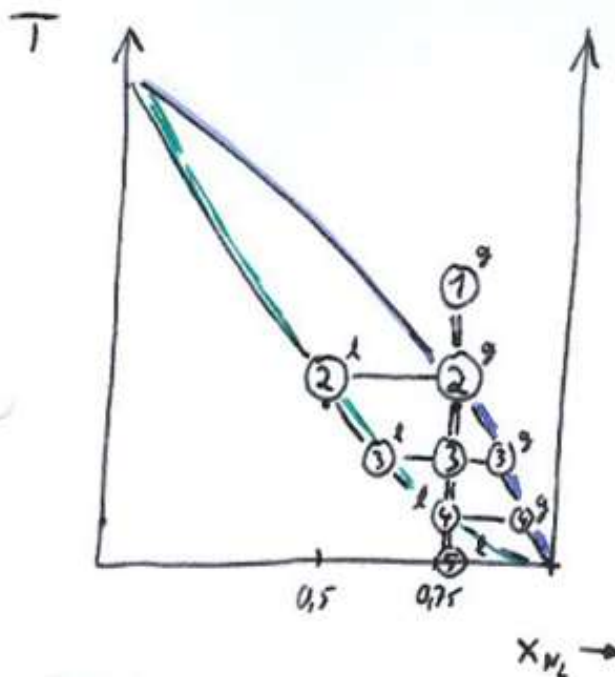


Abbildung 159: Siedediagramm des Systems N_2/O_2

Bei der Diskussion von Phasendiagrammen empfiehlt sich folgendes Vorgehen:

- **Dimensionierung** des Diagramms
Welche Größe ist konstant? Siede-, Dampfdruck- oder Gleichgewichtsdiagramm?
In welcher Einheit ist die Zusammensetzung angegeben (Mol-%, Massen-%, ...)?
- **Homogene Bereiche** im Diagramm
Lage der Binodalen; Bezeichnung der Binodalen; Lage der Konoden?
- **Invariante Punkte** im Diagramm
Eutektika, Peritektika,...? Wie lautet die eutektische/peritektische Reaktion?

6.17.1 Dampfdruckdiagramme

Das in Abbildung 160 abgebildete System IPA/IBA gehorcht dem RAOULTSchen Gesetz ziemlich streng über den gesamten Zusammensetzungsbereich. Die Siedelinie stellt die Abhängigkeit des Gesamtdrucks $p(x_B)$ über der Lösung vom Molenbruch in der Flüssigkeit dar. Die Taulinie stellt die Abhängigkeit des Druckes von der Zusammensetzung des Dampfes dar, $p(y_B)$.

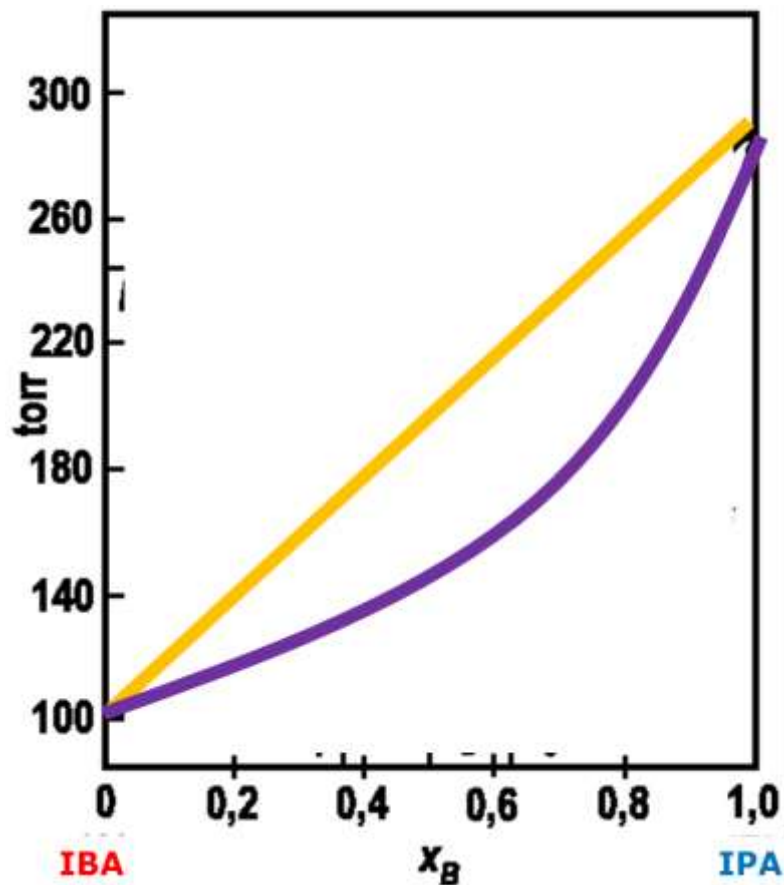


Abbildung 160: Dampfdruckdiagramm des Systems
2-Methylpropanol-1 (IBA) / Propanol-2 (IPA)

Der Dampfdruck p einer idealen Mischung setzt sich aus den Partialdrücken p_A und p_B der beiden Komponenten A und B zusammen:

$$p = p_A + p_B$$

Nach dem RAOULTSchen Gesetz sind die Partialdrücke dieser idealen Mischung über die Drücke p_A^* und p_B^* der reinen Substanzen, d.h. entweder nur A oder nur B, mit den Molenbrüchen x_A bzw. x_B in der Lösung verknüpft:

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

$$x_A + x_B = 1$$

Der Dampfdruck als Funktion des Molenbruchs der Substanz A in der Lösung A + B ist dann:

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

Er ist also linear von x_B abhängig. Falls nun der Dampfdruck von A und B gleich groß sein sollte, dann werden wir in der Gasphase exakt die gleichen Zusammensetzungen wie in der flüssigen Phase vorfinden. Da jedoch im Allgemeinen eine der beiden Substanzen einen höheren Dampfdruck (wir nennen sie einfach B) als die andere Substanz (also A) haben wird, also $r = \frac{p_B^*}{p_A^*} > 1$ gilt, werden wir in der Gasphase eine Anreicherung der flüchtigeren Substanz, also von B, erwarten können. Wenn wir den Molenbruch in der Gasphase durch den

Die Zusammensetzung des gesamten Systems im Punkt D im Zweiphasenbereich ist x_2 ; sie ergibt sich aus der Zusammensetzung x_1 der flüssigen und der Zusammensetzung $x_3 = y_B$ der Dampfphase. Wir können die relativen Mengen von Flüssigkeit und Dampf berechnen, die diese Bruttozusammensetzung ergeben.

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1}$$

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{\overline{DE}}{\overline{DC}}$$

Buchstaben y kennzeichnen, dann gilt nach dem DALTONSchen Gesetz:

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = \frac{p_B}{p}$$

Wir halten also $p = p_B/y_B = p_B^* x_B/y_B$.

Gleichsetzen dieser Gleichung mit $p = p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$ und Auflösen nach y_B liefert:

$$r = \frac{p_B^*}{p_A^*}$$

$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* + x_B (p_B^* - p_A^*)}$$

$$y_B = \frac{r x_B}{1 + x_B (r - 1)}$$

Für $r > 1$ folgt aus dieser Gleichung unmittelbar unsere Aussage, dass $y_B > x_B$ ist. Wir können nun den Gesamtdruck p auch durch den Molenbruch in der Gasphase, y_B , ausdrücken, indem wir unsere letzte Gleichung nach x_B auflösen und in die Gleichung für $p(x_B)$ einsetzen:

$$p(x_B) = p_A^* [1 + x_B (r - 1)]$$

$$p(y_B) = \frac{p_B^*}{r + y_B (1 - r)}$$

6.18 Siededlinie, Taulinie, Azeotrope, Konoden und Hebelgesetz – wie liest man Siedediagramme?



Das isobare Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm eines im Gleichgewicht befindlichen Zweiphasensystems ist nichts anderes als die Siedepunktskurve von Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei einem willkürlich gewählten, konstanten Druck. Wenn der äußere Druck 10^5 Pa beträgt, dann zeigt das Diagramm die normalen Siedepunkte.

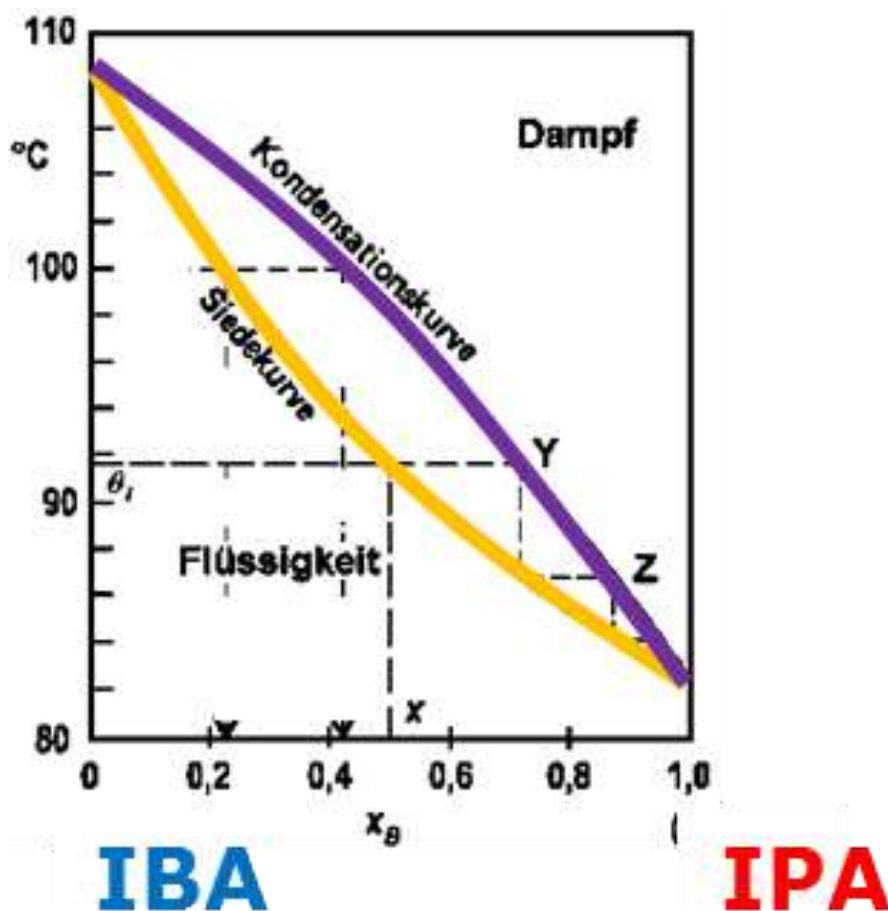


Abbildung 161: Siedediagramm des Systems 2-Methylpropanol-1/Propanol-2

Die Siedekurve einer idealen Mischung kann berechnet werden, wenn die Dampfdrücke der reinen Komponenten als Funktion der Temperatur bekannt sind.

Die beiden Endpunkte der Siedekurve in der Abbildung bedeuten die Temperaturen, bei denen die reinen Komponenten einen Dampfdruck von 760 Torr besitzen, nämlich $82,3^{\circ}\text{C}$ und $108,5^{\circ}\text{C}$.

Die Zusammensetzung einer Mischung, die irgendwo zwischen diesen beiden Temperaturen, z.B. bei 100°C , siedet, findet man folgendermaßen:

Wenn x_A der Molenbruch des 2-Methylpropanol-1 ist, dann gilt nach dem RAOULTSchen Gesetz:

$$760 \text{ Torr} = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

$$x_B = 0,219$$

Bei 100°C beträgt der Dampfdruck des Propanols 1440 Torr, der 2-Methylpropanols-1 570 Torr. Es ist also $760 = 570 x_A + 1440 (1 - x_A)$ oder $x_A = 0,781$ und $x_B = 0,219$. Damit haben wir schon einen Punkt auf der Siedekurve bestimmt; die anderen lassen sich in derselben Weise berechnen.

Die Zusammensetzung des Dampfes läßt sich aus dem RAOULTSchen Gesetz bestimmen:

$$y_A = \frac{p_A}{p_{ges}} = \frac{x_A p_A^*}{p_{ges}} = \frac{0,781 \cdot 570}{760} = 0,585$$

$$y_B = \frac{p_B}{p_{ges}} = \frac{x_B p_B^*}{p_{ges}} = \frac{0,219 \cdot 1440}{760} = 0,415$$

Die Zusammensetzungskurve für den Dampf (Kondensationskurve) kann man also leicht aus der Siedekurve konstruieren.

6.18.1 Fraktionierte Destillation

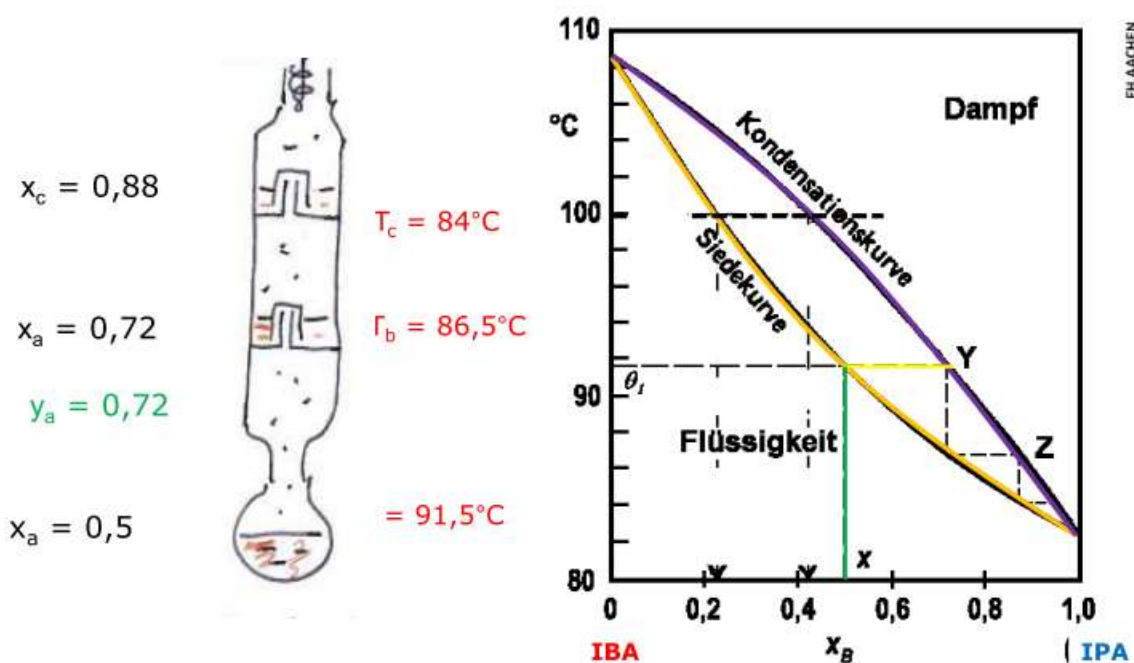


Abbildung 162: fraktionierte Destillation

Die Anwendung des Siedediagramms für eine vereinfachte Darstellung des Destillationsvorgangs zeigt Abbildung 161. Eine Lösung der Zusammensetzung x_a beginnt bei der Temperatur T_a zu sieden. Die erste sich bildende Dampfmenge hat die Zusammensetzung y_a und ist mit der flüchtigeren Komponente etwas angereichert. Wenn diese kleine Dampfmenge kondensiert und erneut bis zum Sieden erhitzt wird, dann hat der daraus wieder entstehende Dampf die Zusammensetzung y_b .

Eine Fraktionierkolonne ist eine Vorrichtung, die die aufeinanderfolgenden Kondensations- und Verdampfungsschritte, durch die eine fraktionierte Destillation charakterisiert ist, automatisch durchführt.

6.18.2 Azeotrope

Wenn wir es nicht mit einem idealen System zu tun haben, können wir die Siedediagramme nicht mehr so einfach berechnen. Wir wollen uns deshalb darauf beschränken, eine qualitative Diskussion für die Fälle durchzuführen, die bei den p, x -Diagrammen zum Auftreten von Extremwerten geführt haben:

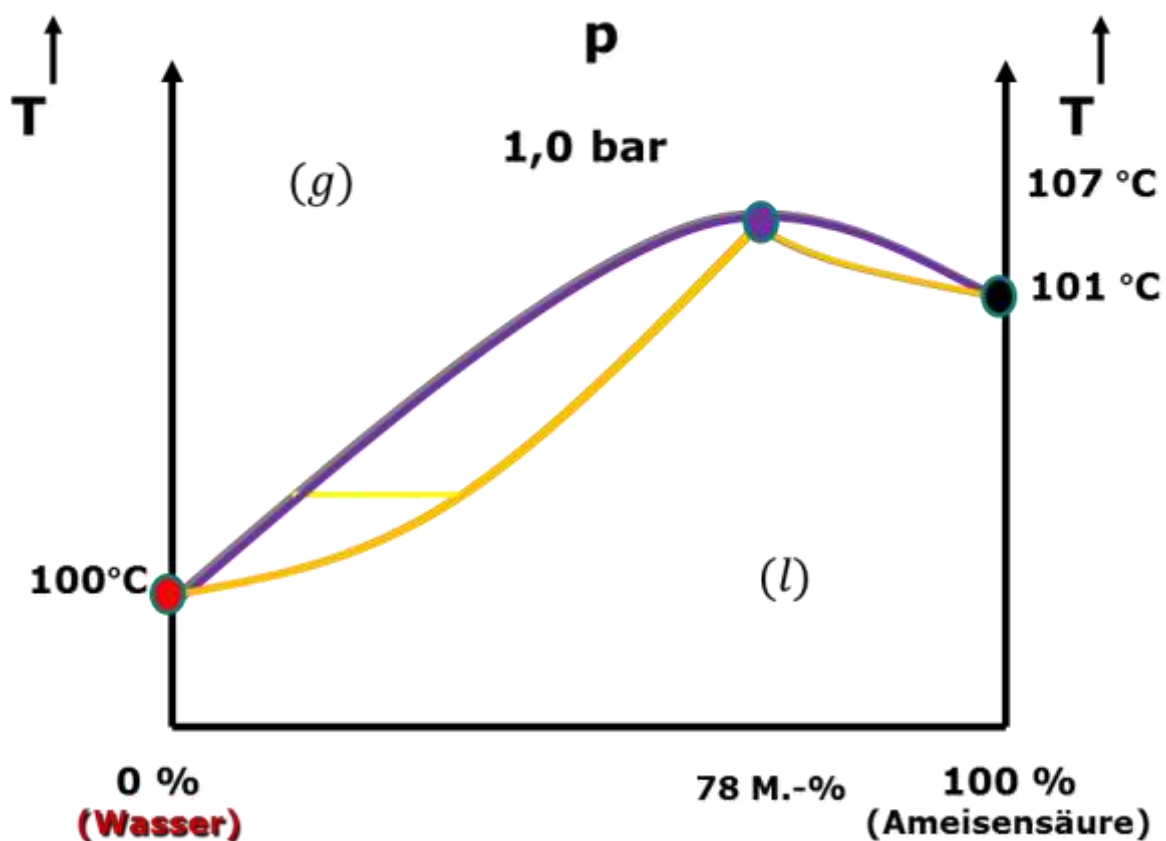


Abbildung 163: Maximum-Azeotrop beim System Wasser/Ameisensäure

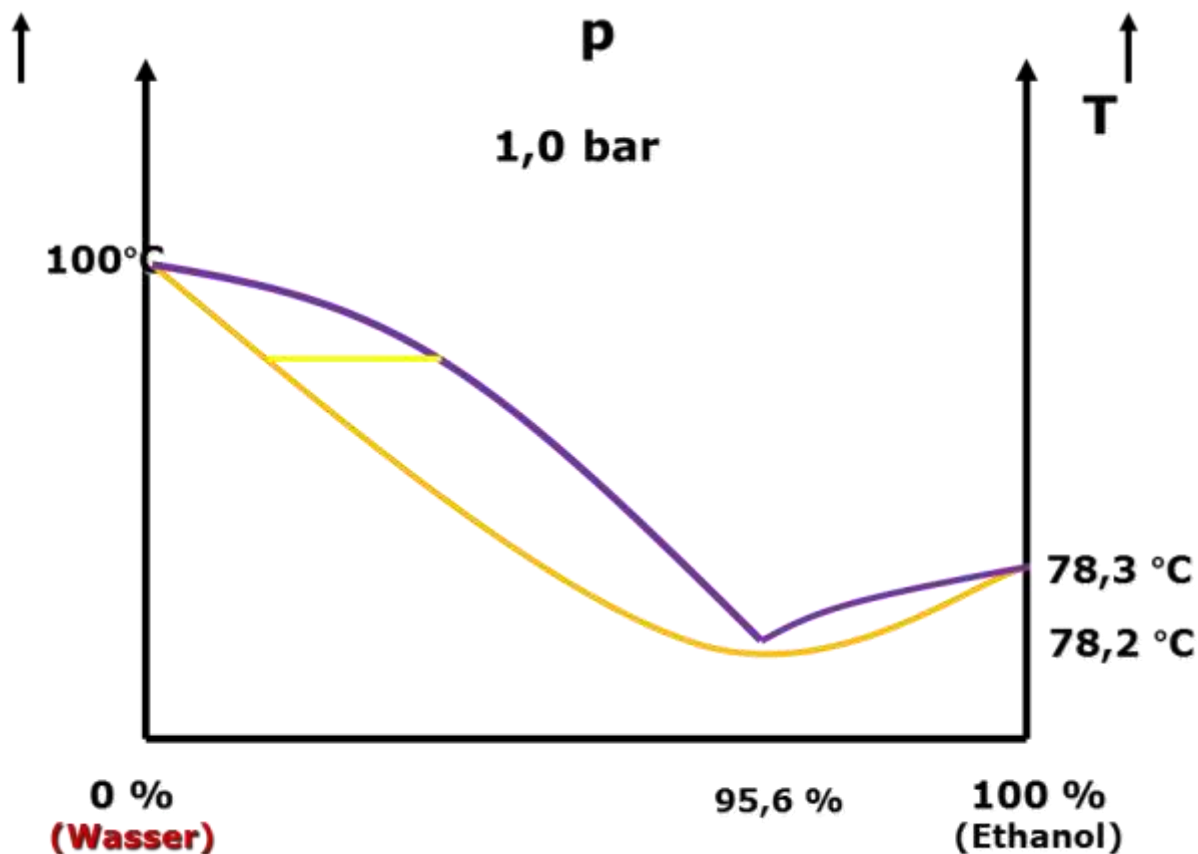


Abbildung 164: Minimum-Azeotrop beim System Ethanol/Wasser

Wir erkennen, dass einem Minimum in der Dampfdruckkurve ein *Siedepunktmaximum* und einem Dampfdruckmaximum ein *Siedepunktminimum* entspricht. Die Extremwerte bezeichnet man wieder als azeotrope Punkte. Ihr Auftreten hat starke Auswirkungen auf die Möglichkeiten einer destillativen Trennung. Da sich das azeotrope Gemisch wie ein reiner Stoff verhält, kann man keine Trennung in die beiden Stoffe erzielen.

6.19 Phasendiagramme mit

Mischungslücke –

*heterogenes Gemenge oder
homogene Mischung?*



Bei hinreichend starker positiver Abweichung vom RAOULTSchen Gesetz bilden die Komponenten eines binären Systems keine lückenlose Mischungsreihe mehr.

Ein Beispiel für ein solches Verhalten ist das System n-Hexan/Nitrobenzol. Bei dem durch den Punkt x angezeigten Wert für die Temperatur und die Zusammensetzung sind

zwei Phasen koexistent (System mit zwei flüssigen Lösungen). Die eine stellt eine verdünnte Lösung von Nitrobenzol in n-Hexan mit der Zusammensetzung y dar, die andere eine verdünnte Lösung von n-Hexan in Nitrobenzol mit der Zusammensetzung z. Die relativen Mengen der beiden Phasen sind durch das Verhältnis der Abstände xy/xz entlang der Verbindungslinie yz gegeben.

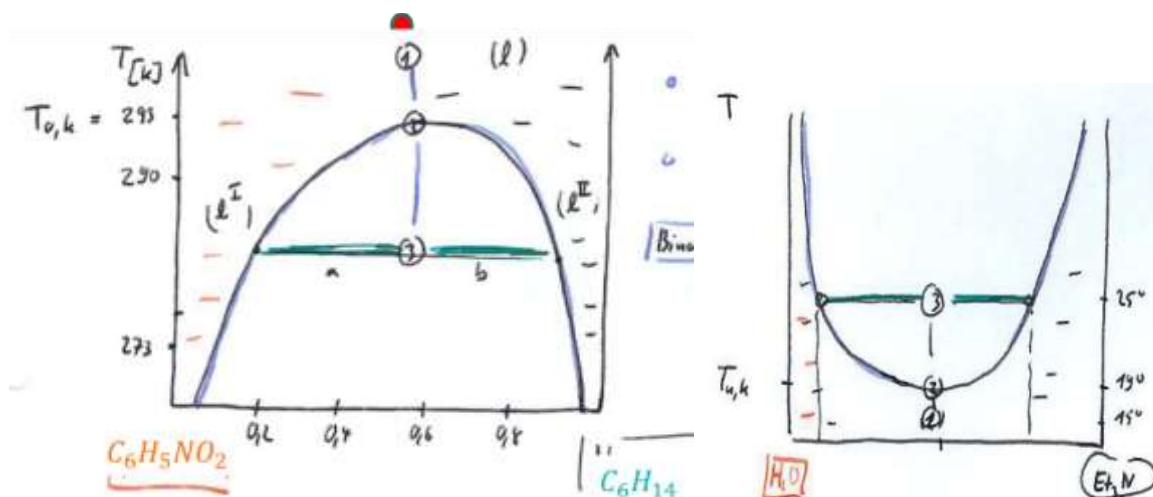


Abbildung 165: Phasendiagramme der Systeme n-Hexan/Nitrobenzol und Triethylamin/Wasser

Wenn man sich der kritischen Temperatur von höheren Temperaturen aus allmählich nähert, dann kann man ein merkwürdiges Phänomen beobachten. Kurz vor dem Übergang des Systems vom Einphasen- in

Ob eine Phase stabil ist oder zerfällt hängt von der freien Enthalpie ΔG bzw. vom chemischen Potential μ ab.

das Zweiphasengebiet überzieht sich die Lösung mit einer perlmuttartigen Opaleszenz. Diese *kritische Opaleszenz* wird durch die Streuung des Lichts hervorgerufen.

Stabilitäts- kriterium einer Phase	$\mu(\text{homogene Mischung})$ $< \mu(\text{heterogenes Gemenge})$
---	---

Verläuft die Funktion $\mu = f(\phi)$ konvex, so ist die Lösung stabil oder metastabil: Eine Entmischung erhöht in der Regel die freie Enthalpie. Verläuft die Funktion $\mu = f(\phi)$ konkav, so ist die Lösung instabil: Eine Entmischung führt zur Erniedrigung der freien Enthalpie.

Eine instabile Lösung ist dadurch gekennzeichnet, dass man an die $\mu=f(x)$ -Funktion von unten eine Doppeltangente anlegen kann. Die Mischungslücke eines Systems entspricht den Berührungspunkten der Doppeltangente.

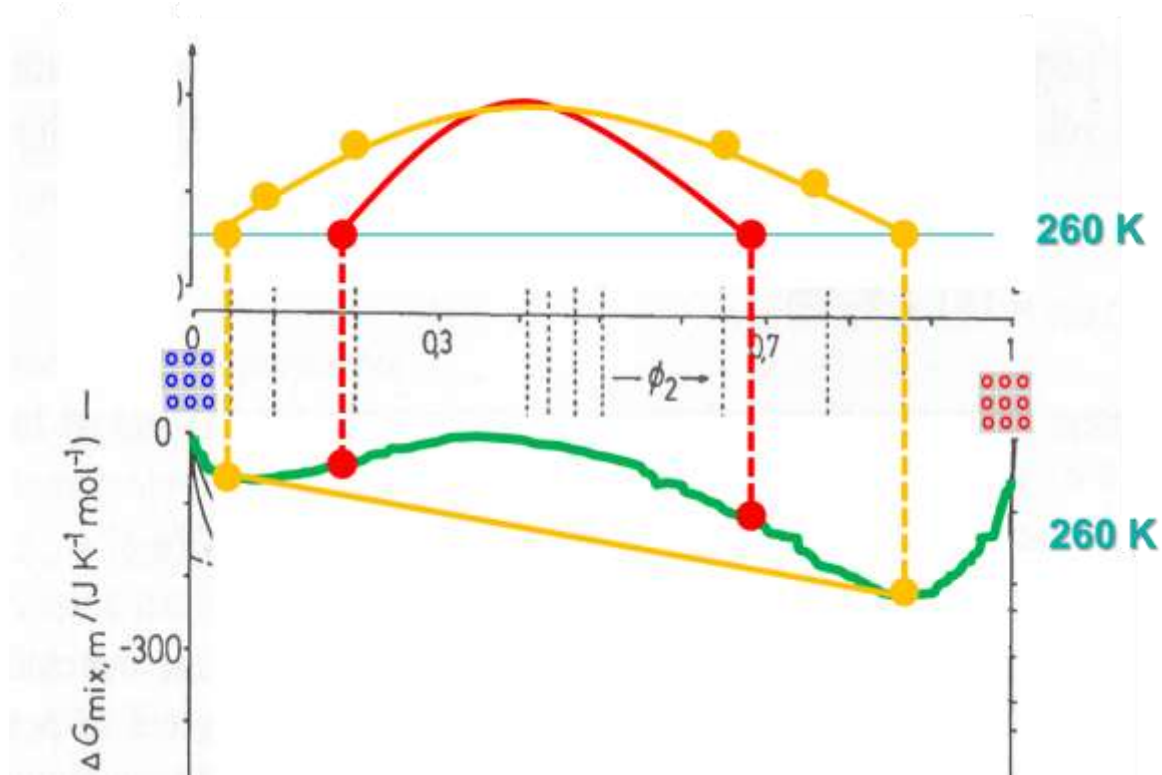


Abbildung 166: Konstruktion von Konoden und Spinoden des Phasendiagramms aus der freien Mischungsenthalpie

6.19.1 Siedeverhalten zweier „nicht mischbarer Flüssigkeiten“

Eine Mischung siedet, wenn der Gesamtdruck p_{ges} über der Mischung gleich dem Außendruck p_{ex} ist.

Sieden einer Mischung	$p_{ex} = p_A + p_B (+p_{inert})$
------------------------------	-----------------------------------

Bei "nicht mischbaren" Flüssigkeiten entsprechen p_A und p_B den Dampfdrücken der reinen Komponenten p_A° und p_B° , da $x_A = 1$ und $x_B = 1$. Siedetemperatur und Gasphasenzusammensetzung sind innerhalb der Mischungslücke während der Destillation konstant (Wasserdampfdestillation).

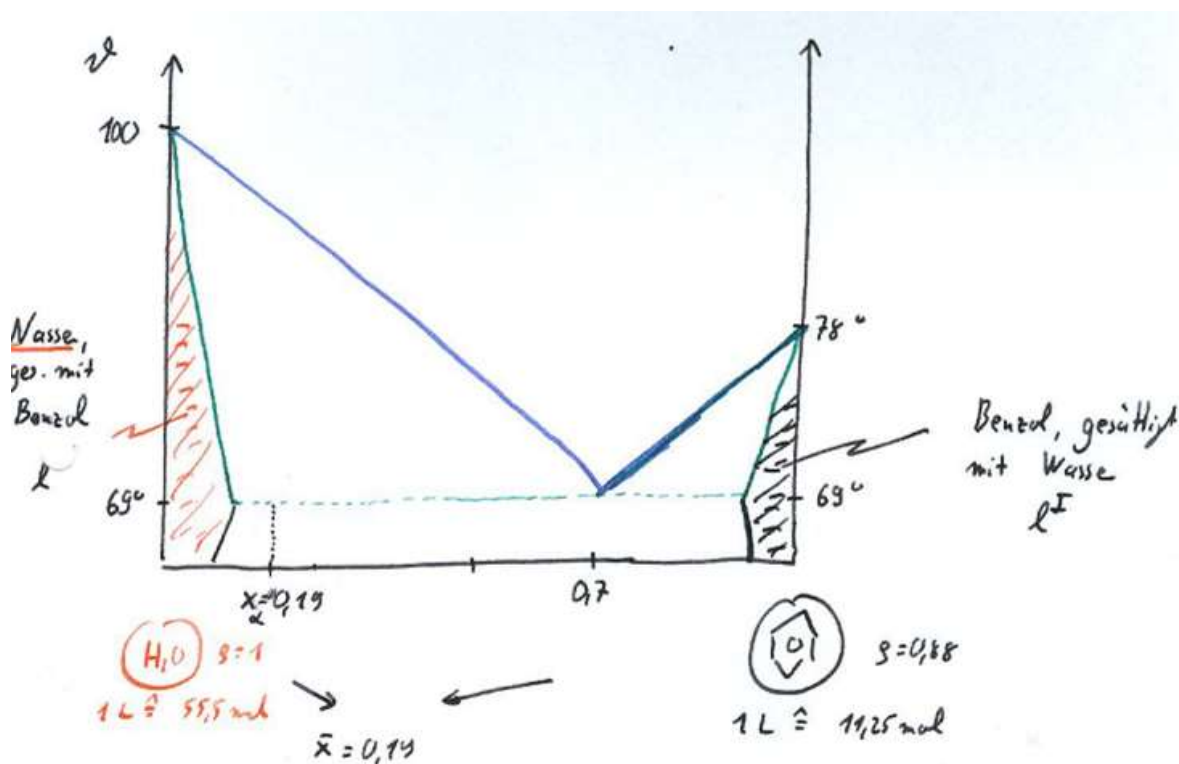


Abbildung 167: Siedediagramm des Systems Benzol/Wasser

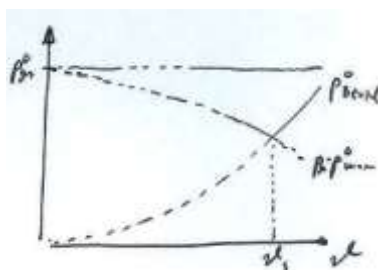




Abbildung 168: Ermittlung der Siedetemperatur des Systems Benzol/Wasser aus den Dampfdrücken der reinen Komponenten

<p>6.20 Übungsaufgabe – <i>Phasenverhalten nicht mischbarer Flüssigkeiten</i></p>		
--	--	---

Toluol ($C_6H_5CH_3$) und Wasser (H_2O) sind in flüssiger Phase nicht mischbar. In ein evakuiertes Gefäß (Volumen: 100 L) werden 10 kg Toluol und 10 kg Wasser gegeben. Dieses System wird auf 70 °C erwärmt.



Geben Sie **Zusammensetzung aller Phasen** in diesem System an

Dampfdruck von Wasser bei 70°C: 31,2 kPa

Dampfdruck von Toluol bei 70°C: 26,2 kPa

Molmasse von Wasser: $18,015 \frac{g}{mol}$

Molmasse von Toluol: $92,14 \frac{g}{mol}$

<p>6.21 Schmelzdiagramme idealer Zweikomponentensysteme – <i>Liquiduslinie und Soliduslinie sind homogen fallend</i></p>		
--	--	---

Schmelzdiagramme sind Zustandsdiagramme von fest/flüssig-Systemen, die die Gleichgewichtszusammensetzung der einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben, d.h. $x(T)$ bei konstantem Druck p .

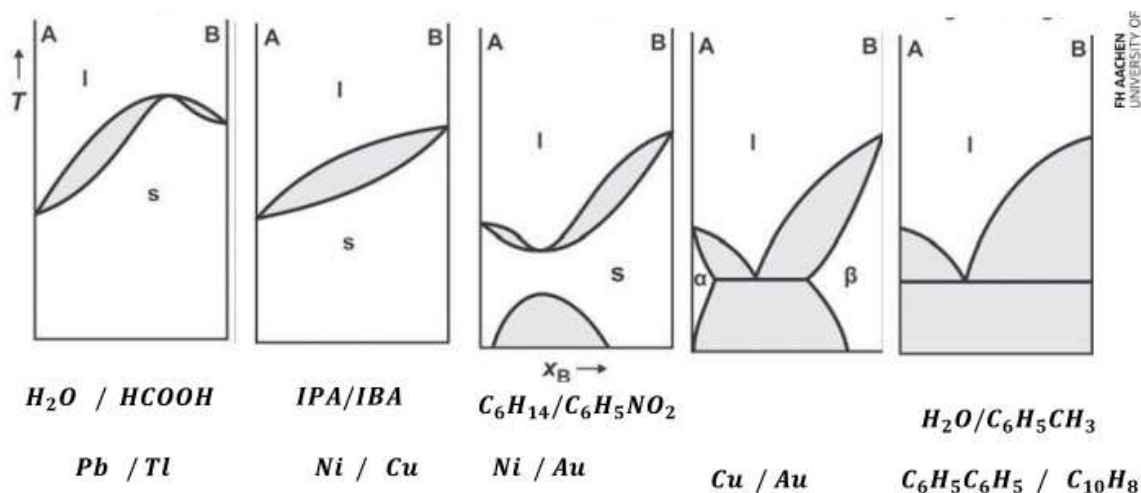


Abbildung 169: Siede- und Schmelzdiagramm bei unterschiedlichen Verträglichkeiten der Komponenten

Besonders einfache Schmelzdiagramme sind die eines binären Systems, dessen Komponenten in flüssiger und fester Phase vollständig mischbar sind. Beispiele für solche Systeme sind Ge/Si, Br₂/Cl₂ oder Naphthalin/ β -Naphthol.

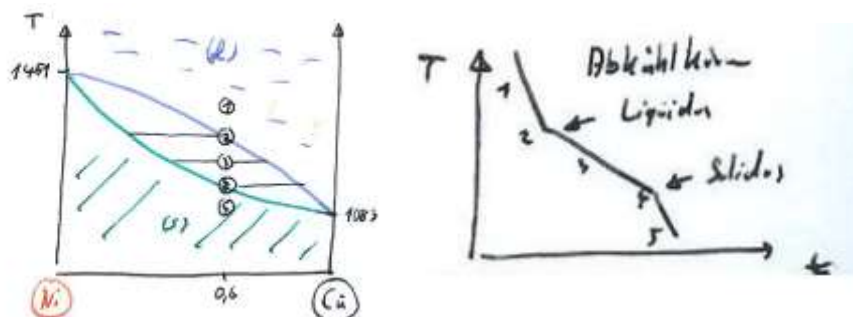


Abbildung 170: Schmelzdiagramm zweier Komponenten mit vollständiger Mischbarkeit (Mischkristallbildung)

6.22 Eutektikum und Peritektikum -

Was passiert an den invarianten Punkten im Phasendiagramm?



Hierbei handelt es sich um das Schmelzdiagramm eines binären Systems, dessen Komponenten im flüssigen Zustand in jedem Verhältnis mischbar sind, im festen Zustand dagegen eine vollständige Unmischbarkeit zeigen. Die Zusammensetzung mit dem tiefsten Schmelzpunkt wird eutektische Mischung genannt. Bei der eutektischen Temperatur zerfällt diese Mischung unter Wärmeabgabe in zwei Feststoffe (eutektische Reaktion). Beispiele sind die Systeme KCl/LiCl oder Naphthalin/Diphenyl.

Eutektische Reaktion	$(s)^I + (s)^{II} \xrightleftharpoons{T_{\text{Eutektikum}}} (l)$
Eutektoider Reaktion	$(s)^I + (s)^{II} \xrightleftharpoons{T_{\text{Eutektoid}}} (s)^{III}$

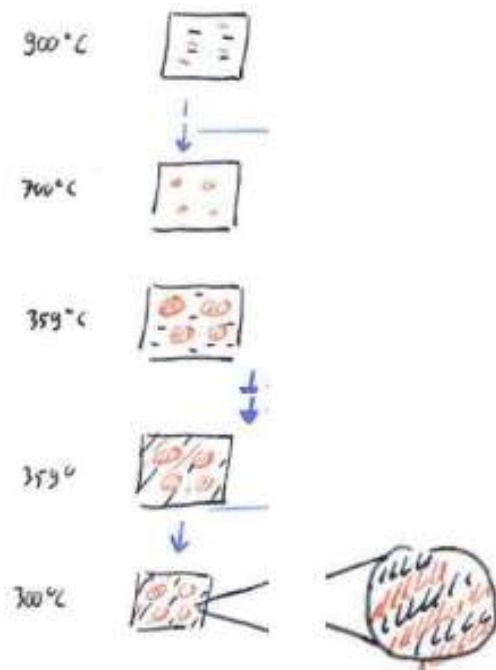
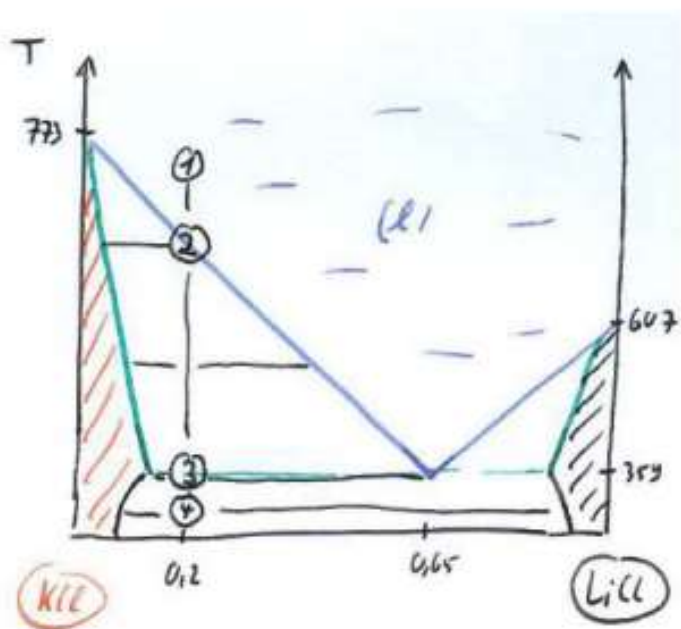


Abbildung 171: Schmelzdiagramm mit Eutektikum

6.22.1 Dystektikum

Schmelzdiagramme können sehr kompliziert aussehen. Wird beispielsweise im festen Zustand von beiden Komponenten eine Mischphase singulärer Zusammensetzung gebildet, so treten zwei Eutektika auf. Das Maximum der Schmelzkurve zwischen den Eutektika gibt den Schmelzpunkt (Dystektikum) dieser Mischphase an. Eine dystektische Mischung schmilzt zu einer Schmelze gleicher Zusammensetzung (kongruentes Schmelzen).

Dystektikum	$(S) \text{Zusammensetzung } A_xB_y \xrightleftharpoons{T_{\text{Dystektikum}}} (L) \text{Zusammensetzung } A_xB_y$
--------------------	---

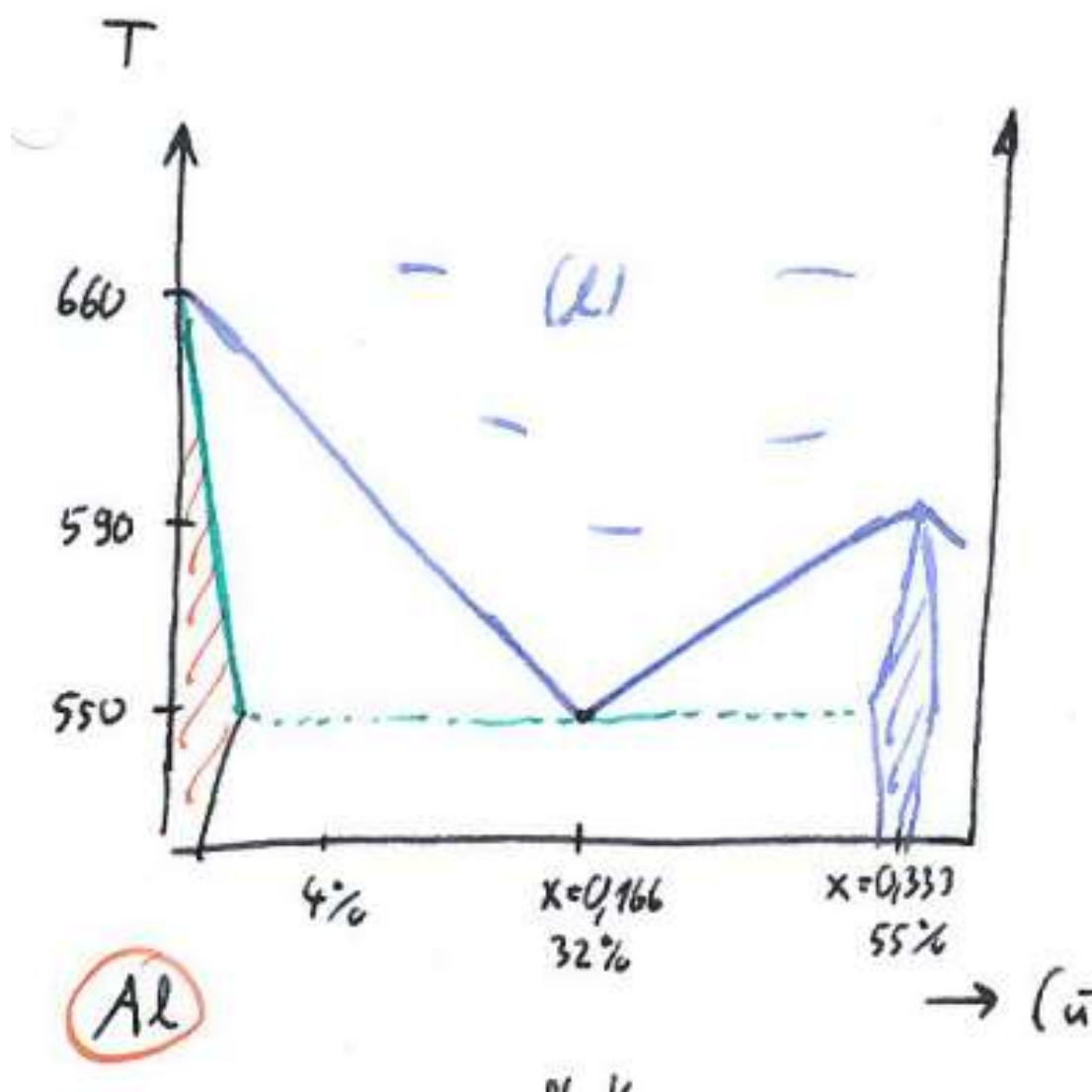


Abbildung 172: System mit Dystektikum

6.22.2 Peritektikum

Ein System mit Peritektikum hat eine Mischungslücke im festen Zustand. Beim Überschreiten der horizontalen Linie (Peritektale) „zerfällt“ eine feste Phase in einen Feststoff anderer Zusammensetzung und eine Schmelze (peritektische Reaktion; inkongruentes Schmelzen).

Peritektische Reaktion (Inkongruentes Schmelzen)	$(s)^I \xrightleftharpoons{T_{\text{Peritektikum}}} (l) + (s)^{II}$
Peritektoide Reaktion	$(s)^I \xrightleftharpoons{T_{\text{Peritektoid}}} (s)^{II} + (s)^{III}$

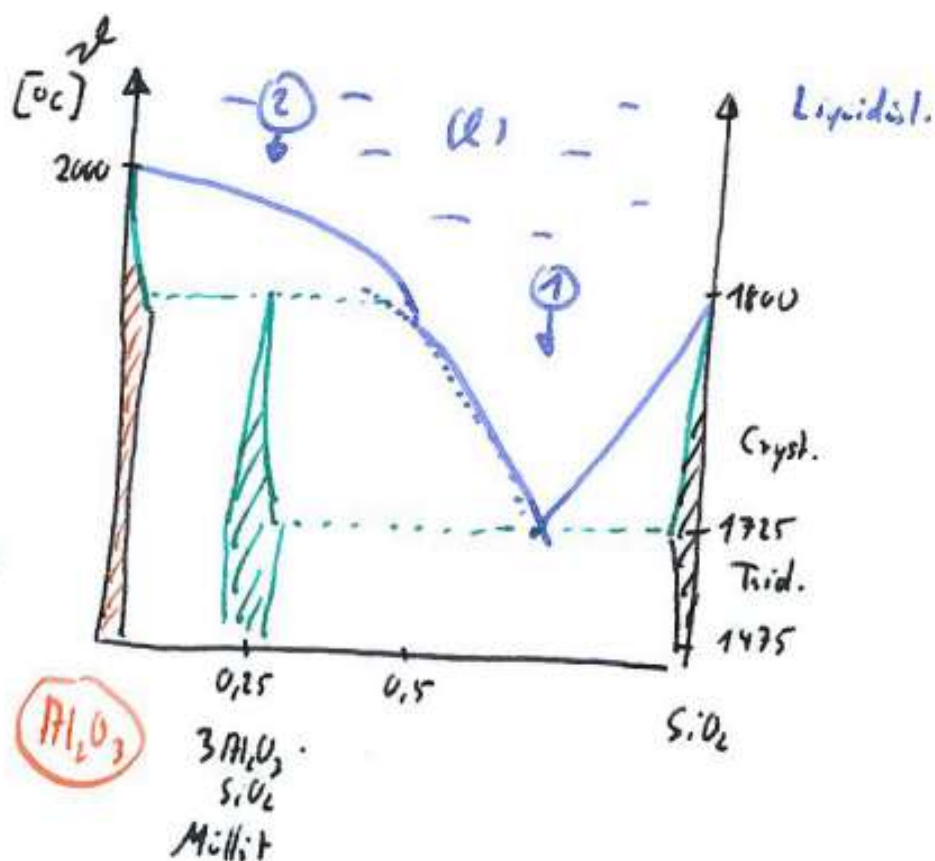


Abbildung 173: System mit Peritektikum (inkongruentes Schmelzen)

6.23 Übungsaufgabe -

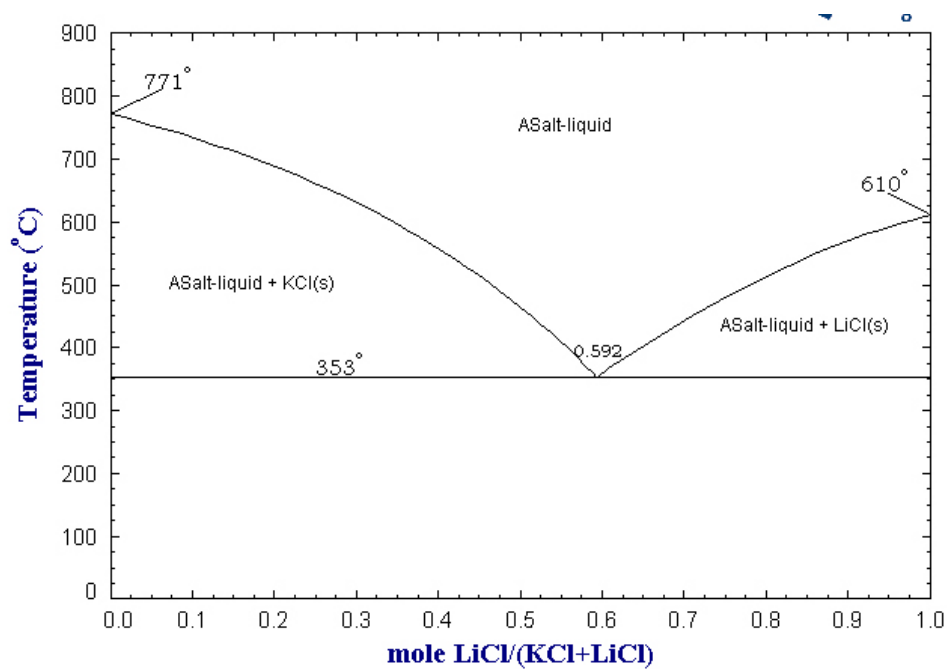
*Diskussion eines Schmelzdiagramms
ohne Mischkristallbildung*



Eine Schmelze mit 40 Mol-% LiCl- und 60 Mol-% KCl-Gehalt wird abgekühlt und beginnt zu erstarren. Welche **Zusammensetzung** hat der auskristallisierende **Feststoff**?

Eine feste Mischung mit 40 Mol-% LiCl- und 60 Mol-% KCl-Gehalt wird erwärmt und beginnt zu schmelzen. Welche **Zusammensetzung** hat die **Schmelze**?

Phasendiagramm des Systems LiCl/KCl:



6.24 Phasendiagramme von Dreikomponentensystemen –

Wie liest man das GIBBSSche Dreiecksdiagramm?



Für Systeme, die aus drei Komponenten ($C = 3$) bestehen, ist $F = 5 - P$, so dass 4 Freiheitsgrade möglich sind. Wenn Temperatur und Druck konstant gehalten werden, bleiben zwei Freiheitsgrade (die Molenbrüche von zwei Komponenten) übrig. Um die Abhängigkeit der Phasengleichgewichte solcher Systeme von der Zusammensetzung darzustellen, verwendet man Phasendiagramme in sogenannten Dreieckskoordinaten. Da die Molenbrüche der drei Komponenten die Beziehung

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

erfüllen, ist durch ein Phasendiagramm in Form eines gleichseitigen Dreiecks diese Bedingung automatisch erfüllt.

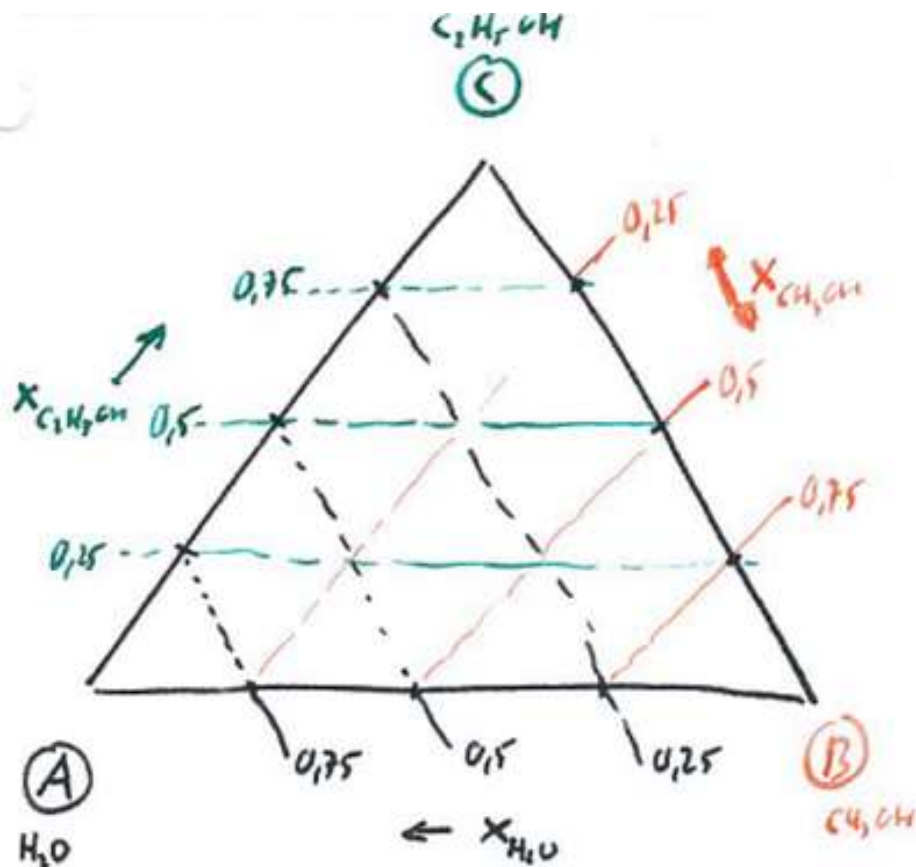


Abbildung 174: GIBBSSches Dreiecksdiagramm

Jedes mögliche Dreikomponentengemisch wird dann durch einen Punkt im Dreieck repräsentiert. Die Bestimmung der Zusammensetzung einer Mischung M kann mit Hilfe eines sog. Hilfsdreiecks erfolgen. Hierzu zeichnet man ein gleichseitiges Dreieck, dessen Eckpunkt dem Punkt M entspricht und dessen Seite auf einer Seite des GIBBSSchen Dreiecks liegt. Diese Seite des Hilfsdreiecks unterteilt die GIBBSSche Dreiecksseite in drei Segmente, welche den Anteilen in der Mischung entsprechen.

Bei Systemen mit Mischungslücken treten im GIBBSSchen Dreiecksdiagramm homogene und heterogene Bereiche auf; diese werden durch eine oder mehrere Binodalen voneinander getrennt. Innerhalb der heterogenen Bereiche existieren Konoden, welche Gleichgewichts-Phasen verbinden. Alle Punkte auf einer Konode entsprechen heterogenen Mischungen der beiden Endpunkte der Konoden; es gilt das Hebelgesetz.

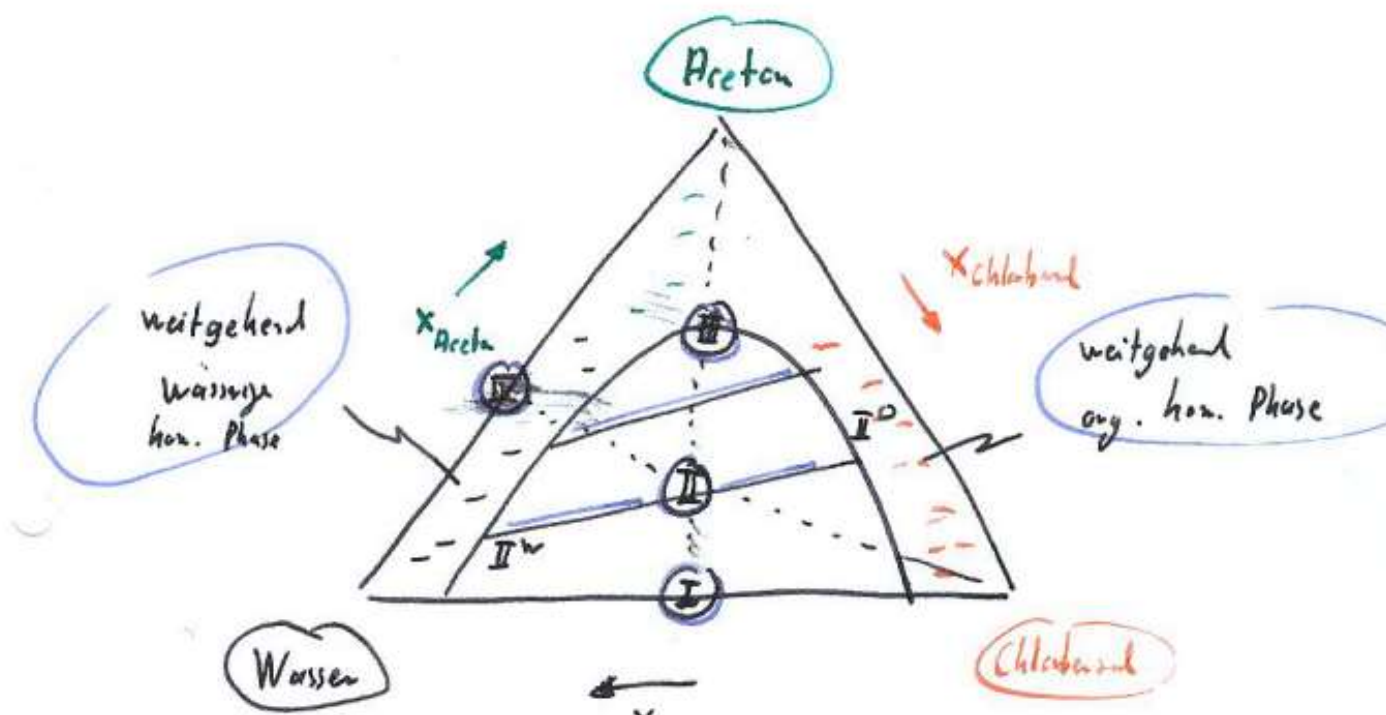


Abbildung 175: Dreiecksdiagramm des Systems Wasser/Essigsäure/Toluol mit Mischungslücke

6.25 Übungsaufgabe –

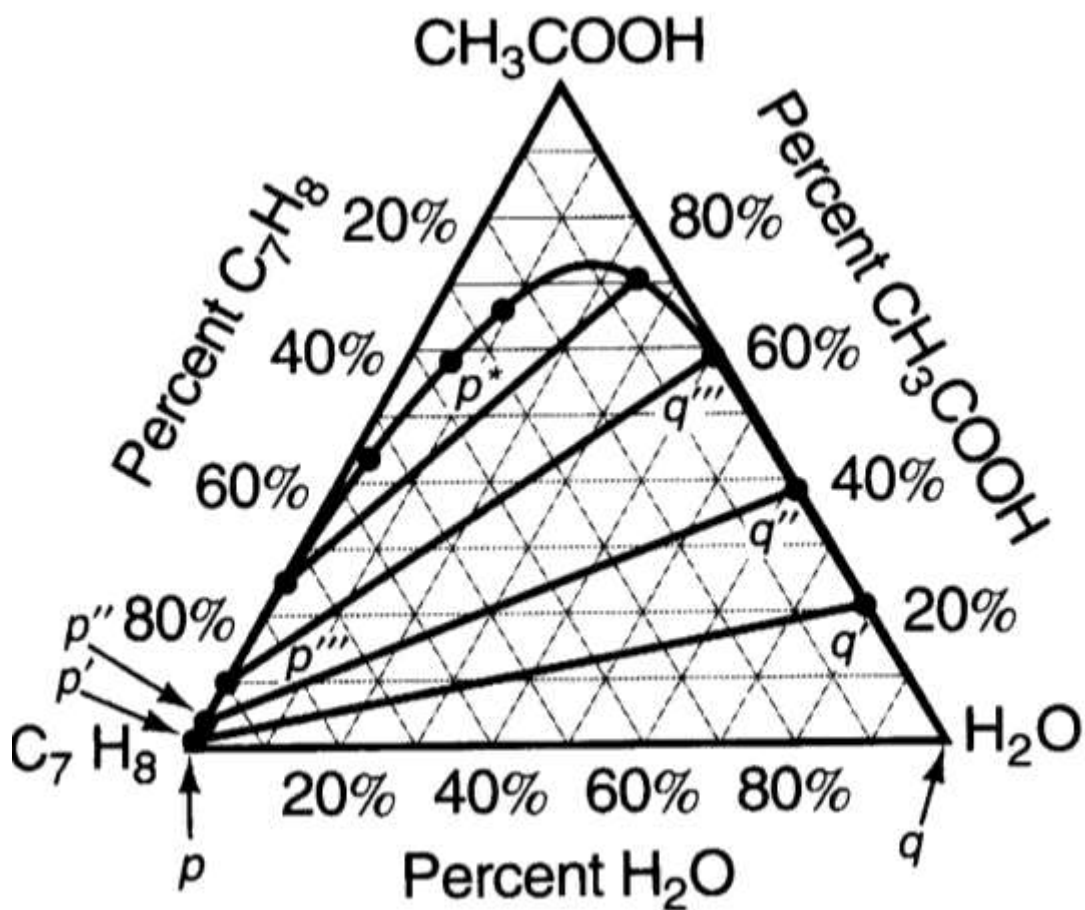
*Diskussion eines GIBBSsche
Dreiecksdiagramms mit Binodale?*





Die Abbildung zeigt das GIBBSsche Dreiecksdiagramm des Systems Toluol/Wasser/Essigsäure (alle Angaben in Massen-%).

7 kg Wasser, 2 kg Essigsäure und 11 kg Toluol werden gemischt

Ermitteln Sie **Masse** und **Zusammensetzung** der „wässrigen“ und „organischen“ Phase.
(Skizze im Diagramm)



<p style="text-align: center;">6.26 Adsorption als Phasengleichgewicht – Moleküle wechseln von 3D(Adsorptiv) nach 2D (Adsorbat)</p>		
--	--	---

Als Adsorption bezeichnet man die temporäre Bindung von Teilchen (Substrat) auf einer Oberfläche. Im Gegensatz dazu versteht man unter Absorption die Aufnahme von Materie (z.B. einer Flüssigkeit) durch einen Körper (z.B. Schwamm), wobei die Substanz im Inneren des Körpers gebunden wird.

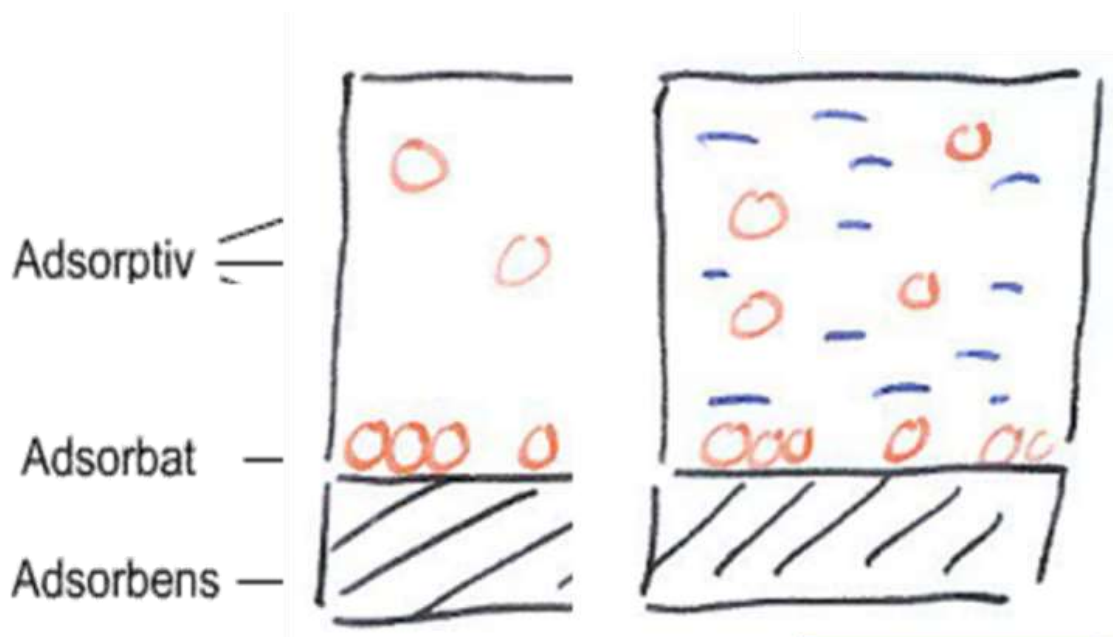


Abbildung 176: Adsorptions-Gleichgewicht

Als Adsorbens wird der feste Träger bezeichnet, an dem das Substrat (Adsorptiv) adsorbiert wird. Das Substrat in ungebundenem Zustand nennt man Adsorptiv, im gebundenen Zustand Adsorbat. Die Anlagerung von Adsorptiv an das Adsorbens nennt man Adsorption, den umgekehrten Zustand Desorption.

Als Adsorbentien kommen beispielsweise Aktivkohle, Silicagel oder Molekularsiebe (Zeolithe) in Form von Schüttungen oder in strukturierter Form zum praktischen Einsatz. Auf Physisorption

beruhen Gasfilter, wie Atemschutzfilter und Verfahren zur Trocknung feuchter Luft (Adsorptionstrocknung).

Viele Verfahren zur Trennung bzw. Reinigung, sowie der Analyse von Stoffgemischen beruhen auf chromatografischen Methoden, der Adsorptionschromatografie. Alle diese Verfahren nutzen die stoffspezifische Gleichgewichtsreaktion der Physisorption zwischen einer Grenzfläche und einer mobilen Phase.



Bei technischer Trennung und von Gasgemischen wird Physisorption genutzt, da Gase druck- und temperaturabhängig unterschiedlich stark an der Oberfläche eines Adsorbens anlagern. Man unterscheidet die Betriebsarten Temperaturwechsel- und Druckwechsel-Adsorption. So kann beispielsweise aus Synthesegas hochreiner Wasserstoff gewonnen werden.

In der Wasseraufbereitung, Abwasserreinigung und in der Industrierwasserwirtschaft wird die Adsorption zur Entfernung von schädlichen Wasserinhaltsstoffen oder zur Stoffrückgewinnung verwendet.

Da bei der Adsorption Wärme freigesetzt und bei der Desorption Wärme verbraucht wird, kann eine Adsorption basierende Wärmepumpe konstruiert werden.

Je nach Art der Bindung des Adsorbens unterscheidet man zwischen Physisorption, bei der nur VAN DER WAALS-Kräfte wirksam sind und der Chemisorption, bei der die Bindung mehr chemischen Bindungskräften gleicht.

Eine Adsorption kann aus einer Lösung oder aus der Gasphase erfolgen. Trägt man in einem Schaubild die Menge adsorbierten Substrats gegen die Konzentration des Substrats in der Lösung bzw. den Partialdruck des Gases auf, erhält man eine Adsorptionsisotherme (vorausgesetzt, es wurde bei konstanter Temperatur gemessen).

<p>6.27 Adsorptionsisothermen nach LANGMUIR, FREUNDLICH UND BET – Wie bestimmt man die spezifische Oberfläche</p>		
--	--	---

Die LANGMUIR-Isotherme beschreibt eine Belegung mit einer monomolekularen Schicht, bei der die Adsorptionswärme unabhängig vom Belegungsgrad ist.

<p>Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR</p>	$a = a_{\infty} \frac{[A]}{[A] + K_{Langmuir}}$
<p>Spezifische Oberfläche</p>	$A_{spez} = \frac{A}{m} = a_{\infty} N_A A_{Molekül}$

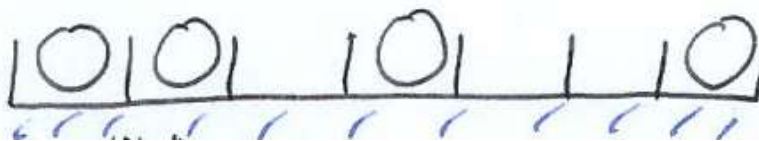


Abbildung 177: Langmuir-Modell der Adsorption

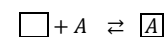
Als Maß für die Konzentration an Adsorptiv dient der Druck bzw. die Stoffmengenkonzentration (Molarität).

Zur Kennzeichnung des Adsorptionsausmaßes verwendet man bei Ausbildung einer *monomolekularen Adsorptionsschicht* anstelle der *adsorbierten Menge* n_b häufig den *Bedeckungsgrad* θ . Dieser gibt den Bruchteil der belegten Oberfläche an:

$$\theta = \frac{a_A}{a_{A,mono}} = \frac{n_A}{n_{A,mono}} = \frac{m_A}{m_{A,mono}}$$

Das Adsorptionsgleichgewicht hat sich dann eingestellt, wenn die Geschwindigkeit r_{ads} der Adsorption gleich der Geschwindigkeit r_{des} der

Desorption, d. h. der Ablösung bereits adsorbierter Molekülen, ist.



Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist – gemäß den Überlegungen der Kinetik – proportional dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionspartner, in diesem Fall also des Adsorptivs und der freien Plätze an der Oberfläche. Als Maß für die Adsorptivkonzentration kann der Druck p , aber auch die Konzentration c herangezogen werden. Die Konzentration der freien Plätze muss hingegen

dem freien Oberflächenanteil, $1 - \theta$, proportional sein. Zusammenfassend ergibt sich

$$r_{ads} = k_{ads} \cdot p \cdot (1 - \theta)$$

wobei die Proportionalitätskonstante k_{ads} auch als Geschwindigkeitskonstante der Adsorption bezeichnet wird.

Die Desorptionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der bereits besetzten Plätze und damit dem Bedeckungsgrad θ . Wir erhalten folglich

$$r_{des} = k_{des} \cdot \theta$$

mit k_{des} als Geschwindigkeitskonstante der Desorption.

Im dynamischen Gleichgewicht gilt:

Die Kurve der LANGMUIRSchen Isotherme beginnt am Nullpunkt (wenn kein Substrat vorhanden ist, kann auch nichts adsorbiert werden) und steigt zunächst steil an. Mit zunehmender Konzentration wird die Kurve flacher und nähert sich schließlich einem Maximum. Dieses Maximum entspricht einem Belegungsgrad von 1, d.h. die Oberfläche wäre vollständig vom Substrat überzogen. Da jedoch auch bei hoher Substratkonzentration Desorptions- und Adsorptionsprozesse ablaufen, wird dieses Maximum nie erreicht.

$$k_{ads} \cdot p \cdot (1 - \theta) = k_{des} \cdot \theta$$

Durch Umformen ergibt sich:

$$\theta = \frac{k_{ads} \cdot p}{k_{des} + k_{ads} \cdot p}$$

Mit

$$K_L = \frac{k_{des}}{k_{ads}}$$

erhält man die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme:

$$\theta = \frac{p}{K_L + p} \quad \text{bzw.} \quad \frac{a_A}{a_{A,mono}} = \frac{[A]}{K_L + [A]}$$

K_L kann als Gleichgewichtskonstante für das Desorptionsgeschehen interpretiert werden; entsprechend hängt K_L auch von der Temperatur ab.

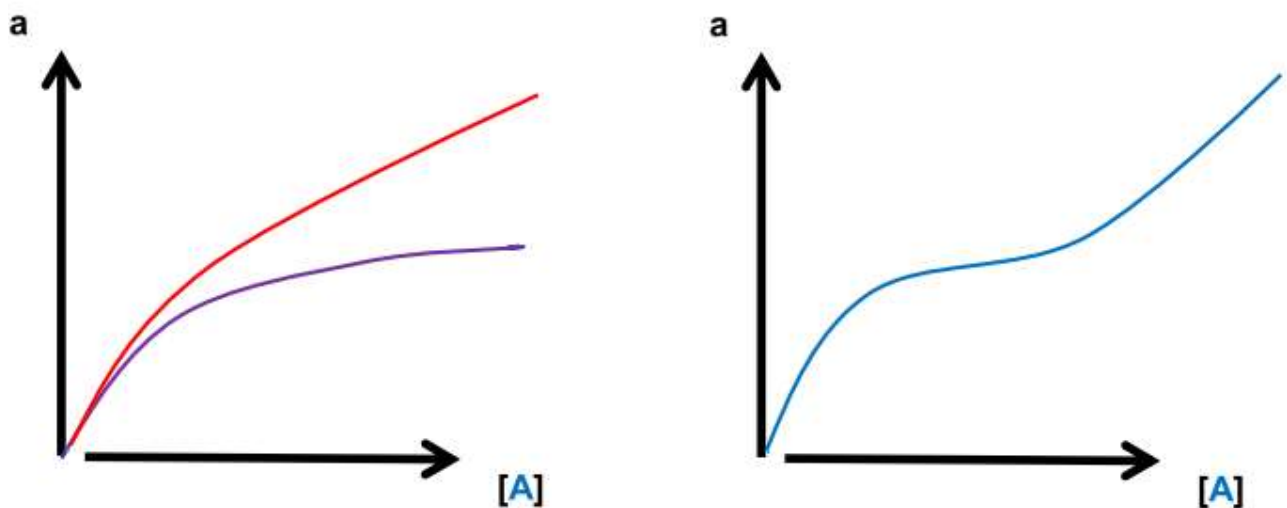


Abbildung 178: TYP1, TYP2 UND TYP3-Isothermen

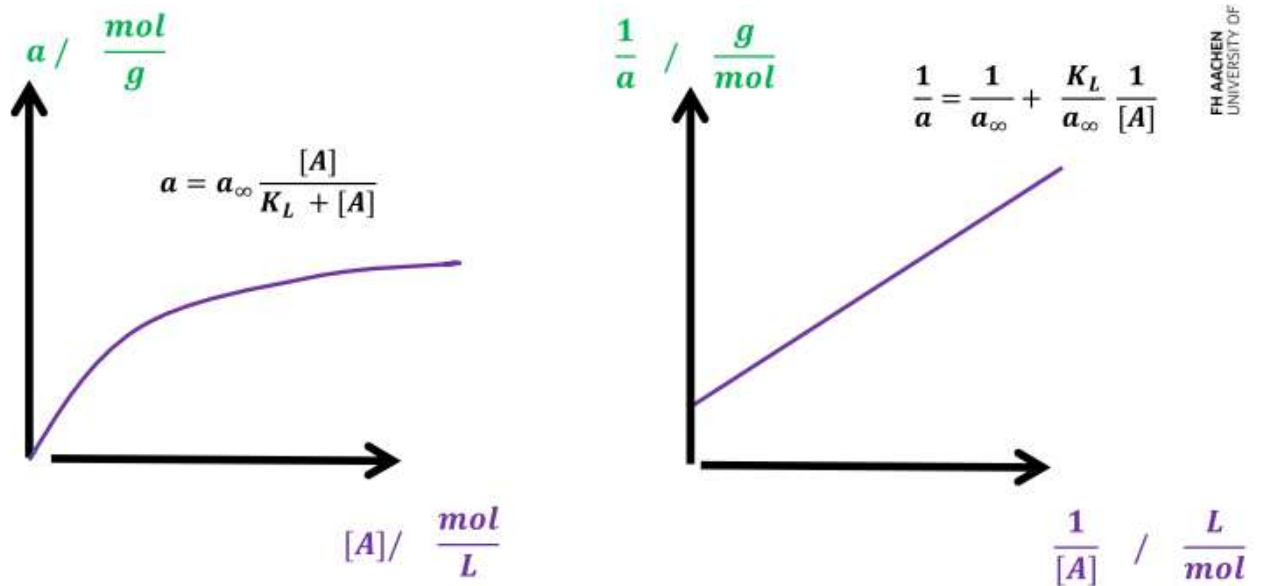


Abbildung 179: LANGMUIR-Isotherme (links) und Auswertung durch doppelt-inverse Auftragung

Die FREUNDLICH-Isotherme beschreibt wie die LANGMUIR-Isotherme eine Belegung mit einer monomolekularen Schicht. Die Adsorptionswärme ist aber abhängig vom Belegungsgrad. Typisch ist ein logarithmischer Zusammenhang

Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH	$a = \alpha [A]^\beta$
---	------------------------

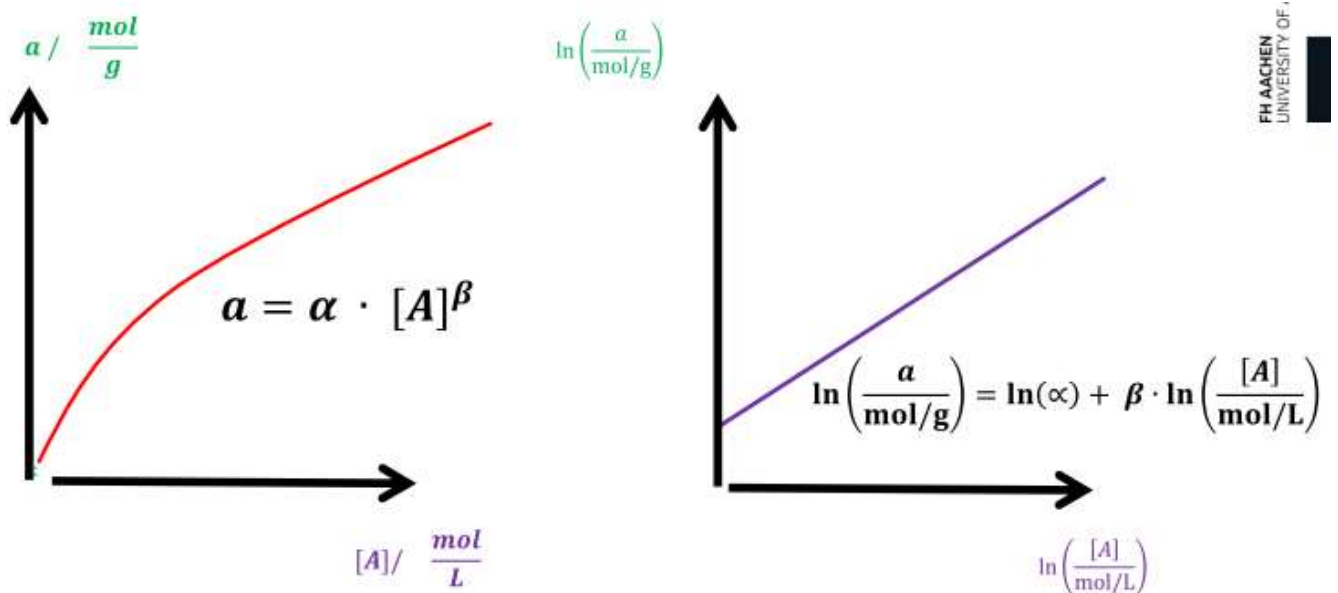


Abbildung 180: FREUNDLICH-Isotherme (links) und Auswertung durch doppel-logarithmische Auftragung

Die BET-Isotherme, benannt nach den Wissenschaftlern Stephan BRUNAUER, Paul EMMETT und Edward TELLER, beschreibt eine Adsorption in mehreren Schichten. Dabei findet neben der Chemisorption an der ersten Monolage zusätzlich eine Physisorption weiterer Schichten auf dieser Monolage statt. Ein Beispiel für eine solche Adsorption ist die Adsorption von Stickstoff an Silicagel. Die BET-Isotherme ist in der heterogenen Katalyse sehr wichtig. Ein Anwendungsgebiet ist die Bestimmung der Oberfläche poröser Adsorbentien.

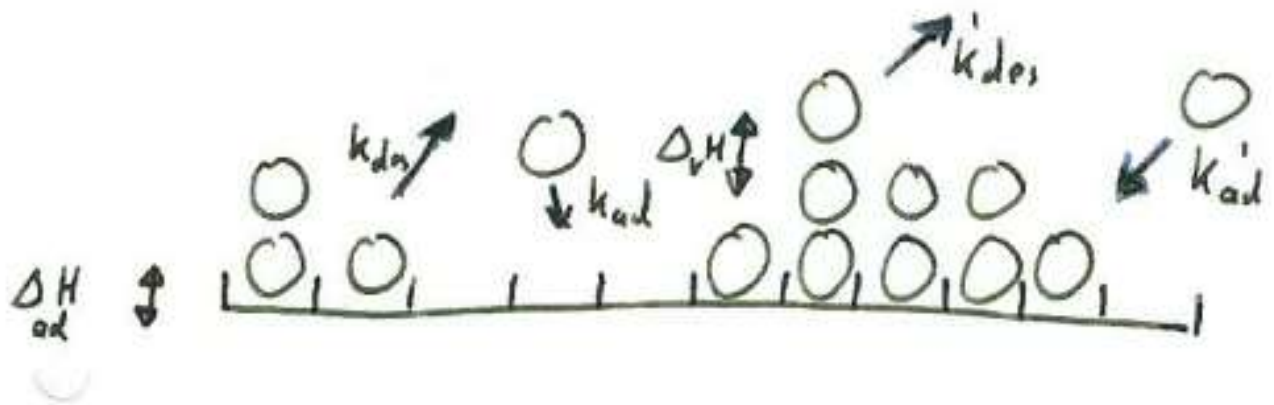


Abbildung 181: Multilagen-Adsorption

Die Adsorptionswärme für die erste Schicht sei $\Delta_{ad}H$, für jede weitere Schicht entspricht sie der Kondensationswärme Δ_vH des Adsorptivs. Wird der Gasdruck des Adsorptivs mit p , der Sättigungsgasdruck mit p^* bezeichnet, und kennzeichnet N_{max} die

Maximalbelegung der ersten Schicht, lässt sich mit

$$b' = e^{(\Delta_{ad}H + \Delta_vH)/RT}$$

ein Ausdruck für die BET-Isotherme finden.

**Adsorptionsisotherme nach
BRUNAUER, EMMETT und TELLER**

$$\frac{p}{N \cdot p^*} = \frac{1}{N_{max} \cdot b'} + \frac{b' - 1}{N_{max} \cdot b'} \cdot \frac{p}{p^*}$$

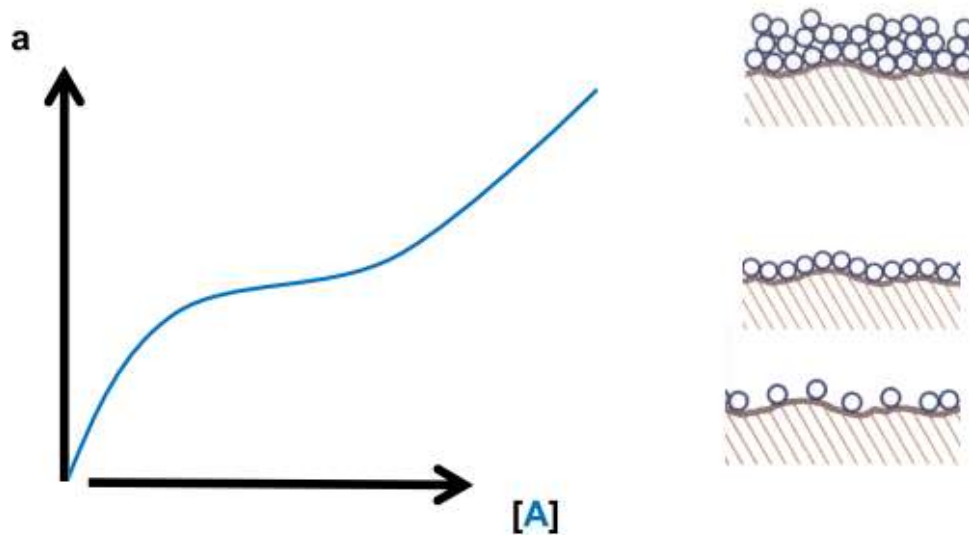


Abbildung 182: BET-Isotherme

6.27.1 Adsorption an Material mit Mesoporen

Mikroporöse Materialien zeigen aufgrund der großen inneren Oberfläche eine stark ansteigende Isotherme, die auf eine Sättigung zuläuft. Isothermen dieser Art werden durch den von LANGMUIR gegebenen Ansatz beschrieben.

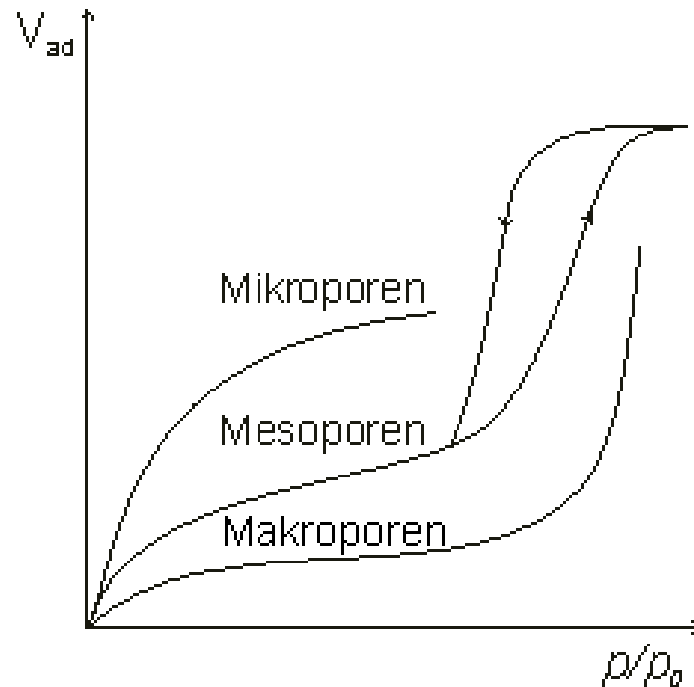


Abbildung 183: Adsorptionsisothermen beim Vorliegen verschiedener Porengrößen

Bei der Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten an mesoporösen Oberflächen kann oft festgestellt werden, dass die Isotherme zwei verschiedene Verläufe zeigt, je nachdem, ob man die Messung bei steigendem Druck (Adsorptionszweig) oder abnehmendem Druck (Desorptionszweig) durchführt. Der Desorptionszweig ist meist gegenüber der Lage des Adsorptionszweiges zu niedrigeren relativen Drücken hin verschoben, d.h. die mit steigendem Druck aufgenommenen Beladungen lassen sich bei abnehmendem Druck nur mit einer gewissen Verzögerung desorbieren. Diese Erscheinung wird Sorptionshysterese (Adsorptions-/Desorptionshysterese) genannt.

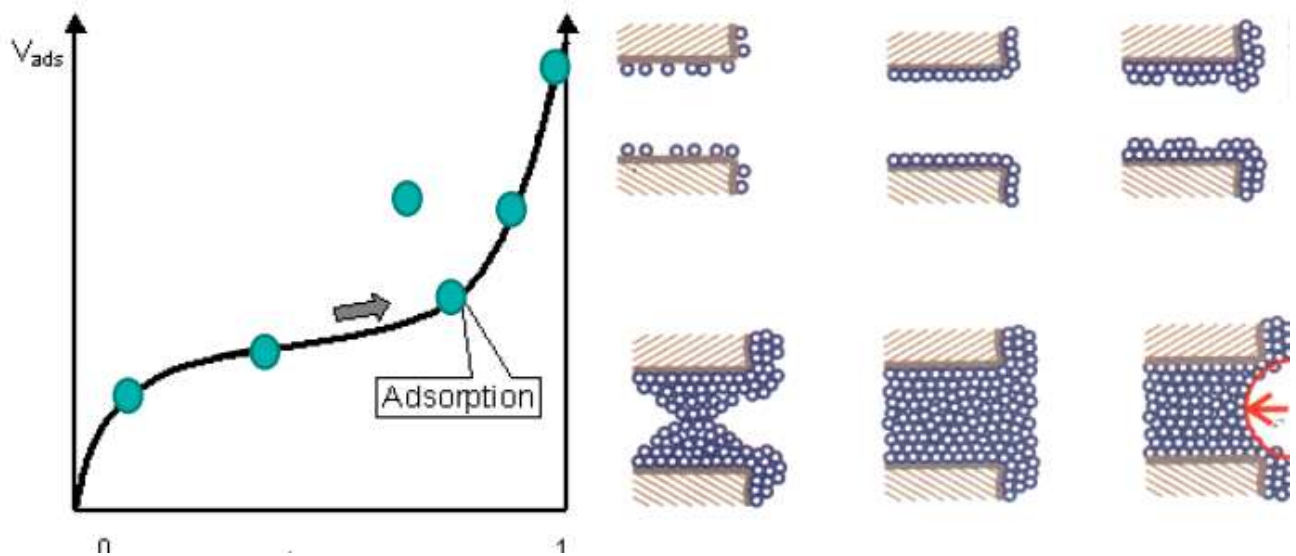


Abbildung 184: Adsorptions-/Desorptionshysterese

Die Hysterese wird durch die Unterschiede in den Mechanismen zum Füllen und Leeren der Poren spezifischer Form und Größe hervorgerufen.

Die Kondensation findet im Falle der beidseitig offenen zylindrischen Pore gleichmäßig auf den Wänden der Pore statt, so dass es zur Ausbildung eines zylindrischen Meniskus kommt:

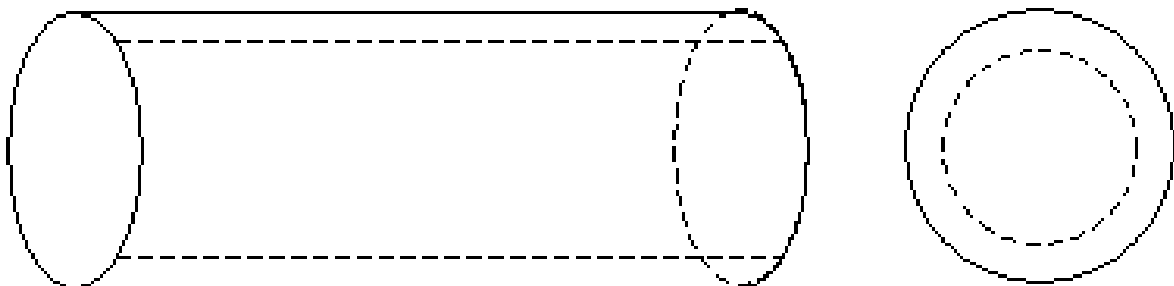


Abbildung 185: Modell der beidseitig offenen zylindrischen Pore

Wird bei der Adsorption die Pore gefüllt, so wird der hierzu notwendige Druck durch den Druck über der zylindrisch konkaven Oberfläche bestimmt. Man erhält somit gemäß der Kelvin-Gleichung einen relativen Adsorptionsdruck von

KELVIN-Gleichung für zylindrische Oberflächen	$p_r^* = p_\infty^* \exp\left(\frac{\gamma V_m}{r R T}\right)$
--	--

Ist die Pore vollständig mit flüssigem Adsorbat gefüllt, so bildet sich an den Enden der Pore jeweils ein sphärisch konkaver Meniskus:



Abbildung 186: Adsorbat-gefüllte Pore

Wird bei der Desorption die gefüllte Pore geleert, so wird der hierzu notwendige Druck dagegen durch den Druck über der sphärisch konkaven Oberfläche bestimmt. Man erhält somit gemäß der KELVIN-Gleichung einen relativen Desorptionsdruck von:

KELVIN-Gleichung für sphärische Oberflächen	$p_r^* = p_\infty^* \exp\left(\frac{2 \gamma V_m}{r R T}\right)$
--	--

6.28 Übungsaufgabe – Auswertung einer Adsorptions-Isotherme nach LANGMUIR



Die Adsorption von Benzol an Graphit gehorcht dem LANGMUIR-Modell. Bei 25°C und einem Benzol-Druck von $p=132$ Pa beträgt die Bedeckung $b = 13,21 \mu\text{g/g}$; bei 25°C und $p' = 395$ Pa beträgt $b' = 26,73 \mu\text{g/g}$

Bestimmen Sie

- die **maximale Bedeckung** b_{max} des Systems Benzol/Graphit , sowie
- die **spezifische Oberfläche** $A_{\text{spez.}}$ des Graphits

Fläche eines Benzol – Moleküls: $0,3 \text{ nm}^2$

7 Kinetik

Bei chemischen Reaktionen stellen sich uns vor allem drei grundlegende Fragen

1. Wo liegt das chemische Gleichgewicht? (Thermodynamik; Ermittlung von K_{eq})
2. Mit welcher Geschwindigkeit wird das chemische Gleichgewicht erreicht?
3. Was geschieht im Einzelnen beim zeitlichen Ablauf einer Reaktion (Mechanismus)

Die Beantwortung von Frage 2 und 3 ist das zentrale Thema der chemischen Kinetik.

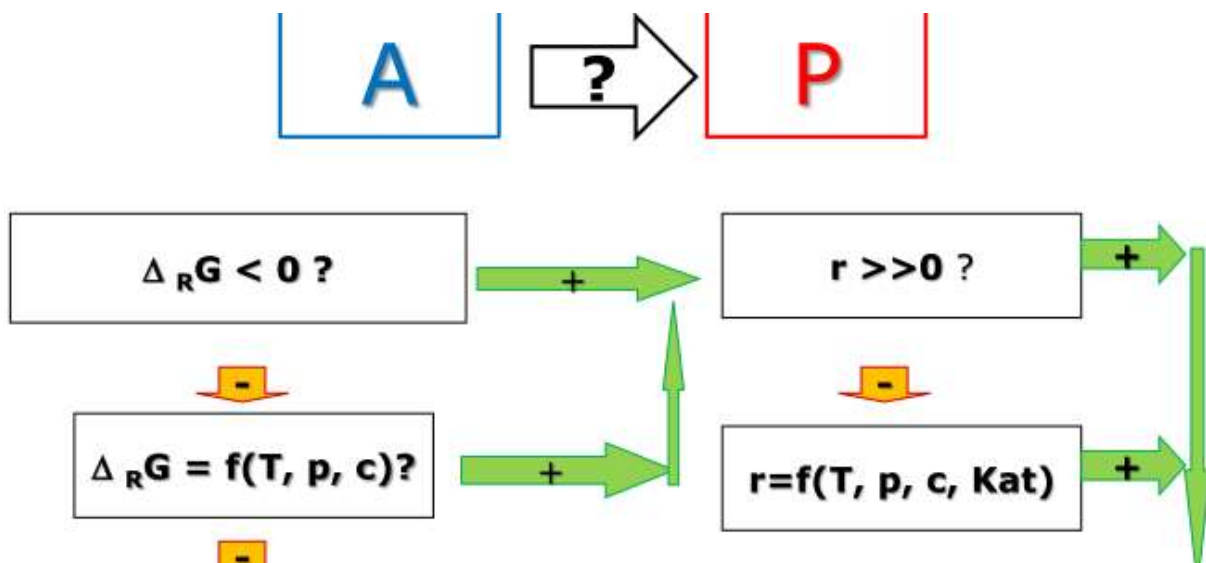


Abbildung 187: Thermodynamische und kinetische Betrachtung eines Prozesses $A \rightarrow P$

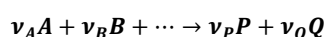
7.1 Geschwindigkeitsgesetz und

Reaktionsordnung –

Wie beeinflusst die Konzentration der Reaktanten die Reaktionsgeschwindigkeit?



Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann über die zeitliche Veränderung verschiedener Größen definiert werden (zeitliche Änderung der Stoffmenge n_i ; der Stoffkonzentration $[i]$; der Reaktionslaufzahl $\xi = \frac{n_i}{\nu_i}$, der Reaktionsvariablen $x = n_{i,0} - n_i$). Bei einer Reaktion



werden allgemein die Reaktanten als A_i und die Produkte als P_i formuliert. Entsprechend ihrer stöchiometrischen Koeffizienten ν_i tragen sie zum Reaktionsumsatz bei.

Die zeitliche Veränderung der Reaktantenkonzentrationen nennt man Verbrauchsgeschwindigkeit r_{Redukt} ; die Veränderung der Produktkonzentrationen nennt man Bildungsgeschwindigkeit r_{Produkt} .

Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit r_i	$r_i = \frac{dc_i}{dt}$ $r_i = \frac{d[i]}{dt}$
---	---

Bei einer allgemeinen Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit r wird die Konzentrationsänderung durch Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten auf den Formelumsatz normiert. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit definiert als zeitliche **Änderung der Reaktionsvariablen x**

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

Reaktionsgeschwindigkeit r	$r = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{r_i}{\nu_i}$
--	---

Für die einfache Reaktion $A \rightarrow B$ ergibt sich

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} \quad r_B = \frac{d[B]}{dt} \quad r = \frac{d[A]}{(-1) \cdot dt} = -r_A \quad r = \frac{d[B]}{(1) \cdot dt} = r_B$$

Beobachtet man die Konzentration $[B]$ des Reaktionsprodukts zu verschiedenen Zeiten, so liefert die Steigung $\frac{d[B]}{dt}$ der Messwertkurve zu jedem Zeitpunkt ein Maß für die Geschwindigkeit zu jener Zeit.

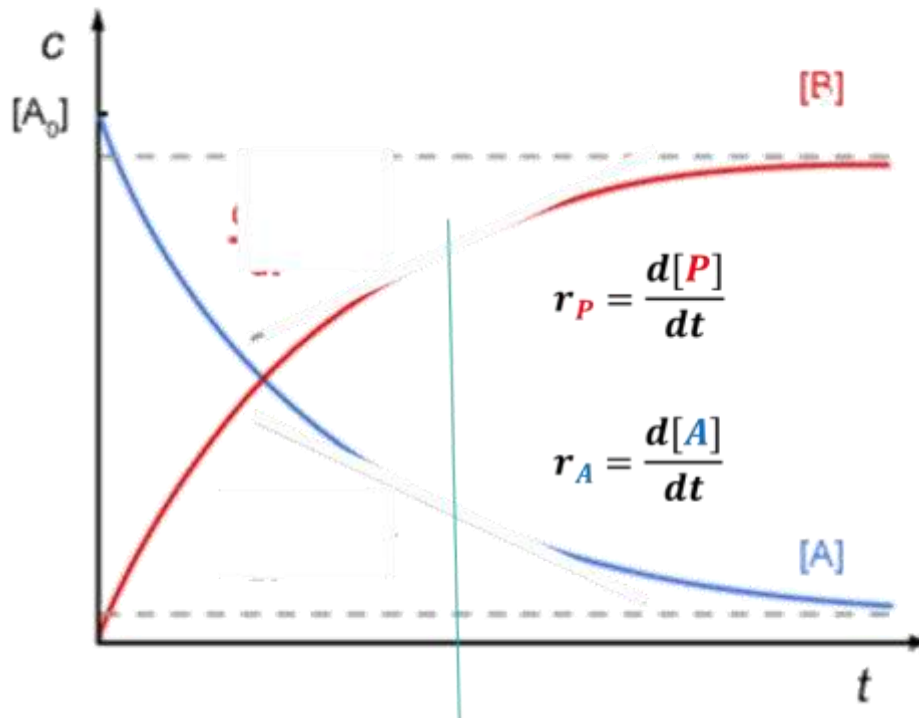


Abbildung 188: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Reaktion $A \rightarrow P$

7.1.1 Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz

Je nach Natur der Reaktanden und Art der Reaktion ist die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit sehr unterschiedlich. Konformationsänderungen und Ionenreaktionen ohne Änderung der Oxidationszahl verlaufen in der Regel in Bruchteilen von Sekunden. Reaktionen neutraler Moleküle mit Aufbrechen und/oder Knüpfen neuer Bindungen haben Reaktionsdauern von Minuten, Stunden oder Tagen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion hängt von mehreren Parametern ab:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Regel konzentrationsabhängig ($r = f(c)$)
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig ($r = f(T)$)
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Fremdstoffe und Lösemittel beeinflusst werden ($r = f(\text{Katalysator})$, ($r = f(\text{Lösemittel})$).
4. Die Reaktionsgeschwindigkeit von heterogenen Reaktionen ist von der Phasengrenzfläche abhängig ($r = f(\text{Phasengrenzfläche})$)

Zusammengefasst ergibt sich die Abhängigkeit

$$r = f(\text{Phasengrenzfläche, Katalysator, Lösemittel, } T, c)$$

Hält man die ersten Parameter konstant, so ergibt sich das sog. Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion $r = k f(c)$.

Geschwindigkeitsgesetz	$r = k f(c)$
-------------------------------	--------------

k heißt Geschwindigkeitskonstante und $f(c)$ kann die Konzentrationen aller Reaktanden enthalten.

<p>Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion kann (außer bei Elementarreaktionen) nicht vorhergesagt werden, sondern muss experimentell bestimmt werden.</p>

Für viele chemische Reaktionen hat es sich erwiesen, dass das Geschwindigkeitsgesetz durch einen Produktansatz beschrieben werden kann.

Produktansatz des Geschwindigkeitsgesetzes	$r = k(T) \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \dots$
---	--

n_A, n_B, \dots sind die sog. Teilordnungen der Reaktion bezüglich Reaktant A, B, Die Gesamtordnung der Reaktion ergibt sich als Summe der Teilordnungen.

Gesamtordnung der Reaktion	$n = a + b + c + \dots$
-----------------------------------	-------------------------

Das empirisch ermittelte Geschwindigkeitsgesetzes sagt wenig über die zugrunde liegenden Prozesse aus.

Umgekehrt ist es hingegen sehr einfach: Wenn wir genau wissen, welche Elementarreaktion vorliegt, dann können wir das damit verknüpfte Zeitgesetz bestimmen und die Geschwindigkeitskonstanten aus unseren Messungen gewinnen: Unimolekulare Elementarreaktionen haben ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung; bimolekulare Elementarreaktionen haben ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

7.1.2 Experimentelle Kinetik

Die Untersuchung der Kinetik einer Reaktion erfordert Konzentrationsbestimmungen in Abhängigkeit von der Zeit. Im Allgemeinen reicht es, die Konzentration einer Komponente zu ermitteln, da die Konzentrationsänderungen aller Komponenten über die stöchiometrischen Faktoren der Reaktion miteinander verknüpft sind.

Voraussetzung für kinetische Messungen ist, dass die für die Analyse benötigte Zeit kurz ist im Vergleich zur Reaktionszeit. Günstig sind physikalische Konzentrationsbestimmungen, die keine diskontinuierliche Probenahme erfordern, sondern kontinuierlich am Reaktionssystem selbst vorgenommen werden können.

Änderungen der Dielektrizitätskonstanten oder des Brechungsindex sind ebenso für die Konzentrationsbestimmungen geeignet. Reaktionen unter Beteiligung von Ionen kann man durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen. Bei optisch aktiven Stoffen gibt die Änderung des Winkels der optischen Drehung von polarisiertem Licht Aufschluss über den Fortgang der Reaktion.

7.1.3 Experimentell ermittelte Reaktionsordnungen

Für den Fall des Distickstoffpentoxids, $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, wurde die folgende Gesetzmäßigkeit im Experiment beobachtet:

$$r = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$$

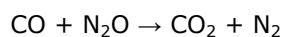
Nach unserer Definition handelt es sich hier also um eine *Reaktion 1. Ordnung*, da der Exponent 1 ist.

Der Zerfall des Stickstoffdioxids, $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$, gehorcht dem Gesetz:

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[\text{NO}_2]^2$$

Dies ist eine *Reaktion 2. Ordnung*. Dieses Beispiel zeigt auch, dass Zerfallsreaktionen mit nur einem Ausgangsstoff durchaus nicht immer einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorchen müssen. Wir müssen uns immer verdeutlichen, dass das empirische Geschwindigkeitsgesetz in der Regel die molekularen Details nicht widerspiegeln kann.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von



gehört der Gleichung

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_2[\text{CO}][\text{N}_2\text{O}]$$

Diese Reaktion ist 1. Ordnung in Bezug auf CO, 1. Ordnung in Bezug auf N₂O und daher insgesamt 2. Ordnung.

Der Zerfall des Acetaldehyds in der Gasphase bei 450°C, CH₃CHO → CH₄ + CO, gehorcht der folgenden Gleichung:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_{1,5}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1,5}$$

Diese Reaktion ist also von der *Ordnung 1,5*. Die Reaktionsordnung braucht demnach keine ganze Zahl zu sein; es gibt auch Reaktionen mit gebrochener Ordnung.

Die Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation des Styrols wird nach der Anlaufperiode unabhängig von der Monomerkonzentration. Es gilt also:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_0[\text{M}]^0 = k_0$$



Gemäß unserer Definition ist diese Reaktion also 0. Ordnung. Dasselbe gilt für die Photosynthese in grünen Pflanzen in Gegenwart von Chlorophyll als Katalysator. Die Bildungsgeschwindigkeit der Glucose ist unabhängig von der Konzentration an CO₂ und Wasser. Der Assimilierungsvorgang ist sowohl in Bezug auf die einzelnen Ausgangsstoffe als auch insgesamt 0. Ordnung. Ähnliches gilt für andere katalysierte Reaktionen. Die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten hängt von der Reaktionsordnung ab. Allgemein hat die Konstante k_n für eine Reaktion n-ter Ordnung die Dimension $[\text{Konzentration}]^{1-n} \cdot [\text{Zeit}]^{-1}$.

Nur dann, wenn man die Elementarreaktion kennt, kann man aus der Reaktionsgleichung auch das Geschwindigkeitsgesetz ableiten. So ist z.B. die Reaktion CO + N₂O → CO₂ + N₂ eine echte bimolekulare Reaktion.

Diese Reaktion zwischen CO und N₂O der folgenden Beziehung muss daher gelten

$$r = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_2[\text{CO}][\text{N}_2\text{O}]$$

Dies ist eine Reaktion 2. Ordnung. Alle bimolekularen Elementarreaktionen sind 2. Ordnung. Die Umkehrung dieses Satzes ist falsch; es gibt zahlreiche Reaktionen 2. Ordnung, die nicht bimolekular verlaufen (weil sie sich in Wirklichkeit aus vielen Elementarreaktionen zusammensetzen).

<p>7.2 Übungsaufgabe – <i>Ermittlung des Geschwindigkeitsgesetzes aus Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeiten (Isoliermethode)</i></p>		
--	--	---

In der folgenden Tabelle sind die Anfangsgeschwindigkeiten r_0 der Reaktion



für eine Temperatur von 298 K angegeben:

$c_{A,0}$ / mol/L	$c_{B,0}$ / mol/L	r_0 / mol / (L · s)
0,30	0,30	0,12
0,60	0,60	0,24
0,90	0,30	0,36
0,30	0,90	0,12

Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion lautet

$$\mathbf{r = k c_A^a c_B^b}$$

Ermitteln Sie die **Reaktionsordnungen a** und **b** und die **Geschwindigkeitskonstante k** .

7.3 Einfache Reaktionen Nullter Ordnung und Erster Ordnung – Ist Reaktionsgeschwindigkeit oder Halbwertszeit konstant?



Eine Reaktion $A \rightarrow \text{Produkte}$ ist von 0. Ordnung, wenn die Geschwindigkeit *unabhängig* von der Konzentration der Reaktanten ist:

Reaktion 0. Ordnung $A \rightarrow P$
Geschwindigkeitsgesetz

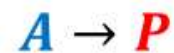
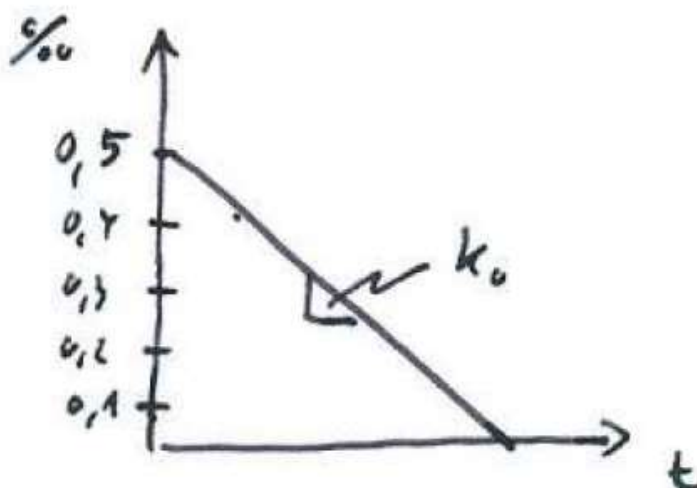
$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_0$$

Dies ist z. B. möglich, wenn die Abbaurrate durch die Konzentration eines Katalysators begrenzt ist. In diesem Fall hängt die Geschwindigkeitskonstante k_0 zwar von der Konzentration des Katalysators ab, aber die Substanzmenge von A geht nicht in die (rechte Seite der) Gleichung ein. Die Integration der obigen Differentialgleichung führen wir unter der Randbedingung durch, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ die Anfangskonzentration $[A]_0$ vorhanden ist:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k_0 \int_0^t dt$$

Reaktion 0. Ordnung $A \rightarrow P$
Integriertes Geschwindigkeitsgesetz

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$



$$r = k_0 = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$[A] = [A]_0 - k_0 \cdot t$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot k_0}$$

Abbildung 189: integriertes Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 0. Ordnung

Die Dimension von k_0 ist $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Die relative Abnahme von A ist gegeben durch

$$\frac{[A]}{[A]_0} = 1 - \left(\frac{k_0}{[A]_0}\right)t$$

Je größer die Anfangskonzentration $[A]_0$ ist, desto länger dauert es, bis $[A]$ vollständig abgebaut ist. Die Zeit, in der sich die Konzentration von $[A]_0$ auf $\frac{[A]_0}{2}$ verringert, heißt *Halbwertszeit* $t_{1/2}$.

Reaktion 0. Ordnung $A \rightarrow P$ Halbwertszeit	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 k_0}$
---	---------------------------------

7.3.1 Reaktion Erster Ordnung

Bei einer Reaktion erster Ordnung ist die zeitliche Konzentrationsänderung proportional zur Konzentration:

Reaktion 1. Ordnung $A \rightarrow P$ Geschwindigkeitsgesetz	$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$
--	-----------------------------

mit k_1 als Proportionalitäts- bzw. Geschwindigkeitskonstante.

Beispiele für Prozesse 1. Ordnung kommen in der Natur sehr häufig vor: Der radioaktive Zerfall von C-14, der zur Altersbestimmung von organischem Material genutzt wird, erfolgt z. B. nach einem Gesetz erster Ordnung. In totem organischem Material halbiert sich die darin enthaltene C-14-Menge alle 6000 Jahre.

Lösen wir nun die Differentialgleichung für die Reaktion erster Ordnung: Der beste Weg ist eine so genannte Separation der Variablen, das bedeutet, wir müssen auf jeder der beiden Seiten der Gleichung nur eine Variable haben, also links nur Größen die von $[A]$ und rechts nur Größen die von t abhängen:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k_1 t$$

Nun können wir diese Gleichung sehr einfach integrieren. Wir gehen als Randbedingung

von der plausiblen Annahme aus, dass zur Zeit $t = 0$ die Anfangskonzentration $[A]_0$ betragen hat:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt = -k_1 t$$

Die Lösung des Integrals auf der linken Seite ist recht einfach ($\int \frac{dx}{x} = \ln x$), so dass wir nach Einsetzen der Grenzen sofort erhalten:

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$$

Tragen wir im Experiment den natürlichen Logarithmus der zu einer Zeit gemessenen Konzentration $[A]$ für verschiedene Zeiten auf, dann erhalten wir eine Gerade (falls der Zerfall von A nach 1. Ordnung erfolgt), deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist. Wir können die obige Gleichung auflösen:

Reaktion 1. Ordnung $A \rightarrow P$ Integriertes Geschwindigkeitsgesetz	$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$
Linearisierte Form	$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -k_1 t$

Stellen wir die Konzentration $[A]$ in Einheiten der Ausgangskonzentration $[A]_0$ (also $^{[A]}/_{[A]_0}$) als Funktion der Zeit dar, dann sehen wir, dass der zeitliche Verlauf unabhängig von der Ausgangskonzentration ist und nur noch von der Geschwindigkeitskonstanten k_1 abhängt. Wir können nun nach der Zeit $t_{1/2}$ fragen, nach der nur noch die Hälfte der Ausgangssubstanz, $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$, vorhanden ist. Für $^{[A]}/_{[A]_0} = 1/2$ erhalten wir

Reaktion 1. Ordnung $A \rightarrow P$ Halbwertszeit	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$
---	-------------------------------

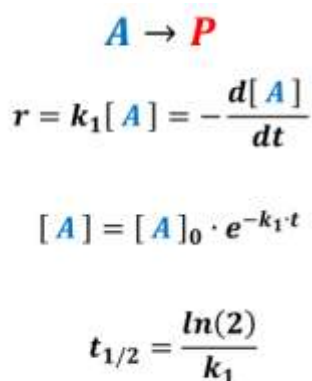
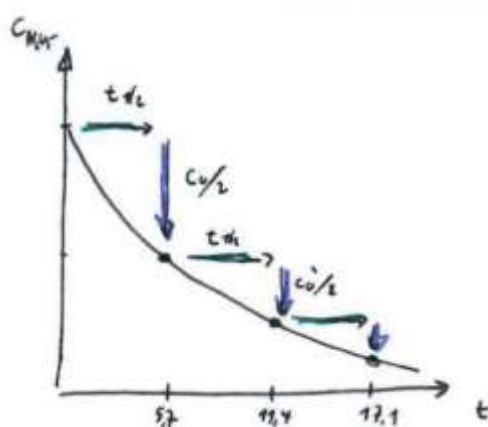
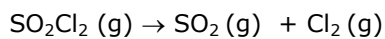


Abbildung 190: integriertes Geschwindigkeitsgesetz eines Prozesses 1. Ordnung

7.4 Übungsaufgabe –
Reaktionsmischung und
Reaktionszeit



Sulfurylchlorid zersetzt sich bei höheren Temperaturen in Schwefeldioxid und Chlor. Die Reaktion besitzt eine konstante Halbwertszeit:



Berechnen Sie die **Zusammensetzung der Gasmischung** nach 5 Stunden, wenn die Reaktion isochor bei 500°C durchgeführt wird und von reinem Sulfurylchlorid mit einem Ausgangsdruck von $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ausgegangen wird.

Halbwertszeit der Sulfurylchlorid – Zersetzung bei 500°C : 8,885 h

7.5 Reaktionen mit einfacher Kinetik

Zweiter Ordnung -

Warum wird die Halbwertszeit immer länger?



Grundsätzlich ist jede Elementarreaktion $A + B \rightarrow C + D$ zweiter Ordnung. Nur wenn eine Konzentration deutlich größer ist als die andere (z.B. $[B] \gg [A]$), dann wird man im Experiment einen Abbau der geringeren Konzentration ($[A]$) beobachten, die dem Gesetz erster Ordnung gehorcht (Reaktion Pseudo-erster-Ordnung).

Reaktion 2. Ordnung $A \rightarrow P$
Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$$

Die Lösung der Differentialgleichung erfolgt nach demselben Schema:

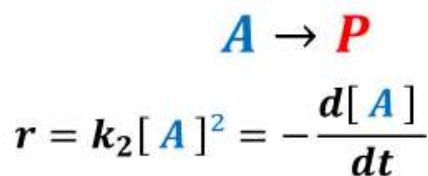
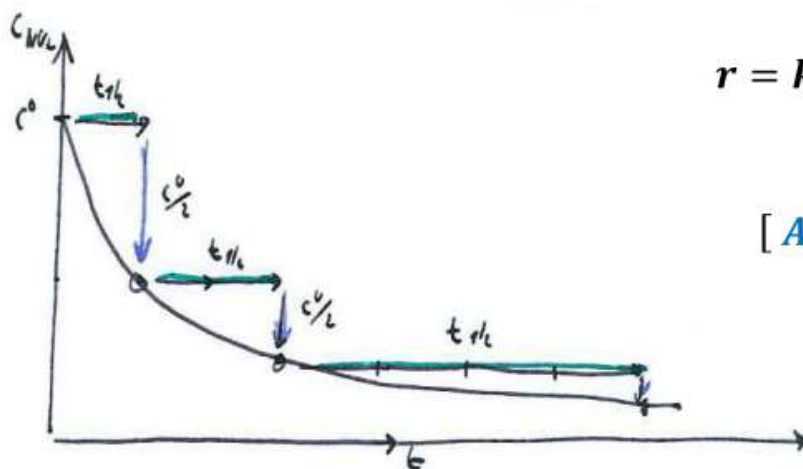
$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -k'_2 t$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k'_2 \int_0^t dt$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 k_2 t}$$

Reaktion 2. Ordnung $A \rightarrow P$
Integriertes Geschwindigkeitsgesetz

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 k_2 t}$$



$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \cdot k_2 \cdot t}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot k_2}$$

Abbildung 191: integriertes Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 2. Ordnung

Fragen wir nun nach der Halbwertszeit, d.h. nach der Zeit $t_{1/2}$ bei der nur noch die Hälfte der Ausgangssubstanz, $[A] = [A]_0/2$, vorhanden ist, dann ergibt eine einfache Rechnung:

Reaktion 2. Ordnung A→P Halbwertszeit	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2[A]_0}$
--	--

Die Halbwertszeit ist also umgekehrt proportional zur Ausgangskonzentration $[A]_0$. Wir erkennen hier den Unterschied zu einer Reaktion 1. Ordnung, bei der die Halbwertszeit *unabhängig* von der Ausgangskonzentration war.

Schauen wir uns nun die Elementarreaktion $A + B \rightarrow P$ an:

Reaktion 2. Ordnung A+B→P Geschwindigkeitsgesetz	$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B]$
---	---

Unter der Annahme, dass **alle stöchiometrischen Koeffizienten gleich 1** sind, gilt für die Konzentrationen:

$$t = 0: [A]_0; [B]_0; [C]_0; [D]_0 = 0$$

$$t > 0: [A]_t = [A]_0 - x; [B]_t = [B]_0 - x; [C]_t = [D]_t = x$$

Das Geschwindigkeitsgesetz lässt sich somit schreiben als:

$$r = \frac{dx}{dt} = k \cdot ([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Nach Variablentrennung ,

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

Partialbruchzerlegung

$$\begin{aligned} \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} &= \frac{A}{([A]_0 - x)} + \frac{B}{([B]_0 - x)} \\ &= \frac{A([B]_0 - x) + B([A]_0 - x)}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} \end{aligned}$$

$$A[B]_0 - Ax + B[A]_0 - Bx = 1$$

$$A[B]_0 + B[A]_0 - (A + B)x = 1$$

$$\begin{cases} A + B = 0 \\ A[B]_0 + B[A]_0 = 1 \end{cases} \Rightarrow A = \frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \text{ und } B = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0}$$

$$\begin{aligned} \frac{-1}{([A]_0 - [B]_0)([A]_0 - x)} + \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)([B]_0 - x)} \\ = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left(\frac{-1}{[A]_0 - x} + \frac{1}{[B]_0 - x} \right) \end{aligned}$$

und Integration

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \int_0^x \left(\frac{-1}{[A]_0 - x} + \frac{1}{[B]_0 - x} \right) = k \cdot \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \left[-\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} + \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right] = k \cdot t$$

ergibt sich für Reaktionen 2. Ordnung:



Reaktion 2. Ordnung A+B→P Integriertes Geschwindigkeitsgesetz	$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right)$
--	---

7.5.1 Zusammenfassung: Reaktionsordnung und Geschwindigkeitsgesetz

Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze in Form des Produktansatzes lassen sich durch Trennung der Variablen Umsatz (x) und Zeit integrieren.

Reaktionstyp	RG-Gesetz	n	Integriertes RG-Gesetz
$A \rightarrow P$	$r = k$	0	$[A] = [A]_0 - k_0 t$
$A \rightarrow P$	$r = k_1 \cdot [A]$	1	$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$
$A \rightarrow P$	$r = k_2 \cdot [A]^2$	2	$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 k_2 t}$
$A + B \rightarrow P$	$r = k_2 \cdot [A] \cdot [B]$	2	$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right)$

Tabelle 29: Integrierte Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze einfacher Reaktionen

<p>7.6 Übungsaufgabe – <i>Halbwertszeit und Reaktionsordnung</i></p>		
---	--	---

Bei einer Reaktion werden die Anfangs-Konzentrationen aller Edukte verdoppelt.

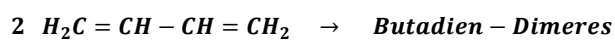
- a) Wie ändert sich die Anfangs-**Reaktionsgeschwindigkeit** und die Anfangs-**Halbwertszeit der Reaktion**, wenn die Reaktion nach einer **Kinetik 1. Ordnung** verläuft?

- b) Wie ändert sich die Anfangs-**Reaktionsgeschwindigkeit** und die Anfangs-**Halbwertszeit der Reaktion**, wenn die Reaktion nach einer **Kinetik 2. Ordnung** verläuft?

7.7 Übungsaufgabe – Umsatz und Reaktionszeit



Butadien kann dimerisieren:



Bei 305 °C liegt zunächst reines Butadien mit einer Konzentration von 0,05 mol/L vor.
Berechnen Sie

- a) den **Butadien-Umsatz** nach 30 Minuten.
- b) die **Anfangs-Halbwertszeit** $t_{1/2}$ der Reaktion.

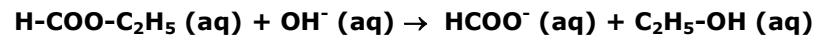
die **Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeit** r°

Geschwindigkeitskonstante der Butadien – Dimerisation bei 305°C : $9,848 \frac{\text{mL}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$

7.8 Übungsaufgabe – Geschwindigkeit und Stöchiometrie



Ameisensäureethylester kann mit Lauge zu Ethanol und Formiat verseift werden



- a)** In einer Lösung von 1 l Gesamtvolumen befinden sich 1 mol NaOH und 1 mol Ester. Nach welcher **Zeit t** sind 75 % des Esters verseift?
- b)** Die Konzentration der Natronlauge wird bei sonst gleichen Bedingungen verdoppelt. Nach welcher **Zeit t'** sind 75 % Esterumsatz erreicht?

Geschwindigkeitskonstante der Verseifung bei 25°C: $0,05 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$

7.9 Reaktionsprofil und ARRHENIUSsche

Aktivierungsenergie –

Wie beeinflusst die Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit?



Bei den meisten Reaktionen nimmt die Geschwindigkeit zu, wenn man die Temperatur erhöht.

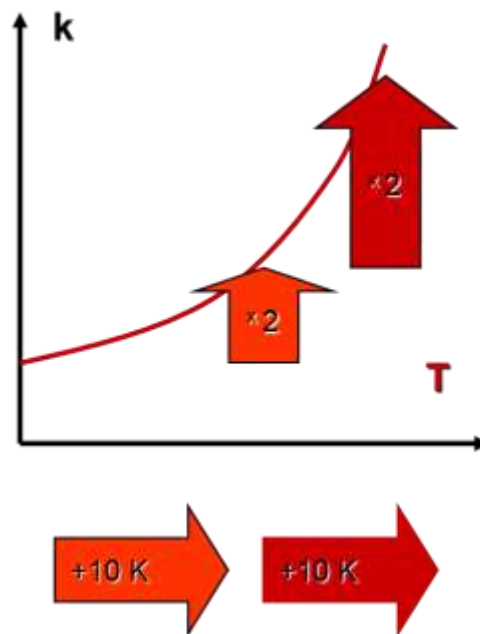


Abbildung 192: Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur; VAN ´T HOFFsche RGT-Regel

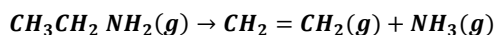
In umfangreichen Studien fand ARRHENIUS, dass für sehr viele Reaktionskonstanten die nach ihm benannte *ARRHENIUSsche Gleichung* gilt:

ARRHENIUS-Gleichung	$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$
Linearisierte Form	$\ln\left(\frac{k}{A}\right) = -\frac{E_A}{RT}$

Man erhält eine Gerade, wenn man $\ln \{k\}$ gegen $1/T$ aufträgt. A nennt man den *präexponentiellen Faktor* oder auch *Frequenzfaktor*, E_a die *Aktivierungsenergie*. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ist umso stärker, je größer die Aktivierungsenergie ist.

7.9.1 Beispiel: Ethylamin-Zerfall

Für eine quantitative Auswertung am Beispiel des Ethylamin-Zerfalls wird bei 500 °C, 520 °C und 540 °C das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz vermessen.



In allen drei Fällen wird ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beobachtet.

500 °C	$\ln p_1 = 4,60 - 0,0978 \cdot t$
520 °C	$\ln p_1 = 4,60 - 0,1928 \cdot t$
540 °C	$\ln p_1 = 4,60 - 0,3770 \cdot t$

Tabelle 30: Kinetik des Ethylamin-Zerfalls bei verschiedenen Temperaturen

Bei Temperaturänderung bleibt die Reaktionsordnung also erhalten, lediglich die Geschwindigkeitskonstante verändert sich. Wird k gegen T in einem Diagramm aufgetragen, so steigt k exponentiell. Bei einer Auftragung $\ln\{k\}$ gegen $\frac{1}{T}$ ergibt sich ein **linearer Zusammenhang**:

$$\ln(k) = 25,12 - 21217 \text{ K} \cdot \frac{1}{T}$$

$$y = a + m \cdot x$$

Die logarithmierte ARRHENIUS-Gleichung nimmt die gleiche Geradenform an:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Somit ergibt sich für die Aktivierungsenergie E_A ein Wert von:

$$E_A = R \cdot 21217 \text{ K} = 176,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Für den Häufigkeitsfaktor A ergibt sich:

$$\ln(A) = 25,12 \quad A = 8,12 \cdot 10^{10} \left[\frac{1}{\text{s}} \right]$$

Die vollständige Arrhenius-Gleichung für den Ethylamin-Zerfall lautet somit:

$$k = 8,12 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{s}} \cdot e^{-\frac{176,4 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

Untersuchungen in gasförmiger und flüssiger Phase zeigen, dass diese experimentelle Abhängigkeit für k von vielen Reaktionen befolgt wird.

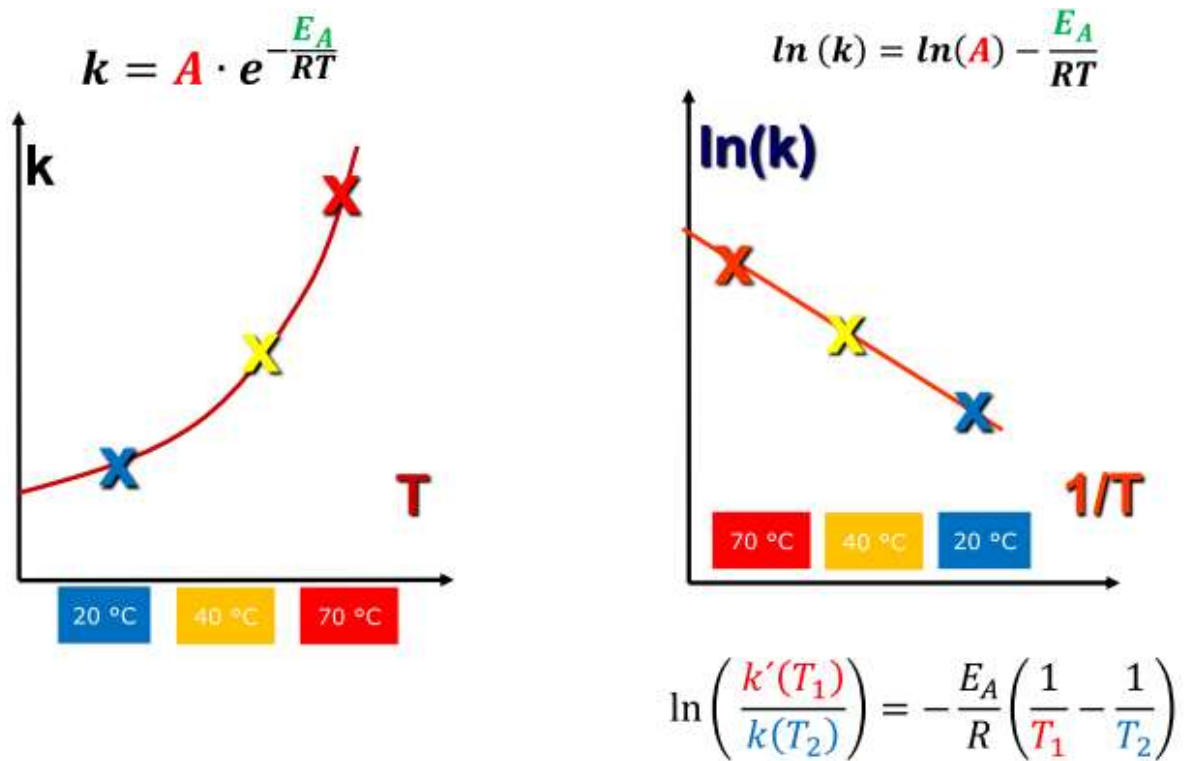


Abbildung 193: ARRHENIUS-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie

	A	E_a / kJ mol⁻¹
N ₂ O ₅ → NO ₂ + NO ₃	1,2 · 10 ¹⁵ s ⁻¹	92,8
CH ₃ CN → CH ₃ CN	3,8 · 10 ¹³ s ⁻¹	161
2 N ₂ O ₅ → 4 NO ₂ + O ₂	6,31 · 10 ¹⁴ s ⁻¹	88
C ₂ H ₅ ONa + CH ₃ I in Ethanol	2,4 · 10 ¹¹ mol ⁻¹ s ⁻¹	81,6

Tabelle 31: ARRHENIUS-Parameter einiger Reaktionen

7.9.2 Elementarreaktion und Reaktionsprofil

Damit zwei Teilchen überhaupt reagieren können, müssen sie zunächst zusammenkommen, d. h. so nahe beieinander sein, dass es zu einer Wechselwirkung kommen kann. Aus den Reaktanten entsteht der sog. „Aktivierte Komplex“ oder „Übergangszustand“. Erst wenn sich der aktivierte Komplex (dieser entspricht einem Maximum der potentiellen Energie) gebildet hat, kann dieser zu den Produkten weiterreagieren.

Eine Reaktion, bei der die Reaktanten in einem Schritt in die Produkte umgewandelt werden, bezeichnet man als *Elementarreaktion*.

Eine solche Reaktion verläuft über einen einzigen aktivierten Komplex; die miteinander reagierenden Teilchen müssen also nur eine Energiebarriere überwinden. Bei Elementarreaktionen stimmt die stöchiometrische Gleichung der Reaktion mit dem tatsächlichen Reaktionsverlauf überein.

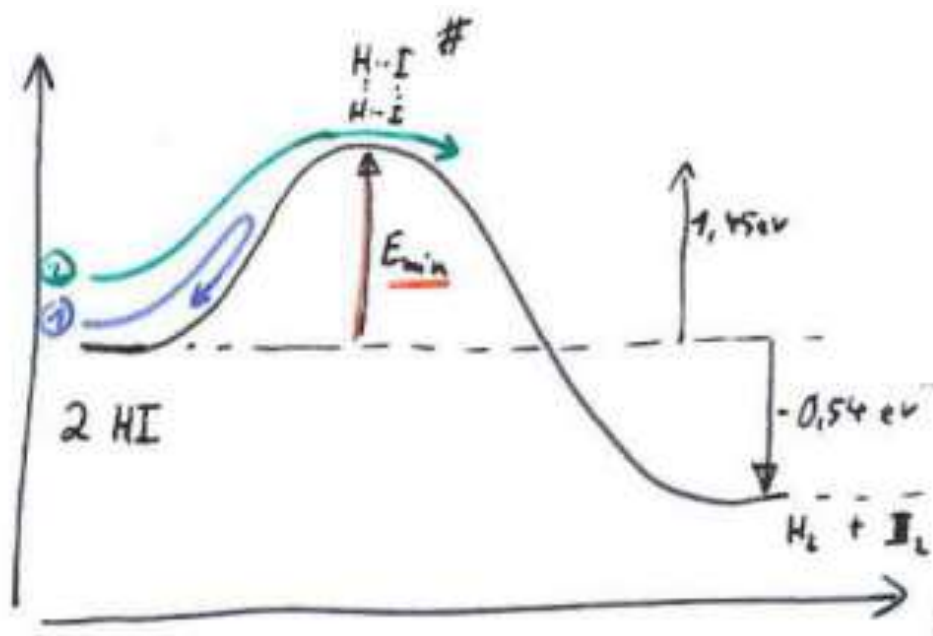


Abbildung 194: Reaktionsprofil, aktivierter Komplex (Übergangszustand) und Aktivierungsenergie

Die meisten Reaktionen verlaufen jedoch nicht so, wie es ihre stöchiometrischen Gleichungen nahelegen, sondern sie erfolgen in mehreren Reaktionsschritten, wobei jeder dieser Reaktionsschritte eine Elementarreaktion darstellt. Aus den Reaktanten werden also zunächst

Zwischenprodukte gebildet, diese werden in darauf folgenden Reaktionsschritten wieder verbraucht und schließlich zu den Endprodukten umgesetzt. Im Energieprofil liegen deshalb mehrere Barrieren zwischen den Reaktanten und den Produkten.

Die Maxima entsprechen den aktivierten Komplexen, die Minima den Zwischenprodukten. Der Übergang von einem Minimum zum nächsten entspricht einer Elementarreaktion.

Aus der Vorstellung der Elementarreaktion ergibt sich der Begriff der Molekularität. Sie beschreibt die Anzahl der Teilchen, die den aktivierten Komplex bilden und ist deshalb immer ganzzahlig. Wenn eine solche Elementarreaktion der spontane Zerfall eines Moleküls ist, dann nennt man sie *unimolekular*. Ist für das Zustandekommen der Elementarreaktion ein Zusammenstoß zweier Moleküle notwendig, dann nennen wir die Reaktion *bimolekular*.

Der Begriff der *Reaktionsmolekularität* kann sinnvoll nur auf die Teilvorgänge (*Elementarreaktionen*) einer komplexen Reaktion angewandt werden.

7.9.3 Katalyse

Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne dabei selbst verbraucht zu werden.

Die Beschleunigung der Reaktion beruht darauf, dass der Katalysator einen anderen Reaktionsmechanismus mit einer niedrigeren **Aktivierungsenergie** E_a ermöglicht.

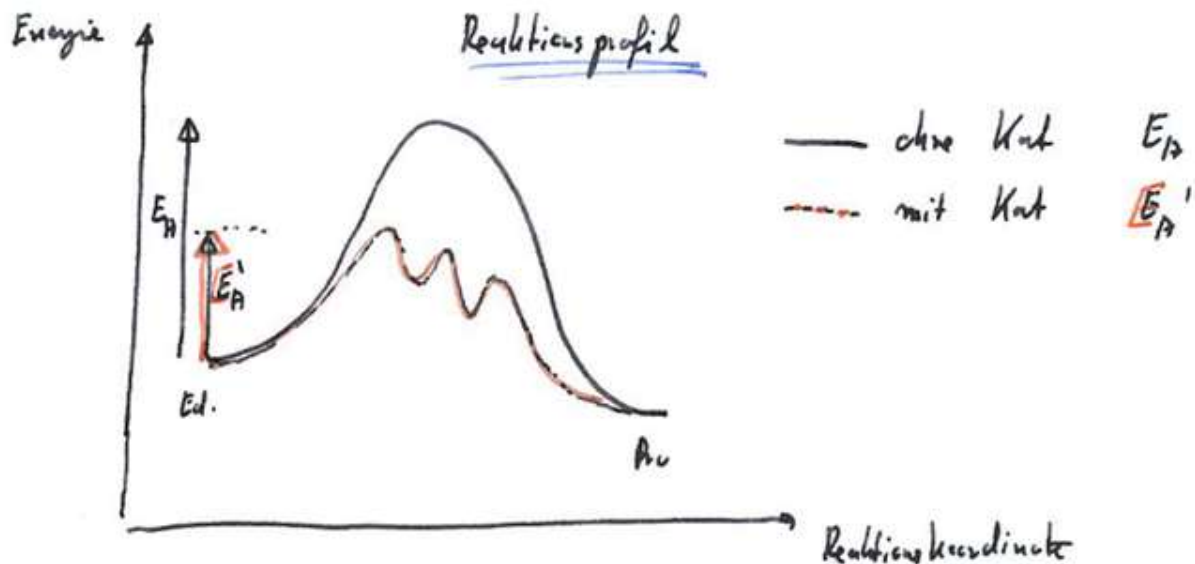


Abbildung 195: Reaktionsprofil mit und ohne Katalysator

7.9.4 Katalyse und chemisches Gleichgewicht

Da ein Katalysator **nicht** in die Gesamtreaktion eingeht, kann er die Lage des Gleichgewichts nicht beeinflussen. Wird die Hin geschwindigkeit \vec{r} durch Zugabe eines Katalysators um den Faktor f erhöht, so muss die Geschwindigkeitskonstante \vec{k}_2 ebenfalls um den Faktor f größer werden. Dann müssen sich aber auch \overleftarrow{k}_2 und \overleftarrow{r} um den Faktor f vergrößern. Hin- und Rückrichtung einer Reaktion werden durch einen Katalysator also gleich stark beschleunigt.

Man unterscheidet zwischen **homogener** und **heterogener** Katalyse. Bei der homogenen Katalyse liegen Katalysator und katalysiertes System in der gleichen Phase vor, während sich bei der heterogenen Katalyse der Katalysator in einem anderen Aggregatzustand befindet als das katalysierte System.

Wird eine Reaktion durch eines ihrer Produkte katalysiert, so spricht man von Autokatalyse.

7.9.5 Potentialhyperfläche und Reaktionskoordinate

Für ein N -atomiges Molekül lässt sich die potenzielle Energie als Funktion von $3N-6$ (bzw. $3N-5$) Koordinaten darstellen, die den interatomaren Abständen entsprechen. Diese Darstellung bezeichnet man als *Potentialhyperfläche*. Entsprechend lässt sich auch die potenzielle Energie während einer chemischen Reaktion als Funktion der Lage aller Atome grafisch darstellen. Die Reaktanten und Produkte sind Minima auf

dieser Potentialfläche; die Reaktionskoordinate entspricht einem Graben auf dieser Fläche, der von den Reaktanten zu den Produkten führt; der Übergangszustand entspricht einem Sattelpunkt in diesem Diagramm.

Die Potentialhyperflächen lassen sich in einer Art "Höhenliniendiagramm" darstellen.

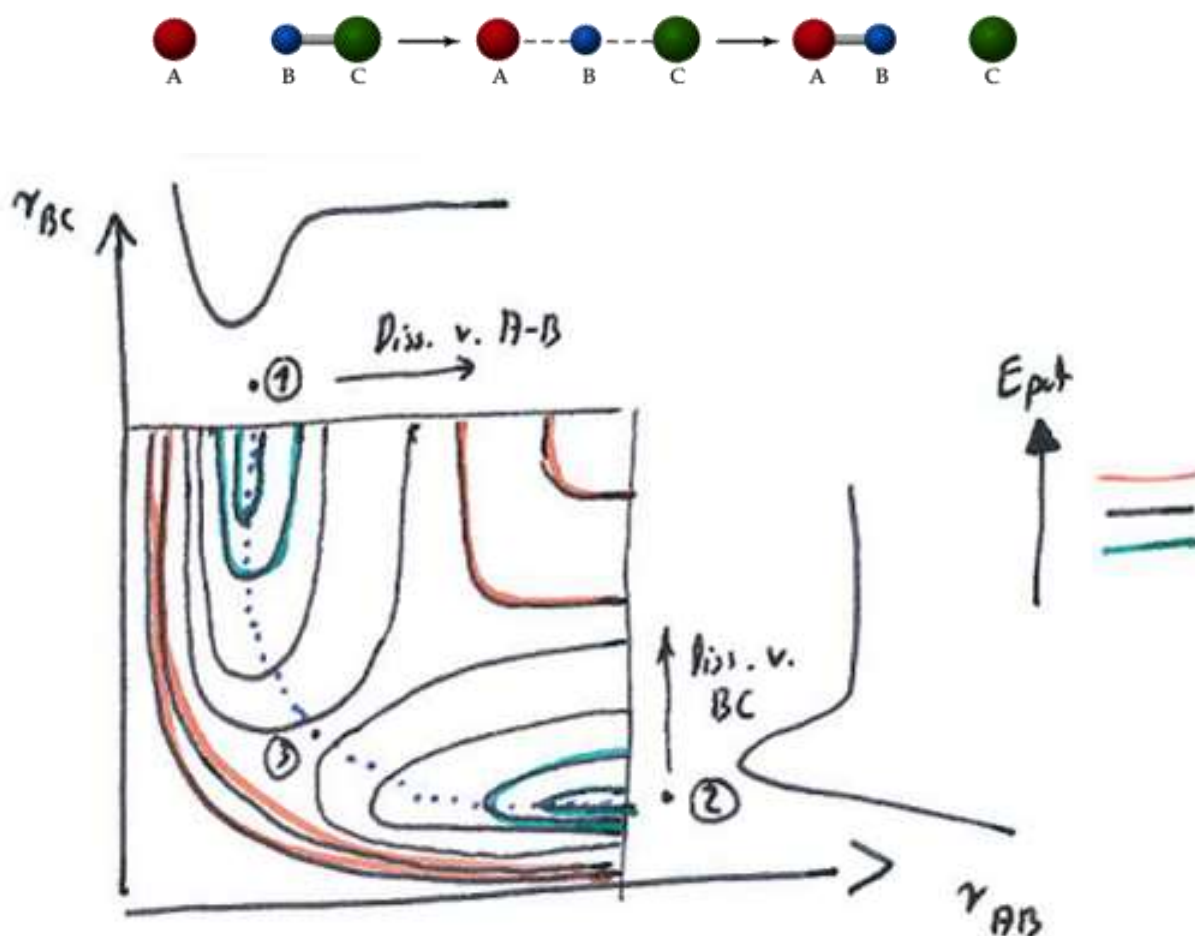
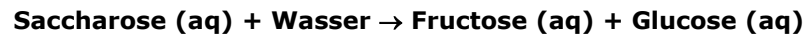


Abbildung 196: Potentialfläche einer Reaktion $A + B-C \rightarrow A-B + C$

7.10 Übungsaufgabe –
*Ermittlung der Aktivierungsenergie
einer chemischen Reaktion*



Die „Rohrzuckerinversion“



verläuft nach 1. Ordnung und besitzt bei 30 °C eine Halbwertszeit von 10 min. Bei 50 °C verringert sich die Halbwertszeit auf 2,9 min.

Berechnen Sie die **Aktivierungsenergie E_A** der Reaktion

$$\text{Gaskonstante } R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

7.11 Stoßtheorie (LEWIS & TRAUTZ) und EYRING-Theorie –

Der Übergangszustand bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit



Die Stoßtheorie wurde von LEWIS und TRAUTZ für Gasreaktionen abgeleitet. Voraussetzungen für das Stattfinden einer Elementarreaktion sind:

- ein Stoß der Reaktionspartner und
- eine kinetische Energie, die ausreicht, um die Aktivierungsbarriere zu überwinden.

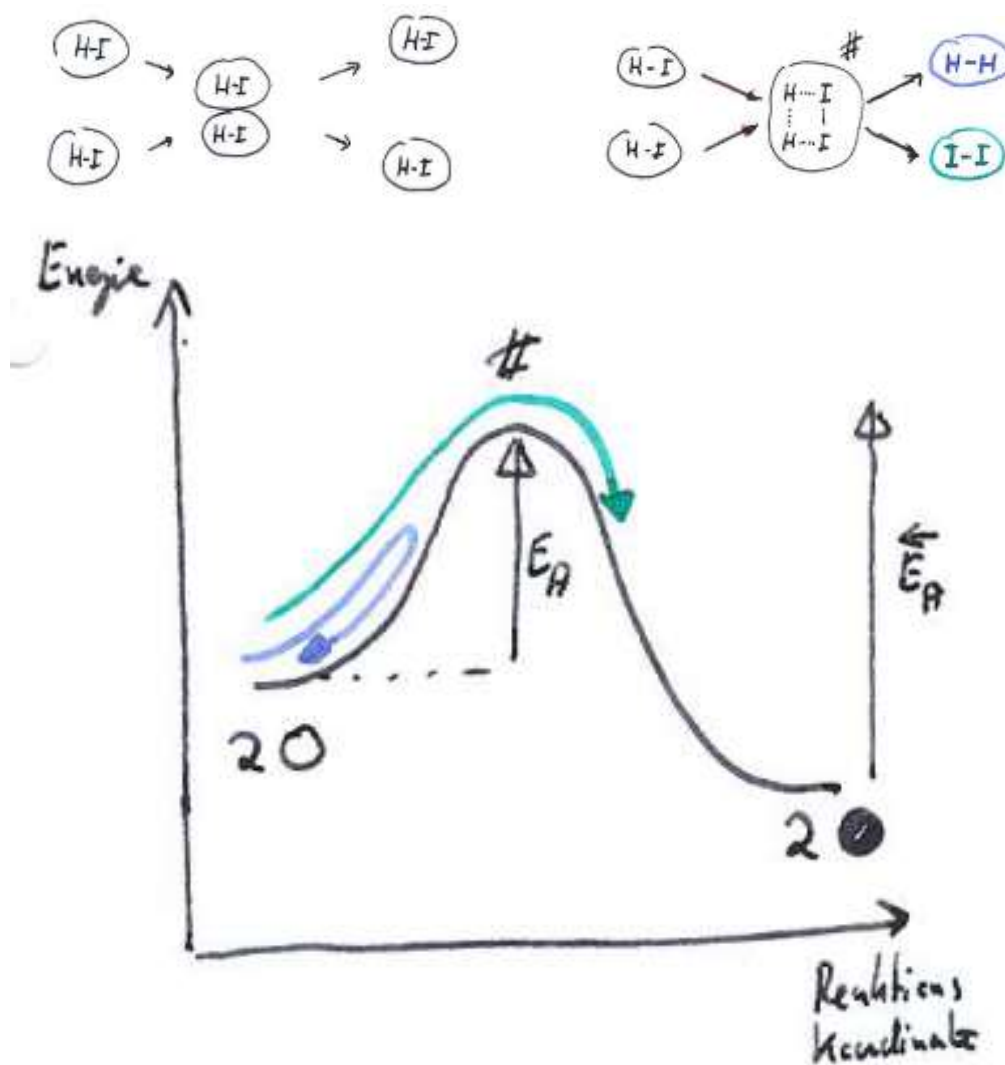
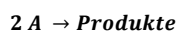


Abbildung 197: Reaktionsprofil, elastische und unelastische Stöße

7.11.1 Stoßzahl

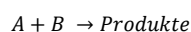
Für die einfache Reaktion



brauchen nur **Stöße einer Teilchensorte** berücksichtigt zu werden.

Stoßzahl zwischen gleichen Teilchen A und A	$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} d_A^2 \cdot \pi \cdot n_A^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m_A}}$
--	--

Bei der Elementarreaktion



befinden sich zwei verschiedene Teilchensorten in dem Volumen.

Stoßzahl zwischen verschiedenen Teilchen A und B	$Z_{AB} = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot \mu}}$
---	--

Hierbei ist d_{AB} der mittlere Teilchendurchmesser und μ die reduzierte Masse.

Die Zusammenhänge zwischen Stoßzahl, erfolgreichen Zusammenstößen, Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit (RG) werden

am konkreten Zahlenbeispiel zur Iodwasserstoffbildung deutlich:

Temperatur /K	Zahl der H ₂ -I ₂ - Stöße / $\frac{1}{Ls}$	berechnete Reaktionsgeschwindigkeit bei der Annahme, dass alle Stöße zur Reaktion führen/ $\frac{mol}{Ls}$	experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit / $\frac{mol}{Ls}$	Zahl der erfolgreichen H ₂ -I ₂ -Stöße / $\frac{1}{Ls}$
633	$7,16 \cdot 10^{31}$	$1,19 \cdot 10^8$	$0,131 \cdot 10^{-6}$	$7,89 \cdot 10^{16}$
667	$7,35 \cdot 10^{31}$	$1,22 \cdot 10^8$	$0,668 \cdot 10^{-6}$	$4,02 \cdot 10^{17}$
710	$7,58 \cdot 10^{31}$	$1,26 \cdot 10^8$	$4,690 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{18}$
738	$7,73 \cdot 10^{31}$	$1,28 \cdot 10^8$	$13,870 \cdot 10^{-6}$	$8,35 \cdot 10^{18}$

Tabelle 32: Zusammenhang zwischen Temperatur, Stoßzahl und Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ bei $[H_2] = [I_2] = 0,01 \frac{mol}{L}$

7.11.2 Kinetische Energie der Stöße

Für einen erfolgreichen Stoß, der zu einer Reaktion führt, muss die kinetische Energie ausreichen:

$$\frac{1}{2}mv^2 > E_A$$

Da sich die stoßenden Teilchen in einer Ebene bewegen müssen, wendet man die 2-dimensionale Geschwindigkeitsverteilung nach MAXWELL-BOLTZMANN an

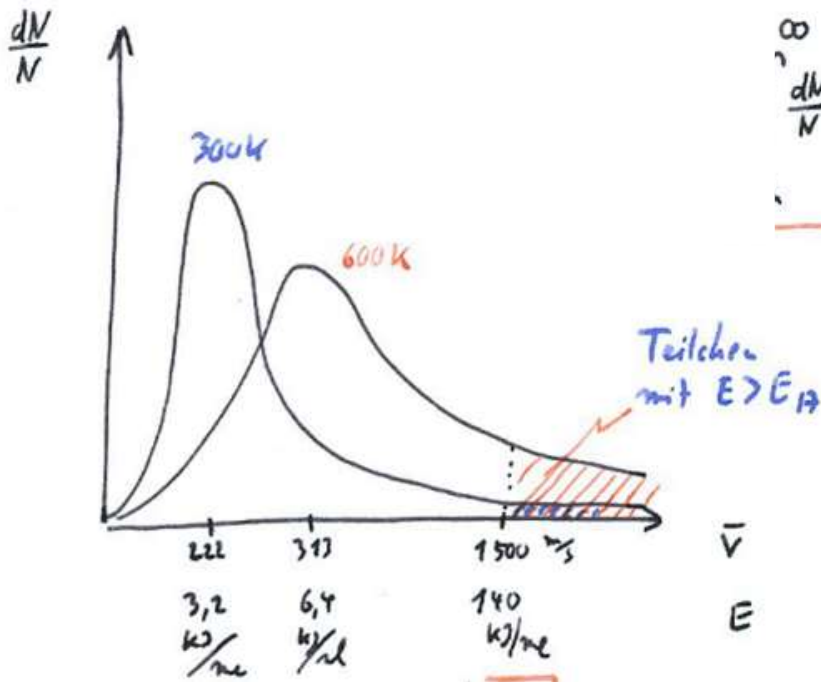


Abbildung 198: Maxwell-BOLTZMANN-Verteilung und Aktivierungsenergie

Die Zahl der erfolgreichen Stöße pro Sekunde und m³ ist damit schließlich:

$$r_{Lewis} = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot \mu}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Mit dieser Gleichung lassen sich präexponentielle Faktoren für bimolekulare Reaktionen errechnen

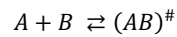
und dann mit den experimentellen Werten vergleichen. Zur Erklärung der Unterschiede zwischen Experiment und Theorie wurde der so genannte sterische Faktor P eingeführt, der die gegenseitige Orientierung der Stoßpartner berücksichtigt. Diese Orientierung muss beim Stoß richtig sein, damit die erwünschte Reaktion erfolgt.

<p>Reaktionsgeschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion</p>	$r = P \cdot N_A \cdot d_{AB}^2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot \mu}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot [A] \cdot [B]$
---	---

7.11.3 Postulate der EYRING-Theorie

Die wichtigste Theorie, auf die sich auch heute noch nahezu alle kinetischen Untersuchungen stützen, ist die 1935 von EYRING (und nahezu gleichzeitig von EVANS und POLANYI) entwickelte *Theorie des Übergangszustands* (Transition State Theory).

- Die Ausgangsstoffe stehen im Gleichgewicht mit dem aktivierten Komplex.



- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der der aktivierte Komplex in die Produkte zerfällt.

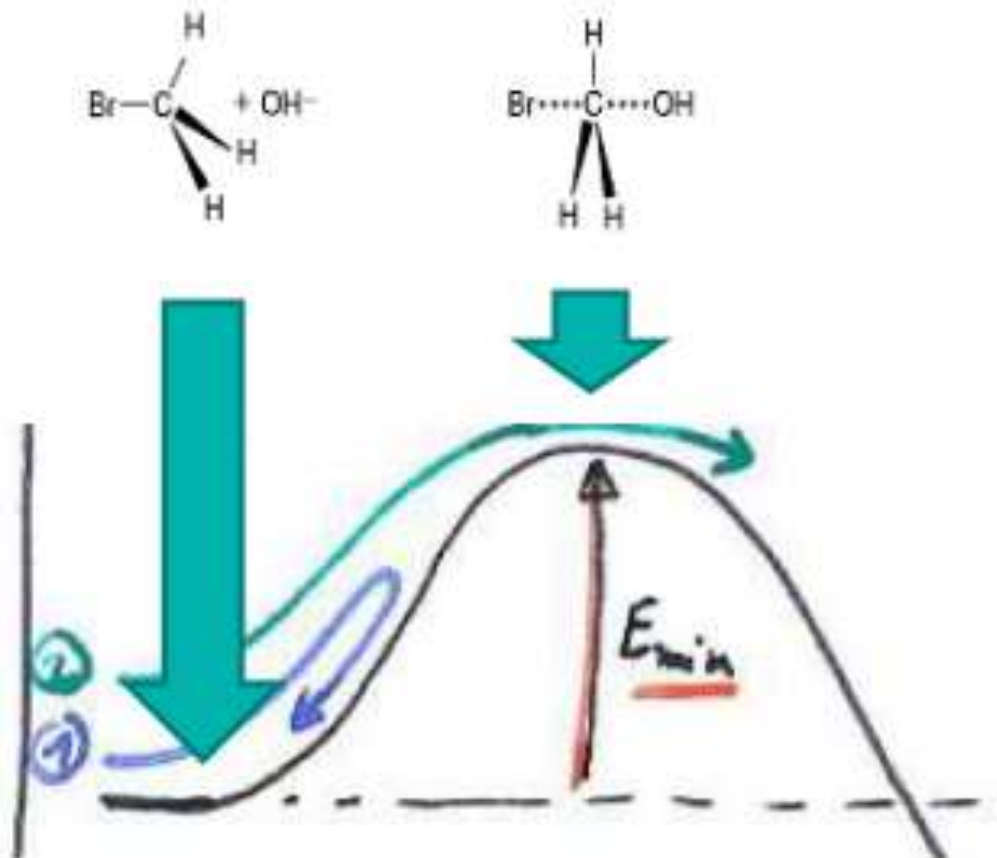
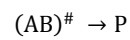


Abbildung 199: Energieschema einer Reaktion $A + B \rightleftharpoons (AB)^{\#} \rightarrow P$

Für die Reaktion $A + B \rightleftharpoons (AB)^\ddagger$ wird das Gleichgewicht angenommen, so dass gilt:

$$K^\ddagger = \frac{[(AB)^\ddagger]_{GG}}{[A]_{GG} [B]_{GG}} \quad \Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

Die Konzentration an aktivierten Komplexen (für beide Richtungen) wird dann zu:

$$[(AB)^\ddagger]_{GG} = [A]_{GG} \cdot [B]_{GG} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Die Häufigkeit, mit der der aktivierte Komplex in die Produkte zerfällt, ist

$$v = \frac{k_B T}{h}$$

(Herleitung aus der statistischen Thermodynamik: ein Schwingungsfreiheitsgrad des aktivierten Komplexes [Energie $h\nu$] wird in einen Translationsfreiheitsgrad [Energie kT] umgewandelt)

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich der Konzentration an aktivierten Komplexen multipliziert mit der Häufigkeit der Überschreitung.

$$r = [(AB)^\ddagger] \cdot v$$

$$r = [A] \cdot [B] \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$$r = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Da $r = k \cdot [A] \cdot [B]$, erhält man für die Geschwindigkeitskonstante k :

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Oder, mit

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

**Geschwindigkeitskonstante
nach der EYRING-Theorie**

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

7.11.4 Aktivierungsentropie und Aktivierungsenthalpie

Alle Maßnahmen, welche die Stabilität des Übergangszustandes im Vergleich zur Stabilität der Reaktanten erhöhen, beschleunigen eine Reaktion. Die Stabilisierung kann durch eine Erhöhung der Aktivierungsentropie und/oder Erniedrigung der Aktivierungsenthalpie erfolgen. Maßnahmen sind nicht nur der Einsatz von Katalysatoren, sondern auch Einsatz verschiedener Lösemittel oder Zusatz von Inertsalz zur Erhöhung der Ionenstärke. Die Eyring-Theorie eignet sich besonders gut, um Reaktionen zwischen Ionen zu beschreiben.

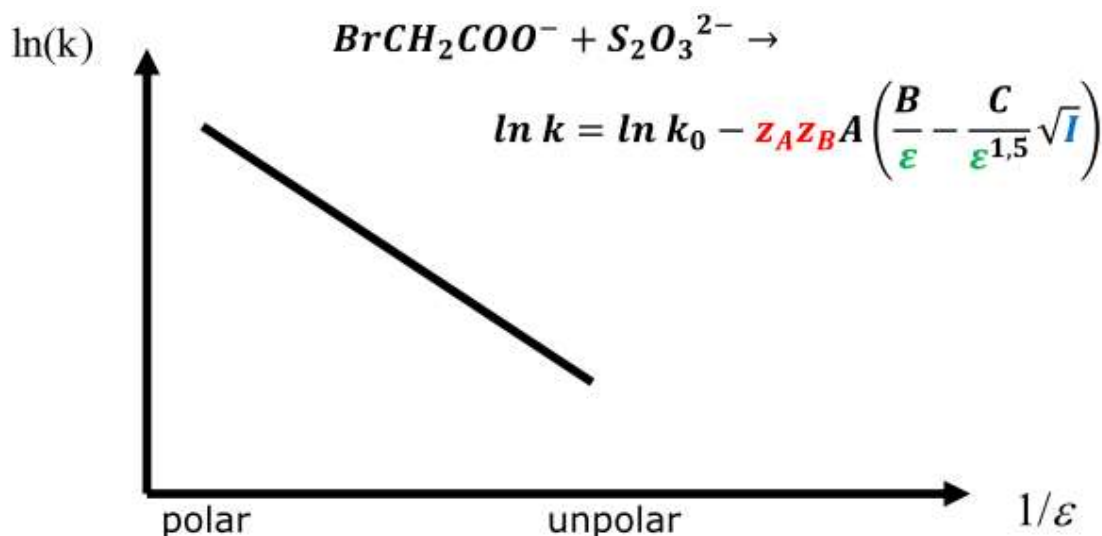


Abbildung 200: Geschwindigkeitskonstante und Polarität des Lösemittels

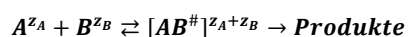
7.11.5 Die BRØNSTEDSche Gleichung

Chemische Reaktionen in Lösungen, die unter Beteiligung von Ionen ablaufen, zeigen oftmals große Abweichungen von den klassischen Geschwindigkeitsgleichungen. So beobachtet man eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke der Lösung, was bedeutet, dass auch Salze, die nicht an der eigentlichen Reaktion teilnehmen, sogenannte *Neutral-* oder *Fremdsalze*, einen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion ausüben.

BRØNSTED gelangt zu folgender Formeln:

$$r = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_{X^\ddagger}}$$

Die Aktivitätskoeffizienten f lassen sich mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen Theorie aus der Ionenstärke I berechnen. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstante k mit der Ionenstärke I nennt man den *primären kinetischen Salzeffekt*.



Primärer Salzeffekt

$$\log k = \log k_0 + 2 \cdot A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}$$

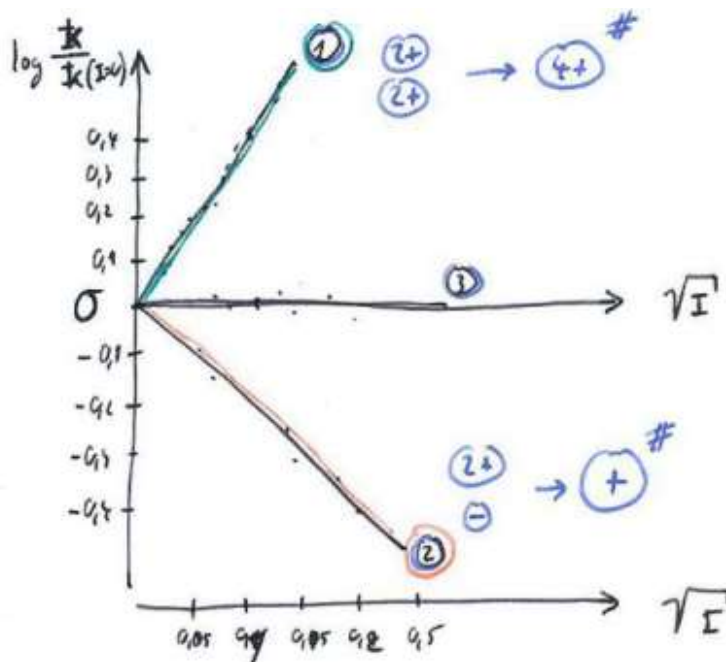
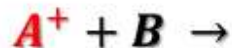


Abbildung 201: Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Ionenstärke

Fall 1 $z_+ = 0$ oder $z_- = 0$

k ist unabhängig von der Ionenstärke

Fall 2 $z_+ \cdot z_- < 0$

k sinkt mit steigender Ionenstärke

Fall 3 $z_+ \cdot z_- > 0$

k nimmt mit steigender Ionenstärke zu

7.11.6 Die Gleichung von BRØNSTED-CHRISTIANSEN-SCATCHARD

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Lösungsmittels zu untersuchen, muss die BRØNSTEDSche Gleichung erweitert werden, da sich die Konstante k_0 in zwei Konstanten $k_0 = k_R \cdot k_M$ aufspalten lässt, wobei k_R nur von

der jeweiligen Reaktion und k_M nur vom Medium abhängig ist.

Die Konstante k_M lässt sich aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie herleiten. Es resultiert die BRØNSTED-CHRISTIANSEN-SCATCHARD-Gleichung:

**BRØNSTED-
CHRISTIANSEN-
SCATCHARD-Gleichung**

$$\ln k = \ln k_{\kappa=0}^{\epsilon=\infty} - z_A z_B A \left(\frac{B}{\epsilon} - \frac{C}{\epsilon^2} \cdot \sqrt{I} \right)$$

wobei $\ln k_{\kappa=0}^{\epsilon=\infty}$ die Geschwindigkeitskonstante bei unendlicher Verdünnung, extrapoliert auf $\epsilon = \infty$ darstellt.

7.12 Mechanismus einer Reaktion –

*Bei Elementarreaktionen sind
Molekularität und Ordnung gleich*



Ganz allgemein gilt für eine *Elementarreaktion*



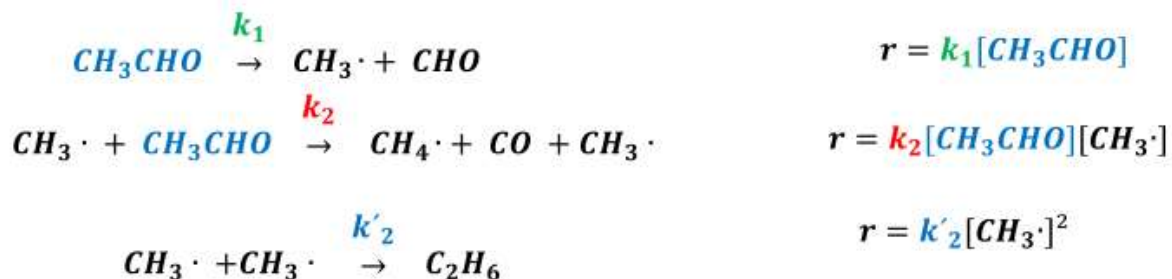
**Geschwindigkeits-
gesetz einer
Elementarreaktion**

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[P]}{dt} = [A]^{|\nu_A|} [B]^{|\nu_B|}$$

wobei wie üblich ν positiv bei Produkten, aber negativ bei Reaktanten ist.



Die meisten Reaktionen verlaufen mikroskopisch nicht so, wie die Reaktionsgleichung es vorgibt. Acetaldehyd zerfällt z.B. nicht in einem einzigen Schritt zu Methan und Kohlenmonoxid, sondern die Reaktion hat folgenden Mechanismus, folgende Abfolge von Elementarschritten: Zunächst zerfällt Acetaldehyd zu einem Methyl-Radikal (grün). Das Methyl-Radikal reagiert dann mit einem weiteren Acetaldehyd zu den Produkten Methan und Kohlenmonoxid und ein neues weiteres Methyl-Radikal. Dieser Schritt (rot) bildet eine Reaktionskette. Diese Kette bricht ab, wenn z.B. zwei Methyl-Radikale zu einem Ethanmolekül reagieren (blau). Diese drei Teilschritte des Mechanismus finden tatsächlich auf molekularer Ebene statt und heißen Elementarreaktionen. Für Elementarreaktionen kann die Ordnung vorausgesagt werden: Unimolekulare Elementarreaktionen (Reaktionen, bei denen sich der Übergangszustand aus nur einer Spezies bildet) verlaufen immer nach einer Kinetik Erster Ordnung. Bimolekulare Elementarreaktionen (Reaktionen, bei denen sich der Übergangszustand aus zwei Spezies bildet) verlaufen nach einer Kinetik Zweiter Ordnung. Der erste Reaktionsschritt (grün) ist unimolekular und verläuft nach Erster Ordnung; der zweite und dritte Reaktionsschritt (rot, blau) sind bimolekular (zwei Spezies bilden den aktivierten Komplex) verlaufen nach Zweiter Ordnung. Aus der Kombination dieser drei Elementarschritte (RICE-HERTZFELD-Mechanismus) lässt sich ein Geschwindigkeitsgesetz mit einer Reaktionsordnung von 1,5. Das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz (mit Reaktionsordnung 1,5) bestätigt diesen Mechanismus. Bisher diskutierten wir nur einfache Reaktionen, bei denen nur EIN Reaktionsweg (bzw. EINE Elementarreaktion) relevant war. Jetzt wollen wir etwas komplexere Reaktionen untersuchen, die aus zwei Elementarschritten zusammengesetzt sind: - Bei Gleichgewichtsreaktionen besteht der Mechanismus aus Hinreaktion (A->B) und Rückreaktion (B->A). Bei Parallelreaktionen besteht der Mechanismus aus den beiden Prozessen A->B und A->D -

Bei Folgereaktionen besteht der Mechanismus aus den beiden Elementarschritten A->B und B->C. Der so genannte RICE-HERZFELD-Mechanismus für die Zersetzung des Acetaldehydes stimmt mit der Beobachtung überein, dass die Gesamtzerfallsrate von Acetaldehyd $3/2$ -Ordnung ist. Die Gesamtreaktion ist $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. Für den RICE-HERZFELD-Mechanismus gilt:

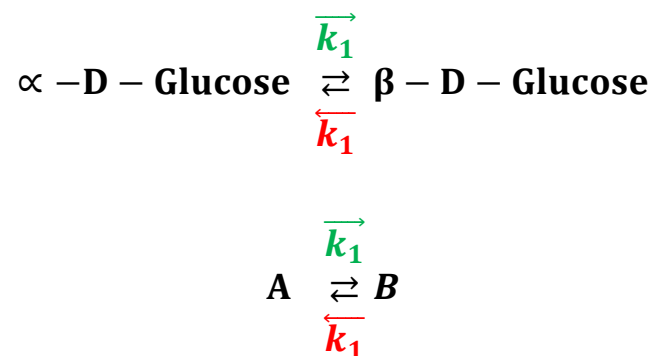


Für die einzelne Elementarreaktion einer zusammengesetzten Reaktion können Differentialgleichung abgeleitet und zu komplexeren Differentialgleichungen kombiniert werden, die dann die Gesamtreaktion repräsentieren. Durch Integration dieser Gleichungen kann prinzipiell der zeitliche Verlauf der Gesamtreaktion ermittelt werden.

Allerdings gelingen nur für einige einfache Fälle geschlossene Lösungen. Da diese Fälle (insbesondere die Hin- und Rückreaktion $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ und die Folgereaktion $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$) sehr lehrreich sind, wollen wir uns im Folgenden näher damit beschäftigen.

<p>7.13 Mechanismus einer Gleichgewichtsreaktion $A \rightleftharpoons B$ – <i>Im Gleichgewicht sind Hin- und Rückreaktion gleich schnell</i></p>		
--	--	---

Der einfachste Fall einer Gleichgewichtsreaktion ist eine Isomerisierung



Die **Hinreaktion** ist eine **Senke** für [A]; die Konzentration von A nimmt nach erster Ordnung mit der Geschwindigkeit $\vec{r} = \bar{k}_1 [A]$ **ab**. Dies ist aber noch nicht das komplette Geschwindigkeitsgesetz.

Gleichzeitig wirkt nämlich die **Rückreaktion** als **Quelle** für [A]; die Konzentration von A nimmt zusätzlich nach erster Ordnung mit der Geschwindigkeit $\vec{r} = \bar{k}_1 [B]$ **zu**.

Für die komplette Konzentrationsänderung von A gilt:

$$\frac{d[A]}{dt} = \bar{k}_1 \cdot [B] - \bar{k}_1 \cdot [A]$$

Dies ist das Geschwindigkeitsgesetz einer Gleichgewichtsreaktion 1. Ordnung. Die Integration dieses Gesetzes erfordert etwas mehr Aufwand als die Integration der einfachen Reaktionen. Zunächst wird mit Hilfe der Stöchiometrie die Variable [B] ersetzt.

$$[A] + [B] = [A]_0$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \bar{k}_1 \cdot ([A]_0 - [A]) - \bar{k}_1 \cdot [A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]$$

Dies ist eine inhomogene, lineare Differentialgleichung erster Ordnung (näheres hierzu siehe Lehrbücher der Mathematik). Wir stellen die Gleichung so um, so dass alle Parameter „[A]“ auf der linken Seite und alle Parameter „t“ auf der rechten Seite stehen (Trennung der Variablen).

$$\frac{d[A]}{\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]} = dt$$

Die rechte und linke Seite werden integriert.

Die Integrationsgrenzen sind die

Anfangswerte ($[A]_0, t_0 = 0$) und die Werte

($[A], t$)

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]} = \int_0^t dt$$

ersetzt. Die rechte Seite ergibt integriert einfach t .

Aus Integrationstabellen kann man die allgemeine Lösung des Integrals auf der linken Seite entnehmen

$$\int \frac{dx}{a + bx} = \frac{1}{b} \ln(a + bx)$$

Wir setzen $a = \bar{k}_1 \cdot [A]_0$, $b = -(\bar{k}_1 + \bar{k}_1)$ und $x = [A]$ und erhalten:

$$\begin{aligned} \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]} \\ = -\frac{1}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} \\ \cdot \ln(\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]) \\ \cdot [A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = t \end{aligned}$$

Nach Einsetzen der Grenzen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} \cdot \ln(\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]) - \frac{1}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} \\ \cdot \ln(\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]_0) \\ = -t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} \cdot \ln(\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]) - \frac{1}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} \\ \cdot \ln(-\bar{k}_1 \cdot [A]_0) = -t \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} \cdot \ln\left(\frac{\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]}{-\bar{k}_1 \cdot [A]_0}\right) = -t$$

$$\ln\left(\frac{\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]}{-\bar{k}_1 \cdot [A]_0}\right) = -(\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot t$$

Beide Seiten werden delogarithmiert und weiter umgeformt

$$\frac{\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A]}{-\bar{k}_1 \cdot [A]_0} = e^{-(\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot t}$$

$$\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - (\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A] = -\bar{k}_1 \cdot [A]_0 \cdot e^{-(\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot t}$$

$$-(\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot [A] = -\bar{k}_1 \cdot [A]_0 - \bar{k}_1 \cdot [A]_0 \cdot e^{-(\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot t}$$

Auflösen nach $[A]$ und Ausklammern ergibt dann schließlich

$$[A] = \frac{\bar{k}_1 [A]_0}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} + \frac{\bar{k}_1 [A]_0}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} \cdot e^{-(\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot t}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} (\bar{k}_1 + \bar{k}_1 e^{-(\bar{k}_1 + \bar{k}_1) \cdot t})$$

Für $t \rightarrow \infty$ nähert sich die Konzentration dem Gleichgewichtswert $[A]_{eq}$

$$[A]_{eq} = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} [A]_0$$

$$[B]_{eq} = [A]_0 - [A]_{eq} = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1} [A]_0$$

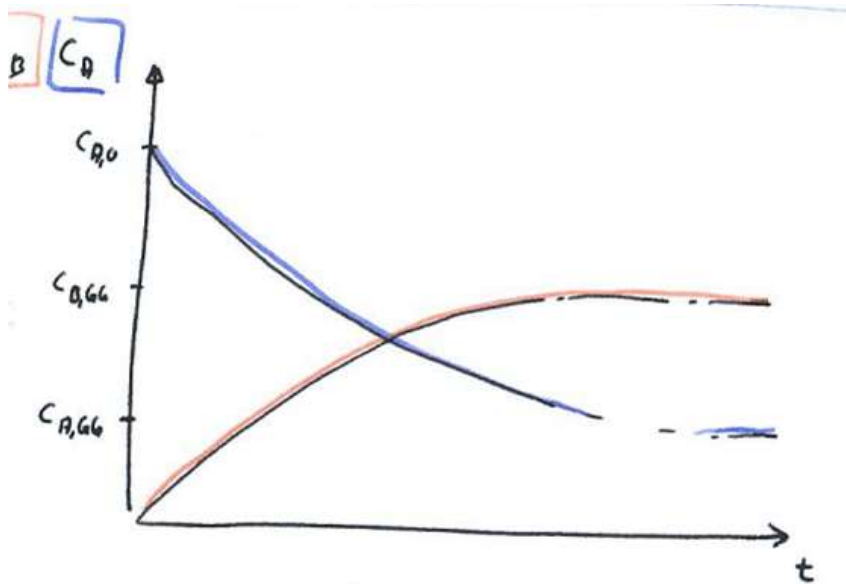


Abbildung 202: integriertes Zeitgesetz einer Gleichgewichtsreaktion

Für die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion ergibt sich

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1}$$

Diese Gleichung stellt einen wichtigen Zusammenhang zwischen Thermodynamik (Gleichgewichtskonstante) und Kinetik (Geschwindigkeitskonstanten) her.

Praktisch bedeutet dies, dass man aus einer gemessenen Geschwindigkeitskonstanten auch die andere berechnen kann, wenn die Gleichgewichtskonstante bekannt ist.

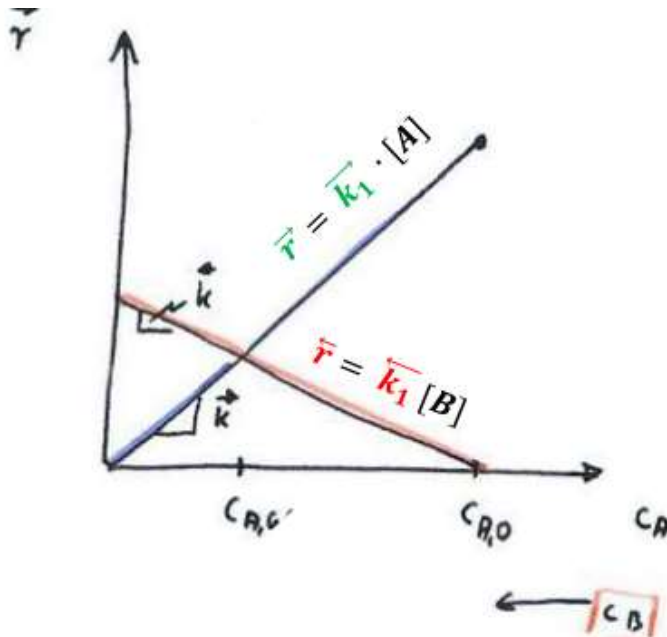
Zu dieser wichtigen Gleichung gelangen wir auch, wenn wir davon ausgehen, dass sich $[A]$ und $[B]$ am Gleichgewicht nicht mehr ändern. Dann können wir

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

setzen; im Gleichgewicht gilt also

$$\bar{k}_1[A]_{GG} = \bar{k}_1[B]_{GG}$$

und es folgt direkt unsere Gleichung für die Konzentration im Gleichgewicht.



$$\frac{d[A]}{dt} = \overline{k_1} [B] - \overline{k_1} \cdot [A]$$

$$\overline{k_1} [B]_{eq} = \overline{k_1} \cdot [A]_{eq}$$

$$K_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{\overline{k_1}}{\overline{k_1}}$$

Abbildung 203: Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion; dynamisches Gleichgewicht

Aus dem Reaktionsprofil einer Gleichgewichtsreaktion folgt mit

$$\overline{E_A} - \overline{E_A} = \Delta_R H$$

ein zweiter wichtiger Zusammenhang zwischen thermodynamischen und kinetischen Größen

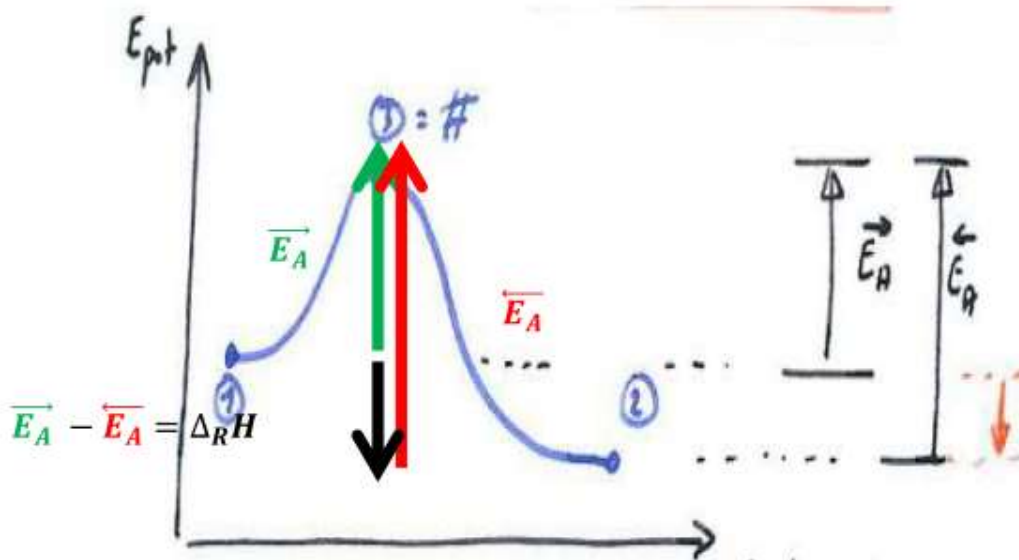


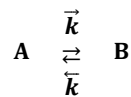
Abbildung 204: Reaktionsprofil einer Gleichgewichtsreaktion

Kinetik einer Gleichgewichtsreaktion	
$A \xrightleftharpoons[k_1]{k_1} B$	$\frac{d[A]}{dt} = \overleftarrow{k}_1 \cdot [B] - \overrightarrow{k}_1 \cdot [A]$
$[A] = \frac{[A]_0}{\overrightarrow{k}_1 + \overleftarrow{k}_1} \left(\overleftarrow{k}_1 + \overrightarrow{k}_1 e^{-(\overrightarrow{k}_1 + \overleftarrow{k}_1)t} \right)$	$[A]_{GG} = \frac{\overleftarrow{k}_1}{\overrightarrow{k}_1 + \overleftarrow{k}_1} [A]_0$
$K = \frac{[B]_{GG}}{[A]_{GG}} = \frac{\overrightarrow{k}_1}{\overleftarrow{k}_1}$	$\overrightarrow{E}_A - \overleftarrow{E}_A = \Delta_R H$

7.14 Übungsaufgabe –
*Thermodynamik und Kinetik einer
 Gleichgewichtsreaktion*



Gegeben ist eine Gleichgewichtsreaktion



- a)** Berechnen Sie die **Geschwindigkeitskonstanten \vec{k} und \bar{k}** bei 398 K
- b)** Berechnen Sie die **Gleichgewichtskonstanten K_{GG}** bei 298 K und 398 K

$$\text{Aktivierungsenergie der Hinreaktion: } 9,86 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Aktivierungsenergie der Rückreaktion: } 19,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bei } 25^\circ\text{C} : 3,7 \frac{1}{\text{h}}$$

$$\text{Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion bei } 25^\circ\text{C} : 2,7 \frac{1}{\text{h}}$$

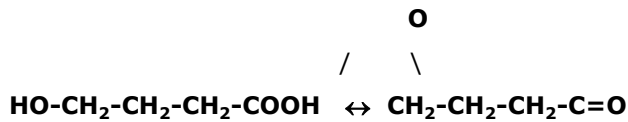
$$\text{Gaskonstante } R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

7.15 Übungsaufgabe – Umsatz einer Gleichgewichtsreaktion



Die Dehydratisierung von γ -Hydroxy-Buttersäure zu γ -Butyrolacton verläuft in beiden Richtungen als Reaktion 1. Ordnung





Die Anfangskonzentration der Buttersäure beträgt 1 mol/L.

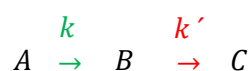
- a)** Berechnen Sie die **Zeit** t , nach der sich die Konzentration der γ -Hydroxy-Buttersäure auf 0,5 mol/L halbiert hat.
- b)** Berechnen Sie den **maximal möglichen Umsatz** dieser Gleichgewichtsreaktion.

$$\text{Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bei } 25^\circ\text{C} : 6,83 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}}$$

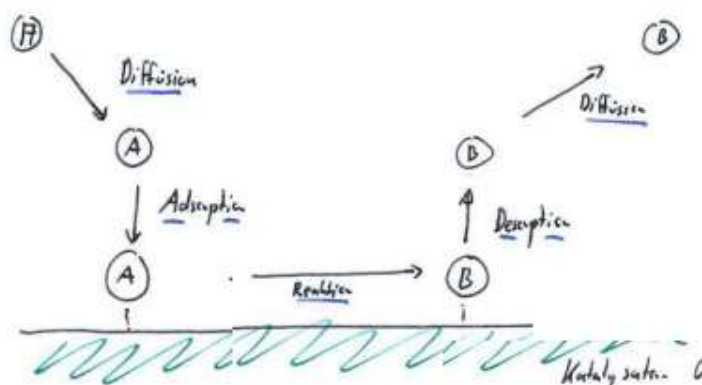
$$\text{Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion bei } 25^\circ\text{C} : 2,54 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}}$$

<p>7.16 Mechanismus einer Folgereaktionen $A \rightarrow B \rightarrow C$ und BODENSTEINSCHES Quasistationaritätsprinzip – <i>der langsamste Teilschritt ist geschwindigkeitsbestimmend</i></p>		
--	--	---

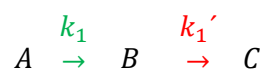
Bei einer Folgereaktion reagieren die Produkte einer Reaktion in einer anderen Reaktion weiter. Der einfachste Fall einer Folgereaktion lautet



Beispiele für solche Reaktionen sind die Hydrolysen von Dicarbonsäureestern.



In den einfachsten Fällen ist es möglich, die Bildungs- oder Zerfallsgeschwindigkeit der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte einer Reaktionsfolge mathematisch geschlossen abzuleiten. Die Bildung eines Stoffes C aus A über ein Zwischenprodukt B als Folge zweier irreversibler Prozesse 1. Ordnung



soll als einfaches Beispiel eingehender diskutiert werden: Die Ausgangskonzentrationen bei $t = 0$ seien $[A]_0$ bzw. $[B]_0 = 0$ und $[C]_0 = 0$. Für die Zerfalls- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten müssen wir dann ansetzen:

Folgereaktion A → B → C Geschwindigkeits- gesetze	$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$
	$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_1'[B]$
	$\frac{d[C]}{dt} = k_1'[B]$

Die Lösung für [A] kennen wir bereits:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \cdot dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{t_0=0}^t k_1 \cdot dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 \cdot t$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Die Konzentration [A] des Ausgangsstoffes A nimmt wie bei jeder Reaktion erster Ordnung exponentiell mit der Zeit ab. Für [B] ergibt sich damit

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_1'[B]$$

das ist eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung, die sich mit Hilfe der *LAGRANGESchen Methode der Variation der Konstanten* lösen lässt.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A]_0 e^{-k_1 t} - k_1' \cdot [B] \quad | + k_1' \cdot [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_1' \cdot [B] = k_1 \cdot [A]_0 e^{-k_1 t} \quad | \cdot e^{k_1' t}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} e^{k_1' t} + k_1' \cdot [B] \cdot e^{k_1' t} \\ = k_1 \cdot [A]_0 e^{(k_1' - k_1)t} \quad |(uv)' \\ = u'v + v'u \end{aligned}$$

$$\frac{d([B] \cdot e^{k_1' t})}{dt} = k_1 \cdot [A]_0 e^{(k_1' - k_1)t}$$

$$\int_{[B]_0 e^{k_1' t}}^{[B] e^{k_1' t}} d([B] \cdot e^{k_1' t}) = k_1 \cdot [A]_0 \int_{t_0=0}^t e^{(k_1' - k_1)t} dt$$

$$\begin{aligned} \frac{[B] \cdot e^{k_1' t}}{[B]_0 \cdot e^{k_1' t}} - 1 &= k_1 \cdot [A]_0 \left[\frac{1}{k_1' - k_1} e^{(k_1' - k_1)t} \right]_0^t \\ &= k_1 \cdot [A]_0 \left[\frac{1}{k_1' - k_1} e^{(k_1' - k_1)t} - 1 \right] \end{aligned}$$

$$[B] \cdot e^{k_1' t} = \frac{k_1}{k_1' - k_1} \cdot [A]_0 (e^{(k_1' - k_1)t} - 1)$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1' - k_1} \cdot [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_1' t})$$

Die Konzentration von C ergibt sich aus der Stöchiometrie der Reaktion.

$$[C] = [A]_0 - [B] - [A]$$

Folgereaktion A → B → C	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1' - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_1' t})$
Integrierte Geschwindigkeits- gesetze	$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_1'}{k_1' - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_1' - k_1} e^{-k_1' t} \right)$

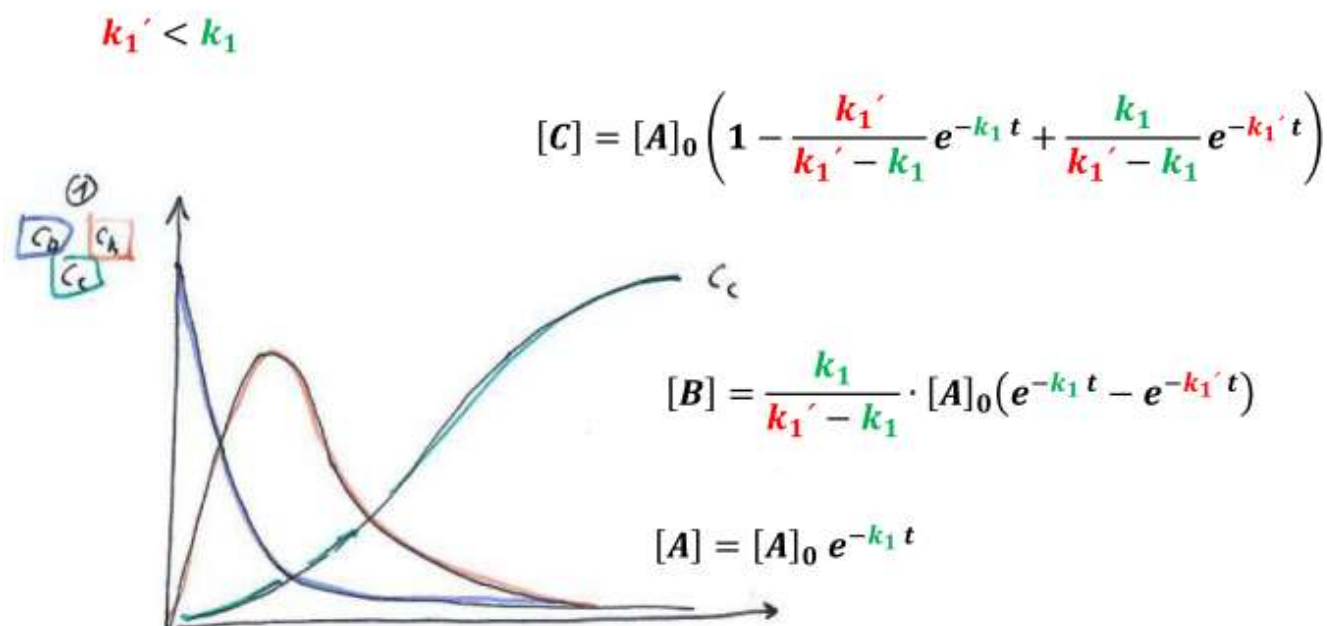
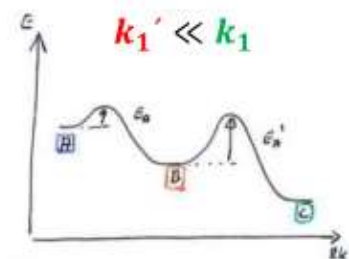
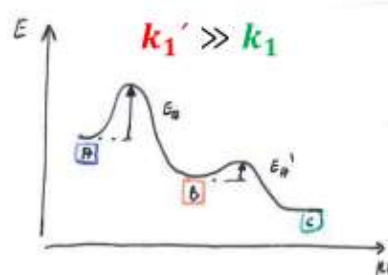


Tabelle 33: Folgereaktion A → B → C mit stabilem Zwischenprodukt

Wird das Verhältnis $\frac{k_1}{k_1'}$ extrem groß oder klein, d.h. ist $k_1 \gg k_1'$ oder $k_1 \ll k_1'$, so geht die Gleichung für C über in



$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1' t})$$



$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Der Reaktionsablauf wird dann allein durch die langsamere der beiden Folgereaktionen bestimmt (geschwindigkeitsbestimmender Schritt, „Flaschenhalsprinzip“), die Zeitabhängigkeit der Konzentration $[C]$ entspricht einer Reaktion erster Ordnung.

7.16.1 Die Quasistationarität

Wie aus den Abbildungen für die Folgereaktion hervorgeht, ist für $k' \gg k$, also für ein sehr reaktives Zwischenprodukt, $[B]$ stets sehr klein. Auch $d[B]/dt$ hat sehr kleine Werte, wenn man vom Anstieg bis zum Maximum absieht.

Da das Maximum für sehr großes k' sehr schnell erreicht ist, kann man in guter Näherung für fast die gesamte Reaktionszeit $d[B]/dt$ gegenüber den anderen Umsetzungsgeschwindigkeiten vernachlässigen.

Quasistationaritätsprinzip	$\frac{d[B]}{dt} \approx 0$
-----------------------------------	-----------------------------

Dies ist die **BODENSTEINSche Quasistationaritätsbedingung**, eine Näherung, die die Behandlung - besonders der komplizierten - Geschwindigkeitsgleichungen sehr vereinfacht.

Wenden wir die Quasistationaritätsbedingungen auf das $A \rightarrow B \rightarrow C$ - Problem an, so folgt für die Konzentration des Zwischenprodukts B:

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A] - k'[B] \approx 0$$

$$[B] = \frac{k}{k'} [A]$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die Differentialgleichung für C ein, so erhalten wir

$$\frac{d[C]}{dt} = k [A]$$

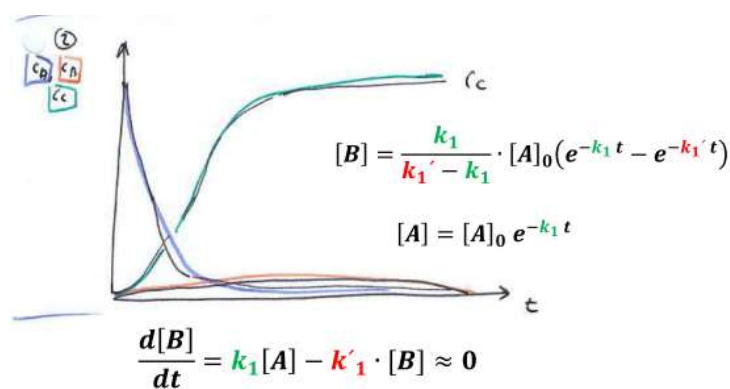
und unter Berücksichtigung von $[A]$

$$\frac{d[C]}{dt} = k [A]_0 e^{-kt}$$

Die Integration ergibt unter Berücksichtigung der Randbedingung $[C] = 0$ für $t = 0$

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-kt})$$

was identisch ist mit der Gleichung, die wir als Näherung der exakten Lösung für $k' \gg k$ erhalten haben.

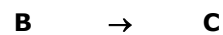
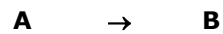


7.17 Übungsaufgabe –

*maximale Konzentration des
Zwischenproduktes bei einer
Folgereaktion*



Bei einem industriellen Prozess (Reaktor: diskontinuierlich betriebener Rührkessel) entsteht aus der Substanz A (Ausgangskonzentration: 1 mol/L) das Wertprodukt B, welches selbst wieder zu dem (wertlosen) Produkt C weiterreagiert



- a) Skizzieren Sie den **Konzentrationsverlauf** $c=f(t)$ aller Reaktanden mit der Zeit.
- b) Zu welchem **Zeitpunkt t** muß die Reaktion abgebrochen werden, damit die Konzentration von B ein Maximum aufweist?

Berechnen Sie die zu dieser Zeit vorliegende **Konzentration c_B**

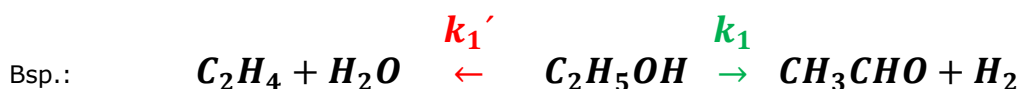
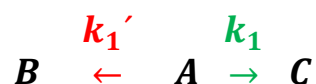
$$\text{Geschwindigkeitskonstante der Reaktion } A \rightarrow B \text{ bei } 25^\circ\text{C} : 0,3 \frac{1}{\text{min}}$$

$$\text{Geschwindigkeitskonstante der Reaktion } B \rightarrow C \text{ bei } 25^\circ\text{C} : 0,1 \frac{1}{\text{min}}$$

7.18 Mechanismus einer Parallelreaktion $B \leftarrow A \rightarrow C$ und WEGSCHEIDERSches Prinzip – der schnellste Teilschritt ist geschwindigkeitsbestimmend



Mehrere gleichzeitig ablaufende Reaktionen, die von den gleichen Reaktanten zu verschiedenen Produkten führen, bezeichnet man als Parallelreaktionen.



Die Konzentration von A nimmt exponentiell mit der Zeit ab, denn es gilt:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1' \cdot [A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] - k_1' \cdot [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1' \cdot [A]_0 e^{-(k_1+k_1')t}$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_1') dt$$

Integration

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{t_0=0}^t (k_1 + k_1') dt$$

$$\int_{[B]_0=0}^{[B]} d[B] = k_1' \cdot [A]_0 \int_{t_0=0}^t e^{-(k_1+k_1')t} dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_1') t$$

$$[B] \Big|_0^t = k_1' \cdot [A]_0 \left[-\frac{1}{k_1' + k_1} e^{-(k_1+k_1')t} \right]_0^t$$

und damit

$$[B] = \frac{k_1'}{k_1' + k_1} \cdot [A]_0 (1 - e^{-(k_1+k_1')t})$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_1')t}$$

Und

Für die Bildung der Endprodukte gilt:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A]_0 e^{-(k_1' + k_1)t}$$

$$[C] \Big|_0^t = k_1 \cdot [A]_0 \left[-\frac{1}{k_1' + k_1} e^{-(k_1' + k_1)t} + \frac{1}{k_1' + k_1} \right]_0^t$$

Integration

$$\int_{[C]_0=0}^{[C]} d[C] = k_1 \cdot [A]_0 \int_{t_0=0}^t e^{-(k_1' + k_1)t} dt$$

$$[C] = \frac{k_1}{k_1' + k_1} \cdot [A]_0 (1 - e^{-(k_1' + k_1)t})$$

Parallelreaktion A ← B → C Integrierte Geschwindigkeits- gesetze	$[B] = \frac{k_1'}{k_1' + k_1} \cdot [A]_0 (1 - e^{-(k_1' + k_1)t})$
	$[C] = \frac{k_1}{k_1' + k_1} \cdot [A]_0 (1 - e^{-(k_1' + k_1)t})$
	$[A] = [A]_0 e^{-(k_1' + k_1)t}$

Das Verhältnis der Produktkonzentrationen dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten entspricht (WEGSCHEIDERSCHES Prinzip). $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_1'}$

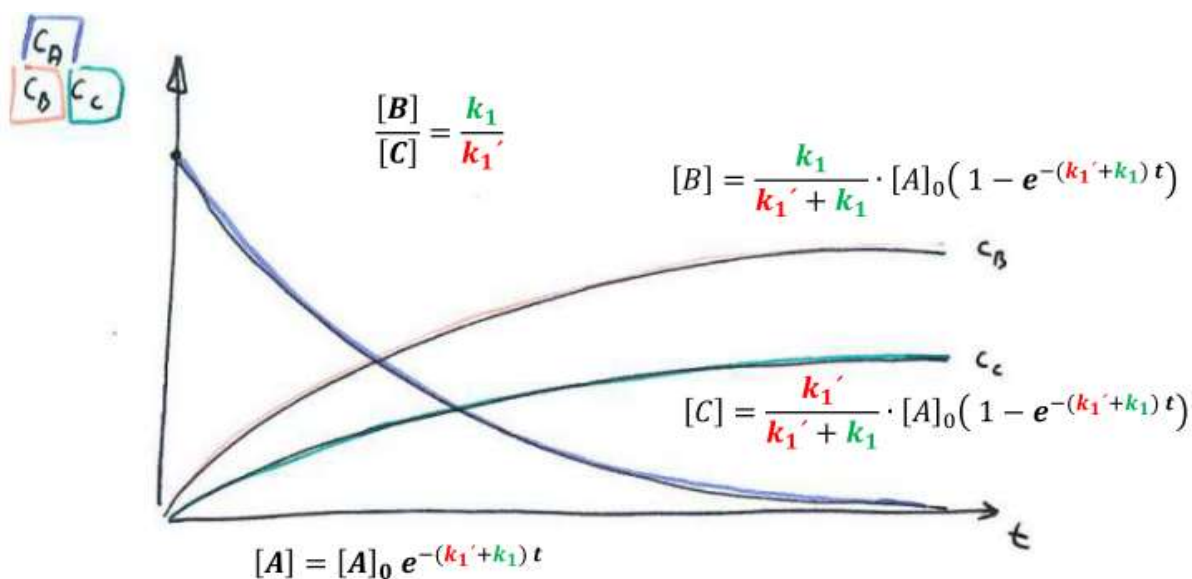


Abbildung 205: integriertes Zeitgesetz einer Parallelreaktion

7.18.1.1 Kinetische und thermodynamische Kontrolle

Ist eine Parallelreaktion kinetisch kontrolliert (tiefe Temperatur, kurze Reaktionszeit) bestimmt die schnellere Reaktion, also die Reaktion mit der größeren Geschwindigkeitskonstante, den Verlauf der Gesamtreaktion.

Spielt die kinetischen Hemmungen keine Rolle (hohe Temperatur, lange Reaktionszeit) entsteht bei einer Parallelreaktion bevorzugt das Produkt mit der niedrigsten freien Enthalpie („Thermodynamische Kontrolle“)

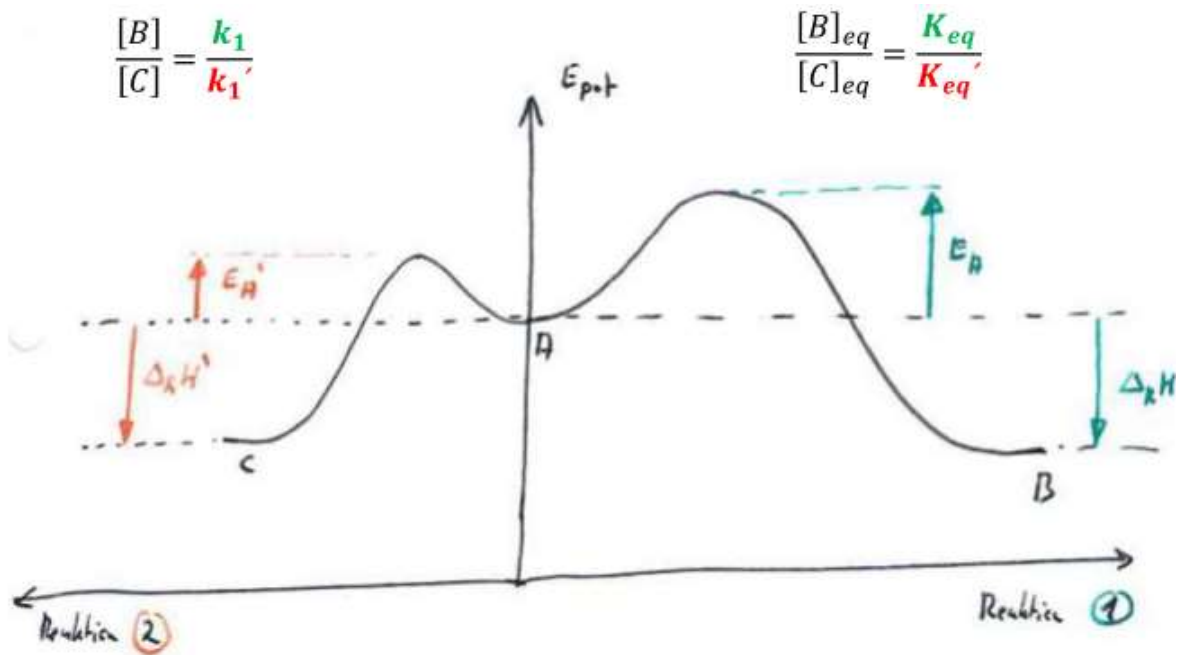
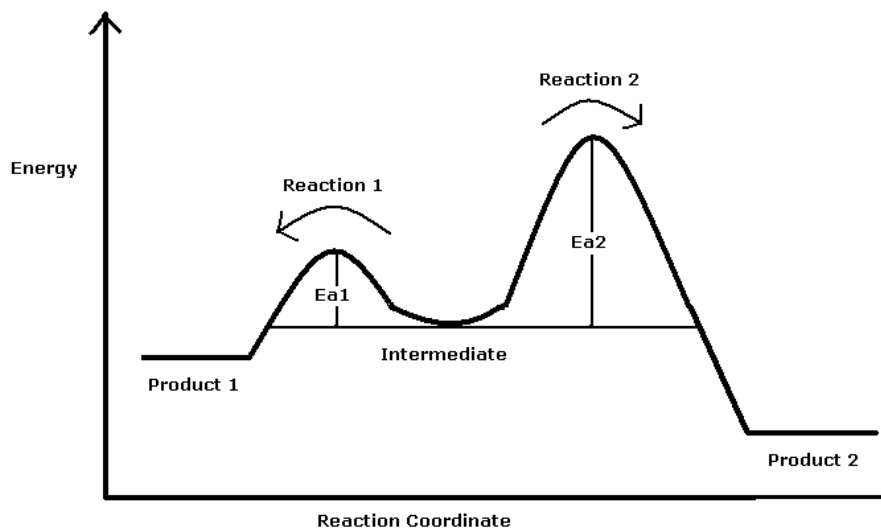


Abbildung 206: Reaktionsprofil einer Parallelreaktion; kinetische und thermodynamische Kontrolle



7.19 Übungsaufgabe –
kinetische und thermodynamische
Kontrolle



Eine Konkurrenzreaktion besitzt folgendes Reaktionsprofil



- a)** Unter welchen Bedingungen entsteht aus dem Ausgangsstoff „Intermediate“ Produkt 1
- b)** Unter welchen Bedingungen entsteht aus dem Ausgangsstoff „Intermediate“ Produkt 2

<p>7.20 Mechanismus einer Enzymkatalyse nach MICHAELIS-MENTEN –</p> <p><i>Warum wechselt die Reaktion von Nullter Ordnung nach Erster Ordnung?</i></p>		
---	--	---

Da der Durchmesser eines Enzyms nur ca. 10 – 100 nm beträgt (zum Vergleich: Durchmesser eines Wassermoleküls: ca. 0,3 nm), nimmt die **Enzymkatalyse** eine Zwischenstellung zwischen homogener und heterogener Katalyse ein. Bei der Enzymkatalyse tritt das Phänomen der Substratsättigung auf, das für die heterogene Katalyse charakteristisch ist.

Enzyme enthalten ein aktives Zentrum, verantwortlich für die Bindung der Substrate (der Ausgangsstoffe der jeweiligen Reaktion) und die Synthese der Produkte. Wie jeder Katalysator bleiben Enzyme nach Beendigung der Reaktion unverändert zurück.



Abbildung 207: MICHAELIS-MENTEN-Mechanismus einer Enzym-Katalyse

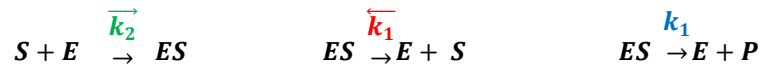
Viele Enzymkatalysen werden durch den MICHAELIS-MENTEN-Mechanismus beschrieben, dessen erster Schritt die Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes ist.

Die Geschwindigkeitskonstanten werden zur **MICHAELIS-MENTEN-Konstanten K_M** zusammengefasst:

$$K_M = \frac{\overleftarrow{k_1} + k_1}{\overrightarrow{k_2}}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich nach der sogenannten **MICHAELIS-MENTEN-Gleichung**:

Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich nach der sogenannten **MICHAELIS-MENTEN-Gleichung**:



$$r_c = -\left(\frac{d[ES]}{dt}\right)_c = k_1 \cdot [ES]$$

$$\left(\frac{d[ES]}{dt}\right) = \left(\frac{d[ES]}{dt}\right)_a + \left(\frac{d[ES]}{dt}\right)_b + \left(\frac{d[ES]}{dt}\right)_c$$

$$\left(\frac{d[ES]}{dt}\right) = \overline{k_2} \cdot [S] \cdot [E] - \overline{k_1} \cdot [ES] - k_1 \cdot [ES]$$

$$0 = \overline{k_2} \cdot [S] \cdot [E] - \overline{k_1} \cdot [ES] - k_1 \cdot [ES]$$

Die Konzentration $[E]$ des freien Enzyms ist gleich seiner Ausgangskonzentration abzüglich der Konzentration des im Komplex gebundenen Enzyms.

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

Für die zeitliche Konzentrationsänderung des Komplexes gilt:

$$\frac{d[ES]}{dt} = \overline{k_2}[E][S] - \overline{k_1}[ES] - k_1[ES]$$

Unter Verwendung von Gleichung ergibt sich:

$$\frac{d[ES]}{dt} = \overline{k_2}([E]_0 - [ES])[S] - \overline{k_1}[ES] - k_1[ES]$$

Enzymkatalysierte Reaktionen laufen in der Regel sehr schnell ab. Außerdem ist die Konzentration des Enzyms immer viel geringer als die des Substrats. Deshalb ist die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts näherungsweise gleich der Abbaugeschwindigkeit des Substrats, d.h.:

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt}$$

Außerdem nimmt man zur Vereinfachung an, dass die Rückreaktion vom Produkt aus vernachlässigbar ist. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, muss die

Konzentration des Komplexes ES konstant sein (**quasi-stationärer Zustand**). Es gilt also:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0$$

Daraus folgt:

$$[ES] = \frac{\overline{k_2}[E][S]}{\overline{k_1} + k_1}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten fasst man zur **MICHAELIS-MENTEN-KONSTANTEN** K_M zusammen:

$$K_M = \frac{\overline{k_1} + k_1}{\overline{k_2}}$$

Umformen der Gleichung mittels der MICHAELIS-MENTEN-Konstanten ergibt folgenden Zusammenhang:

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

Ersetzt man $[E]$ durch $[E]_0$, so folgt:

$$[ES] = \frac{\overline{k_2}[E]_0[S]}{\overline{k_2}[S] + \overline{k_1} + k_1}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + \frac{\overline{k_1} + k_1}{\overline{k_2}}}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_M}$$

$$r = k_1 \cdot \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_M}$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit r gilt:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_1 \cdot [EES]$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist umso größer, je kleiner die MICHAELIS-MENTEN-Konstante $[S] \gg K_M$ im Vergleich zur Substratkonzentration $[S]$ ist. Im Grenzfall ($[S] \gg K_M$) gilt also:

Durch Einsetzen folgt:

$$r_{max} = k_1 \cdot [E]_0$$

Dies ergibt die sogenannte **MICHAELIS-MENTEN-Gleichung**:

MICHAELIS-MENTEN-Gleichung	$r = \frac{k_1[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}} = \frac{r_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$
-----------------------------------	--

7.20.1.1 Grenzfälle des MICHAELIS-MENTEN-Mechanismus

$[S] \gg K_M$ (**Sättigung mit Substrat**)

Ist die Substratkonzentration $[S]$ sehr viel größer als K_M , so kann man in der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung K_M gegenüber der Substratkonzentration vernachlässigen. Kürzen mit $[S]$ ergibt:

$$r = \frac{r_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow r = r_{max} = k_1 \cdot [E]_0 \quad \text{für } [S] \gg K_M$$

d.h. für $[S] \gg K_M$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit näherungsweise gleich der maximalen Geschwindigkeit r_{max} . Die Reaktion ist also 0. Ordnung (bzgl. der Substratkonzentration), und die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Substratkonzentration.

$[S] \ll K_M$

Ist die Substratkonzentration sehr viel kleiner als K_M , dann kann man in der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung die Substratkonzentration $[S]$ vernachlässigen, und es gilt:

$$r = \frac{r_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow r = \frac{r_{max}}{K_M} \cdot [S] \quad \text{für } [S] \ll K_M$$

Für $[S] \ll K_M$ ist die Reaktion also 1. Ordnung, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist zur Substratkonzentration proportional.

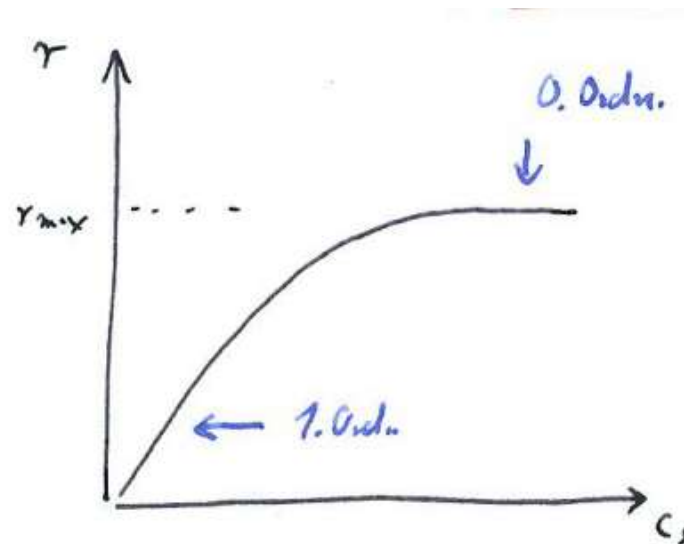


Abbildung 208: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Substratkonzentration

7.20.1.2 Linearisierung der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung nach LINEWEAVER-BURK

Die Umformung der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung ergibt:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M + [S]}{r_{max} \cdot [S]} \qquad \frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{max}}$$

Diese Gleichung hat die Form einer linearen Gleichung.

Durch Auftragen des Kehrwerts der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Kehrwert der Substratkonzentration ergibt sich eine Gerade, aus deren Achsenabschnitt sich die maximale Geschwindigkeit ermitteln lässt. Mit Hilfe von r_{max} kann aus der Steigung der Geraden die MICHAELIS-Konstante K_M berechnet werden.

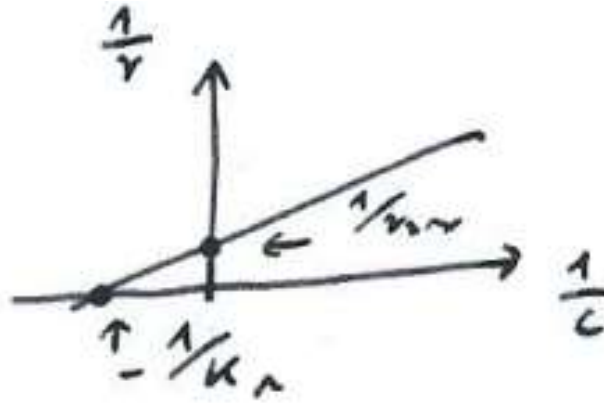


Tabelle 34: Auswertung einer Enzym-Katalyse nach LINEWEAVER/BURK

7.20.1.3 Linearisierung der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung nach EADIE-HOFSTEE

$$r = \frac{r_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

$$\left(\frac{K_M}{[S]} + 1\right) \cdot r = r_{max}$$

Multiplizieren der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung mit

$$\frac{K_M + [S]}{[S]}$$



$$\frac{K_M}{[S]} \cdot r + r = r_{max}$$

$$\frac{K_M + [S]}{[S]} \cdot r = r_{max}$$

$$r = -\frac{K_M}{[S]} \cdot r + r_{max}$$

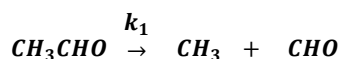
$$r = -K_M \cdot \frac{r}{[S]} + r_{max}$$

Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeit r gegen den Quotienten $\frac{r}{[S]}$ auf, erhält man eine Gerade. Der Achsenabschnitt dieser Geraden ist gleich der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit r_{max} und der Betrag ihrer Steigung ist gleich der MICHAELIS-MENTEN-Konstanten K_M .

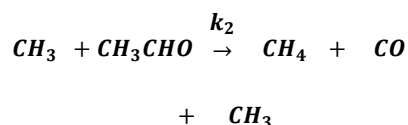
<p style="text-align: center;">7.21 Mechanismus einer Kettenreaktionen – Quasistationarität für alle instabilen Zwischenprodukte</p>		
---	--	---

Der so genannte RICE-HERZFELD-Mechanismus für die Zersetzung des Acetaldehydes stimmt mit der Beobachtung überein, dass die Gesamtzerfallsrate von Acetaldehyd $3/2$ -Ordnung ist. Die Gesamtreaktion ist $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. Für den RICE-HERZFELD-Mechanismus gilt:

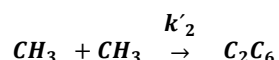
- Kettenstart:



- Kettenwachstum:



- Kettenabbruch:



Wir bestimmen die Produktionsrate von CH_4 und benutzen dann die Stationaritätsnäherung des CH_3 -Zwischenzustandes.

Die Produktionsrate von CH_4 ist

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

Die Konzentration von $[\text{CH}_3]$ kann durch die Stationaritätsnäherung gefunden werden:

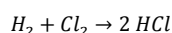
$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k'_2[\text{CH}_3]^2$$

Wir beachten, dass es keinen Nettobeitrag vom $[\text{CH}_3]$ -Beitrag vom zweiten Reaktionsschritt gibt, weil für jedes verbrauchte Mol ein Mol produziert wird. Auflösen der Stationaritätsnäherungsgleichung und Einsetzen für die Gleichung der Produktionsrate von CH_4 (s.o.) ergibt

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k'_2}} \sqrt{[\text{CH}_3\text{CHO}]^3} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Folglich ist die Gesamtkonstante $k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k'_2}}$, und der Mechanismus ist vereinbar mit der Gesamtordnung von $3/2$.

7.21.1 Chlor-Wasserstoff-Reaktion



Die Chlor-Wasserstoff-Reaktion zeigt folgende experimentell ermittelte

Geschwindigkeitsgleichung:

$$r = k_{exp} \cdot [H_2] \cdot \sqrt{[Cl_2]}$$

Als Mechanismus wurde eine Kettenreaktion vorgeschlagen.

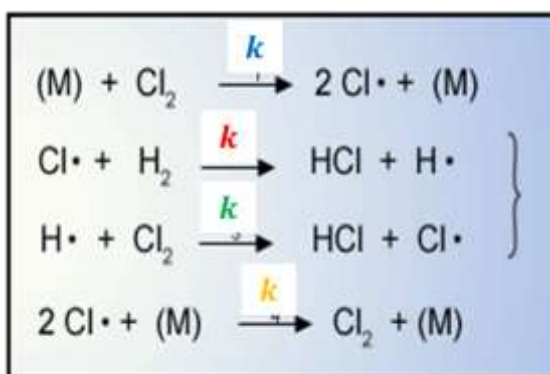


Abbildung 209: Schema der Chlor-Wasserstoff-Reaktion

Der Kettenabbruch (Inaktivierung, Rekombination) kann sowohl durch einen Dreierstoß als auch durch einen Stoß mit der Wand erfolgen. Die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes HCl setzt sich aus zwei Termen zusammen, die sich aus den beiden Teilreaktionen der Kette ergeben:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2 \cdot [H_2] \cdot [Cl \cdot] + k_3 \cdot [Cl_2] \cdot [H \cdot]$$

Diese beiden Terme müssen aufgrund der Stöchiometrie gleich sein. Die Wasserstoff-Radikal-Konzentration und damit auch die Chlor-Radikal-Konzentration bleiben somit (mit Ausnahme einer kurzen Anlaufzeit) während der gesamten Reaktion konstant (stationärer Zustand):

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = k_2 \cdot [H_2] \cdot [Cl \cdot] - k_3 \cdot [Cl_2] \cdot [H \cdot] = 0$$

$$\frac{d[Cl \cdot]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot [Cl_2] - k_2 \cdot [H_2] \cdot [Cl \cdot] + k_3 \cdot [Cl_2] \cdot [H \cdot] - 2 \cdot k_4 \cdot [Cl \cdot]^2 = 0$$

Daraus ergibt sich folgende Beziehung:

$$k_1 \cdot [Cl_2] = k_4 \cdot [Cl \cdot]^2$$

$$[Cl \cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot \sqrt{[Cl_2]}$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit folgt daraus:

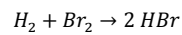
$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{2} \frac{d[HCl]}{dt} = k_2 \cdot [H_2] \cdot [Cl \cdot] \\ &= k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot \sqrt{[Cl_2]} [H_2] \quad \text{mit } k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \\ &= k_{exp} \end{aligned}$$

Das oben erwähnte Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich aus logischen Folgerungen. Das bedeutet jedoch nicht, dass dieser Mechanismus auch der richtige ist. Man erhält z.B. das gleiche Ergebnis, wenn man zwischen Schritt (1) und (4) ein Gleichgewicht annimmt:

$$K = \frac{k_1}{k_4} = \frac{[Cl \cdot]^2}{[Cl_2]}$$

Ein grundlegend anderer Mechanismus kommt jedoch für diese Reaktion nicht in Frage, da die Beteiligung von Radikalen nachgewiesen wurde. Außerdem ist schon eine halbzahlige Ordnung ein deutlicher Hinweis auf eine mögliche Beteiligung von Radikalen.

7.21.2 Brom-Wasserstoff-Reaktion



Man findet folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r = \frac{k \cdot [H_2] \cdot \sqrt{[Br \cdot]}}{1 + k' \cdot \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Dieser Zusammenhang lässt sich mit einem radikalischen Mechanismus mit Produkthemmung erklären.

7.21.3 Kinetik der radikalischen Polymerisation

Der Mechanismus der radikalischen Polymerisationen besteht im einfachsten Fall

(keine Übertragungsreaktion) aus 4 Elementarreaktionen

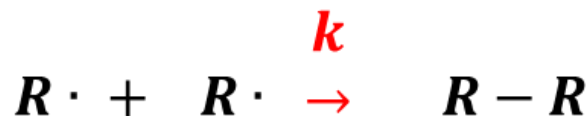
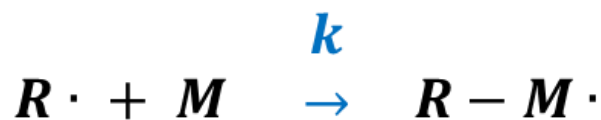


Tabelle 35: Elementarreaktionen bei der radikalischen Polymerisation

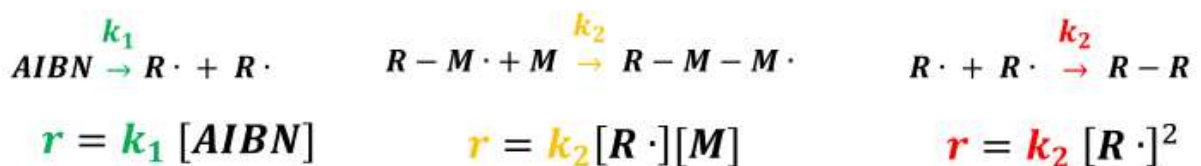


Tabelle 36: Geschwindigkeitsgesetze bei der radikalischen Polymerisation

Bei Quasistationarität (BODENSTEIN Prinzip) ändern sich die Konzentrationen der reaktiven Zwischenverbindungen nicht oder nicht wesentlich. Folglich müssen pro

Zeiteinheit genauso viele Radikale entstehen wie abreagieren, denn sonst würde sich die Konzentration des jeweiligen Radikals erhöhen oder verringern.

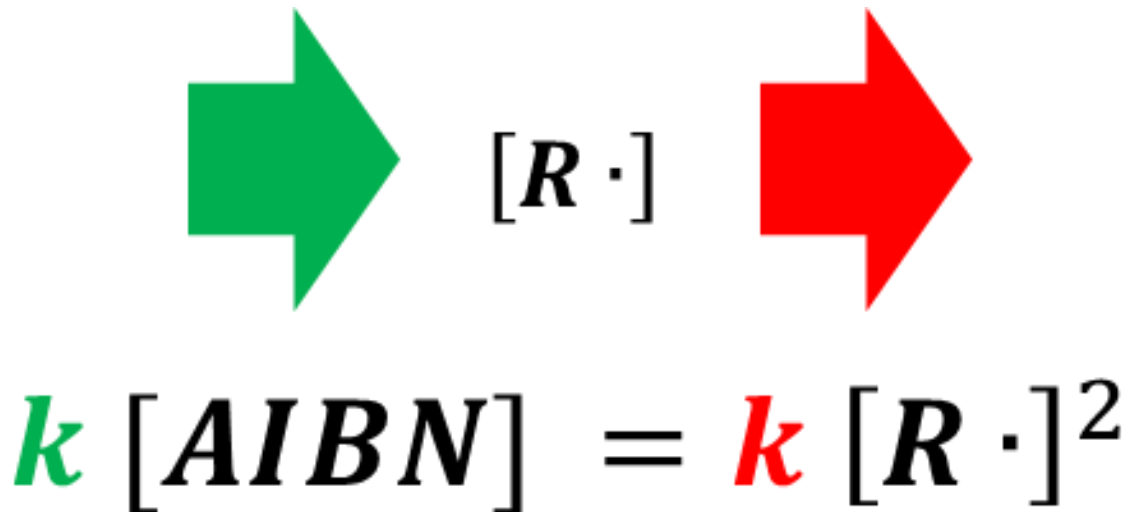


Abbildung 210: Reaktionsgeschwindigkeiten bei Quasistationarität

Einsetzen der Geschwindigkeitsgesetze $r_d = k_d[I]$ und $r_t = k_t[P \cdot]^2$, Berücksichtigung der Radikalausbeute f (aufgrund des Käfigeffekts) sowie Auflösung nach $[P \cdot]$ ergibt

Radikalkonzentration im stationären Zustand	$[P \cdot] = \frac{\sqrt{fk_d[I]}}{k_t}$
--	--

Dieses Ergebnis in das Geschwindigkeitsgesetz für die Wachstumsreaktion eingesetzt ergibt folgenden Ausdruck.

Bruttoreaktionsgeschwindigkeit = Wachstumsgeschwindigkeit	$r_P = k_P[P \cdot][M] = k_P \frac{\sqrt{fk_d}}{k_t} \sqrt{[I]}[M]$
--	---

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist also proportional zur Monomerkonzentration und proportional zur Wurzel aus der Initiatorkonzentration.

7.21.4 kinetische Kettenlänge

Die kinetische Kettenlänge ν einer radikalischen Polymerisation ist die mittlere Zahl der auf einen Startschritt folgenden Wachstumsschritte.

Sofern keine Übertragung stattfindet, ist ν die mittlere Zahl an Monomermolekülen, die ein wachstumsfähiges Radikal polymerisiert, bevor es durch eine Abbruchreaktion inaktiviert wird. ν ist dann das Verhältnis zwischen Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeit.

$$\nu = r_p/r_t$$

Nach Einsetzen der Geschwindigkeitsgesetze ergibt sich

$$\nu = k_p [M] / (k_t [P^\cdot])$$

Unter Berücksichtigung des Käfigeffekts erhält man die Gleichung

Kinetische Kettenlänge	$\nu = \frac{k_p}{\sqrt{fk_t k_d}} \frac{[M]}{\sqrt{[I]}}$
-------------------------------	--

Die kinetische Kettenlänge ist der Monomerkonzentration proportional und der Wurzel aus der Initiatorkonzentration umgekehrt proportional. Eine Abnahme der Monomerkonzentration, z.B. durch

Verdünnung mit Lösemittel, hat somit eine geringere kinetische Kettenlänge zur Folge. Eine Verringerung der Initiatorkonzentration hat dagegen den umgekehrten Effekt.

7.21.5 Gel- und Glaseffekt

Die Abbildung zeigt einen typischen Verlauf der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit einer radikalischen Polymerisation in Substanz, d.h. ohne Zusatz von Lösemitteln.

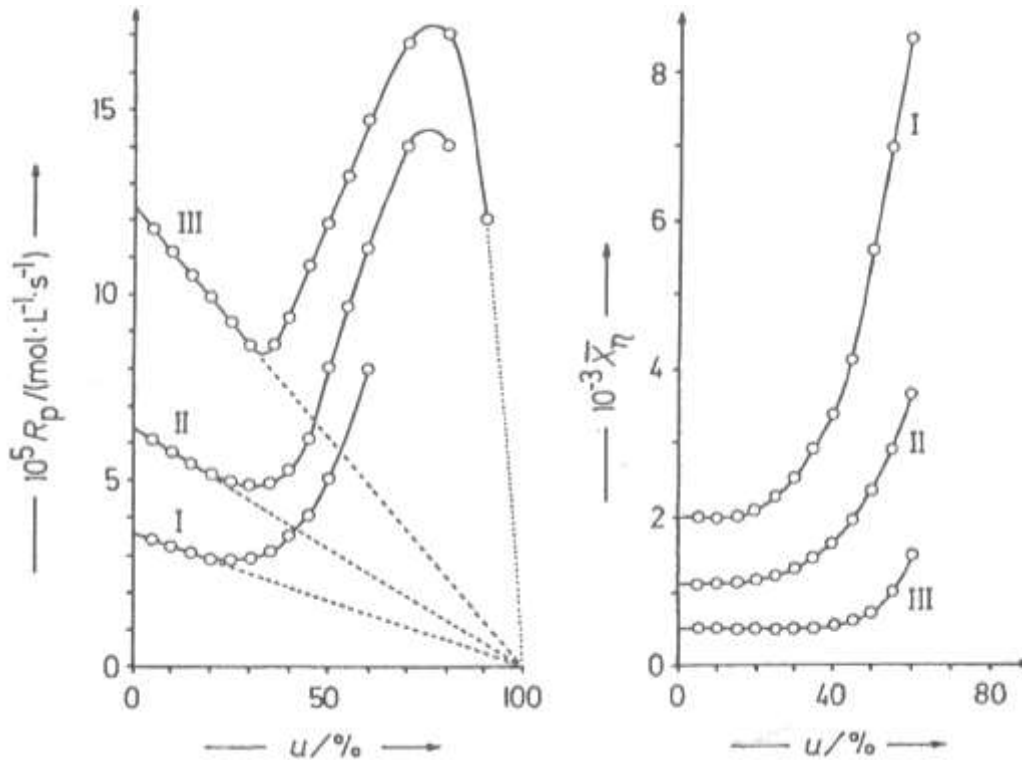


Abbildung 211: radikalische Polymerisation von Styrol bei 50 °C

(AIBN-Konzentrationen I: 0,018 mol/L; II: 0,061 mol/L; III: 0,28 mol/L)

Zunächst geht die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit linear mit dem Umsatz zurück, da laufend Monomer verbraucht wird und die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Monomerkonzentration proportional ist. Mit zunehmendem Umsatz kommt es zum Anstieg der Geschwindigkeit. Dieses Phänomen ist unter den Bezeichnungen Geleffekt, TROMMSDORFF-, TROMMSDORFF-NORRISH- oder NORRISH-SMITH-Effekt bekannt.



Der Geleffekt beruht darauf, dass die Abbruchreaktionen in dem immer viskoser

werdenden Gemisch unter Diffusionskontrolle geraten. Die aktiven Kettenenden büßen ihre Beweglichkeit zunehmend ein und können immer seltener zueinander kommen. Die Radikalkonzentrationen steigen unter diesen Umständen, denn Initiatorzerfälle finden weiterhin laufend statt.

Wenn die Reaktion noch weiter fortschreitet, kann es zu einem Übergang vom gelartigen in den glasartigen Zustand kommen. In der Glasphase ist auch die Beweglichkeit der Monomermoleküle wesentlich herabgesetzt; die Geschwindigkeit nimmt stark ab.

8 Elektrochemie

empfohlene Lehrbücher: (Atkins, 2006) (Engel, 2009) (Wedler, 2004) (Hamann, 2005)

<p>8.1 Leiter Erster Klasse und Zweiter Klasse –</p> <p><i>Wie leiten Metalle und Elektrolyte den elektrischen Strom?</i></p>		
--	--	---

Elektrochemie ist das Gebiet der Chemie, in der ein chemisches System Teil eines elektrischen Stromkreises ist. Geschieht der Ladungstransport durch Elektronen, so spricht man von *Leitern erster Art* (Metalle, Halbmetalle); sind Ionen für den Ladungstransport verantwortlich, so spricht man von *Leitern zweiter Art* (Elektrolyte, Salzschnmelzen)

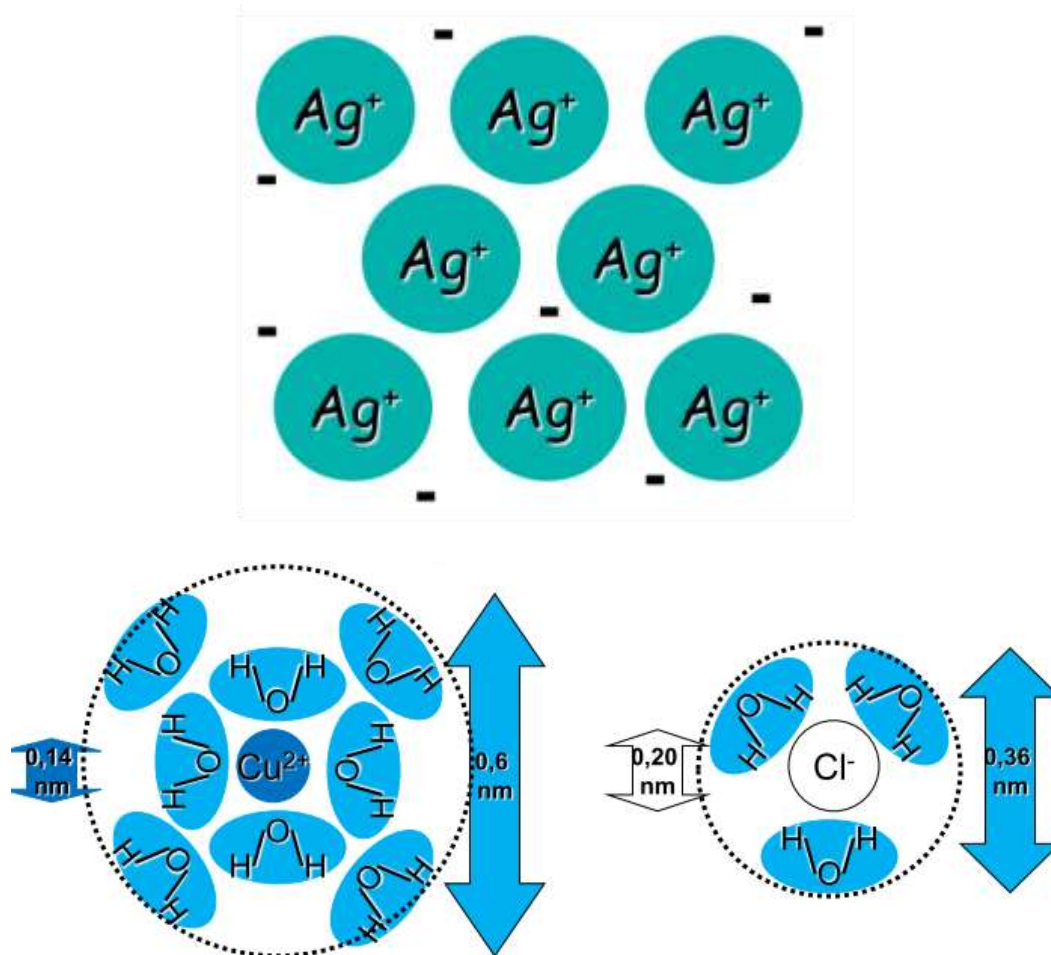


Abbildung 212: Leiter Erster und Zweiter Art

Ionen in einer Lösung oder Salzschnmelze sind voneinander unabhängig bewegliche Teilchen, die eine positive oder negative elektrische Ladung besitzen (Kation bzw. Anion). Löst z.B. man Kochsalz NaCl in Wasser, so entsteht die gleiche Zahl von Kationen Na^+ und Anionen Cl^- . Die Lösung besitzt elektrische Leitfähigkeit.

Allgemein kann man die Dissoziation eines Elektrolyten beschreiben durch die Angabe der elektrochemischen Wertigkeit n_e .

Dissoziation eines Elektrolyten	α $\text{K}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-} \rightarrow \nu_+ \text{K}^{z_+} + \nu_- \text{A}^{z_-}$
Elektrochemische Wertigkeit	$n_e = \nu_+ z_+ = \nu_- z_- $



Im Unterschied zu neutralen Teilchen sind bei Ionen die folgenden Besonderheiten zu beachten.

- In der Ionenlösung muss die makroskopische Elektroneutralität erfüllt sein:

$$\sum q_+ = \sum q_-$$

Die Summe der positiven Ladungen ist gleich der Summe der negativen Ladungen! Daher können Kationen und Anionen nicht unabhängig voneinander betrachtet werden.

- Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen sind stark durch die Coulombkräfte zwischen den Ionen geprägt. Die potenzielle Energie für Anziehung (Q_+, Q_-) und Abstoßung (Q_+, Q_+ oder Q_-, Q_-) ist proportional $\frac{1}{r}$ im Gegensatz zu $\frac{1}{r^6}$ bzw. $\frac{1}{r^{12}}$ im LENNARD-JONES-Potential.
- Bereits bei verdünnten Lösungen treten daher die Aktivitäten an die Stelle der Konzentration im chemischen Potential eines Ions. Je nach Ladungszahl Z des Ions liegen die Aktivitätskoeffizienten erst bei Konzentrationen unter 10^{-3} bis $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ nahe bei Eins.

<p style="text-align: center;">8.2 Ionenstärke, Aktivitätskoeffizient und DEBYE- HÜCKEL-Theorie – <i>Wie stark wird ein Ion in einem Elektrolyt abgeschirmt?</i></p>		
---	--	---

Beim Transport von Ionen in einer Lösung unter Einfluss eines elektrischen Feldes bewegen sich die Kationen in Richtung der negativ geladenen Elektrode und die Anionen in Richtung der positiv geladenen Elektrode. Bevor die Leitfähigkeit näher diskutiert wird, soll zunächst auf die Ionenverteilung in einem Elektrolyt eingegangen werden.

8.2.1 Die Aktivität der Ionen im Elektrolyt

Ein Ion bildet in Lösung eine „Wolke“ von Ionen bevorzugt entgegengesetzten Ladungsvorzeichens um sich aus. Diese Ionenwolke stabilisiert ihr *Zentralion* und vermindert etwas dessen Reaktivität bezüglich chemischer Reaktionen. Die dem Ion verbleibende „wirksame“ Konzentration, die sogenannte *Aktivität* a_i , ist somit nur ein Bruchteil f_i der Einwaage-Konzentration c_i :

Aktivität	$[i] = a_i = f_i \cdot c_i$
------------------	-----------------------------

Der *Aktivitätskoeffizient* f_i beschreibt die Abweichungen vom idealen Verhalten.

In unendlich verdünnten Lösungen verschwinden die interionischen Wechselwirkungen und es gilt:

$$\lim_{I \rightarrow 0} f_i = 1$$

Hierbei ist I die sogenannte *Ionenstärke*:

Ionenstärke	$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i$
--------------------	--

Der Begriff der Ionenstärke geht auf LEWIS und RANDALL zurück, die schon vor der theoretischen Berechnung der Aktivitätskoeffizienten durch DEBYE und HÜCKEL empirisch fanden, dass der

Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten proportional der Summe der Produkte $\sum_i z_i^2 \cdot c_i$ sämtlicher Ionen in der Lösung ist. Hieraus ist ersichtlich, dass in genügend verdünnten

Lösungen die chemische Natur der Ionen ohne Bedeutung ist, und nur elektrostatische Kräfte für das Abweichen vom Idealverhalten verantwortlich sind.

Infolge der interionischen elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte befinden sich im zeitlichen Mittel in der Nähe eines positiven Ions mehr Anionen und weniger Kationen, als es der durchschnittlichen Konzentration der Lösung entspricht.

Trotz der Temperaturbewegung bewirken die elektrostatischen Kräfte dennoch eine gewisse Regelmäßigkeit in der Verteilung der Ionen, die sich als *Ionenwolke* bemerkbar macht. Diese Ionenwolke umgibt jedes Ion und hat im Fall des ruhenden Ions im zeitlichen Mittel eine kugelsymmetrische Form.

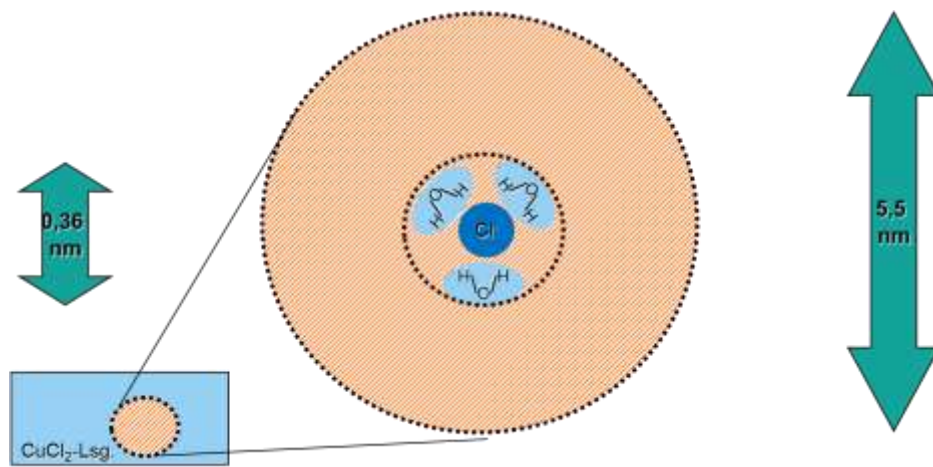


Abbildung 213: Ionenwolke

Die elektrische Dichte der Ionenwolke um ein positives Ion herum ist stets negativ, das heißt, es befinden sich mehr Anionen als Kationen in unmittelbarer Nähe des Zentralions. Die Gesamtladung der Ionenwolke muss, um die Elektroneutralität zu wahren, entgegengesetzt gleich der Ladung des Zentralions sein.

Die Ausdehnung der Ionenwolke hängt von der Konzentration ab, wobei der ordnende Einfluss des Kations umso weitreichender ist, je verdünnter die Lösung ist. Als Maß dieser Nahordnungskräfte dient der *DEBYESche Radius der Ionenwolke*.

<p>DEBYESche Radius</p> <p>Radius der Ionenwolke</p>	$r = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2e_0^2 N_A}} \frac{1}{\sqrt{I}}$
--	--

Die sich ausbildende Ionenwolke bewirkt, dass das Potential um das herausgegriffene Ion bei endlichen Konzentrationen nicht, wie bei unendlicher Verdünnung, gleich dem Coulomb-Potential

ist, sondern von diesem Wert abweicht, was die Einführung der Aktivitätskoeffizienten notwendig macht.

DEBYE-HÜCKEL-Gesetz	$\log f_{\pm} = -\frac{A \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$
----------------------------	---

Mit $A = \frac{1}{2} \left(\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_k k_B T} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{8000 \pi N_A}$ Und $B = \sqrt{\frac{2000 N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon_k k_B T}}$ für Wasser bei 298 K und $\epsilon = 78,54$ ist **A =**

0,509. In verdünnten Lösungen vereinfacht sich die Gleichung zum sog. *DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetz*.

DEBYE-HÜCKEL-sches Grenzgesetz	$\log f_{\pm} = -0,509 \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{\frac{I}{\text{mol/L}}}$
---	---

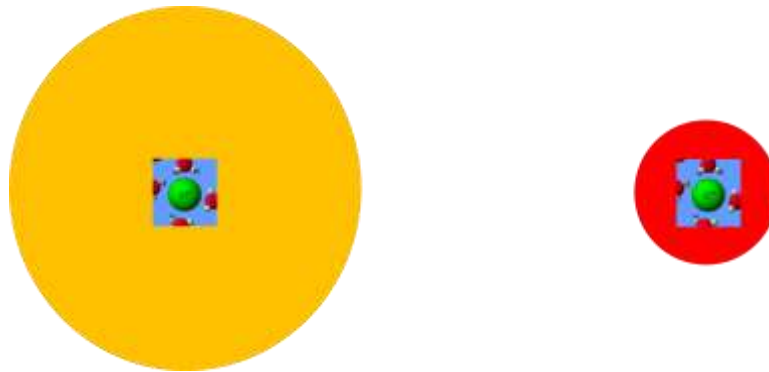


Abbildung 214: Aktivität und Ionenstärke

c / mol/L	I / mol/L	Theorie	HCl	KNO₃	LiF
0,001	0,001	0,9636	0,9656	0,9649	0,965
0,002	0,002	0,9489	0,9521	0,9514	0,951

Tabelle 37: Aktivitätskoeffizienten und einige ausgewählte Werte für (1:1)-Elektrolyte

8.3 Übungsaufgabe –
*Konzentration und Aktivität einer
 Elektrolyt-Lösung*





Aus 1 g NaCl, 1 g Na₂SO₄ und Wasser werden 1 L Salzlösung hergestellt. NaCl dissoziiert vollständig in Na⁺ und Cl⁻ Ionen; Na₂SO₄ dissoziiert vollständig in Na⁺ und SO₄²⁻ Ionen

Berechnen Sie die **Konzentration** c_{NaCl} und die **Aktivität** a_{NaCl} der Natriumchlorid-Lösung.

$$\text{FARADAY – Konstante} : 96.485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molmasse von Natriumchlorid: } 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

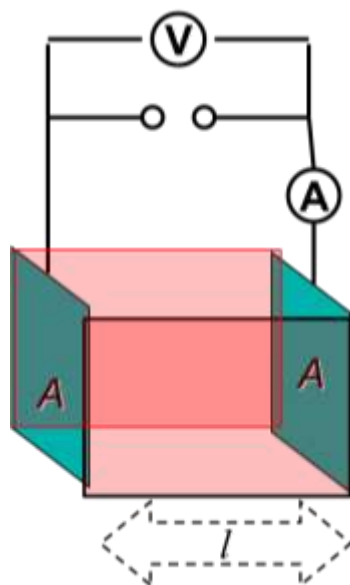
$$\text{Molmasse von Natriumsulfat: } 142,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

<p>8.4 Spezifische und molare Leitfähigkeit, Äquivalent- und Grenz-Leitfähigkeit – <i>Wie gut leiten Elektrolyte den Strom?</i></p>		
---	--	---

Die Leitfähigkeit einer Lösung bestimmt man durch Messung ihres elektrischen Widerstandes. Um den Einfluss der Elektroden auf die Messung zu minimieren arbeitet man mit Wechselstrom (1 kHz). Für den Widerstand R einer Probe der Länge l und dem Querschnitt A gilt:

<p>Spezifischer Widerstand</p>	$\rho = R \frac{A}{l}$
<p>Spezifische Leitfähigkeit</p>	$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A}$

wobei ρ der spezifische Widerstand und $\sigma = 1/\rho$ die Leitfähigkeit (Einheit SIEMENS, $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$) ist.



$$l = 1 \text{ m}$$

$$A = 1 \text{ m}^2$$

$$U = 1 \text{ V}$$

$$\frac{I}{A} = \frac{\kappa}{\text{S/m}^2}$$

Abbildung 215: spezifische Leitfähigkeit

Es ist problematisch, die Leitfähigkeit einer Lösung aus dem gemessenen Widerstand und aus den Dimensionen der Messzelle zu berechnen, weil der Verlauf des Stroms im Innern der Flüssigkeit anders als in einem Draht ist. In der Praxis eicht man die Zelle mit einer Lösung, deren Leitfähigkeit σ^* bekannt ist und berechnet aus dem gemessenen Widerstand R^* über $C_z = \sigma^* \cdot R^*$

die Zellkonstante C_z . Misst man dann an der zu untersuchenden Probe in derselben Zelle den Widerstand R , so ist $\sigma = C_z/R$.

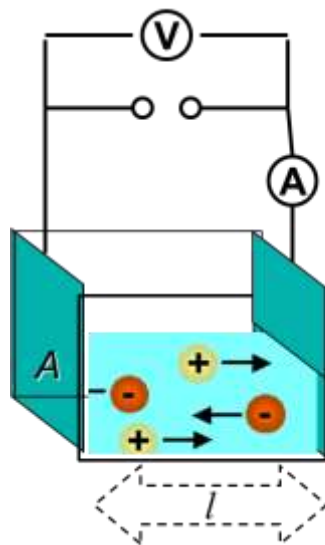
Zur Leitfähigkeit einer Lösung tragen sowohl die Anionen als auch die Kationen bei; sie hängt von der Anzahl der vorhandenen Ionen ab, und man führt deshalb die *molare Leitfähigkeit* Λ_m über die Beziehung

Molare Leitfähigkeit	$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$
-----------------------------	--------------------------------

ein, wobei c die molare Konzentration des gelösten Elektrolyten ist.

Dividiert man die molare Leitfähigkeit durch die elektrochemische Wertigkeit, gelangt man zur Äquivalentleitfähigkeit

Äquivalentleitfähigkeit	$\Lambda = \frac{\Lambda_m}{n_e}$
--------------------------------	-----------------------------------



$$l = 1 \text{ m}$$

$$n = 1 \text{ mol e}$$

$$U = 1 \text{ V}$$

$$\frac{I}{A} = \frac{\Lambda}{\text{Sm}^2/\text{mol}}$$

Abbildung 216: Äquivalentleitfähigkeit

Wenn man die Konzentrationsabhängigkeit von Äquivalentleitfähigkeiten misst und die Kurven vergleicht, so stellt man fest, dass es drei Klassen von Elektrolyten gibt:

1. Bei *idealen Elektrolyten* ist die Äquivalentleitfähigkeit konstant. Diese Lösungen sind so stark verdünnt, dass die Ionen unabhängig voneinander wandern ($\Lambda = \Lambda_\infty = \text{const.}$)

- Bei *starken Elektrolyten* ist die molare Leitfähigkeit nur schwach von der Konzentration abhängig und nimmt langsam ab, wenn man die Konzentration erhöht. ($\Lambda = \Lambda_{\infty} - K_K \sqrt{c}$)
- Bei den *schwachen Elektrolyten* beobachtet man für sehr kleine Konzentrationen ($c \rightarrow 0$) eine ähnliche molare Leitfähigkeit, die aber schnell auf kleine Werte abfällt, wenn man die Konzentration erhöht. ($\Lambda = \alpha \cdot \Lambda_{\infty}$)

Diese Einteilung hängt sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Elektrolyten ab: Lithiumchlorid ist z.B. in Wasser ein starker, in Aceton ein schwacher Elektrolyt.

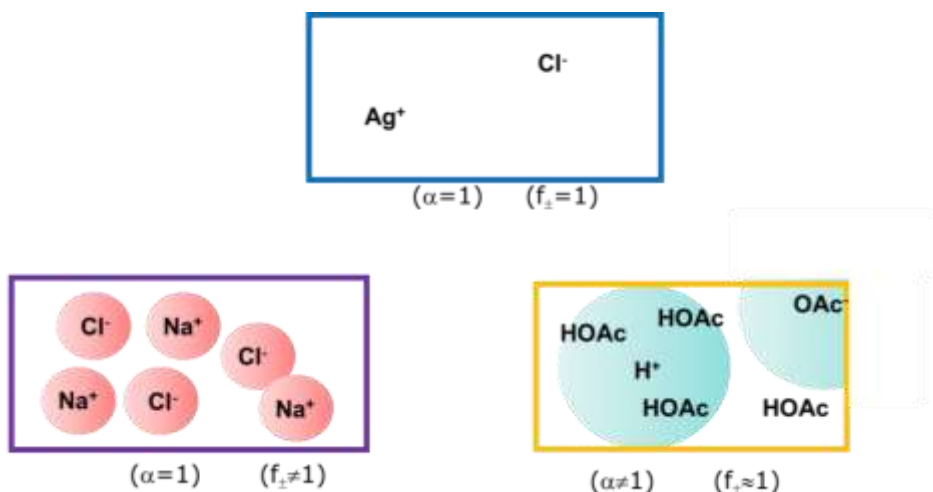


Abbildung 217: ideale, starke und schwache Elektrolyte

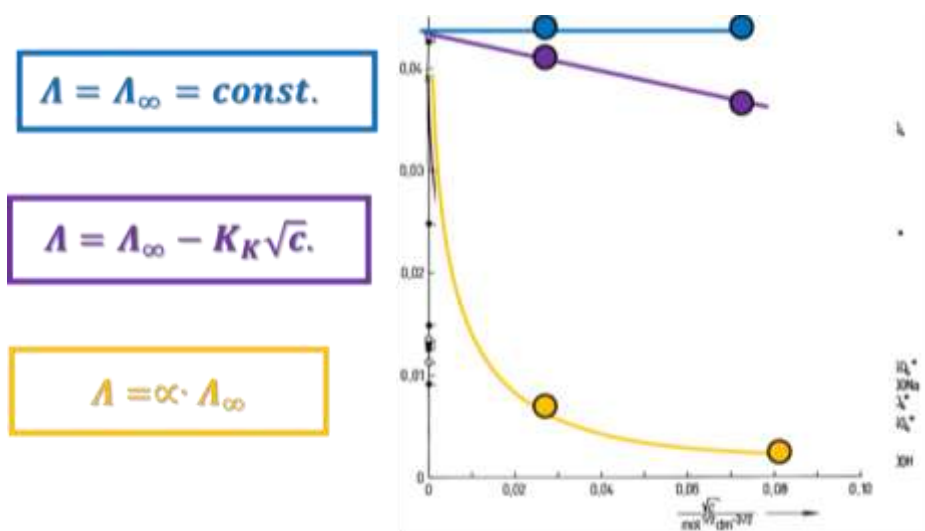


Abbildung 218: Äquivalentleitfähigkeit idealer, starker und schwacher Elektrolyte

8.4.1 Starke Elektrolyte

Starke Elektrolyten sind in Lösung vollständig ionisiert. Deshalb ist in ihren Lösungen die Ionenkonzentration einfach proportional der Konzentration des Elektrolyten. Die molaren Leitfähigkeiten starker Elektrolyte sind bei kleinen Konzentrationen durch die Beziehung

KOHLRAUSCHSches Quadratwurzelgesetz für starke Elektrolyte	$\Lambda = \Lambda_{\infty} - K_K \sqrt{c}$
---	---

gegeben. Λ_{∞} ist die Grenzleitfähigkeit und K_K ein Koeffizient, der mehr vom Typ des Elektrolyten (z.B. der Zusammensetzung MA oder M_2A usw.), als von den Ionen, aus denen er besteht, abhängt.

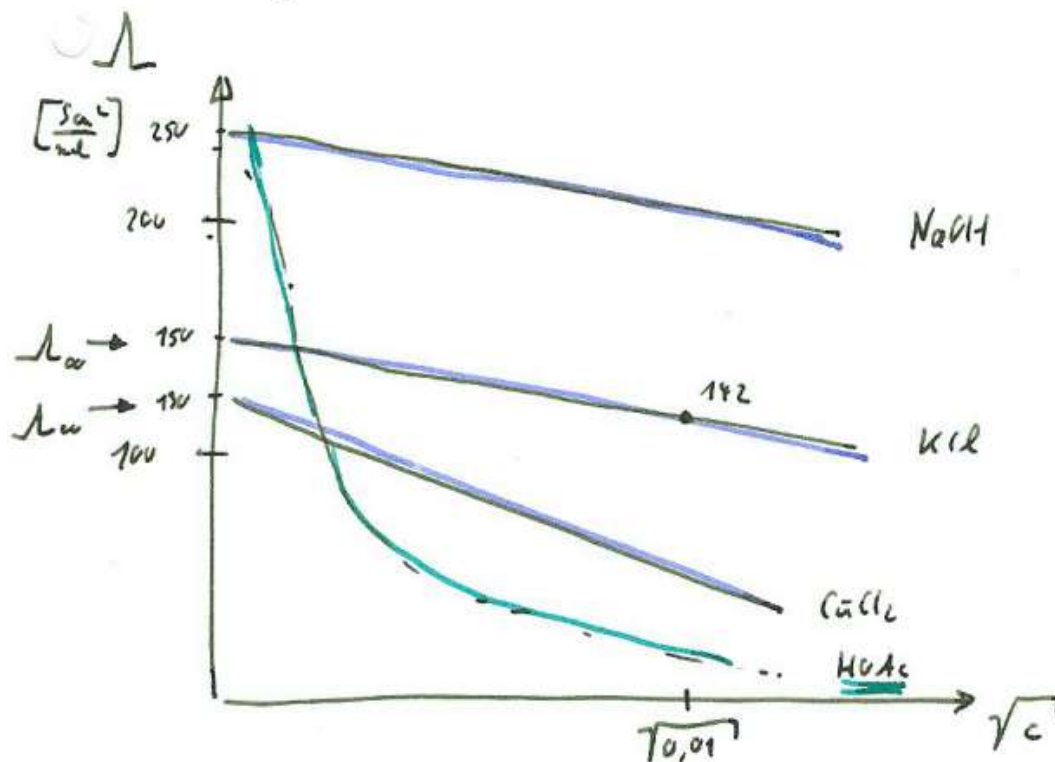


Abbildung 219: Auftragung der Äquivalentleitfähigkeit nach KOHLRAUSCH

8.4.2 Einzelleitfähigkeiten für Anionen und Kationen

Messungen zeigen, dass sich die Grenzleitfähigkeiten verschiedener 1:1-Elektrolyte Λ_{∞} erheblich unterscheiden können. Dies hängt mit der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in der Lösung zusammen. Die Einzelleitfähigkeit eines Kations oder Anions steckt im Λ_{∞} -Wert.

KOHLRAUSCH nahm an Λ_{∞} lässt sich als Summe der Grenzleitfähigkeiten der Anionen λ_{-} und der Kationen λ_{+} auffassen:

KOHLRAUSCHSches Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung	$\Lambda_{\infty} = \lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty}$
---	--

wobei λ_{\pm}^{∞} bzw. λ_{\pm}^{∞} die Grenz-Äquivalentleitfähigkeit der Anionen bzw. Kationen ist und n_e die Anzahl der (positiven oder negativen) Ladungen angibt, die in einer Formeleinheit des Elektrolyten enthalten sind („elektrochemische Wertigkeit“).

Die absoluten Werte für λ_{+} und λ_{-} können aus Leitfähigkeitsmessungen für noch nicht bestimmt werden. Hierfür sind weitere Messungen notwendig: Dies geschieht bei gefärbten Ionen wie Permanganat durch Verfolgen der wandernden Grenzfläche zwischen zunächst getrennten gefärbten und ungefärbten Elektrolytlösungen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Messung der Konzentrationsänderungen in der Nähe der Elektroden. Die folgende Tabelle gibt einige Einzelleitfähigkeiten an:

	H^{+}	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}	NH_4^{+}	Ag^{+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
18°C	316,6	33,3	43,4	64,4	64,0	53,8	45,5	51,3			45,9	
25°C	349,6	38,7	50,1	73,5	73,4	61,9	53,1	59,9	59,9	63,6	57,6	53,0

Tabelle 38: Einzelleitfähigkeiten [$\frac{Scm^2}{mol}$] verschiedener Kationen

	OH^{-}	F^{-}	Cl^{-}	Br^{-}	I^{-}	NO_3^{-}	HCO_3^{-}	ClO_4^{-}	HCO_2^{-}	$CH_3CO_2^{-}$	$C_2H_5CO_2^{-}$	$n-C_3H_7CO_2^{-}$	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}
18°C	176,6	46,7	65,4			61,7				35,0			63,0	68,0
25°C	199,0	55,4	76,3	78,4	76,8	71,4	44,5	68,0	52,0	40,9	35,8	32,6	74,1	79,8

Tabelle 39: Einzelleitfähigkeiten [$\frac{Scm^2}{mol}$] verschiedener Anionen.

Die Einzelleitfähigkeiten sind temperaturabhängig, sie nehmen mit steigender Temperatur zu. Es gilt die Abschätzregel, dass das Produkt aus Viskosität η des Lösemittels und der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für dasselbe Lösemittel konstant ist:

WALDENSche Regel	$\eta \cdot \Lambda_{\infty} = const.$
-------------------------	--

8.4.3 Schwache Elektrolyte

Unter schwachen Elektrolyten verstehen wir solche, die in Lösung nicht vollständig dissoziiert sind. Die starke Konzentrationsabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit kommt dadurch zustande, dass das Gleichgewicht $AB(aq) \leftrightarrow A^+(aq) + B^-(aq)$ bei Verdünnen nach rechts verschoben wird.

Der Elektrolyt hätte, wenn er (hypothetisch) vollständig dissoziiert wäre, die Äquivalent-Leitfähigkeit Λ_{∞} ; weil aber in Wirklichkeit in der Lösung nur der Bruchteil α ionisiert ist,

messen wir nur die Äquivalentleitfähigkeit Λ , für die gilt

$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda_{\infty}$$

Mit dem Dissoziationsgrad α und der Konzentration c können wir die Gleichgewichtskonzentration berechnen:

$$K = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Mit $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ erhalten wir

$$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)}$$

OSTWALDSches Verdünnungsgesetz	$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)}$
---	--

Verdünnte Lösungen schwacher Elektrolyte gehorchen dieser Gleichung recht genau.

bringen; setzt man $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ ein, so erhält man daraus

Andererseits kann man aus der Konzentrationsabhängigkeit von Λ die Grenzleitfähigkeit berechnen. Man kann die Formel für die Gleichgewichtskonstante K leicht in die Form

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_{\infty}} + \frac{\Lambda c}{K(\Lambda_{\infty})^2}$$

Trägt man $1/\Lambda$ gegen (Λc) auf, so schneidet die Gerade die Ordinate bei $1/\Lambda_{\infty}$. Wenn Λ_{∞} bekannt ist, kann man die Gleichgewichtskonstante K aus der Steigung m über $K = \frac{1}{m(\Lambda_{\infty})^2}$ berechnen.

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K}$$

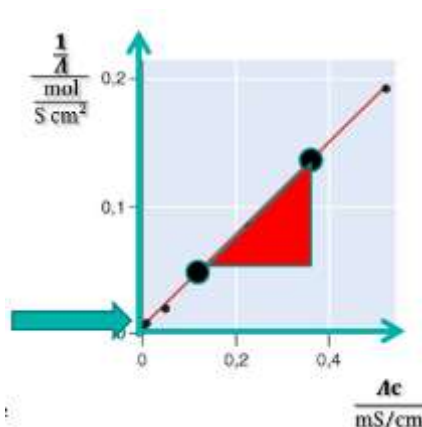


Abbildung 220: Auftragung nach OSTWALD

8.5 Übungsaufgabe – Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte



Berechnen Sie die **spezifische Leitfähigkeiten** κ_E sowie die **pH-Werte** ($\text{pH} = -\log \{c_{\text{H}^+}\}$) folgender Säurelösungen bei 25 °C

- a)** 1 mmol Schwefelsäure (idealer Elektrolyt) in 1 L Wasser.
b) 1 mmol Essigsäure ($\text{H}_3\text{C-COOH}$) in 1 Liter Wasser.

In beiden Fällen kann die Wirkung der Ionenwolke (DEBYE-HÜCKEL-Theorie) vernachlässigt werden

$$\text{Äquivalentleitfähigkeit des Sulfations bei } 25^\circ\text{C} : 80,0 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$



$$\text{Äquivalentleitfähigkeit des Protons bei } 25^\circ\text{C} : 349,7 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

$$\text{Äquivalentleitfähigkeit des Acetations bei } 25^\circ\text{C} : 40,9 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Dissoziationsgrad von Schwefelsäure: 100 %

$$\text{Säurekonstante von Essigsäure bei } 25^\circ\text{C} : 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{Volumenmaße: } 1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3; 1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3; 1.000 \text{ L} = 1 \text{ m}^3$$

<p>8.6 Beweglichkeit und Driftgeschwindigkeit – <i>Wie schnell bewegen sich Ionen im elektrischen Feld?</i></p>		
---	--	---

Beim Transport von Ionen in einer Lösung unter Einfluss eines elektrischen Feldes bewegen sich die Kationen in Richtung der negativ geladenen Elektrode und die Anionen in Richtung der positiv geladenen Elektrode. Wir wollen uns diesen Mechanismus der Ionenwanderung in Lösung nun etwas näher ansehen. Auf Ionen in Lösung wirken eine Reihe von Kräften. Die Ionen erfahren ungeordnete Stöße durch die benachbarten Moleküle des Lösungsmittels. In einem elektrischen Feld E erfährt ein Ion mit der Ladung ze eine Kraft mit dem Betrag

$$F = z e E.$$

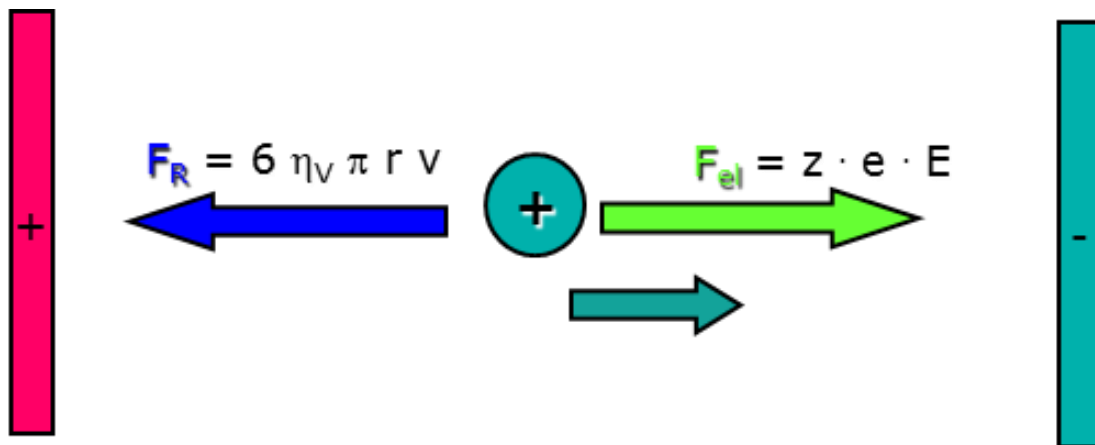


Abbildung 221: Kräftegleichgewicht am Ion

Diese Kraft beschleunigt ein Kation in Richtung der Kathode und ein Anion in Richtung der Anode. Wenn ein Ion durch das Lösungsmittel gezogen wird, erfährt es eine Reibungskraft F' , die mit zunehmender Geschwindigkeit immer größer wird und das Ion abzubremsen versucht. Wenn wir annehmen, dass die STOKESSche Gleichung $F' = 6\eta\eta r v$ für eine Kugel mit dem Radius r und der Geschwindigkeit v auch für so kleine Teilchen wie Ionen gilt, dann wird eine stationäre Wandergeschwindigkeit erreicht, bei der sich die beschleunigende Kraft des elektrischen Feldes, $F = z e E$, und die Reibungskraft F' im Gleichgewicht befinden ($F=F'$):

<p>Wandergeschwindigkeit eines Ions</p>	$v = \frac{zeE}{6\eta\pi r}$
--	------------------------------

Die Wanderungsgeschwindigkeit v bestimmt, wie schnell die Ladungen transportiert werden; wir können also erwarten, dass die Leitfähigkeit abnimmt, wenn die Viskosität größer wird und wenn die Ionen größer werden.

Experimentell lassen sich diese Voraussetzungen für große Ionen wie R_4N^+ oder $RCOO^-$ bestätigen, nicht aber für kleine Ionen. Man kann diese Diskrepanz deuten, wenn man den *hydrodynamischen (effektiven) Radius* eines Ions einführt, bei dem berücksichtigt wird, dass ein Ion bei seiner Wanderung eine Reihe von Lösungsmittelmolekülen mit sich führt. Kleine Ionen haben stärkere elektrische Felder um sich

herum als große, denn das elektrische Feld auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius R ist proportional $\propto \frac{e}{R^2}$. Kleine Ionen sind stärker solvatisiert als große. Ein Ion mit kleinem Ionenradius, das bei seiner Wanderung viele Lösungsmittelmoleküle mit sich schleppt, hat einen großen hydrodynamischen Radius, und seine molare Leitfähigkeit ist kleiner als die eines größeren Ions mit derselben Ladung. Tatsächlich sind die Verhältnisse noch etwas komplizierter.

Die Wanderungsgeschwindigkeit v ist in jedem Fall der Stärke des angelegten Feldes E proportional. Den Proportionalitätsfaktor nennt man *Beweglichkeit* u eines Ions:

Ionenbeweglichkeit

$$u = \frac{v}{E}$$

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Zahlenwerte von Ionen-Beweglichkeiten angegeben. Sie liegen meist um $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. Das bedeutet, wenn die Feldstärke gerade $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ beträgt, wandern die Ionen mit einer Geschwindigkeit von $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Das erscheint uns sehr langsam, ist es aber nicht, wenn man einen molekularen Maßstab anlegt, denn in einer Sekunde muss ein Ion etwa 10000 Lösungsmittelmoleküle passieren.

H^+	36,23	OH^-	20,64
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	Br^-	8,09
Zn^{2+}	5,47	SO_4^{2-}	8,29

Tabelle 40: Ionenbeweglichkeiten in Wasser bei 298 K, $u / 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

Eine Ausnahme ist das Proton; es ist sehr klein und hat trotzdem eine sehr hohe molare Leitfähigkeit. Da nicht einzelne hochsolvatisierte Protonen durch die Lösung wandern, sondern der Protonen-Transport erfolgt im wesentlichen durch Umlagerung von Bindungen in einer langen Kette von (über H-Brücken assoziierten) Wassermolekülen. Demnach wird die zu beobachtende Leitfähigkeit bestimmt durch die Schnelligkeit, mit der sich die Wassermoleküle umorientieren können, um je nach Bedarf in der Lage zu sein, Protonen aufzunehmen oder abzugeben.

Die Beweglichkeiten bzw. Grenzleitfähigkeiten bestimmen auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen. Nach NERNST-EINSTEIN gilt

$$\lambda_+ = \frac{z_+ F^2}{RT} D_+ \quad \lambda_- = \frac{z_- F^2}{RT} D_-$$

8.6.1 Makroskopische Leitfähigkeit und Ionenwanderung

Den Zusammenhang zwischen dem Strom I und der Spannung U gibt das OHMSche Gesetz an.

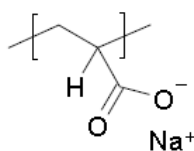
Ohmsches Gesetz	$R = \frac{U}{I}$
------------------------	-------------------

Der Widerstand R ist mit der Leitfähigkeit κ über $\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$ verknüpft.

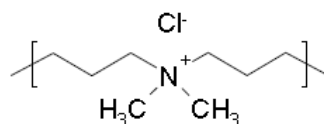
8.6.2 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind Polymere, die geladene Gruppen tragen. Sie liegen also als Polykationen, Polyanionen oder Zwitterionen vor. Beispiele sind Proteine, aber auch viele Zusatzstoffe für Kosmetika, z.B. Polyacrylsäure ("Carbomer", anionisch), Polyquaternium-Salze (kationisch) und Poly(N-vinylpyrrolidon) (PVP, kationisch). Sie werden als Verdicker eingesetzt: die gleich geladenen Gruppen der Polyelektrolyte stoßen sich ab und verhindern das Zusammenknäueln des Polymers. Polyelektrolyte in wässriger Lösung sind also normalerweise gestreckt und erhöhen damit die Viskosität der Lösung. Die Form kann man

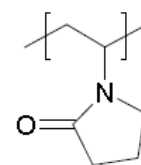
jedoch ändern, wenn man den pH so einstellt, dass die Säure- oder Basegruppen neutralisiert werden. Alternativ kann man Salz zugeben, welches die Ladungen durch entsprechende Gegenionen abschirmt (DEBYE-HÜCKEL-Theorie). Jetzt kann sich wieder ein Zufallsknäuel ausbilden. Eine Folge hiervon ist der sog. Polyelektrolyteffekt: Während die Viskosität neutraler Polymerlösungen mit zunehmender Verdünnung linear abfällt, zeigen Polyelektrolytlösungen einen Anstieg der Viskosität. Bei steigender Konzentration werden die Ladungen besser abgeschirmt, der Fadenendabstand wird geringer.



Polyacrylat
(Carbomer)



Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
(Polyquaternium-6)



Poly(N-vinylpyrrolidon)
(PVP)

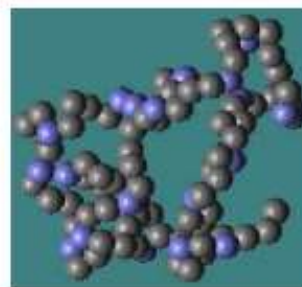
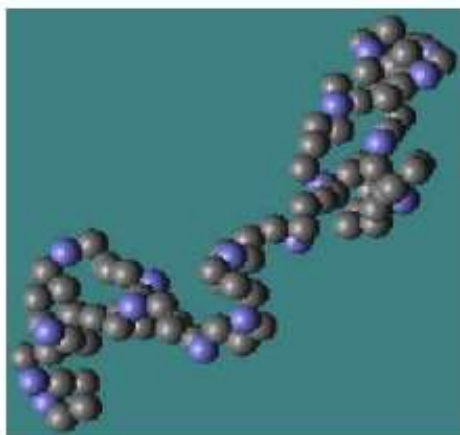


Abbildung 222: Polyelektrolyte (links: verdünnte Lösung; rechts: konzentrierte Lösung)

8.6.3 Leitfähigkeit von Polymeren

Die meisten Polymere sind aufgrund ihres C-Rückgrats Isolatoren.

1977 ließ sich das nicht leitfähige Polyacetylen (10^{-10} S/m) durch Überführung in ein Salz mit Jod in ein gut leitfähiges Polymer umwandeln.

Polyacetylen besteht aus einer linearen Kohlenwasserstoffkette, in der sich Einfach- und Doppelbindungen abwechseln. Polyacetylen kommt als trans- oder cis-Isomer, genauer trans-transoid (= "trans") und cis-transoid bzw. trans-cisoid (= "cis") vor. Die cis-cisoid Form führt zu einer Spiralenstruktur und ist nicht stabil.

Die Leitfähigkeit von Polyacetylen liegt sowohl in der cis- als auch in der trans-Modifikation im Bereich von Halbleitern.

Die Ursache für die unerwartet niedrige Leitfähigkeit ist die so genannte PEIERLS-Verzerrung, die bewirkt, dass die Doppel- und Einfachbindungen doch eher lokalisiert als delokalisiert und konjugiert vorliegen.

Das Phänomen der Leitfähigkeitserhöhung von Polyacetylen wurde in den 1970er Jahren von SHIRAKAWA, MACDIARMID und HEEGER erforscht, die

dafür 2000 den Nobelpreis für Chemie erhielten. Sie oxidierten Polyacetylen mit Chlor, Brom oder Iod und konnten damit die Leitfähigkeit auf 10^3 S/cm erhöhen. Somit stoßen organische Stoffe in Bereiche der Leitfähigkeit vor, die für Halbleiter bzw. Metalle üblich sind (Kupfer: 10^6 S/cm). Das dotierte Polymer ist metallisch glänzend und nicht mehr thermoplastisch verarbeitbar.

Um Folien für Elektrodenmaterial in Batterien herzustellen, werden glatte Oberflächen mit Katalysatorlösung befeuchtet und mit gasförmigem Acetylen behandelt. Dabei bildet sich auf der Oberfläche ein zusammenhängender Polyacetylen-Film.

Beim Dotieren, d.h. dem Behandeln mit Oxidations- oder Reduktionsmitteln, entstehen bewegliche Ladungen („Polaronen“). Typische Oxidationsmittel sind Br_2 , I_2 , AgClO_4 , FeCl_3 , AsF_5 und ClO_2 . Als Reduktionsmittel werden Alkalimetalle eingesetzt.

Leitende Kunststoffe werden heute u.a. als elektromagnetische Abschirmungen in elektronischen Schaltkreisen, als Schutzschilde auf Bildschirmen oder in Durchkontaktierungen von

Leiterplatten in der Elektronikindustrie angeboten. Die Möglichkeit zur elektrischen Steuerung der Beweglichkeit der Ladungsträger in Poly(anilin)filmen wird im "intelligenten Fenster" genutzt, um die Lichtdurchlässigkeit von Glasscheiben zu regeln (elektrochrome Eigenschaft).

Organische Leuchtdioden (OLEDs, Organic Light Emitting Diodes) können zur Entwicklung sehr leuchtkräftiger Monochrom- und Farbdisplays, beispielsweise für Handys oder Computerbildschirme, führen, die im Gegensatz zur

LCD-Technologie über einige deutliche Vorteile verfügen wie den geringeren Stromverbrauch bei gleichzeitig höherer Leuchtkraft und besserem Kontrast oder die Unabhängigkeit vom Blickwinkel.

Die ersten dieser Verbindungen wurden Anfang der 1990er Jahre aus Poly(phenylvinyl) hergestellt. Beim Anlegen einer Spannung von 3 bis 5 Volt leuchtet dieses grün, Polythiophen rot und Polyfluoren blau. Aus diesen drei Grundfarben lassen sich Farbdisplays herstellen, die alle Farben wiedergeben können.

8.7 Übungsaufgabe –
*Driftgeschwindigkeit von Ionen im
 elektrischen Feld*



Eine verdünnte Lithiumchloridlösung befindet sich in einem elektrischen Feld der Feldstärke 1V/cm . Berechnen Sie die Drift-**Geschwindigkeiten** v_+ und v_- der Lithium- und der Chlorid-Ionen sowie deren Überföhrungszahlen t_+ und t_- .



$$\text{FARADAY – Konstante} : 96.485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

$$\text{molare Grenzleitfähigkeit von Lithiumionen bei } 25^\circ\text{C} : 38,7 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

$$\text{molare Grenzleitfähigkeit von Chloridionen bei } 25^\circ\text{C} : 76,4 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

$$\text{Stromeinheiten: } 1 \text{ mA} = 0,001 \text{ A} = 0,001 \frac{\text{C}}{\text{s}}$$

$$\text{Energieeinheiten: } 1 \text{ J} = 1 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = 1 \text{ W} \cdot \text{s}$$

<p>8.8 FARADAYSche Durchtrittsreaktion an Anode und Kathode – <i>Was passiert mit den Ionen an den Elektroden?</i></p>		
--	--	---

Schon FARADAY bemerkte, dass durch Anlegen einer Spannung an Salz- oder Säurelösungen in einer elektrochemischen Zelle chemische Stoffumwandlungen an den Elektroden auftreten, und dass man mit Strom chemische Reaktionen ausführen kann. Dieses Verfahren bezeichnet man als *Elektrolyse*.

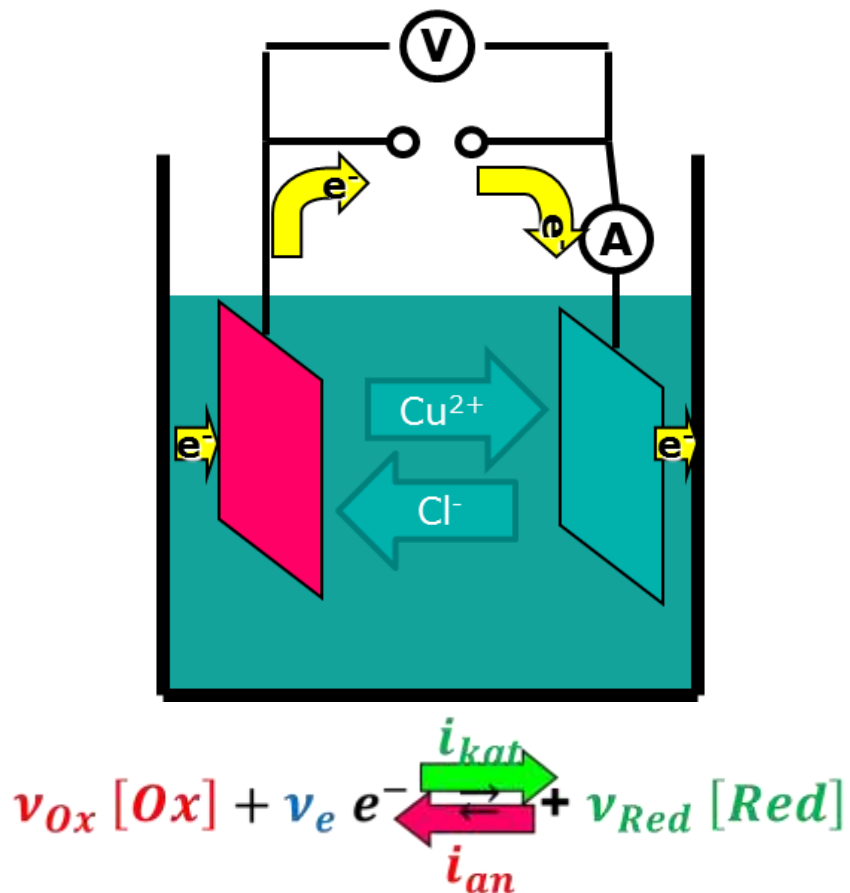


Abbildung 223: Durchtrittsreaktionen auf Anoden- und Kathodenseite

Für die einzelnen Reaktionen an den Elektroden in einer elektrochemischen Zelle (die sog. „Durchtrittsreaktionen“) können getrennte Reaktionsgleichungen aufgestellt werden.

Das FARADAYSche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen an den Elektroden umgesetzte Stoffmenge und geflossener Ladung.

FARADAY sches Gesetz $F = 96\,485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$	$m = \frac{I t M}{\nu_e F}$
---	-----------------------------

8.8.1 Konventionen für Kathode und Anode

In jeder elektrochemischen Zelle ist definitionsgemäß die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, die Anode. Die Elektrode, an der die Reduktion einer Spezies erfolgt, wird als Kathode bezeichnet. Diese Zuordnung gilt sowohl für die Elektrolyse als auch für GALVANISCHE Elemente. Kathode und Anode sind jedoch aufgrund der entgegengesetzten Reaktionsrichtungen von Elektrolyse und GALVANISCHEM Element in den beiden Typen elektrochemischer Zellen genau umgekehrt.

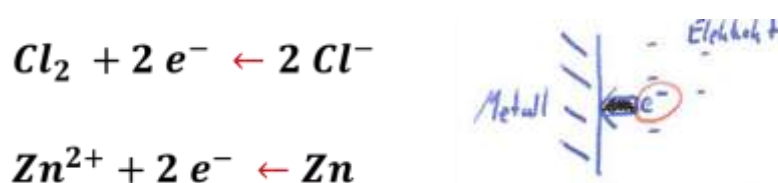


Abbildung 224: Anode

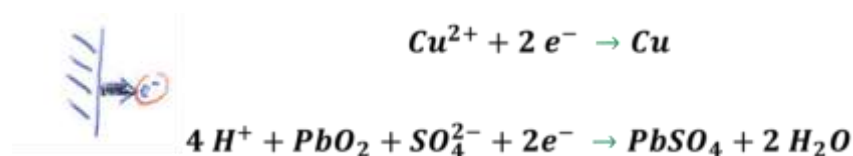
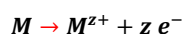
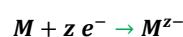
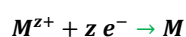


Abbildung 225: Kathode

An der **Anode** werden Anionen **oxidiert**, oder es gehen Kationen von der Anode in Lösung.



Die auf die Anode übertragenen Elektronen fließen im äußeren Stromkreis zum positiven Pol der Spannungsquelle. Von hier werden sie durch die Spannungsquelle zur Kathode „gepumpt“. An der **Kathode** werden Kationen des Elektrolyten **reduziert** oder Anionen in den Elektrolyten abgegeben.



Im inneren Stromkreis wandern die negativen Ladungen durch den Elektrolyten von der Kathode zur Anode.

8.8.2 HITTORFSche Überföhrungszahlen

Die *HITTORFSche Überföhrungszahl* t ist der Bruchteil des Gesamtstroms, den eine Ionenart transportiert. Enthält eine Lösung nur zwei Ionenarten, so ist die Überföhrungszahl der Kationen bzw. der Anionen:

Überföhrungszahlen	$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$	$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{\lambda_-}{\Lambda}$
---------------------------	---	---

Man kann die Überföhrungszahlen von Ionen direkt messen und damit die Leitfähigkeit λ_+ , λ_- der einzelnen Ionen und ihre Beweglichkeiten u_+ , u_- bestimmen.

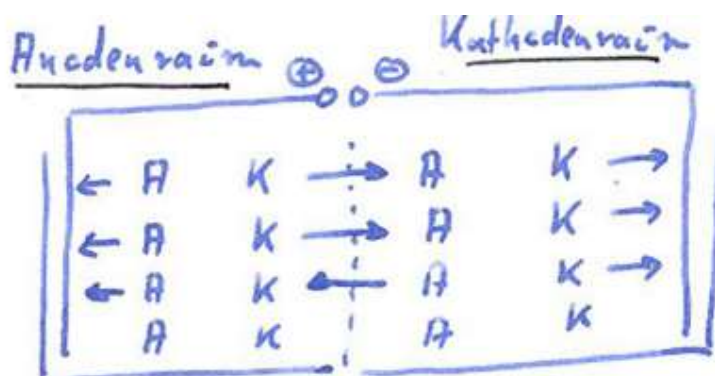


Abbildung 226: Ermittlung der Überföhrungszahlen nach HITTORF

Die Überföhrungszahlen können über die Elektrolyse bestimmt werden. Die unterschiedliche Beweglichkeit von Kationen und Anionen föhrt zu unterschiedlicher Konzentrationsabnahme des Elektrolyten nahe der Kathode und Anode.

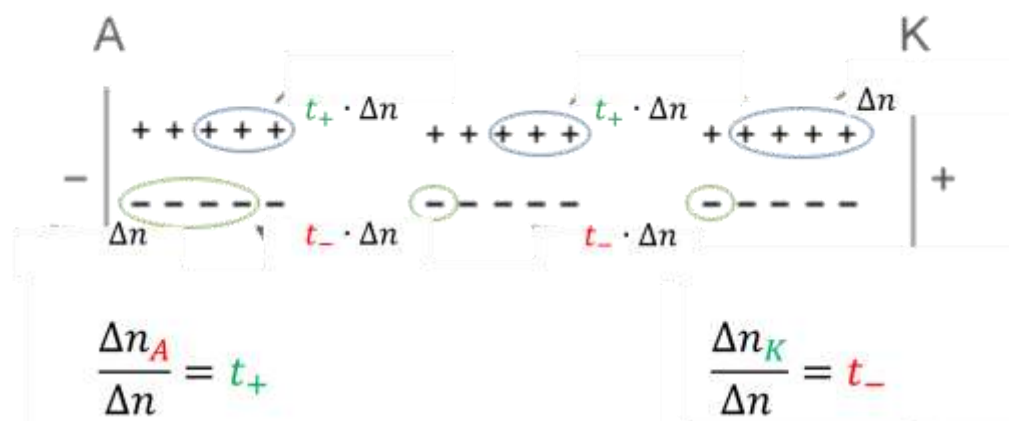


Abbildung 227: Ladungsverteilung in Elektrodenräumen bei Elektrolyse

Im oberen Teil der Abbildung werden die Anionen und Kationen in den drei verschiedenen Elektrodenräumen gezeigt: links der Anodenraum, rechts der Kathodenraum und in der Mitte der neutrale Raum des Elektrolyten. In dem hier gezeigten Fall sind die Kationen dreimal beweglicher als die Anionen, so dass nur $\frac{1}{4}$ des Ladungstransports von den Anionen und $\frac{3}{4}$ von den Kationen übernommen wird (jeweils eingekreist). An den Elektroden werden die Ionen entladen, wobei die gleiche Anzahl von Kationen an der Kathode, wie Anionen an der Anode entladen werden müssen, da der Strom von Außen angelegt wurde und das ganze System durchflossen hat.

Im unteren Teil der Abbildung wird der Zustand nach Ablauf dieser Vorgänge gezeigt: Im mittleren Raum sind drei Kationen ein- und drei Kationen ausgewandert, sowie ein Anion ein- und ein Anion ausgewandert. Formal hat sich hier nichts geändert. Im Anodenraum sind drei Kationen aus- und ein Anion eingewandert und zusätzlich sind vier Anionen entladen worden, so dass nun noch zwei Kationen und zwei Anionen vorhanden sind.

Im Kathodenraum sind drei Kationen ein- und ein Anion ausgewandert und zusätzlich sind vier Kationen entladen worden, so dass nun noch vier Kationen und vier Anionen vorhanden sind.

Nach der Elektrolyse ist in beide Elektrodenbereiche die Konzentration geringer als

vor der Elektrolyse. Die Elektrode zu der die langsamere Ionensorte gewandert ist (hier Anionen/Anode) hat die geringere Konzentration. Beispiel

Man macht jetzt folgende Annahmen: Es handelt sich um einwertige Ionen und es soll gelten:

$$u_+ = 3u_-$$

Beim Anlegen von Spannung fließt ein Strom: $I \cdot t = Q$ und es sollen 4 F Ladung transportiert werden. Fließen ca. 100h 1A Strom, so entspricht das ca. 360.000 C, also den gewünschten 4 F. Es werden also bei $Q = 4 \text{ F}$ und einwertigen Ionen in dieser Zeit ungefähr 4 mol abgeschieden. Die Abbildung zeigt die Ladungsverteilung in den Elektrodenräumen bei der Elektrolyse.

Im Anodenraum gilt: $\Delta(\text{Anionen}) = 3$; Im Kathodenraum gilt: $\Delta(\text{Kationen}) = 1$

$$\frac{\Delta c_{\text{Anionen}}}{\Delta c_{\text{Kationen}}} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-}$$

Und daraus

$$t_+ = \frac{\Delta c_{\text{Anionen}}}{\Delta c_{\text{Kationen}} + \Delta c_{\text{Anionen}}} = \frac{3}{4}$$

$$t_- = \frac{\Delta c_{\text{Kationen}}}{\Delta c_{\text{Kationen}} + \Delta c_{\text{Anionen}}} = \frac{1}{4}$$

8.9 Übungsaufgabe – Stoffumsatz an einer Elektrode



Auf ein Werkstück sollen elektrolytisch 1 g Silber abgeschieden werden. Die dazu verwendete wässrige Silbernitrat (AgNO_3)-Lösung wurde von einem elektrischen Strom der Stärke 25 mA durchflossen. Berechnen Sie die **Elektrolysezeit t** und die geflossene **Ladungsmenge I'**

$$\text{FARADAY – Konstante} : 96.485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molmasse von Silber: } 107,8682 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Stromeinheiten: } 1 \text{ mA} = 0,001 \text{ A} = 0,001 \frac{\text{C}}{\text{s}}$$

$$\text{Energieeinheiten: } 1 \text{ J} = 1 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = 1 \text{ W} \cdot \text{s}$$

8.10 Elektroden und NERNSTSche

Gleichung –

Wie groß ist der Potentialsprung an der Phasengrenze?



Ist eine Phase elektrisch leitend, weil sie bewegliche Elektronen oder Ionen enthält, so besitzt das elektrische Potential φ im Innern der ganzen Phase einen einheitlichen Wert besitzt.

Zwischen zwei aneinander grenzenden, chemisch verschiedenen Phasen, etwa zwischen zwei Metallen oder zwischen Metall und Lösung, gleicht sich das elektrische Potential dagegen im Allgemeinen nicht aus. Vielmehr bildet sich in der Regel eine wohlbestimmte elektrische Potentialdifferenz, also eine elektrische Spannung, aus. Man nennt diese an den Phasengrenzen entstehenden Spannungen *GALVANISpannungen*. Es gilt

$$\Delta\varphi_{1\rightarrow 2} = \varphi_1 - \varphi_2$$

φ_1 und φ_2 sind die inneren elektrischen Potentiale (GALVANI-Potentiale) der beiden Phasen. Das Innere solcher Phasen ist elektrisch neutral; die überschüssigen positiven oder negativen Ladungsträger sammeln sich in der Randschicht. Jedoch ist ihre Menge dort (größenordnungsmäßig 10^{-10} mol je cm^2 Grenzfläche), verglichen mit den Stoffmengen im Phaseninnern, im Allgemeinen so gering, dass man sie in der Bilanz nicht zu berücksichtigen braucht. Die Ladungsträger in der Randschicht bestimmen zwar entscheidend das elektrische Potential, ändern aber nichts an der Zusammensetzung und nichts am chemischen Geschehen, solange es sich im Phaseninnern abspielt.

8.10.1 Elektronenpotential in Metallen und Kontaktspannung

Ein besonders einfacher Fall einer GALVANISpannung ist die sogenannte Berühr- oder Kontaktspannung zwischen zwei Metallen. Den Elektronen e^- in einem Metall

kann man, ähnlich wie auch den Ionen in einer Lösung, ein chemisches Potential, hier das Elektronenpotential μ_e , zuordnen. μ_e ist von Metall zu Metall verschieden.

Stoff	Na	Zn	Cu	Fe	Ag	Pt	C(Graphit)
$\Delta\mu_e / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-212	-404	-424	-439	-446	-509	-412

Tabelle 41: Potential der Elektronen in verschiedenen Metallen

In Alkali- und Erdalkalimetallen ist das Elektronenpotential vergleichsweise hoch, das heißt die Neigung zur Elektronenabgabe groß. In Platin sind die Elektronen besonders fest gebunden. Berühren sich zwei verschiedene Metalle, dann entzieht das Metall, das die Elektronen stärker bindet, dem anderen Elektronen. Dadurch lädt sich das eine Metall positiv, das andere negativ auf. Als Folge der Aufladung entsteht zwischen den Metallen eine elektrische Potentialdifferenz, also eine elektrische Spannung. Die GALVANISpannung

entspricht dabei dem Abfall des elektrischen Potentials vom Innern (d. h. außerhalb der Randschicht) der Phase I zum Innern der Phase II.

Der Transportvorgang läuft solange, bis sich ein Gleichgewicht einstellt zwischen dem chemischen Antrieb infolge des chemischen Potentialgefälles und dem rücktreibenden elektrischen Antrieb infolge des elektrischen Potentialgefälles.



Abbildung 228: Kontaktpotential zweier unterschiedlicher Metalle

Die zwischen Kupfer und Zink entstehende GALVANISpannung beträgt etwa 0,2 V. Tatsächlich merkt man jedoch von dieser Spannung nichts, wenn man an das Kupfer- und das Zinkstück die beiden Kabel eines Spannungsmessgerätes anklemt.

Beim Übergang vom Kupfer zum Zink steigt das elektrische Potential zwar um 0,2 V an, fällt aber wieder um denselben Betrag, wenn wir vom Zink auf der anderen Seite wieder auf die Kupferleitungen übergehen. Am Messgerät selbst ist von diesen Potentialstufen nichts zu spüren.

Das ändert sich, wenn man neben Elektronenleitern auch noch Ionenleiter in den Kreis einbezieht. Jetzt brauchen sich die GALVANISpannungen nicht mehr zu kompensieren.

8.10.2 GALVANISpannung zwischen Metall und Lösung

An unseren Überlegungen ändert sich fast nichts, wenn wir die Situation an einer Elektrode betrachten. Eine Elektrode besitzt eine Phasengrenze zwischen dem Ionenleiter und dem Elektronenleiter. Durch diese Phasengrenze können Ladungsträger transportiert werden, man spricht von der sog. Durchtrittsreaktion

Durchtritts- reaktion	$v_{Ox} Ox + v_e e^- \rightleftharpoons v_{Red} Red$ <p style="text-align: center;"><i>Reduktion</i> <i>Oxidation</i></p>
Beispiel: Zinkelektrode	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ <p style="text-align: center;"><i>Reduktion</i> <i>Oxidation</i></p>

. Eine Zinkelektrode besteht z.B. aus einem Stück Zink, das in eine Lösung von Zn^{2+} -Ionen eintaucht; Zn bildet dabei zusammen mit den Zn^{2+} -Ionen in der Lösung ein Redoxpaar. Je nach der Zn^{2+} -Konzentration in der Lösung spielt sich an der Metalloberfläche einer der beiden folgenden Vorgänge ab:

- Anlagerung von Zn^{2+} , wodurch sich das Metall positiv gegenüber der Lösung auflädt (kathodischer Prozess = Reduktion),
- Auflösung von Zn zu Zn^{2+} unter Zurücklassung von Elektronen, was zu einer negativen Aufladung des Metalls führt. (anodischer Prozess = Oxidation)

Zwischen Metall und Lösung baut sich in beiden Fällen eine GALVANISpannung $E = \varphi(\text{Metall}) - \varphi(\text{Lösung})$ auf.

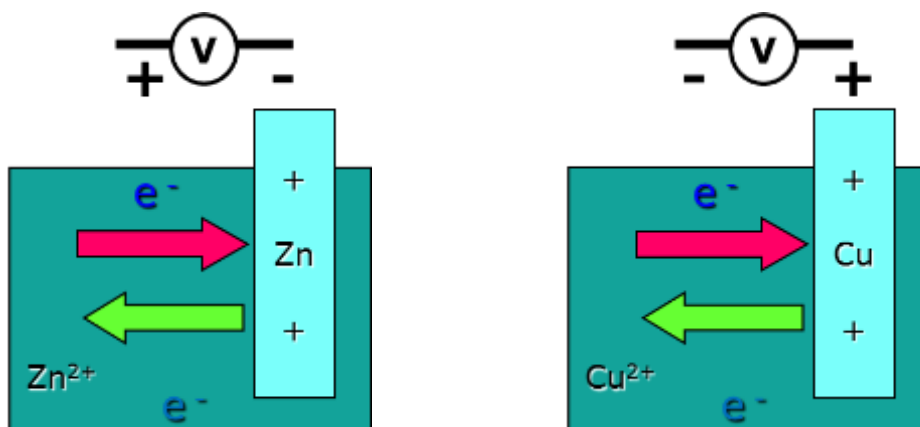


Abbildung 229: Gleichgewichtspotential einer Zinkelektrode und einer Kupferelektrode

Da das chemische Potential der Ionen im Metall im betrachteten Beispiel Zink im Allgemeinen beträchtlich höher liegt als in der Lösung, wandern die Ionen aus dem Metall in die Lösung, was zu einem Überschuss an positiver Ladung in der Lösungsgrenzschicht führt. Die zurückbleibenden überschüssigen Elektronen hingegen laden das Metall negativ gegen die Elektrolytlösung auf. Zwischen beiden Phasen bildet sich somit eine elektrische Potentialdifferenz heraus. Die elektrostatischen Kräfte zwischen den negativen Ladungen, die an der Oberfläche der metallischen Phase verbleiben, und den abgegebenen Kationen bewirken, dass sich die Ionen in der Nähe der Phasengrenze anreichern. Es entsteht eine elektrische Doppelschicht.

Schon äußerst geringe Ionenmengen genügen, um den Stab so stark aufzuladen, dass die chemischen Kräfte nicht mehr ausreichen, um weitere Ionen gegen die elektrischen Feldkräfte in die Lösung zu drücken. Die Differenz der chemischen Potentiale ($\mu_{Zn^{2+}}(\text{Lösung}) - \mu_{Zn^{2+}}(\text{Metall})$) entspricht der Differenz der elektrischen Potentiale ($-v_e F \Delta\varphi$)

$$\Delta\varphi = -\frac{\mu_{Zn^{2+}}(\text{Lösung}) - \mu_{Zn^{2+}}(\text{Metall})}{2F}$$

Eine Ladungsverschiebung mit umgekehrtem Vorzeichen erhält man, wenn das chemische Potential der in Lösung befindlichen Ionen überwiegt. Dies ist z. B. im Allgemeinen bei einem Kupferblech, das in eine Kupfersalzlösung eintaucht, der Fall. Die Cu^{2+} -Ionen wandern aus der Lösung in das Metall, wodurch sich das Metall nun positiv gegenüber der Lösung auflädt.

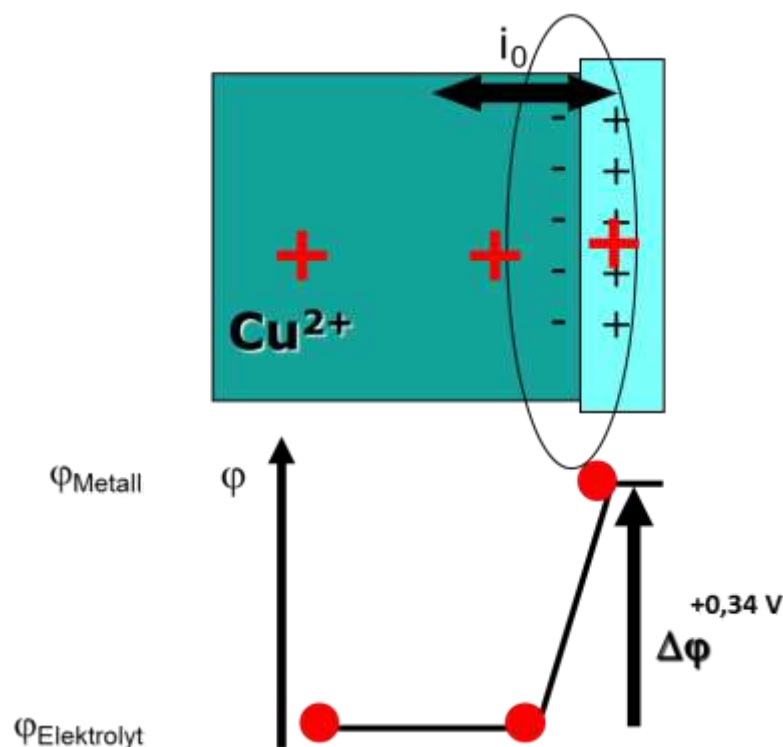


Abbildung 230: Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Kupfer und Elektrolyt

Der Potentialsprung an der Phasengrenze zwischen Elektronen- und Ionenleiter wird als *Elektrodenpotential* bezeichnet.

$$\Delta\varphi(\text{Elektrode}) = \varphi(\text{Metall}) - \varphi(\text{Elektrolyt})$$

Im Stromlosen Zustand ($I=0$) spricht man auch vom Leerlaufpotential E_{redox}

$$E_{\text{redox}} = \Delta\varphi(\text{Elektrode}; I = 0)$$

Das Leerlaufpotential hängt von den Konzentrationen aller Reaktanden der Durchtrittsreaktion ab.

Liegen alle Reaktanden im Standardzustand vor ($c_i=1$ mol/L; $p_i=1$ bar; $x_i=1$), so besitzt die Elektrode das Standardpotential E° . Die Standardpotentiale sind in der sog. Spannungsreihe tabelliert.

In der Tabelle sind eine Reihe von Standard-Elektrodenpotentialen bei 25°C aufgeführt. Die am stärksten negativen Potentiale - also die Elemente mit der stärksten Reduktionskraft - liegen am linken Rand des Periodensystems. Die am höchsten positiven Potentiale - die Elemente mit der stärksten Oxidationskraft - sind rechts oben im Periodensystem zu finden.

Liegt kein Standardzustand vor, so lässt sich das Potential mit der NERNSTSchen Gleichung berechnen.

NERNSTSche Gleichung	$E(\text{Red} / \text{Ox}) = E^\circ(\text{Red} / \text{Ox}) + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{[\text{Ox}]^{\nu_{\text{Ox}}}}{[\text{Red}]^{\nu_{\text{Red}}}}$
Beispiel: Zinkelektrode	$E(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = E^\circ(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) + \frac{RT}{2 F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$

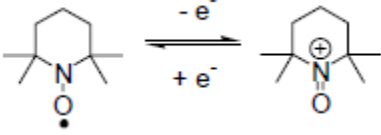
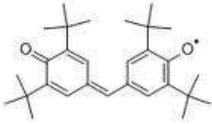
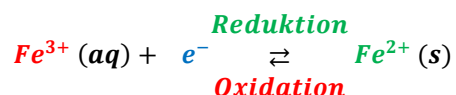
Oxid. Form/ red. Form	Durchtrittsreaktion	E_{redox}^0 (V)
Oxidierete Form ist stark oxidierend		
MnO_4^- , H^+/Mn^{2+} , H_2O	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1,51
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1,36
O_2 , H^+/H_2O	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	+1,23; +0,82 bei pH = 7
TEMPO-Radikal		≈ 0,95
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
O_2 , H_2O/OH^-	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$	+0,40; +0,82 bei pH = 7
Galvinoxyl-Radikal		≈ 0,28
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$AgCl/Ag$, Cl^-	$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
H^+/H_2	$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	0, per Definition
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,04
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn(s)$	-0,14
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
H_2O/H_2 , OH^-	$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,83; -0,42 bei pH = 7
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1,66
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2,36
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3,05
Reduzierte Form ist stark reduzierend		

Tabelle 42: Standardpotentiale bei 25 °C

8.10.3 Redoxelektroden.

Taucht man in eine Lösung eines Redoxpaares ein chemisch indifferentes Metall wie Platin, das praktisch keine Metallionen mit der Lösung austauscht, wohl aber Elektronen aufzunehmen (oder abzugeben) vermag, dann ergibt sich ein elektrochemischer Gleichgewichtszustand unter Aufladung des Metallblechs oder -stabs und Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht.

Für das Redoxpotential des Paares aus zwei- und dreiwertigem Eisen



erhalten wir mit $\nu_e = 1$:

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + 0,059\text{V} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

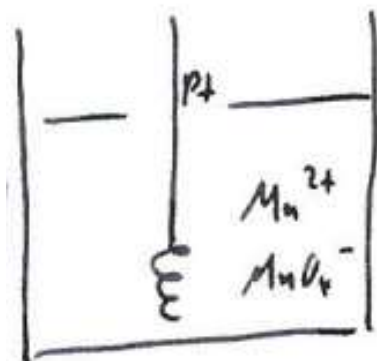


Abbildung 231: Redoxelektrode

Eine Vergrößerung von $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ um das 10fache führt zu einer Erhöhung von E um 59 mV. Die Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ wird in der folgenden Abbildung dargestellt.

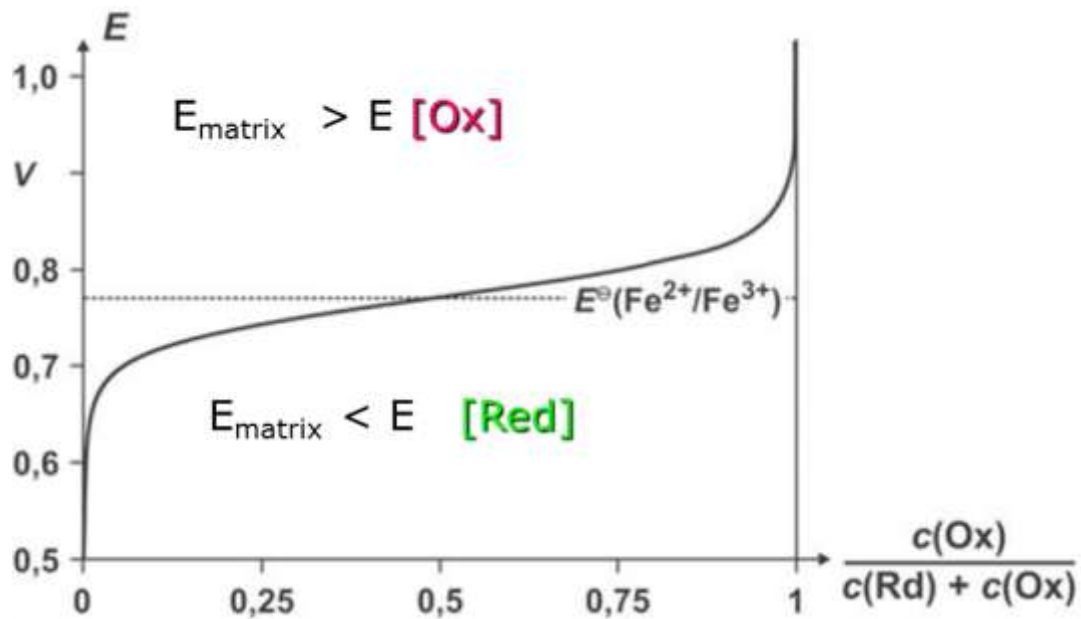
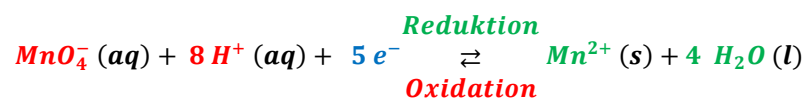


Abbildung 232: Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials E für das Paar Fe^{2+}/Fe^{3+} bei 298 K (Als Abszisse wurde der Quotient $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]}$ gewählt.)

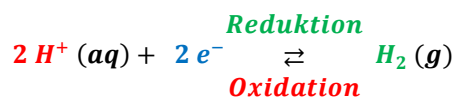
Ein weiteres Beispiel ist die Permanganatelektrode



$$E(Mn^{2+}/MnO_4^-) = E^\circ(Mn^{2+}/MnO_4^-) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{2+}] [H_2O]^4}$$

8.10.4 Gaselektroden (Nichtmetallelektroden)

Das Redoxpaar besteht bei Nichtmetallelektroden meist aus einem Gas und gelösten Ionen; zur Ableitung wird ein inerte Elektronenleiter verwendet. Bei der Wasserstoffelektrode wird beispielsweise ein Platinblech in eine Lösung getaucht, die Wasserstoffionen enthält und wird von Wasserstoffgas umspült. Die Durchtrittsreaktion lautet:



$$E(\text{H}_2/\text{H}^+) = E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}$$

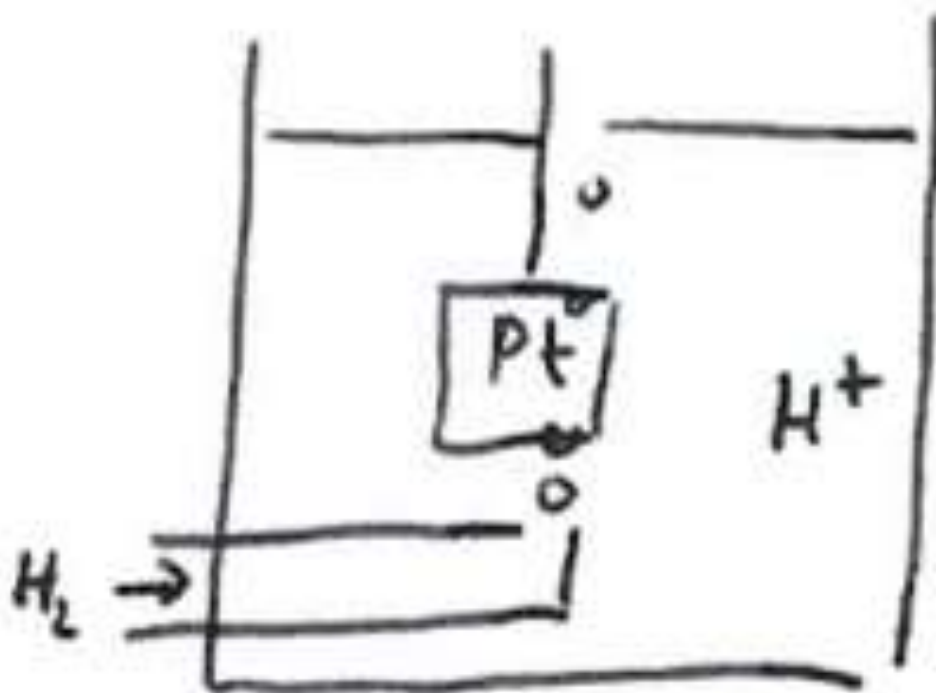


Abbildung 233:Gaselektrode

8.10.5 Elektrode 1. Art (Metallionenelektroden)

Bei Elektroden 1. Art besteht das Redoxpaar aus einem Metall und den zugehörigen Metallionen.

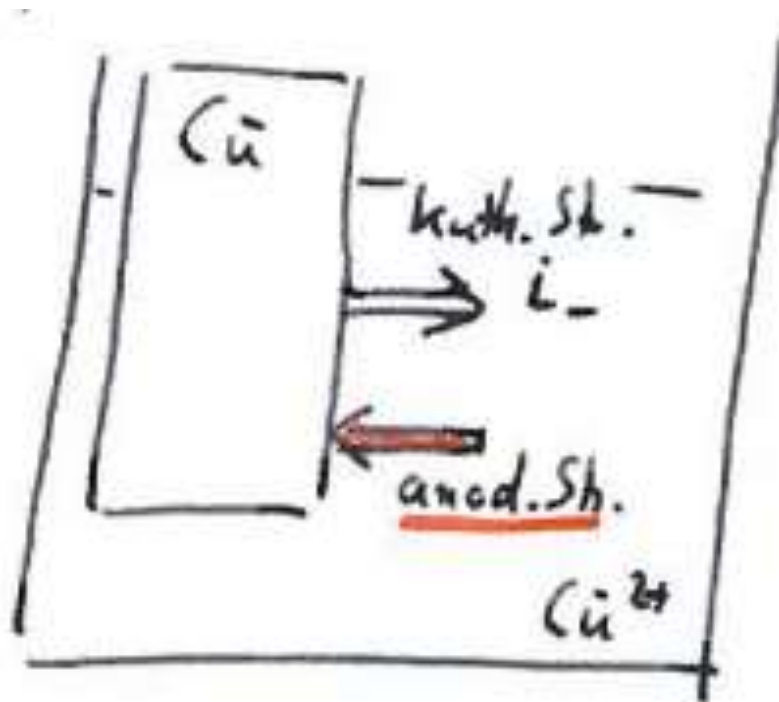
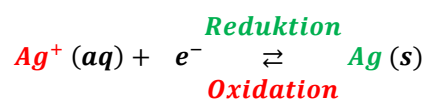


Abbildung 234: Elektrode 1. Art



$$E(Ag/Ag^+) = E^\circ(Ag/Ag^+) + \frac{RT}{1F} \ln \frac{[Ag^+]}{[Ag]}$$

8.10.6 Elektroden 2. Art (Deckschichtelektroden)

In speziellen Fällen kann eine Ionenelektrode auch auf andere als die zugehörigen Ionen ansprechen. So erhält man eine Elektrode, die auf Cl^- -Ionen anspricht, wenn man Silber mit einer dünnen Schicht aus schwerlöslichem Silberchlorid überzieht; man spricht auch von einer sogenannten Deckschichtelektrode. Das Silberchlorid ist ein Festelektrolyt, in dem die Silberionen eine gewisse Beweglichkeit haben.

Denken wir uns das Stück Silber mit seiner AgCl -Deckschicht in eine Cl^- -Lösung getaucht. Die Grenzfläche Metall/Deckschicht ist für Ag^+ durchlässig, nicht aber für Cl^- oder Elektronen. Daher stellt sich dort eine GALVANISpannung ein, die allein durch den Unterschied des chemischen Potentials der Ag^+ -Ionen in beiden Phasen bestimmt wird. Da dies feste Werte sind, hat auch die GALVANISpannung einen festen Wert.

Die Grenzfläche Deckschicht/ Lösung ist für Cl^- und Ag^+ durchlässig, so dass Ag^+ - und Cl^- -Ionen um die Einstellung der GALVANISpannung wetteifern. Da jedoch in einer Cl^- -Lösung freie Ag^+ -Ionen nur in verschwindend kleiner Konzentration vorliegen können, bestimmen allein die Cl^- -Ionen die GALVANISpannung an dieser Grenzfläche.

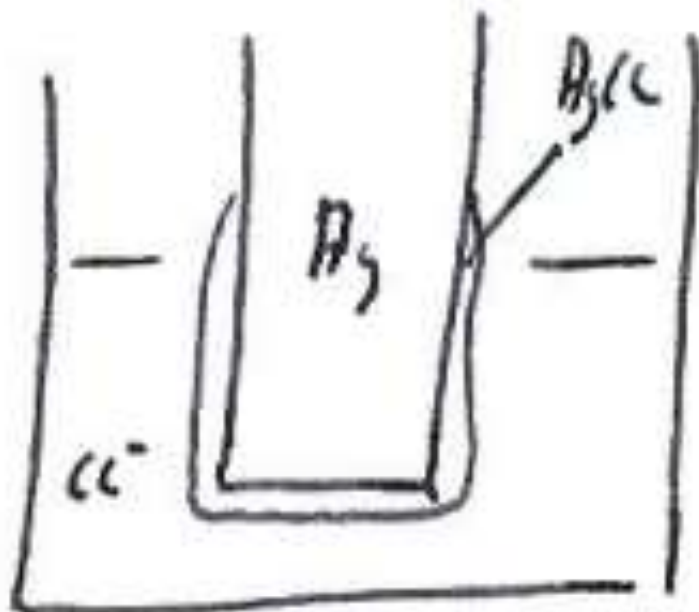
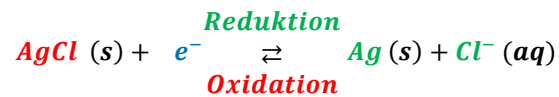


Abbildung 235: Elektrode 2. Art

Die Elektrodenreaktion lässt sich beschreiben durch



Das Elektrodenpotential der Silber-Silberchlorid- Elektrode erhält man zu:

$$E(\text{Ag, Cl}^- / \text{AgCl}) = E^\circ(\text{Ag, Cl}^- / \text{AgCl}) + \frac{RT}{1F} \ln \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag}][\text{Cl}^-]}$$



Aufgrund ihres sehr gut reproduzierbaren Potentials wird die Silber-Silberchlorid-Deckschichtelektrode gerne als Bezugs- oder Referenzelektrode verwendet.



Abbildung 236: Silberchlorid-Elektrode

Das Elektrodenpotential der Silber-Silberchlorid-Elektrode beträgt bei 298 K und Verwendung von gesättigter KCl-Lösung als Elektrolyt +0,1976 V.

Die Elektrode ist miniaturisierbar und z.B. auch zur Messung von Potentialen in biologischen Systemen geeignet.

<p style="text-align: center;">8.11 Übungsaufgabe - <i>Elektroden und</i> <i>„elektromotorische Kraft (EMK)“</i></p>		
---	--	---

Eine Sauerstoffelektrode ($\text{pH}=7$, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$) und eine Silberelektrode ($c(\text{Ag}^+) = 10^{-4} \text{ mol/L}$) werden bei 298 K zusammengeschaltet.

- Berechnen Sie die **Leerlaufspannung E** dieser GALVANISCHEN Zelle
- Welche Elektrode ist die **Anode**; welche Elektrode ist der **+ Pol** der Zelle ?
- Welche **Redoxreaktion** läuft insgesamt ab, wenn Strom durch die Zelle fließt

$$\text{FARADAY – Konstante} : 96.485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

$$\text{Standardpotential der Halbreaktion } 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} : 1,23 \text{ V}$$

$$\text{Standardpotential der Halbreaktion } \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} : 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Gaskonstante } R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

8.12 Zusammenschaltung von Elektroden zu GALVANISCHEN Zellen -

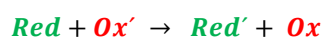
Die Kathode ist freiwillig positiv



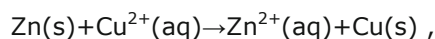
An Durchtrittsreaktionen sind stets Elektronen beteiligt. Da Elektronen unter den üblichen Laborbedingungen jedoch nicht frei auftreten, kommen Vorgänge dieser Art nie allein vor, sondern stets gepaart. Eine vollständige Redoxreaktion besteht also aus zwei Halbreaktionen,



von denen die erste rückwärts und die zweite vorwärts läuft oder umgekehrt. Damit die Kopplung möglich ist, müssen die beiden Halbreaktionen so formuliert sein, dass die Umsatzzahl ν_e der Elektronen in beiden Umsatzformeln übereinstimmt. Gegebenenfalls erreicht man dies, indem man die Umsatzformeln mit passenden Zahlenfaktoren multipliziert. Als Gesamtreaktion ergibt sich dann:



Ein Beispiel stellt die Reaktion von Zinkspänen mit Kupfersulfatlösung dar,



wobei die Halbreaktionen



in Betracht zu ziehen sind (zugehörige Redoxpotentiale: $E^\circ(Zn/Zn^{2+}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(Cu/Cu^{2+}) = +0,34 \text{ V}$). Schüttet man Zinkspäne in eine Kupferionen enthaltende Lösung, so werden sie in einem rasch sich verdichtenden Niederschlag sofort schwarz. Der Niederschlag färbt sich langsam kupferbraun, während die Lösung ihre Farbe von blau über grün und braun bis hin nach farblos ändert. Gleichzeitig wird ein starker Anstieg der Temperatur beobachtet.

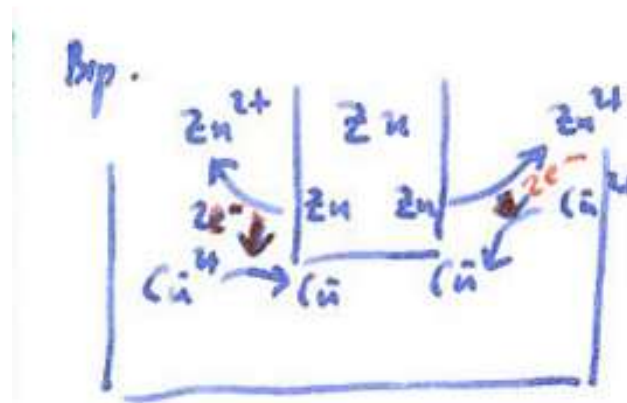


Abbildung 237: spontane Reduktion von Kupferionen mit Zink

Die beiden Halbreaktionen können aber auch räumlich voneinander getrennt, d. h. verteilt auf zwei Halbzellen einer GALVANISCHEN Zelle vorliegen, die durch einen äußeren Leiterkreis miteinander verbunden sind. So setzt sich das sog. DANIELL-Element aus einer Zn und einer Cu-Elektrode zusammen, die jeweils in eine zugehörige Zn^{2+} - bzw. Cu^{2+} -Lösung tauchen, wobei beide Elektrolytlösungen über ein Diaphragma miteinander in Kontakt stehen. Um Diffusionsspannungen zu vermeiden, kann auch eine Salzbrücke eingesetzt werden.

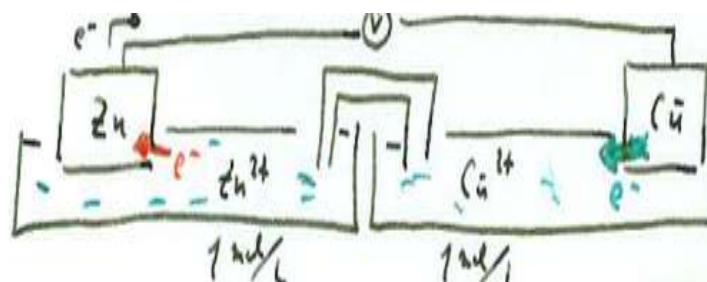
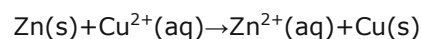


Abbildung 238: DANIELL-Element (reversible Reduktion von Kupferionen mit Zink)

Auch weiterhin besteht nun das Gefälle der chemischen Potentiale, das die Reaktion



vorantreibt, doch können die Reaktanten nicht mehr so einfach zueinander gelangen, da sie durch eine nur für Ionen, nicht aber Elektronen durchlässige Wand, nämlich die Elektrolytlösungen, voneinander getrennt sind. Während die Ionen in der Elektrolytlösung wandern können, müssen die Elektronen über den äußeren Leiterkreis gelenkt werden.

An der Zinkelektrode gehen Zinkionen in Lösung, d. h., es findet eine **Oxidation** statt; es handelt sich daher um die **Anode**. Der Elektronendruck durch die zurückbleibenden Elektronen führt dazu, dass sich diese Elektrode negativ auflädt.

An der Kupferelektrode scheiden sich hingegen Kupferionen in Form von neutralem Kupfer ab, d. h., die Ionen werden **reduziert** (**Kathode**). Der durch den Elektronenverbrauch entstehende Elektronensog lässt diese Elektrode positiv werden.

Zwischen den beiden Elektroden entsteht folglich eine elektrische Spannung. Doch stellt sich an den Elektroden bereits nach Übergang unwägbare kleiner Ionenmengen elektrochemisches Gleichgewicht ein.



$$Q_{p,\text{spontan}} = \xi \cdot \Delta_R H$$

$$W_{\text{el.,reversibel}} = \xi \cdot \Delta_R G$$

Abbildung 239: spontane Redoxreaktion und GALVANISCHE Kette

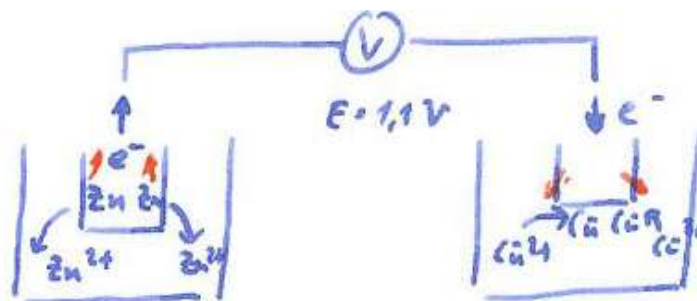
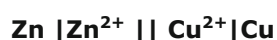


Abbildung 240: Elektrodenvorgänge im DANIELL-Element

Bei der Darstellung GALVANISCHER Zellen gelten folgende Konventionen:

Im Zellschema bedeutet ein senkrechter Strich eine Phasengrenze; ein senkrechter Doppelstrich einen Stromschlüssel. Die Kurzschreibweise eines DANIELL-Elements mit Stromschlüssel lautet daher



In einer Teilreaktion wird das Redoxpaar oxidiert, in der anderen Teilreaktion das andere Paar reduziert:

Oxidation (Anode): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$. (links im Zellschema)

Reduktion (Kathode): $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (rechts im Zellschema)

Läuft die Redoxreaktion ab, so wird positive Ladung von links nach rechts durch die Zelle transportiert (und daher von rechts nach links durch den äußeren Teil des Stromkreises). Die rechte Elektrode ist also der positive Pol. Messen wir die Spannung dieser Zelle stromlos, um das Gleichgewicht nicht zu stören, so entspricht sie der Differenz aus Kathoden- und Anodenpotential:

$$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

ΔE wird als Leerlaufspannung der Zelle, aus historischen Gründen aber auch als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet.

Leerlaufspannung („EMK“) eines GALVANISCHEN Elements	$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$
Mindest-Zersetzungsspannung einer Elektrolysezelle	$U_{\text{Zerr}} = -(E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}))$

für das DANIELL- Element: $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = +1,10 \text{ V}$

Bei GALVANISCHEN Zellen ist $E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$ immer positiv. Läuft die Reaktion in der angegebenen Richtung jedoch nicht freiwillig ab (bei Elektrolysezellen), so wird $E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$ negativ und entspricht dem Betrag der *Mindest-Zersetzungsspannung*.

Zusammengefasst: Bei freiwilligem Ablauf der Reaktion wird die Elektrode mit dem größeren Redoxpotential die **Kathode** und die mit dem kleineren Redoxpotential die **Anode**.

Die Teilreaktion (Redoxpaar) mit dem größeren Redoxpotential wirkt als Oxidationsmittel und wird selbst **reduziert**. Die Teilreaktion (Redoxpaar) mit dem kleineren Redoxpotential wirkt als Reduktionsmittel und wird selbst **oxidiert**.

Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der EMK der Zelle und dem Antrieb $-\Delta G$ der zugrundeliegenden Gesamtreaktion:

Leerlaufpotential („EMK“) und freie Enthalpie	$\Delta E = -\frac{\Delta_R G}{\nu_e F}$
--	--

wobei ν_e die Zahl der bei einem Formelumsatz ausgetauschten Elektronen bedeutet. Die Messung von Zellspannungen im stromlosen Zustand kann also eingesetzt werden, um die freie Enthalpie und damit den Antrieb einer interessierenden Reaktion zu bestimmen.

Wie die Redoxpotentiale, ist aber auch die Ursprungsspannung einer Zelle konzentrationsabhängig. Wir wollen die allgemein formulierte Zellreaktion



betrachten. Wenn wir nun für die Redoxpotentiale die NERNSTSCHE Gleichung ansetzen,

$$E(\text{Red}/\text{Ox}) = E^\circ(\text{Red}/\text{Ox}) + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E(\text{Red}'/\text{Ox}') = E^\circ(\text{Red}'/\text{Ox}') + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{[\text{Ox}']}{[\text{Red}']}$$

so erhalten wir die folgende Beziehung

$$\Delta E = E(\text{Red}'/\text{Ox}') - E(\text{Red}/\text{Ox})$$

Die hier besprochene GALVANISCHE Zelle, das DANIELL-Element, ist nur eine von vielen möglichen Bauformen. Gemeinsam ist allen GALVANISCHEN Zellen, dass eine (in zwei Teilreaktionen zerlegte) chemische Umsetzung dazu benutzt wird, einen Elektronenstrom zu erzeugen. Diese Zellen ermöglichen es, die bei chemischen Reaktionen freiwerdende Energie auf elektrischem Wege nutzbar zu machen.

Beim Stromfluss über den Verbraucher sinkt jedoch die elektrische Spannung, das elektrochemische Gleichgewicht wird gestört.

$$\Delta E = E^\circ(\text{Red}'/\text{Ox}') + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{[\text{Ox}']}{[\text{Red}']} - E^\circ(\text{Red}/\text{Ox}) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

und damit die NERNSTSCHE Gleichung für die Gesamtreaktion

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{[\text{Ox}'] [\text{Red}]}{[\text{Red}'] [\text{Ox}]}$$

mit

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Red}'/\text{Ox}') - E^\circ(\text{Red}/\text{Ox})$$

als Standard-EMK der Zelle. Für die Konzentrationsabhängigkeit von ΔE im Falle des DANIELL-Elementes erhalten wir z. B.

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Während GALVANISCHE Zellen auf Grund der im Innern freiwillig ablaufenden chemischen Reaktion nutzbare Energie zu liefern vermögen, muss die Umkehrung der Zellreaktion durch Energiezufuhr erzwungen werden. Dazu wird von außen eine Gegenspannung angelegt, die die Leerlaufspannung ΔE der Zelle überschreitet (Elektrolyse). Gegenüber der GALVANISCHEN Zelle kehrt sich das Ladungsvorzeichen der Elektroden um; die positiv geladene Elektrode ist jetzt die Anode, die negativ geladene die Kathode. Aber auch hier erfolgt an der Anode die Oxidation, an der Kathode die Reduktion.

8.12.1 Potentialverlauf in einer GALVANISCHEN ZELLE

Während das elektrische Potential in (guten) elektrischen Leitern (also in den Elektrolyten und in den Metallen) konstant ist, tritt an jeder Phasengrenze zwischen zwei unterschiedlichen Leitern ein Potentialsprung auf. Der Potentialsprung an der Phasengrenze zwischen zwei Elektrolyten heißt Diffusions- oder Membranpotential.

$$\Delta\varphi(\text{Diffusion}) = \varphi(\text{Elektrolyt I}) - \varphi(\text{Elektrolyt II})$$

Der Potentialsprung an der Phasengrenze zwischen Elektronen- und Ionenleiter ist das *Elektrodenpotential*.

$$\Delta\varphi(\text{Elektrode}) = \varphi(\text{Metall}) - \varphi(\text{Elektrolyt})$$

Im Stromlosen Zustand ($I=0$) spricht man auch vom Leerlaufpotential E_{redox}

$$E_{\text{redox}} = \Delta\varphi(\text{Elektrode}; I = 0)$$

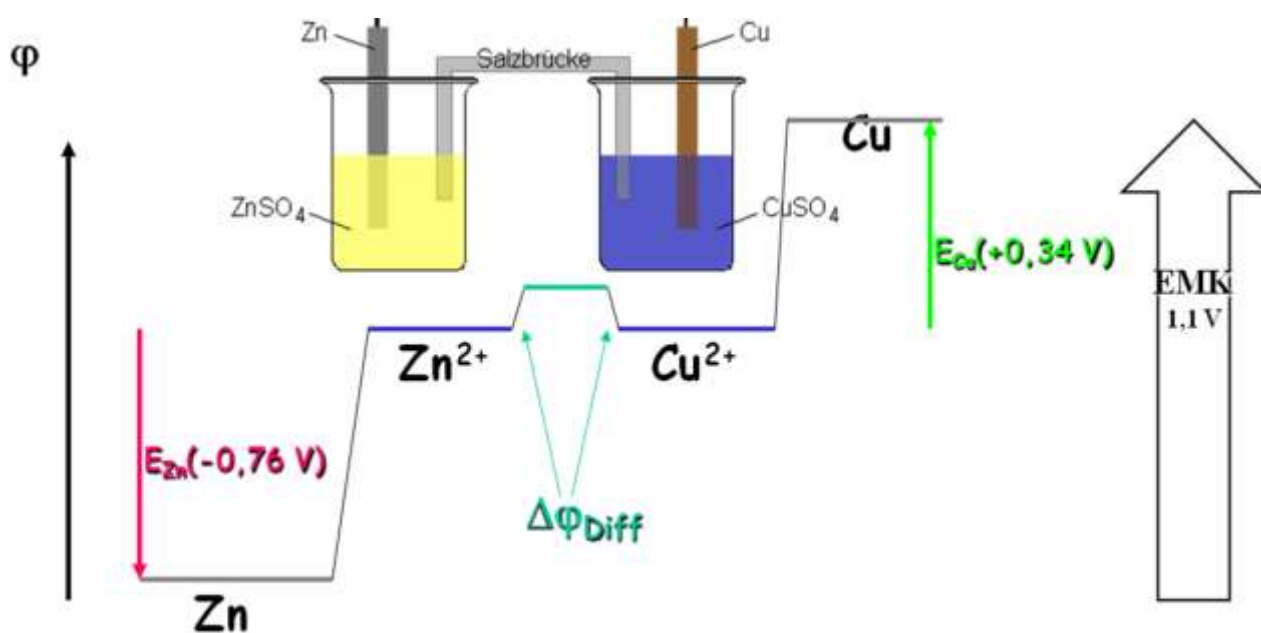


Abbildung 241: Potentialverlauf in einem GALVANISCHEN Element

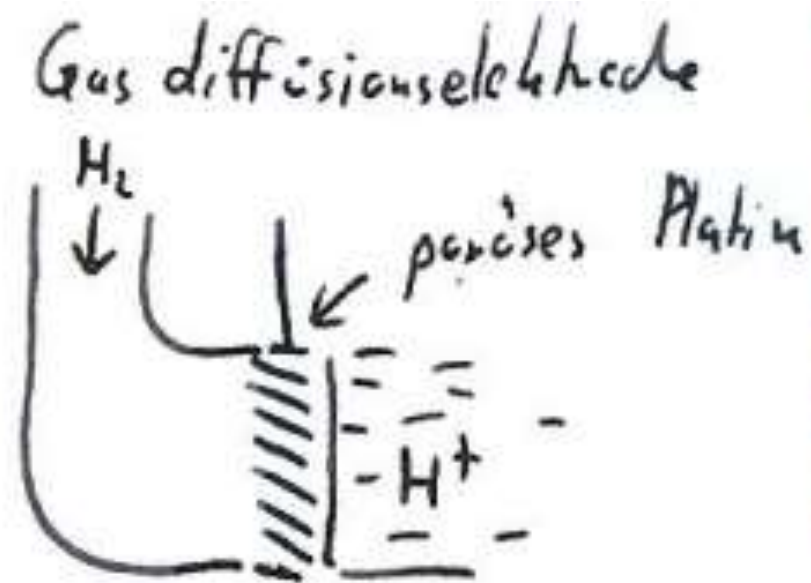


Abbildung 242: Dreiphasenzone einer Gasdiffusionselektrode

Man vergrößert deshalb die Elektrodenoberfläche durch Verwendung poröser Folienelektroden, die zwischen Elektrolyt- und Gasraum angeordnet sind. In einer solchen Gasdiffusionselektrode läuft die stromliefernde Reaktion in ringförmigen Reaktionszentren im Inneren der Vielzahl von Poren ab. Als Elektrodenmaterial bewährt

haben sich Platin-Metalle und Silberbeschichtete Graphitelektroden.

Während des Betriebs der Elektrode dürfen sich die Poren weder durch zu hohe Kapillarkräfte mit Elektrolyt vollsaugen, noch darf der Elektrolyt durch zu hohen Gasdruck aus den Poren ganz verdrängt werden, da in beiden Fällen die Elektrode unwirksam wird.

8.12.3 Thermodynamische Funktionen aus Zellpotentialen

Im Folgenden wollen wir einen Zusammenhang zwischen den bekannten thermodynamischen Größen und der Gleichgewichtszellspannung ableiten, da man dann auf einfache Weise Gleichgewichtskonstanten, Freie Enthalpien und Entropien verschiedenster Reaktionen messen kann. Der Zusammenhang zwischen Standardpotentialen und Freier Standardenthalpie der Zellreaktion ist durch $\Delta_R G^\circ = -\nu_e F \Delta E^\circ$ gegeben.

Aus der thermodynamischen Beziehung $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ folgt, dass die Entropie der Zellreaktion sich aus der Temperaturabhängigkeit dE°/dT des Zellpotentials ergibt

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

$$\frac{dE^\circ}{dT} = \frac{\Delta_R S^\circ}{\nu_e F}$$

Leerlaufpotential („EMK“) und Entropie	$\frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \frac{\Delta_R S}{\nu_e F}$
---	---

Wir können also aus elektrochemischen Messungen Reaktionsentropien der Zellreaktionen und daraus die Entropien der Ionen in Lösung bestimmen.

Nutzen wir nun noch die Beziehung $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, dann erhalten wir für die Reaktionsenthalpie:

Leerlaufpotential („EMK“) und Enthalpie	$\Delta_R H = -\nu_e F \left[\Delta E - T \left(\frac{d\Delta E}{dT} \right) \right]$
--	---

Man hat auf diese Weise eine Alternative zur kalorimetrischen Messung von $\Delta_R H^\circ$ und kann (aufgrund der Vereinbarung, dass $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ ist) die Standardbildungsenthalpien von Ionen in Lösung bestimmen. Elektrochemische Messungen lassen sich somit zur Berechnung aller thermodynamischen Größen verwenden.

8.13 Übungsaufgabe – Thermodynamik einer Brennstoffzelle



1 Mol Wasserstoff wird in einer ideal arbeitenden Brennstoffzelle (PEMFC) zu flüssigem Wasser umgesetzt

- Wieviel **elektrische Energie W_{el}** und wieviel **Wärme Q** werden dabei abgegeben?
- Berechnen Sie den (idealen) **Wirkungsgrad η** ($= \Delta G/\Delta H$) dieser Brennstoffzelle.
- Die Zelle liefert einen Strom von 50 mA; Welches **Volumen Wasserstoff V_{H_2}** ($p= 1 \text{ bar}$, $T = 300 \text{ K}$) wird an der Anode pro Stunde umgesetzt?

$$\text{FARADAY – Konstante} : 96.485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molmasse von Wasserstoff } H_2: 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molare Standard – Bildungsenthalpie von Wasser (l)}: - 285,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Normalentropie von Wasserstoff (g)}: 130,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Normalentropie von Sauerstoff (g)}: 205,0 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Normalentropie von Wasser (l)}: 69,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

8.14 Diffusions-, Membran- und DONNAN-Potential –

*Wie groß ist der Potentialsprung
zwischen zwei Elektrolyten?*



Nicht nur an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung, sondern auch an der Phasengrenze zwischen zwei Elektrolytlösungen stellt sich eine GALVANISpannung ein. Um eine schnelle Vermischung der Lösungen zu vermeiden, ist die Phasengrenze meist durch eine feinporige Wand (aus gesintertem Glas oder Keramik), ein sogenanntes Diaphragma, stabilisiert.

Ursache für die Ausbildung der GALVANISpannung sind die unterschiedlichen chemischen Potentiale der verschiedenen Ionensorten in den beiden benachbarten Phasen. Auf Grund des Potentialgefälles setzt eine Diffusion der Ionen durch die Phasengrenze ein. Wegen ihrer unterschiedlichen Beweglichkeiten wandern sie jedoch mit ungleicher Geschwindigkeit, so dass es zu einer Ladungstrennung und damit einem Sprung des elektrischen Potentials in der Grenzschicht kommt. Eine Berechnung dieser GALVANISpannung, die als Diffusions(GALVANI)spannung $\Delta_{Diff}\varphi$ bezeichnet wird, ist im allgemeinen Fall sehr schwierig. Für den Sonderfall aber, dass nur zwei Arten von Ionen austauschfähig sind, lässt sich eine recht einfache Gleichung angeben.

Die im stationären Zustand vorliegende Potentialdifferenz $\Delta_{Diff}\varphi$ ergibt sich für einen 1-1-wertigen Elektrolyten zu

**Diffusions-
Potential**

$$\Delta_{Diff}\varphi = \varphi(II) - \varphi(I) = -(t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{[i]^{II}}{[i]^I}$$

wobei es sich bei t_+ bzw. t_- um die Überföhrungszahl der Kationen bzw. der Anionen handelt.

Der Betrag der Diffusionsspannung ist um so höher, je stärker sich die beiden Ionen in ihrer Beweglichkeit unterscheiden.

Um die Diffusionsspannung zwischen zwei Elektrolyten zu eliminieren (z.B. in einem GALVANISchen Element) schaltet man eine dritte Elektrolytlösung hoher Konzentration dazwischen. Dieser Elektrolyt ist so gewählt, dass er nur zwei Sorten von Ionen enthält mit betragsmäßig gleicher Ladung und möglichst gleicher Beweglichkeit. Beispiele für solche Elektrolyte sind KCl und NH_4NO_3 . Man nennt eine auf diese Weise hergestellte, nahezu spannungslose Verbindung zwischen zwei Elektrolyten eine *Salzbrücke* oder einen *Stromschlüssel*.

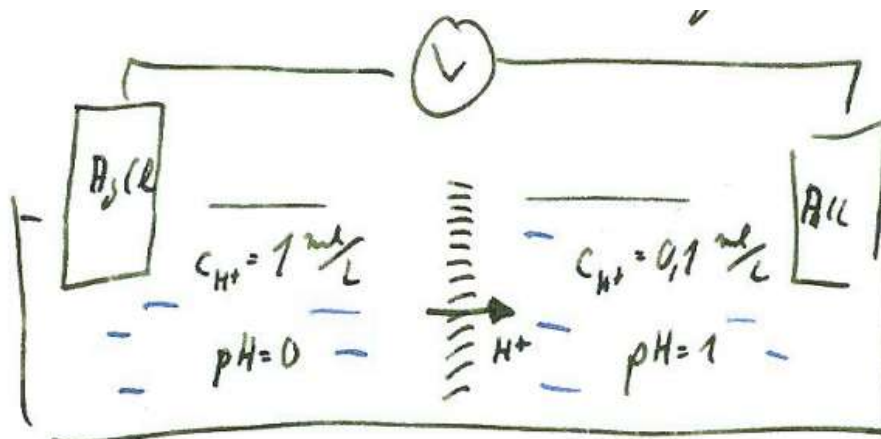


Abbildung 243: Diffusionspotential

Wenn zwei Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentration ($c(I)$ bzw. $c(II)$) durch eine, nur für eine Ionenart durchlässige Wand voneinander getrennt sind, entsteht eine Spannung, das sog. Membranpotential.

Auf Grund der unterschiedlichen chemischen Potentiale auf beiden Seiten der Membran besteht eine natürliche Neigung zum Konzentrationsausgleich für alle Ionen. Da die Membran aber nur für bestimmte Ionen durchlässig ist, können auch nur diese von der Seite höherer Konzentration zur Seite niedrigerer Konzentration wandern. Daraus resultiert ein Ladungsüberschuss auf der einen und somit eine elektrische Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ zwischen beiden Bereichen. Der Aufbau der Potentialdifferenz ruft ein elektrisches Feld und dieses starke rücktreibende Kräfte hervor. Im Gegensatz zur Diffusionsspannung, die auf Grund eines stetigen Stofftransports entsteht, handelt es sich bei der Ausbildung der Membranspannung also um einen Gleichgewichtseffekt.

Die Differenz des elektrischen Potentials zwischen beiden Lösungen, die sogenannte Membranspannung, beträgt im Gleichgewicht

Membranpotential	$\Delta_{Mem}\varphi = \varphi(II) - \varphi(I) = - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{[i]^{II}}{[i]^{I}}$
-------------------------	--

Als Membran für Na^+ - oder auch Li^+ -Ionen eignen sich hauchdünne Schichten Na_2O - bzw. Li_2O -haltiger Gläser (Glaselektrode zur pH-Messung). Eine dünne LaF_3 -Schicht eignet sich als Membran für F^- -Ionen, in bestimmter Weise vorbehandeltes ZrO_2 bei höherer Temperatur als Membran für O^{2-} -Ionen. (Lambda-Sonde). Eine bedeutende Rolle spielen Membranspannungen an biologischen Membranen, z. B. bei der Informationsübertragung in den Nervenzellen.

Ist eine Membran gleichzeitig für mehrere Ionen durchlässig, so bedeutet dies, dass die oben genannte Gleichung für jede Ionensorte einzeln erfüllt sein muss:

$$\Delta_{Mem}\varphi = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{[i]^{II}}{[i]^I} = -\frac{RT}{z_j F} \ln \frac{[j]^{II}}{[j]^I} = \dots$$

DONNAN-Gleichung	$\left(\frac{[i]^{II}}{[i]^I}\right)^{\frac{1}{z_i}} = \left(\frac{[j]^{II}}{[j]^I}\right)^{\frac{1}{z_j}}$
für zwei entgegengesetzt geladene einwertige Ionen	$[i]^I [j]^I = [i]^{II} [j]^{II}$

Diese Beziehung wird nach dem Chemiker Frederick George DONNAN, der 1911 seine Theorie zur Erklärung von Membrangleichgewichten veröffentlichte, auch DONNAN-Gleichung genannt.

Falls die Membran für alle anwesenden Ionensorten durchlässig ist, dann gleichen sich die Konzentrationen aller Ionen aus und die elektrische Potentialdifferenz verschwindet. Ist die Membran dagegen für irgendeine Ionensorte B undurchlässig und ist [B] auf beiden Seiten ungleich, dann ist selbst im Gleichgewicht stets eine elektrische Spannung an der Membran vorhanden.

Ein Beispiel soll den letztgenannten Fall veranschaulichen. In einer Zelle gibt es viele höhermolekulare Stoffe, die geladene Gruppen tragen wie Proteine und Nukleinsäuren, für die die Zellmembran praktisch undurchdringlich ist.

Die Konzentrationen der Kationen innerhalb und außerhalb der Zelle sowie das DONNAN-Potential lassen sich aus den folgenden Beziehungen berechnen

$$[Na^+]^I [Cl^-]^I = [Na^+]^{II} [Cl^-]^{II} \quad (\text{DONNAN-Gleichung})$$

$$z_+ [Prot^{z_+}]^{II} + [Na^+]^{II} = [Cl^-]^{II} \quad (\text{Elektroneutralitätsbedingung})$$

$$\Delta_{Mem}\varphi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{[Na^+]^{II}}{[Na^+]^I} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]^{II}}{[Cl^-]^I} \quad (\text{Membranpotential})$$

8.15 Übungsaufgabe –
Membranpotential an einer
Nervenzelle



Eine semipermeable Zellmembran (durchlässig für Kaliumionen, undurchlässig für alle anderen Ionen, d.h. $t^+ = 1$) trennt zwei Lösungen der Kaliumkonzentrationen 155 mmol/L (Zellinneres) und 4 mmol/L (Zelläußeres)

- a) Berechnen Sie das **Diffusionspotential** $\Delta\phi_{\text{diff}}$ zwischen den Lösungen bei 37 °C.
 b) Welche Lösung hat das **positivere Potential**?

$$\text{FARADAY – Konstante} : 96.485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

$$\text{Gaskonstante } R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

8.16 Zersetzungsspannung bei der

Elektrolyse –

*Eine endergonische Reaktion wird
erzwungen*



In GALVANISCHEN Elementen laufen Redoxprozesse freiwillig ab. GALVANISCHE Elemente können daher elektrische Arbeit leisten. Durch Zuführung einer elektrischen Arbeit in Form einer Gleichspannung kann die Umkehrung der im GALVANISCHEN Element freiwillig ablaufenden Reaktion erzwungen werden. Die Umkehrung des GALVANISCHEN Prozesses nennt man Elektrolyse.

GALVANISCHES Element:

freiwilliger Prozess

Elektrolyse:

erzwungener Prozess (Umkehrung des GALVANI'schen Prozesses)

Der Prozess der Elektrolyse läuft nicht freiwillig ab. Um die Redoxreaktion zu erzwingen müssen durch Anlegen einer

externen Spannung den Teilchen an der Anode Elektronen entzogen werden, und an der Kathode Elektronen zur Verfügung gestellt werden.

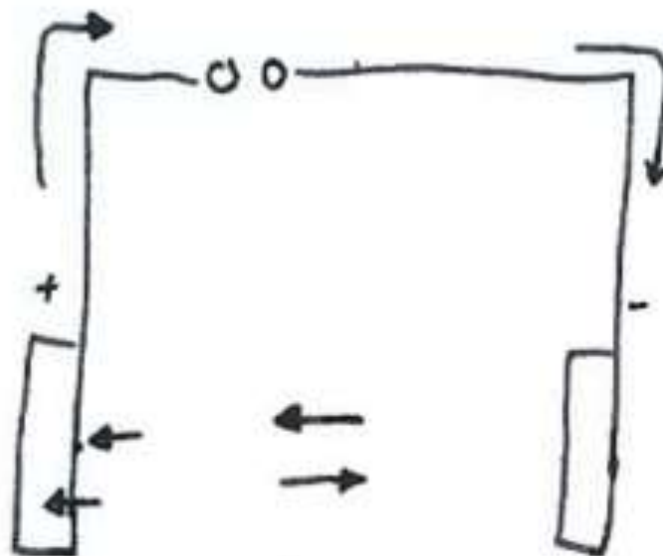
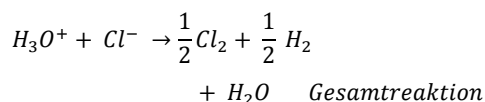
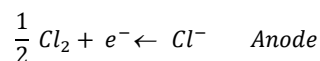
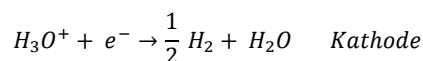


Abbildung 244: Elektrolyse einer HCl-Lösung

In eine HCl-Lösung tauchen eine Platinelektrode und eine Graphitelektrode ein. Erhöht man die an den Elektroden angelegte Spannung langsam, tritt oberhalb der Zersetzungsspannung ein merklicher Stromfluss auf. Gleichzeitig mit dem Stromfluss setzt sich eine sichtbare Gasentwicklung an den Elektroden ein. An der Platinkathode werden Hydronium-Ionen kathodisch zu Wasserstoff reduziert. An der Graphitanode werden Chlor-Anionen anodisch zu Chlor oxidiert. Negative Ladung wird in Form von Chlorid-Ionen durch die Elektrolytlösung zur Graphit-Anode transportiert. Positive Ladung in Form von Hydronium-Ionen wird in entgegengesetzter Richtung transportiert. H_3O^+ -Ionen werden zu elementarem Wasserstoff reduziert, Chlor-Ionen zu Chlorgas reduziert.



Die Zersetzungsspannung beträgt im Falle der Elektrolyse einer 1,2 molaren Salzsäure im Idealfall 1,37 V. Ist die angelegte Spannung kleiner als die Zersetzungsspannung U_z , scheiden sich an den Elektroden zunächst nur geringe Mengen H_2 und Cl_2 ab. Dadurch wird die Kathode zu einer Wasserstoffelektrode, die Anode zu

einer Chlor-Elektrode. Es entsteht somit ein GALVANISCHES Element mit einer der angelegten Spannung entgegengerichteten Spannung. Die reversible Zellspannung E° („EMK“) des GALVANISCHEN Elements ist gleich der Differenz der Elektrodenpotentiale E der Halbelemente.

Bei Standardbedingungen ($p=1,013$ bar, $c_{(HCl)}=1$ mol L^{-1}) ist die reversible Zellspannung E° gleich der Differenz der Standardelektrodenpotentiale ΔE° .

$$\text{Kathode: } E(H) = E^\circ(H) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{[H_2]}}$$

$$\text{Anode: } E(Cl) = E^\circ(Cl) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{[Cl_2]}}{[Cl^-]}$$

$$\begin{aligned} \text{EMK: } E^\circ &= E(Cl) - E(H) \\ &= E^\circ(Cl) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{[Cl_2]} \cdot \sqrt{[H_2]}}{[H^+] \cdot [Cl^-]} \end{aligned}$$

Mit wachsendem Druck von H_2 und Cl_2 steigt die Spannung des GALVANISCHEN Elements. Der Druck von Cl_2 und H_2 kann maximal den Wert des Außendrucks von 1,013bar erreichen. Dann können die Gase unter Blasenbildung entweichen. Bei $p(H_2) = 1,013$ bar und $p(Cl_2) = 1,013$ bar ist die maximale EMK erreicht. Erhöht man die äußere Spannung etwas über diesen Wert, so kann die Spannung des GALVANISCHEN Elements nicht mehr mitwachsen, und die Elektrolyse setzt ein. Mit steigender äußerer Spannung wächst dann die Stromstärke linear an.

8.16.1 Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse

Die an den Elektroden liegende externe Spannung wird als Klemmspannung bezeichnet. Wird der Stromfluss I durch die elektrolytische Lösung in Abhängigkeit von

der Klemmspannung U_{kl} zwischen den Elektroden gemessen, so erhält man den folgenden Zusammenhang

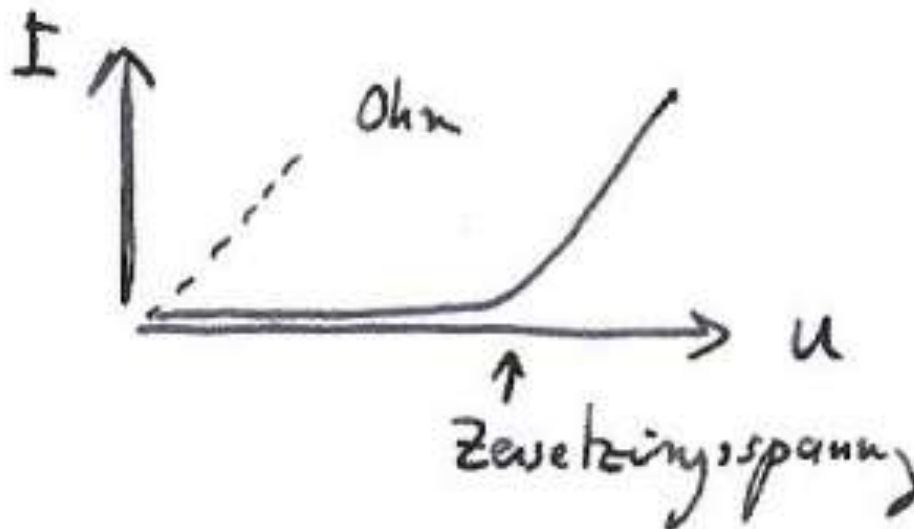


Abbildung 245: Stromfluss in Abhängigkeit von der Klemmspannung.

$$\text{Innenwiderstand } R_i = \frac{U_{kl} - U_z}{I} \approx \frac{1,5 \text{ V} - 1,38 \text{ V}}{15 \text{ A}} = 8 \text{ m}\Omega$$

Bei niedriger Klemmspannung U_{kl} steigt der Strom nur unbedeutend an. Erst wenn ein Schwellenwert, die so genannte Zersetzungsspannung U_z erreicht ist, beginnt ein merklicher Stromfluss. Oberhalb der Zersetzungsspannung U_z steigt der gemessene Strom I entsprechend der Abbildung linear mit der Klemmspannung U_{kl} an.

Die Proportionalitätskonstante muss nach dem OHMSchen Gesetz der Innenwiderstand R_i der Elektrolysezelle sein. Der Innenwiderstand der Elektrolysezelle kommt durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten zustande. Es gilt näherungsweise bei Vernachlässigung der Überspannung

OHMScher Widerstand einer Elektrolysezelle

$$U_{kl} - U_z = R_i \cdot I$$

Bei Verringerung der Klemmspannung U_{kl} sinkt der gemessene Strom I durch die

Elektrolysezelle. Er erreicht den Wert null, wenn die Klemmspannung U_{kl} gleich der Zersetzungsspannung U_z ist.

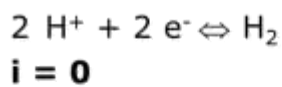
Da trotz von außen angelegter Spannung kein Strom fließt folgt, dass die Spannung in der elektrochemischen Zelle durch eine gleich große, entgegengesetzt gerichtete Spannung

kompensiert wird. Hierbei handelt es sich um die Elektromotorische Kraft EMK des GALVANISCHEN Elements, die der Klemmspannung der Elektrolyse entgegengerichtet ist. Erst wenn die Klemmspannung größer als die Leerlaufspannung (EMK) wird, setzt die Elektrolyse ein

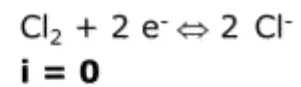
8.16.2 Überspannung

In der Praxis zeigt sich jedoch, dass zur Durchführung der Elektrolyse oft eine höhere Klemmspannung U_{kl} angelegt werden muss, als die aus den Standardelektrodenpotentialen E° der einzelnen Elektrodenreaktionen berechnete

Zersetzungsspannung U_z . Insbesondere wenn bei der Elektrolyse Gase wie Wasserstoff und Sauerstoff gebildet werden, ist die gemessene Zersetzungsspannung größer als die Differenz der Elektrodenpotentiale.



$$U_z = 1,38 \text{ V}$$



$$E_{\text{redox,K}} = 0,0 \text{ V}$$



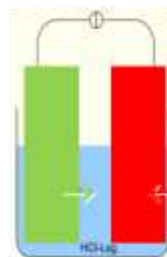
$$E_{\text{redox,A}} = 1,38 \text{ V}$$

$$U_z = -(E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}})$$

$$U_{kl} = 2,07 \text{ V}$$

$$\Delta\phi_{\text{K}} = -0,6 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{K}} = -0,6 \text{ V}$$



$$\Delta\phi_{\text{A}} = 1,47 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{A}} = 0,09 \text{ V}$$

$$U_{kl} = -(\Delta\phi_{\text{Kat}} - \Delta\phi_{\text{An}})$$

$$U_{kl} = -(E_{\text{Kat}} + \eta_{\text{Kat}}) - (E_{\text{An}} + \eta_{\text{An}})$$

Abbildung 246: Zersetzungsspannung mit und ohne Überspannung

Überspannung („Polarisation“)	Zersetzungsspannung U_z = Differenz der Elektrodenpotentiale ΔE° + Überspannung $U_{\text{über}}(\eta)$
--	--

Die Ursachen für eine solche erhöhte Zersetzungsspannung sind vielschichtig.

- Zur Überwindung des elektrischen Widerstands der Zelle einschließlich ihrer leitenden Verbindungen (Kabel) und den Kontaktstellen zwischen Kabel und Elektroden ist eine zusätzliche Spannung erforderlich (Migrationsüberspannung).
- Die Zersetzungsspannung kann infolge des Auftretens einer kinetischen Hemmungen der Elektrodenreaktionen (Durchtrittsüberspannung) erheblich überschritten werden.
- Weitere kinetisch gehemmte Prozesse können die Diffusion (Diffusionsüberspannung) und die Folgereaktionen der Elektrolyseprodukte sein (Reaktionsüberspannung)

Wegen der auftretenden Überspannung beginnt die Elektrolyse nicht an der aus den Elektrodenpotentialen E berechneten Zersetzungsspannung U_z . Erst oberhalb von der um die Überspannung erhöhten Zersetzungsspannung $U_z + U_{\text{über}}$ läuft die Elektrolyse ab.

Die Größe der Überspannung hängt vom Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der Stromdichte an der Elektrodenfläche ab. Je kleiner der Strom bzw. die Stromdichte, desto kleiner die Überspannung.

Bei Metallabscheidung ist die Überspannung gering. Für Wasserstoff und Sauerstoff beträgt die Überspannung zwischen 0 und 1 Volt, je nach Material der Elektrode und der Stromstärke I . Die Überspannung ist für Wasserstoff besonders an Zink-, Blei- und Quecksilberelektroden groß. An platinieren Platinelektroden ist die Überspannung von Wasserstoff null.

Ohne die Überspannung wäre die Umkehrung der im Daniell-Element ablaufenden Reaktion nicht möglich. Bei der Elektrolyse würden statt der Zn^{2+} -Ionen H_3O^+ -Ionen entladen. Die Abscheidung von Na^+ -Ionen aus wässrigen Lösungen ist möglich, wenn man eine Quecksilberelektrode verwendet. Durch die Überspannung von Wasserstoff an Quecksilber wird das Wasserstoffpotential so weit zu der negativen Seite, durch die Bildung von Natriumamalgam das Natriumpotential so weit zur positiven Seite hin verschoben, dass Natrium und Wasserstoff in der Redoxreihe ihre Plätze tauschen.

Die Überspannung von Sauerstoff ist besonders an Platinelektroden groß. Bei der Elektrolyse einer HCl-Lösung müsste sich aufgrund der Redoxpotentiale an der Anode eigentlich Sauerstoff bilden, und nicht Chlor. Aufgrund der Überspannung entsteht jedoch an der Anode Chlorgas..

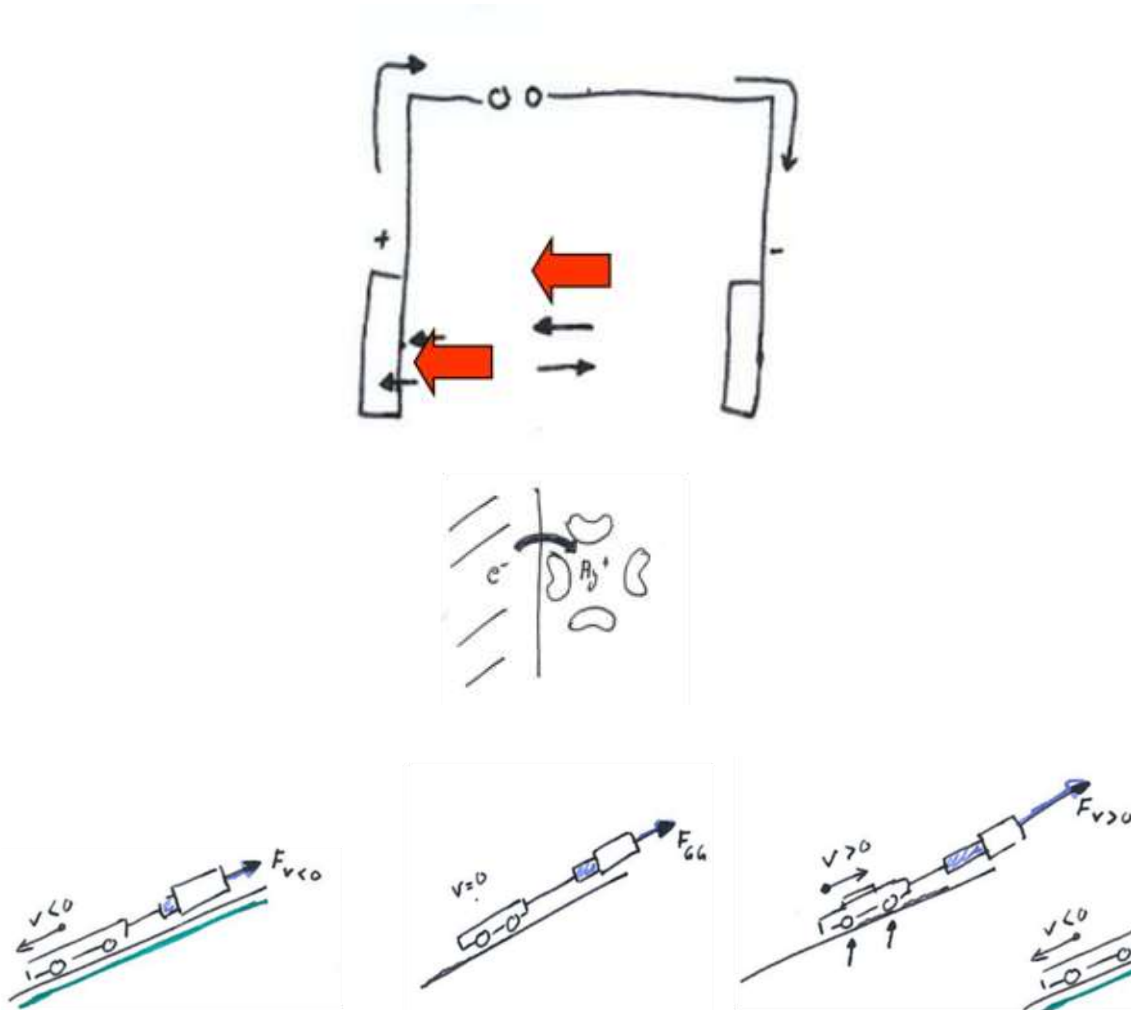


Abbildung 247: Ursachen der Überspannung

Zur Messung von Überspannungen an einzelnen Elektroden hat sich die sog. Dreielektrodenanordnung bewährt.

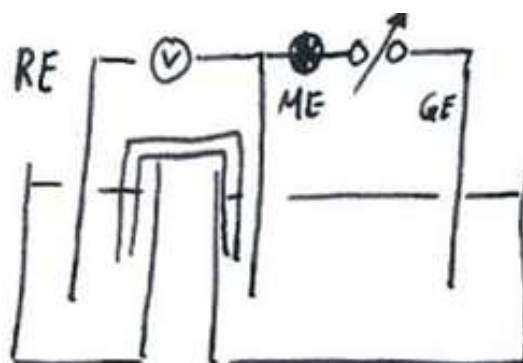


Abbildung 248: Messaufbau zur Ermittlung von Strom-Spannungs-Kurven an Elektroden

8.17 Übungsaufgabe - Elektrolyse und Überspannung



Zwei Goldelektroden befinden sich bei pH=7 in einer Zinkchloridlösung (ZnCl_2 ; $c = 1 \text{ mol/L}$) Es fließt ein Strom von 50 mA/cm^2

Vervollständigen Sie die folgende Tabelle

Halbreaktion	Normal- Potential E°	Elektroden- potential E <u>ohne</u> Überspannung	Überspannung $\eta_{\text{ü}}$ (bei 50 mA/cm^2)	Elektroden- potential E' <u>mit</u> Überspannung
Sauerstoffbildung			+ 500 mV	
Wasserstoffbildung			- 400 mV	
Chlorbildung			+ 100 mV	
Zinkabscheidung			$\pm 0 \text{ mV}$	

Benennen Sie **Anode und Kathode**

wenn keine Überspannungen vorhanden wären.

wenn die in der Tabelle genannten Überspannungen auftreten.

Berechnen Sie die **Zersetzungsspannung U_{Zerr}**

wenn keine Überspannungen vorhanden wären.

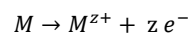
wenn die in der Tabelle genannten Überspannungen auftreten

8.18 Elektrodenkinetik nach BUTLER-VOLMER und TAFEL -

Wie stark ist die Durchtrittsreaktion gehemmt?



Unter einer Durchtrittsreaktion versteht man den Übergang von Metallionen M^{z+} durch die Phasengrenzfläche Lösung/Metallelektrode. Die Metallionen der Elektrolytlösung werden durch die Phasengrenze hindurch an die Metallelektrode angelagert oder gehen von der Metallelektrode durch die Phasengrenze in Lösung.



Im Metall sind die Kationen auf Gitterplätzen eingebaut, in der Lösung liegen sie in Form hydratisierter Ionen vor. Der Übergang von der einen Phase in die andere, d.h. der Austritt aus dem Metallverband bzw. das Abstreifen der Hydrathülle, sind Prozesse, die eine Aktivierungsenergie erfordern. Die Aktivierungsenergie muss durch eine erhöhte Spannung an der externen Spannungsquelle aufgebracht werden.

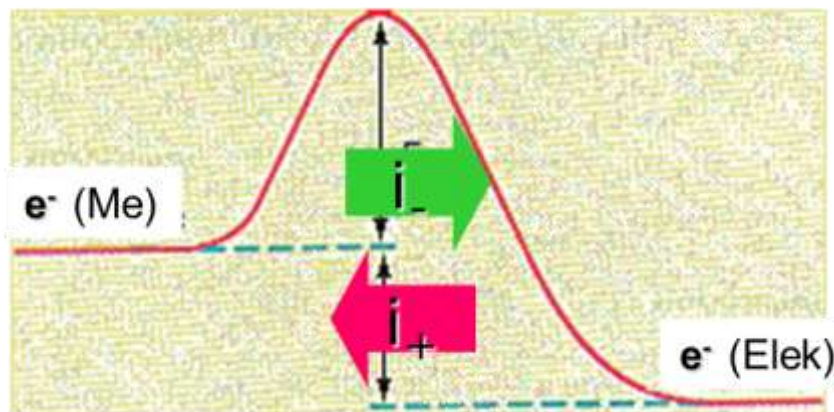


Abbildung 249: Die Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion

Die Durchtrittsüberspannung η_{Durch} einer Elektrode beruht auf der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts der Elektronen aus der aktiven Spezies in die Elektrode, bzw. umgekehrt. Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt sowohl von den an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies, vom Elektrolyten als auch von den Elektrokatalysatoren (z.B. Edelmetallen) ab.

An der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt herrscht ein dynamisches Gleichgewicht, d.h. auch am Gleichgewichtspotential (η_{Durch}) wird die Phasengrenze ständig von Ladungsträgern in beiden Richtungen überschritten obwohl nach außen kein Strom durch die Elektrode fließt. Der für $\eta_{Durch} = 0$ in beide Richtungen gleich große Strom wird als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet und ist

somit ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht eingestellt wird. In elektrochemischen Systemen variiert die Größenordnung der Austauschstromdichte in einem weiten Bereich von Bruchteilen von $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (z.B. Sauerstoffreduktion) bis zu

einigen A/cm^2 (z.B. Reduktion von Silberionen zu Silber). Verglichen mit der Sauerstoffreduktion liegen die Austauschstromdichten der Wasserstoffoxidation um 3 bis 4 Größenordnungen höher (mA-Bereich).

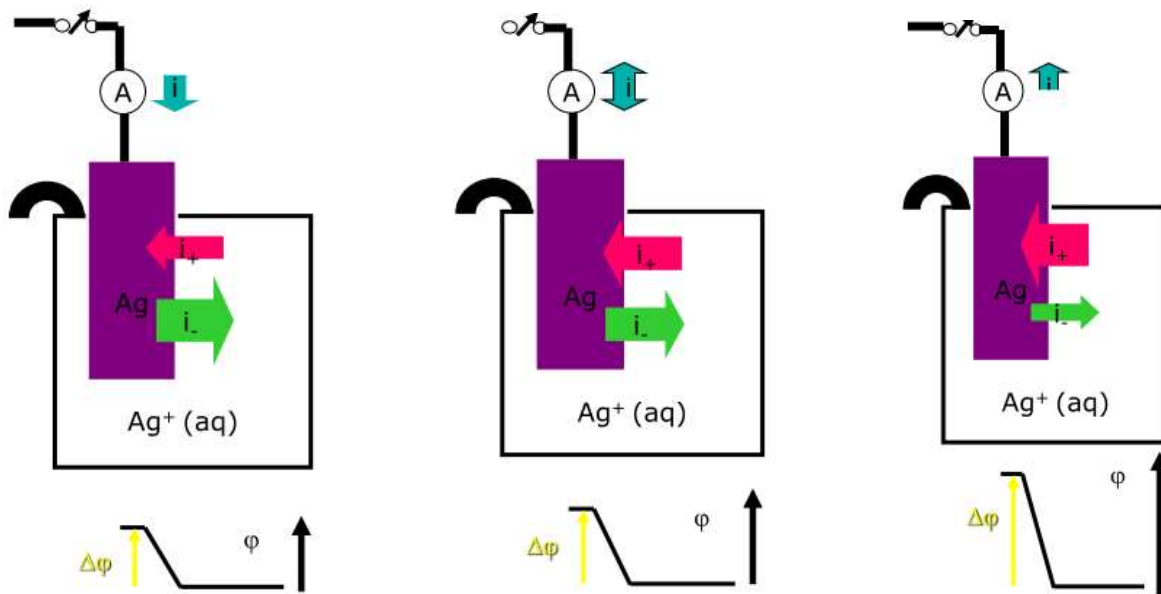


Abbildung 250: Silberelektrode (kathodisch polarisiert; Gleichgewicht; anodisch polarisiert)

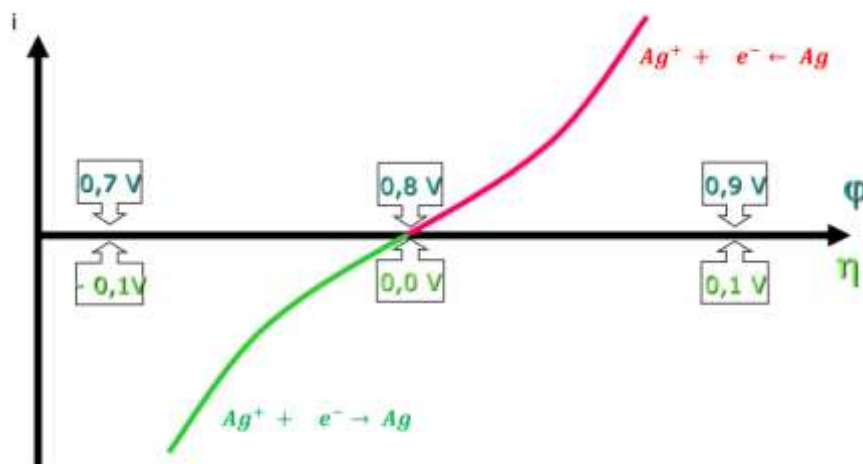


Abbildung 251: Stromdichte-Spannungsdiagramm einer Silberelektrode

BUTLER und VOLMER untersuchten den Einfluss des Elektrodenpotentials auf die Aktivierungsenergien der Durchtrittsreaktion.

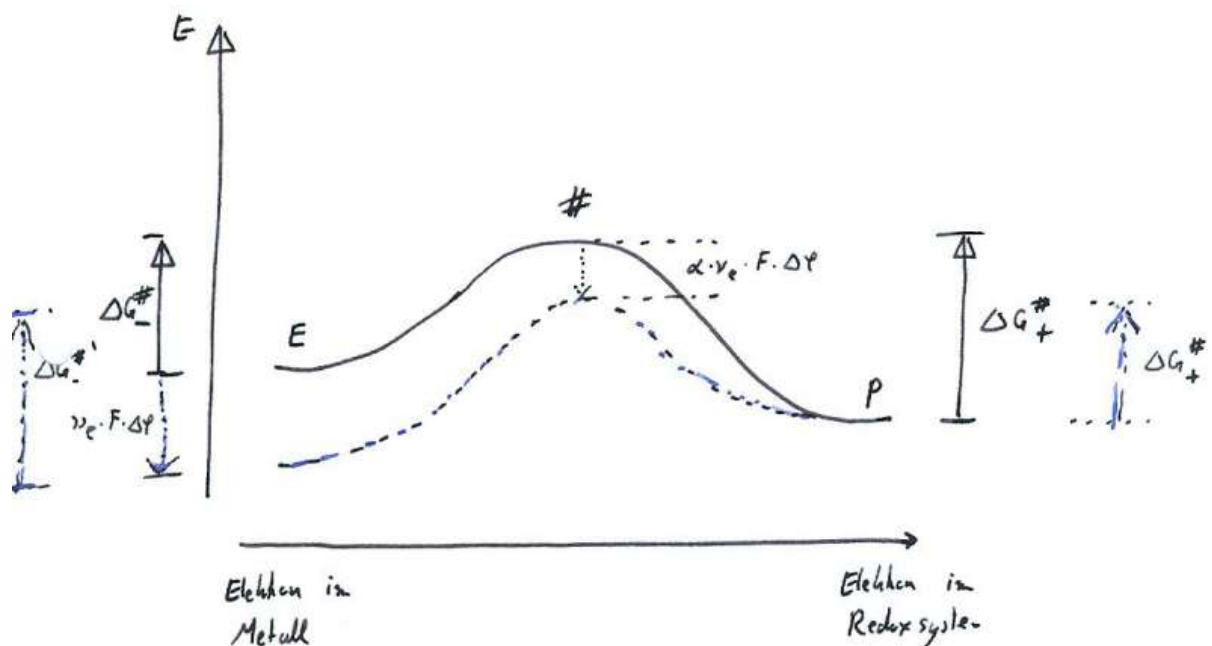


Abbildung 252: Einfluss des Potentials auf die Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion

Wichtig ist dabei der sog. Symmetriefaktor α , der angibt, in welchem Bereich der HELMHOLTZschen Doppelschicht der Übergangszustand der Reaktion entsteht. Ist $\alpha=1$, so ist der Übergangszustand ungeladen und die kathodische Teilstromdichte

$$i_- = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha v_e \eta_{\text{Durch}} F}{RT}\right)$$

wird durch das Potential der Elektrode maximal beeinflusst. Die anodische Teilstromdichte

$$i_+ = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) v_e \eta_{\text{Durch}} F}{RT}\right)$$

wird in diesem Fall unabhängig vom Elektrodenpotential.

Die Verhältnisse kehren sich um, wenn $\alpha=0$ wird und der Übergangszustand die volle Ladung v_e besitzt. Für den allgemeinen Fall $0 < \alpha < 1$ gilt für die Gesamtstromdichte:

BUTLER-VOLMER-Gleichung	$i = i_+ + i_- = i_0 \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha) v_e \eta_{\text{Durch}} F}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha v_e \eta_{\text{Durch}} F}{RT}\right) \right)$
--------------------------------	---

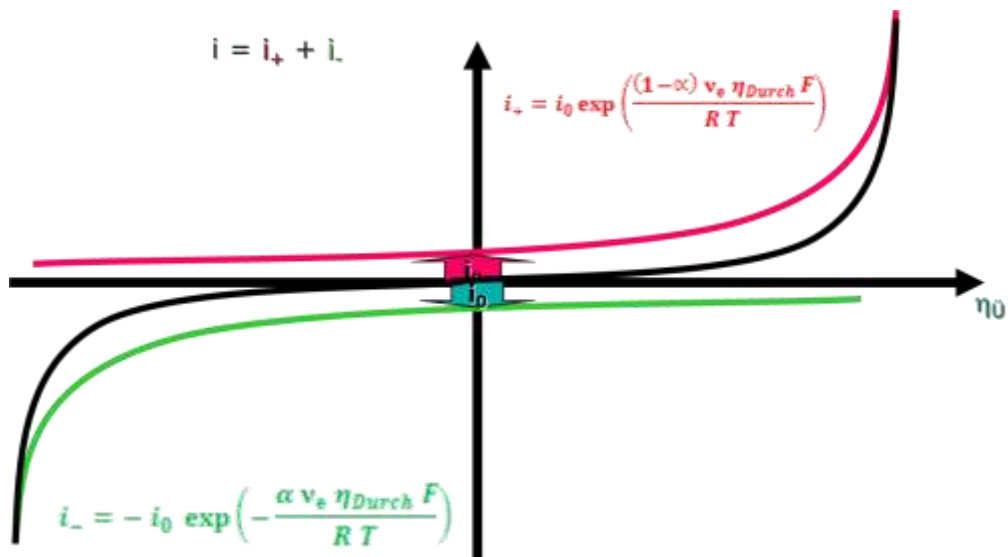


Abbildung 253: Durchtrittsüberspannung: anodischer und kathodischer Ast

Die Bedeutung der BUTLER-VOLMER-Gleichung wird deutlich, wenn man ihre Grenzformen untersucht. Für sehr kleine Überspannungen (kleiner als 0,01 V) gilt:

$$\frac{v_e \eta_{Durch} F}{RT} \ll 1$$

Die BUTLER-VOLMER-Gleichung reduziert sich dann auf eine Proportionalität zwischen

Stromdichte und Spannung („OHMScher Bereich“)

$$\eta_{Durch} = \frac{RT}{v_e F} \frac{i}{i_0}$$

Hieraus kann der Durchtrittswiderstand R_{Durch} errechnet werden:

Durchtrittswiderstand

$$R_{Durch} = \frac{\eta_{Durch}}{i} = \frac{RT}{v_e F i_0}$$

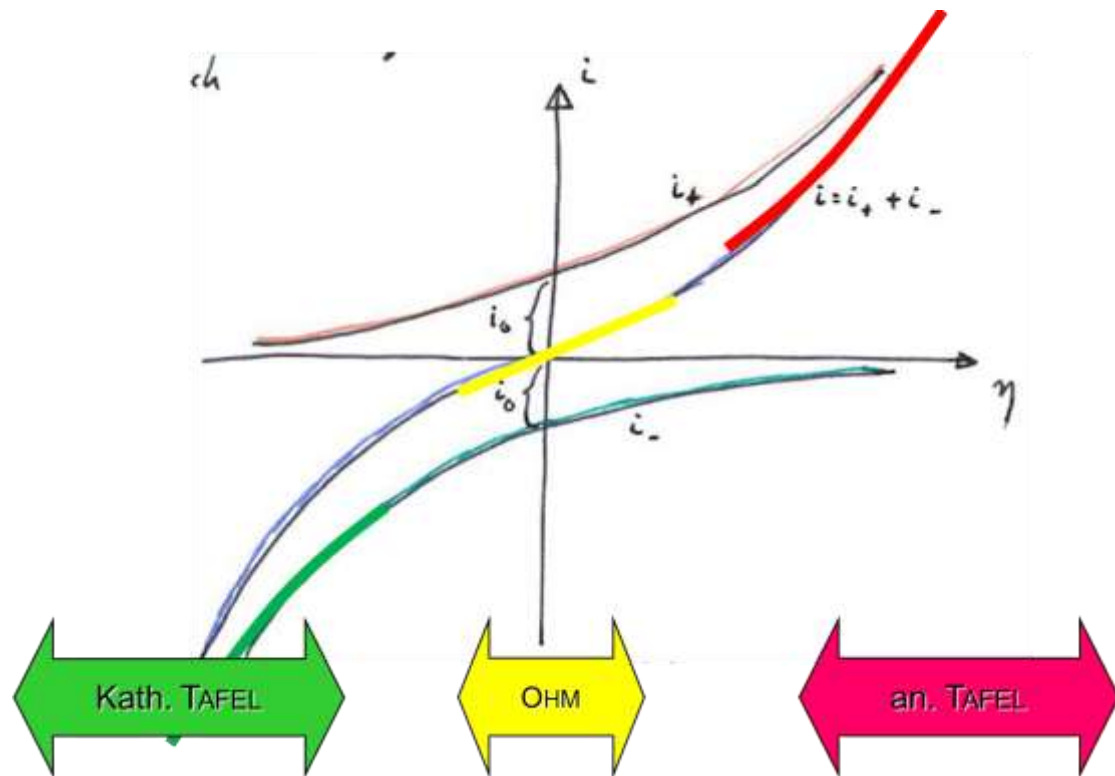


Abbildung 254: Durchtrittsüberspannung: OHmscher Bereich und Tafelbereich

Je nach der Größe von i_0 unterscheidet man wenig und stark polarisierbare Elektroden

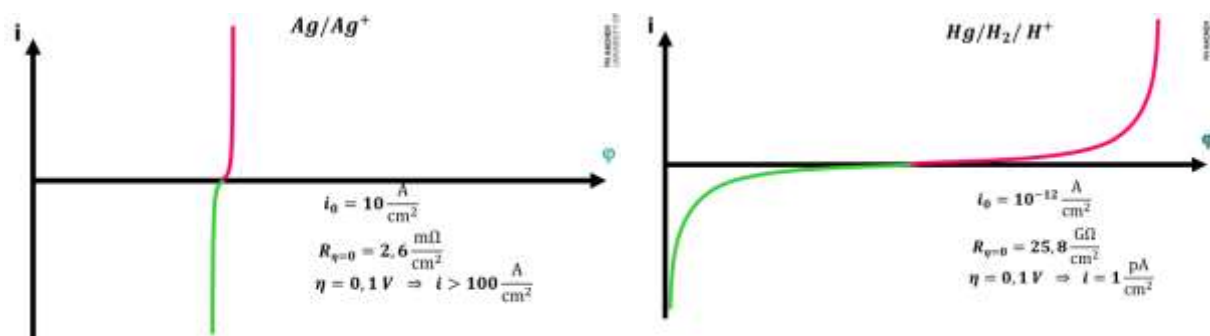


Abbildung 255: wenig polarisierbare und stark polarisierbare Elektrode

Die Grenzfläche an der Elektrode verhält sich dementsprechend bei kleinen Stromdichten

wie ein OHmscher Leiter. Aus dieser Formel läßt sich leicht die Stromdichte errechnen oder umgekehrt die Überspannung.

Ist die Überspannung groß (größer als 0.1 V) und positiv, so wird der zweite Exponentialausdruck in der BUTLER-VOLMER-Gleichung vernachlässigbar klein. Dann gilt:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) v_e \eta_{Durch} F}{RT}\right)$$

Ist die Überspannung groß und negativ gilt analog:

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha v_e \eta_{Durch} F}{RT}\right)$$

Die halblogarithmische Darstellung ergibt eine lineare Funktion und wird als TAFELSche Gleichung bezeichnet:

TAFELSche Gleichungen	$\ln i_+ = \left(\frac{\alpha v_e F}{RT}\right) + \ln i_0$
	$\ln i_- = -\left(\frac{(1-\alpha) v_e F}{RT}\right) + \ln i_0$

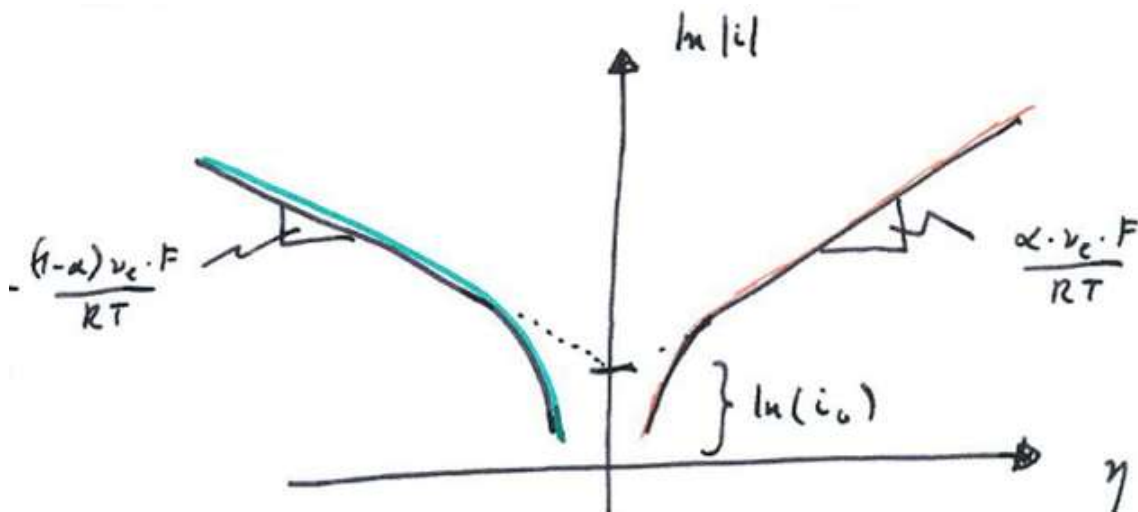


Abbildung 256: Auswertung nach TAFEL

Nach der Vorzeichenkonvention werden anodische Ströme (Oxidation) als positiv und kathodische Ströme (Reduktion) als negativ bezeichnet. Ebenso wie die Austauschstromdichte stellt die TAFEL-Steigung $\frac{RT}{\alpha v_e F}$ bzw. $\frac{RT}{(1-\alpha) v_e F}$ eine wichtige Größe zur Charakterisierung von elektrochemischen Reaktionen dar, da sie Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erlaubt. Typische Werte für die TAFEL-Steigung sind 60 bzw. 120 mV/Stromdekade, d.h. im Gültigkeitsbereich der TAFEL-

Gleichung und bei reiner Durchtrittsüberspannung muss zur Steigerung des Stroms um eine Dekade (z.B. von 1 mA auf 10 mA oder von 100 mA auf 1 A) eine Überspannung von 60 bzw. 120 mV an die Elektrode angelegt werden. Im Gegensatz zur Konzentrationsüberspannung ist die Durchtrittsüberspannung eine für die jeweilige Elektrodenreaktion (Elektrokatalysator, Elektrolyt, Temperatur) charakteristische Größe, die auch durch optimiertes Elektrodendesign nicht verringert werden kann.

Stromdichte-Überspannungs-Kurven sind Kennlinien einer Elektrode. Für die Zusammenschaltung eines DANIELL-Elements ergibt sich beispielsweise folgendes Kennlinienpaar. Es wird deutlich, wie die Klemmspannung vom Stromfluss abhängt.

Beim Entladevorgang ist die Zinkelektrode die Anode und die Kupferelektrode die Kathode und es ergibt sich eine niedrigere Klemmspannung als die Leerlaufspannung. Beim Ladevorgang kehrt sich die Situation um.

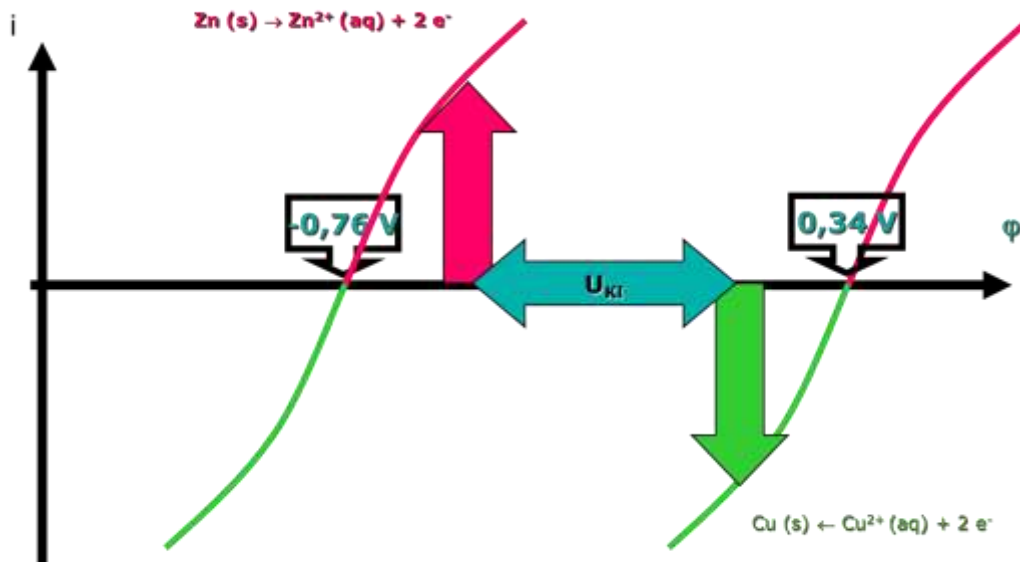


Abbildung 257: Stromdichte-Spannungskurve während des Entladevorgangs

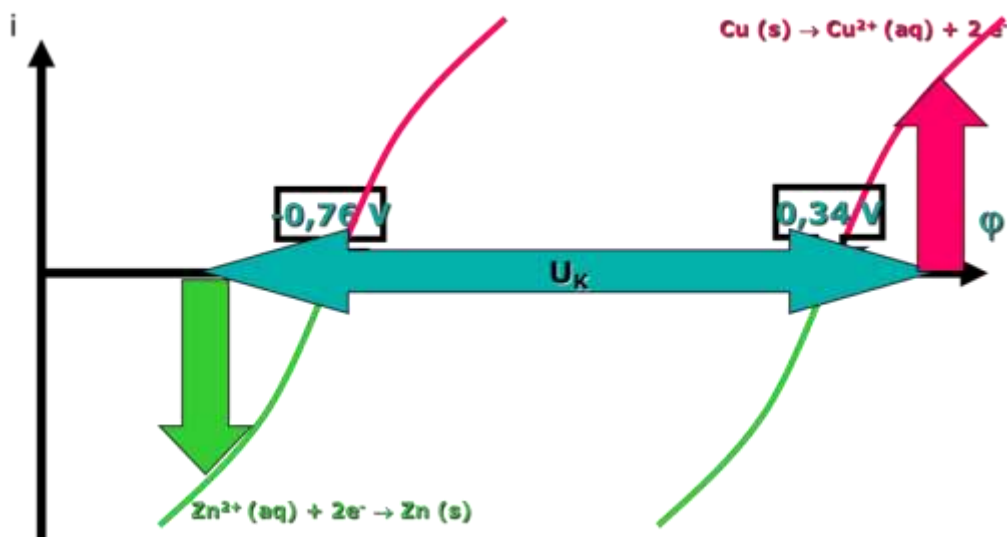


Abbildung 258: Stromdichte-Spannungskurve während des Ladevorgangs



8.19 Übungsaufgabe –
Ermittlung der
Austauschstromdichte nach TAFEL



An einer Redox-Elektrode ($\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; Oberfläche 1 cm^2) wurden bei 298 K folgende elektrischen Potentiale φ und (kathodische) Stromdichten i gemessen

φ / mV	400	300	250	200	150
$i / \text{mA/cm}^2$	0	- 25	- 58	- 131	- 298

- Welches **Gleichgewichtspotential E** besitzt die Elektrode?
- Bestimmen Sie graphisch (Methode von TAFEL) die **Austauschstromdichte i_0** .

<p style="text-align: center;">8.20 Elektroden im diffusionslimitierten Modus – Wie ist der Konzentrationsgradient in der NERNSTschen Grenzschicht?</p>		
---	--	---

Heterogene Reaktionen sind solche, die zwischen Reaktionspartnern zweier Phasen in unterschiedlichen Aggregatzuständen ablaufen. Oft ist eine der Phasen fest, die andere eine fluide (flüssige oder gasförmige) Phase. Bei heterogenen Reaktionen bildet sich trotz starken Rührens der fluiden Phase vor der Festkörperoberfläche oft eine nicht bewegte Schicht der Dicke d . Diese sogenannte NERNSTsche Diffusionsschicht ist mit ca. 10^{-4} m Dicke um Größenordnungen dicker als die HELMHOLTZ Schicht.

Die Reaktanden müssen diese Schicht durchdringen um mit der

Festkörperoberfläche reagieren zu können. Durch diese Schicht können die Reaktanden nur durch Diffusion hindurch gelangen. Durch Reaktion mit der Festkörperoberfläche verarmt die NERNSTsche Schicht an der Festkörperoberfläche an Reaktand. Die Konzentration der Reaktanden in der Nähe der Festkörperoberfläche an der äußeren HELMHOLTZ-Fläche kann so stark abnehmen, dass nicht mehr genügend Reaktanden nachgeliefert werden können. Die Kinetik der elektrochemischen Reaktion wird allein durch die Diffusion bestimmt.

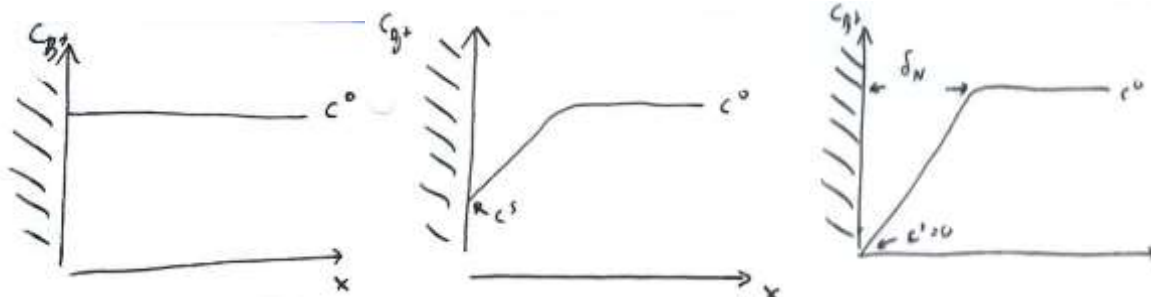


Abbildung 259: Konzentrationsverlauf vor einer Elektrode mit NERNSTscher Diffusionsschicht

Der Konzentrationsverlauf bei einer Ionenabscheidung aus einem gerührten Elektrolyten lässt sich über das 1. Ficksche Gesetz beschreiben. Betrachtet wird die kathodische Abscheidung von Ag^+ -Ionen an einer Ag-Elektrode im gerührten Elektrolyten, der Leitsalz im Überschuss enthält. Die Ag^+ -

Ionen gelangen zunächst im Wesentlichen durch Konvektion aus dem Inneren der Lösung in die Nähe der Elektrode. Wanderung im elektrischen Feld und Diffusion können bei großen Abständen zur Elektrodenoberfläche als Transportart vernachlässigt werden. In der Nähe der Elektrodenoberfläche wirkt

dagegen keinerlei Konvektion mehr. Hier kann das Ion nur noch über Diffusion durch den sich an der Oberfläche fest anhaftenden Film aus solvatisierten Ionen und Lösemittelmolekülen, die sog. NERNSTSche Diffusionschicht (10^{-1} bis 10^{-4} mm dick), wandern. Die aus dieser Diffusionshemmung resultierende Überspannung wird Diffusionsüberspannung genannt und wird in diesem Versuch gemessen.

Zwischen dieser Diffusionsschicht und der Elektrodenoberfläche befindet sich zusätzlich noch die HELMHOLTZ-Doppelschicht, in der die Ionen noch unbeweglicher sind als in der NERNSTschen Doppelschicht. Die Hemmung des Ladungsdurchtritts durch diese HELMHOLTZ-Doppelschicht führt zu einer Durchtrittsüberspannung.

Nach dem 1. Fick'schen Gesetz ist der Teilchentransport dem Konzentrationsgradienten proportional ($D =$ Diffusionskoeffizient, $A =$ allg.: Durchtrittsfläche, durch die die Teilchen pro Zeiteinheit wandern, hier:

Elektrodenoberfläche, durch die pro Zeiteinheit Ladungen ausgetauscht werden)

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx}$$

Das die Diffusionsschicht bestimmende stationäre Konzentrationsgefälle (stationärer Nichtgleichgewichtszustand) entsteht durch ständiges Entfernen von Ag^+ -Ionen durch elektrolytische Abscheidung. Unter Annahme eines linearen Konzentrationsgefälles wird

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c}{\delta}$$

und

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{c_0 - c}{\delta}$$

Die in der Zeiteinheit dt an die Elektrode diffundierende Menge dn der Ag^+ -Ionen muss zur umgesetzten Ladungsmenge dQ äquivalent sein. Damit ergibt sich für den Strom an einer ebenen Elektrode im stationären Zustand:

Diffusionsstrom	$I = z \cdot F \cdot \frac{dn}{dt} = -z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{c_0 - c}{\delta}$
Wird die Spannung an der Elektrode erhöht, so scheidet sich auch mehr Silber ab, d.h. der Konzentrationsgradient wird größer. Er nimmt einen Maximalwert an, wenn $c_{\text{Ag}^+} = 0$, d.h. wenn jedes an der Elektrode ankommende Ag^+ -Ion sofort als Silber an der Oberfläche abgeschieden wird. Diesem maximalen Konzentrationsgradienten entspricht ein Maximalwert des Stromes, den wir als	<i>Diffusionsgrenzstrom</i> i_{gr} bezeichnen. Da der Diffusionskoeffizient wegen des großen Überschusses an Fremdelektrolyt (Leitsalz) als konzentrationsunabhängig angenommen werden kann, ist der Diffusionsgrenzstrom direkt proportional zur Konzentration der Ionen im Elektrolyt.
Diffusionsgrenzstrom	$i_{\text{grenz}} = -z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta}$

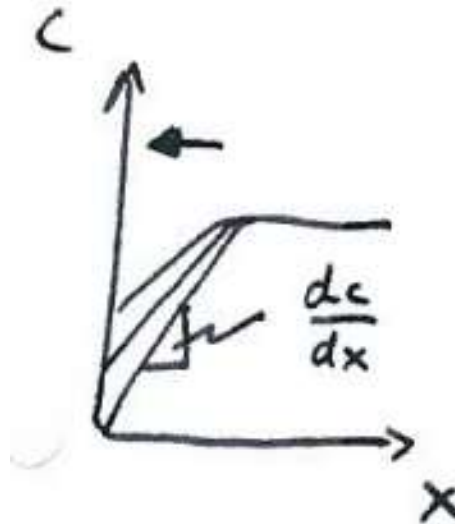


Abbildung 260: Diffusionsgrenzstrom

Im Gleichgewicht, d.h. ohne Stromfluss, ist die Konzentration der Ionen auch an der Elektrodenoberfläche gleich c_0 . Dies entspricht nach der NERNSTschen Gleichung dem reversiblen Potential:

$$E_{redox}(i = 0) = E^{\circ}_{redox} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln(c_0)$$

Analog gilt bei Stromfluss (Konzentration der Ag^+ -Ionen an der Elektrodenoberfläche gleich c):

$$E_{redox}(i \neq 0) = E^{\circ}_{redox} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln(c)$$

Für die Überspannung gilt :

$$\eta = E_{redox}(i \neq 0) - E_{redox}(i = 0) = \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$$

Für das Konzentrationsverhältnis gilt:

Diffusionsüberspannung	$\eta_{Diff} = \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$
$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{i}{i_{gr}}$	$i = \frac{\nu_e c F D}{\delta} \left(1 - \exp\left(-\frac{\nu_e F \eta_{Diff}}{RT}\right)\right)$

Die Diffusionsüberspannung ist die Grundlage für die Polarographie sowie für elektrochemische Gassensoren.

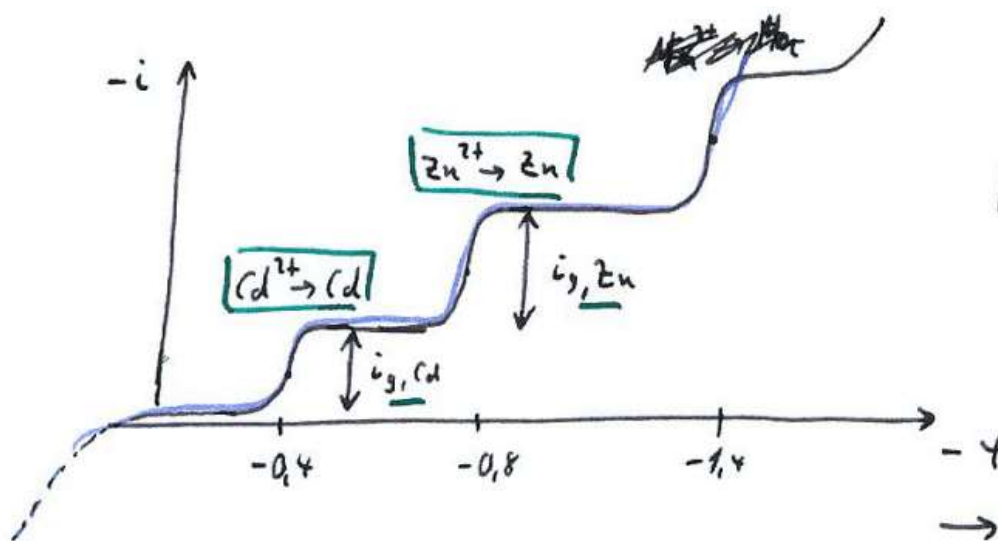
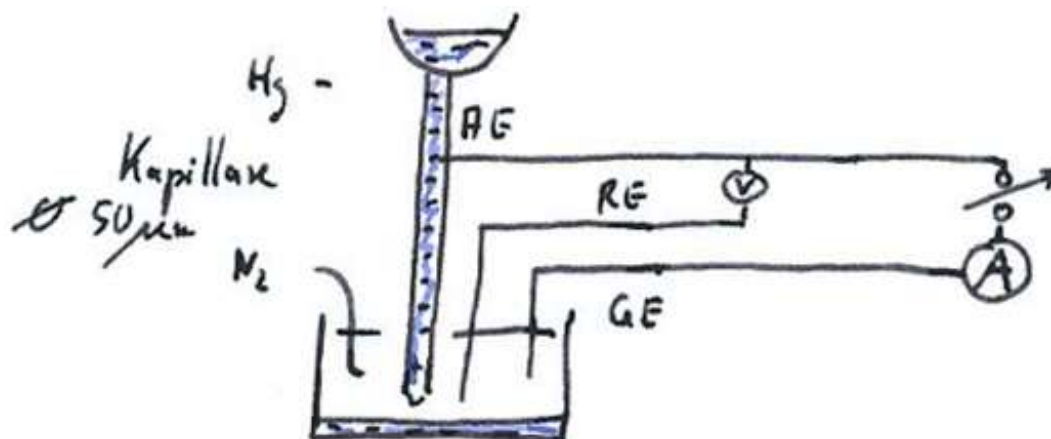


Abbildung 261: Polarographische Analyse einer Lösung

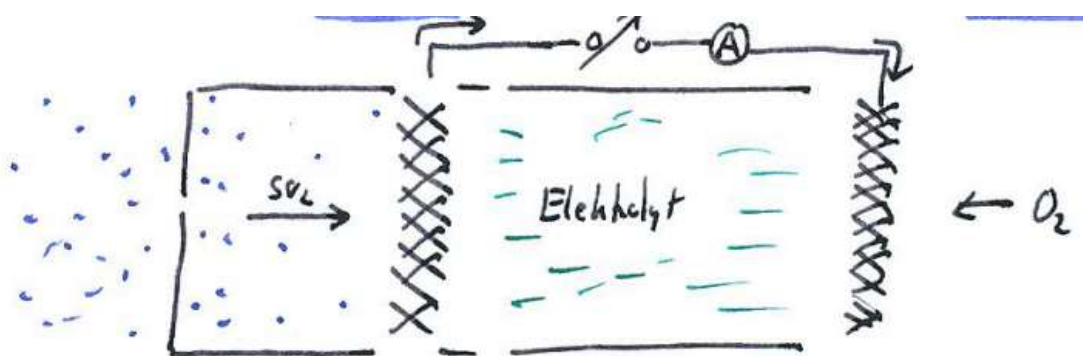
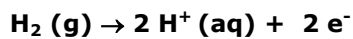


Abbildung 262: diffusionsstromlimitierte Zelle als Gassensor

8.21 Übungsaufgabe –
Elektrode im diffusionslimitierten
Modus



Bei einem diffusionslimitierten elektrochemischen Wasserstoff-Gassensor fällt die Konzentration des Gases vom Maximalwert $c_0 = 0,2 \text{ mmol/L}$ am Gaseinlass linear zur Elektrode auf den Wert Null ab. An der Elektrode reagiert das durch Diffusion ankommende Gas sehr schnell elektrochemisch ab



Der Abstand zwischen Gaseinlaß und Elektrode beträgt 2 mm. Die Elektrode besitzt eine Fläche von $0,5 \text{ cm}^2$.

- Berechnen Sie die **Wasserstoffmenge n_{H_2}** , welche pro Sekunde auf die Elektrode zudiffundiert (stationärer Zustand).
- Bestimmen Sie die durch die Elektrodenreaktion verursachte **Stromstärke I**

$$\text{FARADAY – Konstante} : 96.485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

$$\text{Gaskonstante } R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Diffusionskonstante von Wasserstoff: } 61,1 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$$

$$\text{Avogadrokonstante } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

8.22 Mischpotential und Korrosion –

*anodische und kathodische
Reaktion stammen von mehreren
Redoxpaaren*



Kathodische und anodische Teilstromdichten können auch von verschiedenen Halbreaktionen stammen. Das Potential im (außen)stromlosen Zustand entspricht dem Ruhepotential, an welchem gilt:

$$i_+(\text{anodische Reaktion}) = |i_-| (\text{kathodische Reaktion})$$

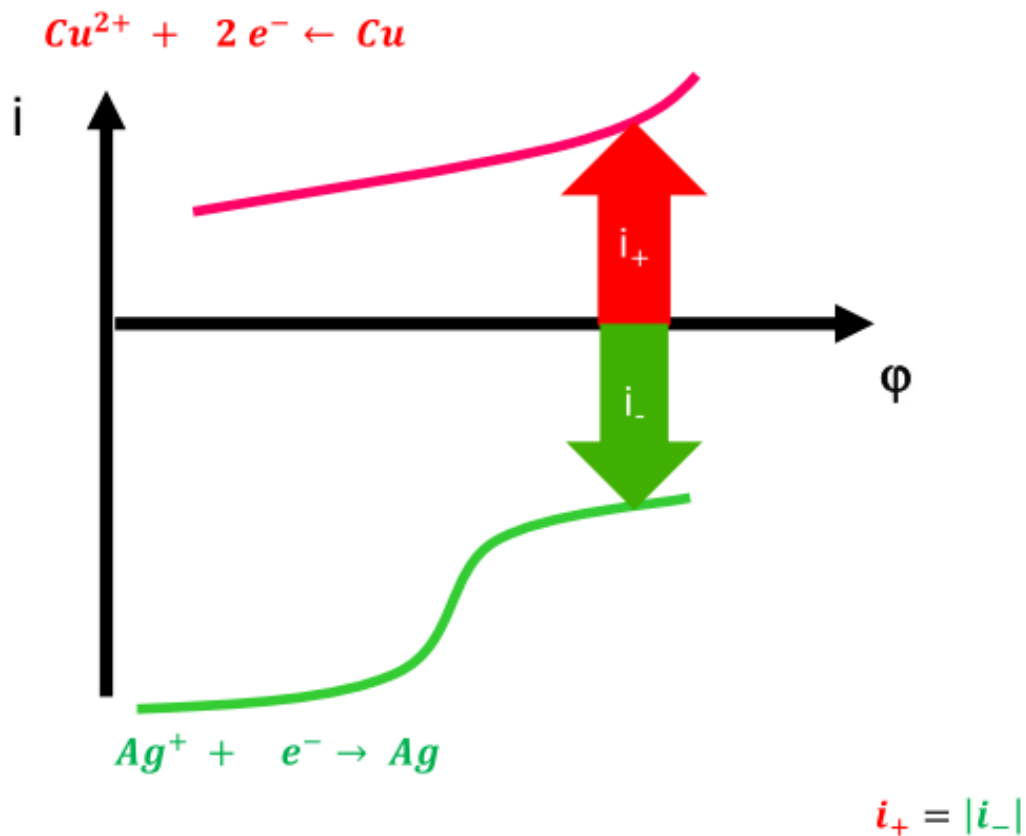


Abbildung 263: Ruhepotential bei Mischelektroden (Kupfer in Silbernitratlösung)

Die Differenz zwischen dem Potential einer stromdurchflossenen Mischelektrode und ihrem Ruhepotential im stromlosen Zustand

(E_{Misch}) wird als Polarisation (im engeren Sinne) η_0 bezeichnet.

Bei *elektrochemischer Korrosion* besteht die anodische Reaktion in der Auflösung des Werkstoffes und die kathodische Reaktion entweder in der Reduktion von

Wasserstoffionen („Wasserstoffkorrosion“) oder der Reduktion von Sauerstoff („Sauerstoffkorrosion“)

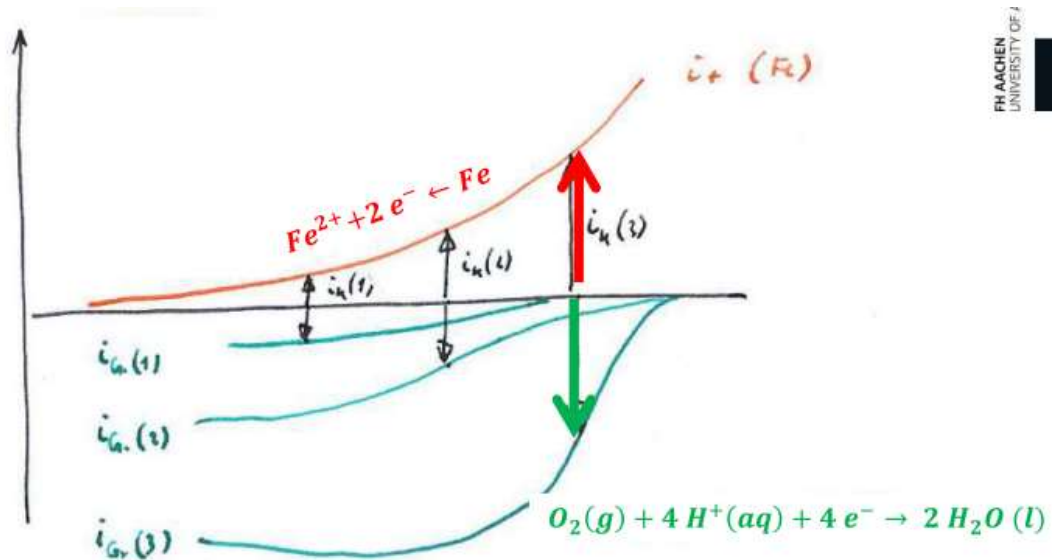
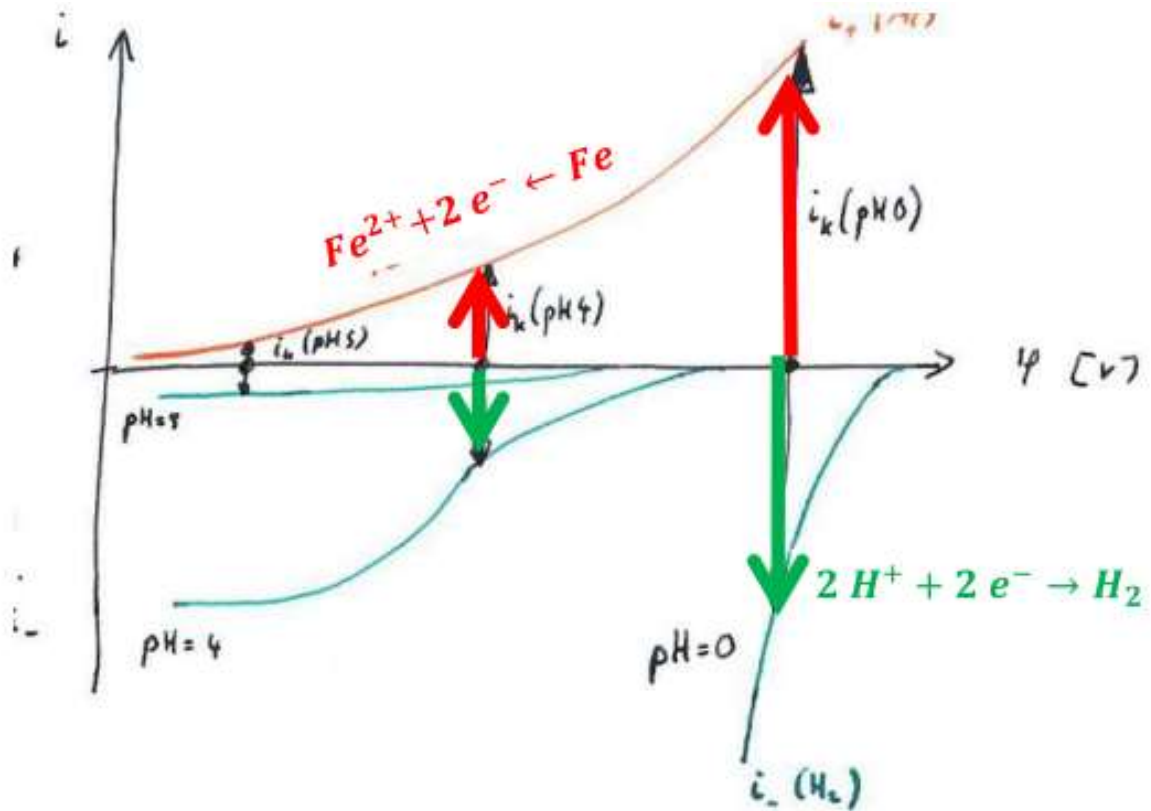


Abbildung 264: Wasserstoff- und Sauerstoffkorrosion

Die elektrochemische Korrosion besteht in der Bildung einer Mischelektrode, wobei die anodische Teilreaktion die Auflösung des Metalls beinhaltet. Diese Art Korrosion wird gefördert durch

- Sauerstoffreicher Elektrolyt (hohes Redoxpotential)
- Niedriger pH-Wert (hohes Redoxpotential)
- Gute Leitfähigkeit des Elektrolyten (schneller Ladungstransport im Elektrolyt)
- Potentialdifferenz durch Lokalelement (schneller Ladungstransport im Metall)

Die Korrosionsgeschwindigkeit eines Werkstücks kann z.B. durch Messung der Austauschstromdichte in Stromspannungskurven ermittelt werden (FARADAYSches Gesetz).

Man unterscheidet passiven und aktiven Korrosionsschutz. Bei ersterem wird das Werkstück durch Schutzschichten (Lack, Beton, Metall) mechanisch geschützt, bei letzterem wird das zu schützende Metall als Kathode geschaltet („Kathodischer Korrosionsschutz“)

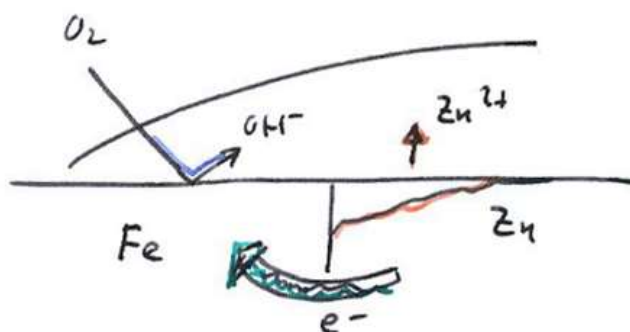
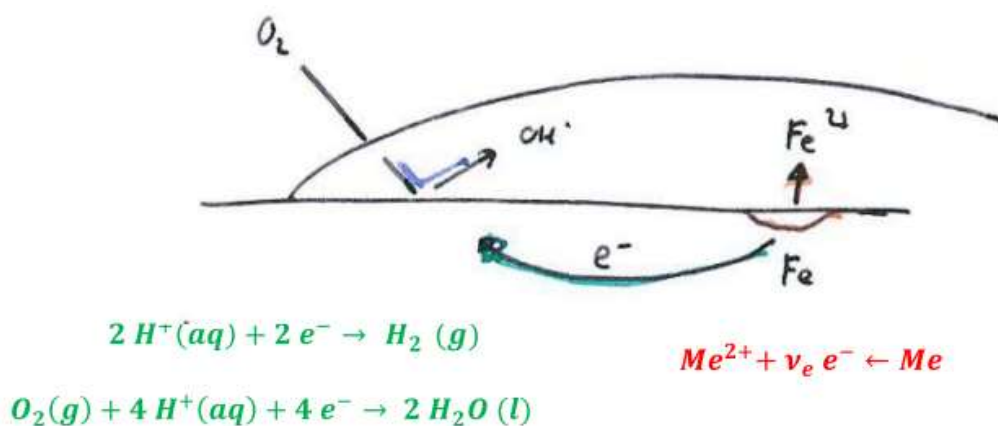


Abbildung 265: Lokalelement und kathodischer Korrosionsschutz

8.22.1 Passivierung

Bei einigen Werkstoffen kann sich bei hohem Potential eine schützende oxidische Deckschicht bilden („Passivierung“). Solche

Werkstoffe sind bei Kontakt mit starken Oxidationsmitteln vor Korrosion geschützt

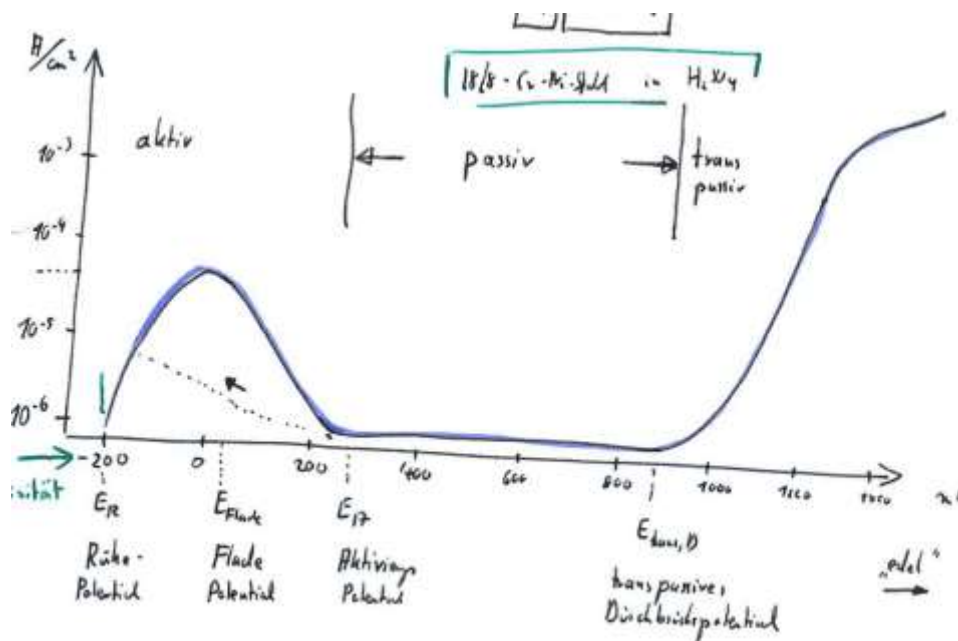


Abbildung 266: I-U-Kennlinie eines passivierenden Materials

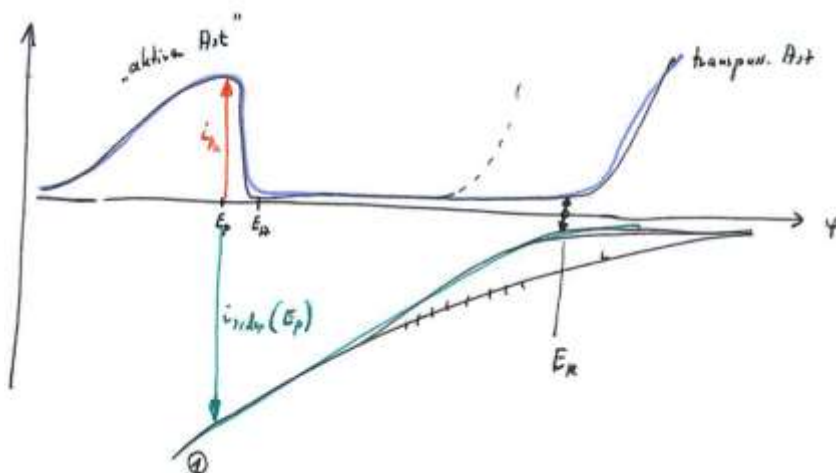
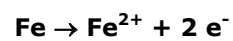


Abbildung 267: Passivierung/Nicht-Passivierung in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel

<p style="text-align: center;">8.23 Übungsaufgabe – <i>Korrosionsrate</i></p>		
--	--	---

Eisen besitzt in sauerstofffreiem Wasser eine Korrosionsstromdichte von 200 nA/cm². Es findet folgende elektrochemische Reaktion bei der Korrosion statt



Um wieviel μm verringert sich die Schichtdicke eines Eisen-Werkstücks (sog. **Korrosionsrate**) in einem Jahr?

$$\text{FARADAY – Konstante} : 96.485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molmasse von Eisen} : 55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Dichte von Eisen} : 7.87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

1	Grundbegriffe der Thermodynamik.....	3
1.1	System, Zustand und GIBBSsche Phasenregel – <i>wie beschreibt man Chemie mit Zahlen?</i>	4
1.1.1	Intensive und extensive Zustandsgrößen Z	5
1.1.2	GIBBSsche Phasenregel.....	5
1.2	pVT-Diagramm eines Einkomponentensystems – <i>Wie beschreibt man einen reinen Stoff mit Zahlen?</i>	6
1.2.1	Mathematische Behandlung von Zustandsgrößen: Totales Differential.....	7
1.3	Übungsaufgabe - <i>Zustandsdiagramm eines Einkomponentensystems</i>	9
1.4	Prozesse und Gleichgewichte – <i>Wie beschreibt man Zustandsänderungen mit Zahlen?</i> ..	10
1.5	Prozessgrößen Arbeit und Wärme - <i>Wie beschreibt man Energieaustausch mit Zahlen?</i>	13
1.5.1	(Druck-)Volumenarbeit	17
1.6	Übungsaufgabe – <i>Thermisches Gleichgewicht</i>	18
2	Eigenschaften der Gase	19
2.1	Ideale Gase und DALTONSches Partialdruckgesetz – <i>wie beschreibt man ein Gas makroskopisch?</i>	19
2.1.1	Molmassenbestimmung eines Gases	22
2.1.2	Ideale Gasmischungen.....	23
2.1.3	Die Zusammensetzung der Luft	24
2.2	Übungsaufgabe – <i>Ideales Gasgesetz und Gasmischungen</i>	25
2.3	Kinetische Gastheorie und MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung – <i>wie beschreibt man ein Gas mikroskopisch?</i>	26
2.3.1	Mikroskopische Deutung des Druckes	26
2.3.2	Mikroskopische Deutung der Temperatur	27
2.3.3	GRAHAMsches Gesetz	28
2.3.4	MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung	29
2.3.5	Stöße zwischen Gasteilchen.....	31
2.3.6	Stöße zwischen Gasteilchen und der Wand	32
2.4	Übungsaufgabe - <i>kinetische Gastheorie</i>	33
2.5	Reale Gase und VAN-DER-WAALSSche Gleichung – <i>Wie beschreibt man Abweichungen vom idealen Verhalten?</i>	34
2.5.1	Der Kompressionsfaktor.....	35
2.5.2	Virialgleichung	35
2.5.3	Die VAN DER WAALSSche Gleichung	36
2.5.4	Verhalten eines realen Gases bei isothermer Kompression	36
2.6	Übungsaufgabe – <i>VAN-DER-WAALSSche Gleichung</i>	39
2.7	Der JOULE-THOMSON-Effekt – <i>wie erzeugt man flüssige Luft?</i>	40
2.8	Übungsaufgabe - <i>JOULE-THOMSON-Effekt</i>	42
3	Transportphänomene	43
3.1	Diffusion und FICKSche Gesetze – <i>Wie schnell geht Stofftransport ohne Strömung?</i>	44
3.1.1	Diffusion, mittlere quadratische Verschiebung und „Random Walk“	45
3.1.2	Diffusionskoeffizienten bei Gasen	46
3.1.3	Instationäre Diffusion: Das 2. FICKSche Gesetz.....	46
3.2	Übungsaufgabe - <i>Diffusion</i>	49
3.3	Wärmeleitung nach FOURIER - <i>das Temperaturprofil entscheidet</i>	50
3.4	Übungsaufgabe - <i>Wärmeleitung</i>	52
3.5	Viskosität und Impulstransport nach NEWTON - <i>warum braucht man mehr Kraft, wenn man schneller umrührt?</i>	53
4	Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik	57
4.1	Das Konzept der Inneren Energie U - <i>Wie viel Energie steckt in einem System?</i>	57
4.1.1	Erster Hauptsatz bei abgeschlossenen Systemen	58
4.1.2	Erster Hauptsatz bei geschlossenen Systemen	58
4.1.3	Erster Hauptsatz bei isochoren spontanen Prozessen	59
4.1.4	Die Messung von ΔU	60
4.1.5	Die innere Energie U als Zustandsfunktion	60
4.2	Gleichverteilungssatz und Molwärme von Gasen - <i>Wie viel Energie steckt in einem Gas?</i>	61
4.2.1	Der Zusammenhang zwischen C_V und C_p	62
4.3	Isotherme und Adiabatische Volumenarbeit - <i>Wie viel Arbeit benötigt die Kompression?</i>	63
4.3.1	Isobare Volumenarbeit	63
4.3.2	Isotherme Volumenarbeit.....	63
4.4	Übungsaufgabe - <i>Druck-Volumenarbeit idealer Gase</i>	66
4.4.1	Adiabatische Volumenarbeit	67

4.5	Übungsaufgabe - <i>Adiabatische Expansion eines idealen Gases</i>	69
a)	Berechnen Sie Temperatur T_E und Volumen V_E des Dampfes nach dem Prozess.	69
b)	Berechnen Sie die umgesetzte Wärmemenge Q_{rev} , die umgesetzte Volumenarbeit $W_{vol,rev}$, sowie die Entropieänderung ΔS_{rev}	69
c)	Skizzieren Sie die Zustandsänderung in einem pV-Diagramm	69
4.6	Der CARNOTSche Kreisprozess - <i>Wie viel Wärme lässt sich in Arbeit umwandeln?</i>	70
4.7	Übungsaufgabe - <i>ideale Wärmepumpe</i>	73
4.8	Übungsaufgabe - <i>Umwandlung von Wärme in Arbeit</i>	74
4.9	Enthalpie und physikalische Prozesse - <i>Wie macht man aus isobarer Wärme eine Zustandsgröße?</i>	75
4.9.1	Erster Hauptsatz bei isobaren spontanen Prozessen.....	75
4.9.2	Die Messung von ΔH	77
4.9.3	Enthalpieänderung bei Phasenübergängen	78
4.9.4	Enthalpie und Temperatur.....	79
4.9.5	Enthalpieänderung bei der Herstellung von Mischungen	80
4.10	Übungsaufgabe - <i>Satz von HESS</i>	81
a)	die Reaktionswärme Q_1 der Reaktion : $H_2O_2 (l) + H_2 (g) \rightarrow 2 H_2O (l)$	81
b)	die Reaktionswärme Q_2 der Reaktion : $H_2O (l) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightarrow H_2O_2 (l)$	81
4.11	Thermochemie und Satz von HESS - <i>Wie viel Wärme wird bei chemischen Reaktionen frei?</i> 82	
4.11.1	Dissoziationsenthalpien und Bindungsenthalpien	84
4.11.2	Atomisierungsenthalpie.....	84
4.11.3	Standardbildungsenthalpien	85
4.11.4	Die Enthalpien chemischer Reaktionen.....	86
4.11.5	Der Satz von HESS.....	86
4.11.6	Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Bildungsenthalpien	87
4.11.7	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien.....	89
4.12	Übungsaufgabe - <i>Bildungsenthalpie aus Verbrennungsenthalpie</i>	91
4.13	Übungsaufgabe - <i>Bildungsenthalpie aus Bindungsenthalpien</i>	92
5	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik.....	93
5.1	Konzept der Entropie nach CLAUDIUS und BOLTZMANN - <i>Wie viel Chaos steckt in einem System?</i> 94	
5.1.1	Mikroskopische Betrachtungen.....	96
5.1.2	Entropie, Unordnung und Information.....	97
5.1.3	CARNOTScher Kreisprozess und Entropie nach CLAUDIUS.....	97
5.1.4	Entropie und reduzierte Wärme	98
5.2	Prozessentropien - <i>wann und wie ändert sich das Chaos in einem System?</i>	99
5.2.1	Entropieänderung bei Änderung der Phase	100
5.3	Übungsaufgabe - <i>Thermodynamik einer Phasenänderung</i>	101
5.3.1	Entropieänderung bei Volumen- und Temperaturänderung	102
5.4	Übungsaufgabe - <i>Thermodynamik bei Temperatenausgleich und Mischung</i>	104
5.4.1	Die Messung der Entropie	105
5.4.2	Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	106
5.4.3	Das NERNSTSche Wärmethorem.....	106
5.4.4	Entropien nach dem Dritten Hauptsatz.....	106
5.4.5	Reaktionsentropien	107
5.4.6	Entropie-Elastizität.....	108
5.5	Freie Enthalpie und GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung - <i>Wie misst man die Instabilität eines Systems?</i> 109	
5.5.1	Zweiter Hauptsatz und isobare, isotherme, spontane Prozesse.....	110
5.5.2	Zweiter Hauptsatz und isochore, isotherme, spontane Prozesse	112
5.5.3	Wie weit ist ein System vom Gleichgewicht entfernt?.....	112
5.5.4	Thermodynamische Kennzahlen für die Verdunstung von Wasser	114
5.6	GIBBSsche Fundamentalgleichungen und chemisches Potential - <i>Welche Parameter ändern die Freie Enthalpie?</i>	115
5.6.1	GIBBSsche Fundamentalgleichungen und MAXWELL-Beziehungen	115
5.6.2	Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie	116
5.6.3	Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie	117
5.6.4	Freie Enthalpie und chemisches Potential	118
5.6.5	Chemisches Potential μ_i und Konzentration bzw. Aktivität.....	120

5.6.6	Exer- & endergonische Reaktionen und Lage des Gleichgewichts - <i>Bei welchem Reaktionsstand hat die Instabilität ein Minimum?</i>	121
5.6.7	Berechnung der Gleichgewichtskonstanten	122
5.7	Übungsaufgabe - <i>Thermodynamik einer chemischen Reaktion</i>	124
5.8	Die VAN 'T HOFFSche Reaktionsisobare - <i>Wie verändert die Temperatur die Lage des Gleichgewichts?</i>	125
5.9	Übungsaufgabe - <i>Berechnung von Gleichgewichtskonstanten Gleichgewichtskonstante einer endothermen Reaktion</i>	128
5.10	Übungsaufgabe - <i>Floor-Temperatur eines Prozesses Floor-Temperatur einer endothermen Reaktion</i>	129
5.11	Übungsaufgabe - <i>Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur Umrechnung der Gleichgewichtskonstante einer Reaktion auf eine höhere Temperatur</i>	130
5.12	Erhöhung der Ausbeute nach LE CHATELIER / BRAUN - <i>Das Prinzip des kleinsten Zwanges Wie lassen sich Gleichgewichte verschieben?</i>	131
5.12.1	Endergonische Reaktionen	132
5.12.2	Thermodynamik von Polymerisationsreaktionen	134
5.12.3	Experimentelle Bestimmung der Ceiling-Temperatur.....	135
6	Phasengleichgewichte.....	137
6.1	Phasengleichgewichte reiner Stoffe - <i>Wie beschreibt man Zweiphasengebiete im Zustandsdiagramm?</i>	137
6.2	Dampfdruck und CLAUDIUS-CLAPEYRONsche Gleichung- <i>Wie wohl fühlt sich eine Komponente in einer Phase?</i>	139
6.2.1	CLAPEYRONsche Gleichung	140
6.2.2	Die Phasengrenzlinie fest/flüssig	141
6.2.3	Die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig	142
6.2.4	Die Phasengrenzlinie fest/gasförmig	143
6.2.5	Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung	144
6.3	Übungsaufgabe - <i>Taupunkt eines Rauchgases</i>	145
6.4	Oberflächenspannung - <i>Sind Oberflächen immer Minimalflächen?</i>	146
6.5	Krümmungsdruck nach LAPLACE - <i>im Gleichgewicht ist der Druck auf der konkaven Seite höher</i> 148	148
6.5.1	Dampfdruck kleiner Tropfen	149
6.6	YOUNGscher Randwinkel und Kapillarität - <i>Warum und wie hoch steigt Wasser in einer Kapillare?</i>	151
6.6.1	Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Steighöhenmethode.....	152
6.6.2	Adsorption an Flüssigkeitsoberflächen.....	154
6.6.3	Porosimetrie.....	154
6.6.4	Bestimmung der Oberflächenspannung eines Festkörpers	155
6.7	Übungsaufgabe - <i>Ermittlung der Porengröße eines porösen Materials mittels Quecksilber-Penetration</i>	156
6.8	FLORY-HUGGINS-Theorie - <i>wie gut vertragen sich die Komponenten A und B?</i> .157	157
6.8.1	Ideale Mischungen	158
6.8.2	Theta-Lösungsmittel.....	160
6.9	Übungsaufgabe - <i>Thermodynamik idealer Mischungen</i>	161
6.10	Partielle molare Größen und GIBBS-DUHEM Gleichung - <i>wie verändert sich eine Mischung A/B bei Zugabe von A?</i>	162
6.11	Ideale Phasengleichgewichte nach RAOULT, HENRY & NERNST - <i>die Phasen sind paritätisch mit Komponenten besetzt</i>	164
6.11.1	Konzentrationsmaße.....	164
6.11.2	Dampfdruck über Mischungen: 1. RAOULTSches Gesetz	167
6.11.3	Absorption von Gas in einem Lösemittel - das HENRYsche Gesetz	169
6.12	Übungsaufgabe - <i>Absorption von Sauerstoff in Wasser</i>	170
6.12.1	Raffinat und Extraktionsmittel - das NERNSTsche Verteilungsgesetz	171
6.13	Übungsaufgabe - <i>mehrfache Extraktion eines Raffinats</i>	172
6.14	Kryoskopie und Ebullioskopie - <i>bei welchen Temperaturen siedet bzw. gefriert eine Lösung?</i> 173	173
6.15	Osiose und osmotischer Druck nach VAN 'T HOFF - <i>Das Lösemittel wandert freiwillig in die konzentriertere Lösung</i>	177
6.15.1	Thermodynamische Herleitung der VAN 'T HOFF Gleichung.....	179
6.15.2	Osmometrie von Polymerlösungen	181
6.16	Übungsaufgabe - <i>kolligative Eigenschaften einer Glucose-Lösung</i>	182

6.17	Dampfdruckdiagramm und Siedediagramme – Zustandsdiagramme eines idealen Zweikomponentensystems.....	183
6.17.1	Dampfdruckdiagramme.....	185
6.18	Siedelinie, Taulinie, Azeotrope, Konoden und Hebelgesetz – wie liest man Siedediagramme?.....	187
6.18.1	Fraktionierte Destillation.....	188
6.18.2	Azeotrope.....	189
6.19	Phasendiagramme mit Mischungslücke – heteroogenes Gemenge oder homogene Mischung?.....	191
6.19.1	Siedeverhalten zweier „nicht mischbarer Flüssigkeiten“.....	193
6.20	Übungsaufgabe – Phasenverhalten nicht mischbarer Flüssigkeiten.....	194
6.21	Schmelzdiagramme idealer Zweikomponentensysteme – Liquiduslinie und Soliduslinie sind homogen fallend.....	195
6.22	Eutektikum und Peritektikum – Was passiert an den invarianten Punkten im Phasendiagramm?.....	196
6.22.1	Dystektikum.....	197
6.22.2	Peritektikum.....	198
6.23	Übungsaufgabe – Diskussion eines Schmelzdiagramms ohne Mischkristallbildung.....	199
6.24	Phasendiagramme von Dreikomponentensystemen – Wie liest man das GIBBSsche Dreiecksdiagramm?.....	200
6.25	Übungsaufgabe – Diskussion eines GIBBSsche Dreiecksdiagramms mit Binodale?202	
6.26	Adsorption als Phasengleichgewicht – Moleküle wechseln von 3D(Adsorptiv) nach 2D (Adsorbat).....	203
6.27	Adsorptionsisothermen nach LANGMUIR, FREUNDLICH UND BET – Wie bestimmt man die spezifische Oberfläche.....	205
6.27.1	Adsorption an Material mit Mesoporen.....	209
6.28	Übungsaufgabe – Auswertung einer Adsorptions-Isotherme nach LANGMUIR.....	212
7	Kinetik.....	213
7.1	Geschwindigkeitsgesetz und Reaktionsordnung – Wie beeinflusst die Konzentration der Reaktanten die Reaktionsgeschwindigkeit?.....	214
7.1.1	Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz.....	215
7.1.2	Experimentelle Kinetik.....	217
7.1.3	Experimentell ermittelte Reaktionsordnungen.....	217
7.2	Übungsaufgabe – Ermittlung des Geschwindigkeitsgesetzes aus Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeiten (Isoliermethode).....	219
7.3	Einfache Reaktionen Nullter Ordnung und Erster Ordnung – Ist Reaktionsgeschwindigkeit oder Halbwertszeit konstant?.....	220
7.3.1	Reaktion Erster Ordnung.....	221
7.4	Übungsaufgabe – Reaktionsmischung und Reaktionszeit.....	223
7.5	Reaktionen mit einfacher Kinetik Zweiter Ordnung – Warum wird die Halbwertszeit immer länger?.....	224
7.5.1	Zusammenfassung: Reaktionsordnung und Geschwindigkeitsgesetz.....	226
7.6	Übungsaufgabe – Halbwertszeit und Reaktionsordnung.....	227
7.7	Übungsaufgabe – Umsatz und Reaktionszeit.....	228
7.8	Übungsaufgabe – Geschwindigkeit und Stöchiometrie.....	229
7.9	Reaktionsprofil und ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie – Wie beeinflusst die Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit?.....	230
7.9.1	Beispiel: Ethylamin-Zerfall.....	231
7.9.2	Elementarreaktion und Reaktionsprofil.....	233
7.9.3	Katalyse.....	235
7.9.4	Katalyse und chemisches Gleichgewicht.....	235
7.9.5	Potentialhyperfläche und Reaktionskoordinate.....	236
7.10	Übungsaufgabe – Ermittlung der Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion 237	
7.11	Stoßtheorie (LEWIS & TRAUTZ) und EYRING-Theorie – Der Übergangszustand bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit.....	238
7.11.1	Stoßzahl.....	239
7.11.2	Kinetische Energie der Stöße.....	240
7.11.3	Postulate der EYRING-Theorie.....	241

7.11.4	Aktivierungsentropie und Aktivierungsenthalpie	243
7.11.5	Die BRØNSTEDSche Gleichung	243
7.11.6	Die Gleichung von BRØNSTED-CHRISTIANSEN-SCATCHARD.....	244
7.12	Mechanismus einer Reaktion – <i>Bei Elementarreaktionen sind Molekularität und Ordnung gleich</i>	245
7.13	Mechanismus einer Gleichgewichtsreaktion $A \rightleftharpoons B$ – <i>Im Gleichgewicht sind Hin- und Rückreaktion gleich schnell</i>	247
7.14	Übungsaufgabe – <i>Thermodynamik und Kinetik einer Gleichgewichtsreaktion</i>	252
7.15	Übungsaufgabe – <i>Umsatz einer Gleichgewichtsreaktion</i>	253
7.16	Mechanismus einer Folgereaktionen $A \rightarrow B \rightarrow C$ und BODENSTEINSches Quasistationaritätsprinzip – <i>der langsamste Teilschritt ist geschwindigkeitsbestimmend</i>	254
7.16.1	Die Quasistationarität	257
7.17	Übungsaufgabe – <i>maximale Konzentration des Zwischenproduktes bei einer Folgereaktion</i>	258
7.18	Mechanismus einer Parallelreaktion $B \leftarrow A \rightarrow C$ und WEGSCHEIDERSches Prinzip – <i>der schnellste Teilschritt ist geschwindigkeitsbestimmend</i>	259
7.19	Übungsaufgabe – <i>kinetische und thermodynamische Kontrolle</i>	262
7.20	Mechanismus einer Enzymkatalyse nach MICHAELIS-MENTEN – <i>Warum wechselt die Reaktion von Nullter Ordnung nach Erster Ordnung?</i>	263
7.21	Mechanismus einer Kettenreaktionen – <i>Quasistationarität für alle instabilen Zwischenprodukte</i>	268
7.21.1	Chlor-Wasserstoff-Reaktion	269
7.21.2	Brom-Wasserstoff-Reaktion.....	270
7.21.3	Kinetik der radikalischen Polymerisation	270
7.21.4	kinetische Kettenlänge.....	272
7.21.5	Gel- und Glaseffekt	273
8	Elektrochemie	274
8.1	Leiter Erster Klasse und Zweiter Klasse – <i>Wie leiten Metalle und Elektrolyte den elektrischen Strom?</i>	274
8.2	Ionenstärke, Aktivitätskoeffizient und DEBYE-HÜCKEL-Theorie – <i>Wie stark wird ein Ion in einem Elektrolyt abgeschirmt?</i>	276
8.2.1	Die Aktivität der Ionen im Elektrolyt.....	276
8.3	Übungsaufgabe – <i>Konzentration und Aktivität einer Elektrolyt-Lösung</i>	279
8.4	Spezifische und molare Leitfähigkeit, Äquivalent- und Grenz-Leitfähigkeit – <i>Wie gut leiten Elektrolyte den Strom?</i>	280
8.4.1	Starke Elektrolyte	283
8.4.2	Einzelleitfähigkeiten für Anionen und Kationen.....	284
8.4.3	Schwache Elektrolyte	285
8.5	Übungsaufgabe – <i>Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte</i>	286
8.6	Beweglichkeit und Driftgeschwindigkeit – <i>Wie schnell bewegen sich Ionen im elektrischen Feld?</i>	287
8.6.1	Makroskopische Leitfähigkeit und Ionenwanderung	289
8.6.2	Polyelektrolyte.....	289
8.6.3	Leitfähigkeit von Polymeren	290
8.7	Übungsaufgabe – <i>Driftgeschwindigkeit von Ionen im elektrischen Feld</i>	292
8.8	FARADAYSche Durchtrittsreaktion an Anode und Kathode – <i>Was passiert mit den Ionen an den Elektroden?</i>	293
8.8.1	Konventionen für Kathode und Anode.....	294
8.8.2	HITTORFSche Überführungszahlen	295
8.9	Übungsaufgabe – <i>Stoffumsatz an einer Elektrode</i>	297
8.10	Elektroden und NERNSTSche Gleichung – <i>Wie groß ist der Potentialsprung an der Phasengrenze?</i>	298
8.10.1	Elektronenpotential in Metallen und Kontaktspannung	298
8.10.2	GALVANISpannung zwischen Metall und Lösung	300
8.10.3	Redoxelektroden.....	304
8.10.4	Gaselektroden (Nichtmetallelektroden)	306
8.10.5	Elektrode 1. Art (Metallionenelektroden)	307
8.10.6	Elektroden 2. Art (Deckschichtelektroden).....	308
8.11	Übungsaufgabe – <i>Elektroden und „elektromotorische Kraft (EMK)“</i>	310

8.12	Zusammenschaltung von Elektroden zu GALVANISCHEN Zellen - <i>Die Kathode ist freiwillig positiv</i>	311
8.12.1	Potentialverlauf in einer GALVANISCHEN Zelle.....	316
8.12.2	Technisch wichtige GALVANISCHE Elemente.....	317
8.12.3	Thermodynamische Funktionen aus Zellpotentialen.....	319
8.13	Übungsaufgabe - <i>Thermodynamik einer Brennstoffzelle</i>	320
8.14	Diffusions-, Membran- und DONNAN-Potential - <i>Potentialsprung zwischen zwei Elektrolyten?</i>	Wie groß ist der 321
8.15	Übungsaufgabe - <i>Membranpotential an einer Nervenzelle</i>	324
8.16	Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse - <i>Reaktion wird erzwungen</i>	Eine endergonische 325
8.16.1	Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse.....	327
8.16.2	Überspannung.....	329
8.17	Übungsaufgabe - <i>Elektrolyse und Überspannung</i>	332
8.18	Elektrodenkinetik nach BUTLER-VOLMER und TAFEL - <i>Durchtrittsreaktion gehemmt?</i>	Wie stark ist die 333
8.19	Übungsaufgabe - <i>Ermittlung der Austauschstromdichte nach TAFEL</i>	340
8.20	Elektroden im diffusionslimitierten Modus - <i>Wie ist der Konzentrationsgradient in der NERNSTSCHEN GRENZSCHICHT?</i>	341
8.21	Übungsaufgabe - <i>Elektrode im diffusionslimitierten Modus</i>	345
a)	Berechnen Sie die Wasserstoffmenge n_{H_2} , welche pro Sekunde auf die Elektrode zudiffundiert (stationärer Zustand).....	345
b)	Bestimmen Sie die durch die Elektrodenreaktion verursachte Stromstärke I	345
8.22	Mischpotential und Korrosion - <i>anodische und kathodische Reaktion stammen von mehreren Redoxpaaren</i>	346
8.22.1	Passivierung.....	349
8.23	Übungsaufgabe - <i>Korrosionsrate</i>	92
	Stoffdaten von WASSER (H_2O).....	88
	$M = 18 \text{ g/mol}$	88
	Stoffdaten wichtiger Lösemittel	89
	Stoffdaten von METHANOL (CH_3OH).....	89
	$M = 32,04 \text{ g/mol}$	89
	Stoffdaten von ETHANOL (C_2H_5OH).....	89
	$M = 46,07 \text{ g/mol}$	89
	Stoffdaten wichtiger Lösemittel	91
	Stoffdaten von BENZEN (Benzol, C_6H_6).....	91
	Stoffdaten von TOLUEN (Toluol, $C_6H_5CH_3$).....	91
	$M = 92,14 \text{ g/mol}$	91
	Bildungsenthalpien $H^\circ_{F,i}$ und Normalentropien S°_i (1 bar; 25 °C)	93

Avogadro-Zahl	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$
Gaskonstante	$R = 8,3145 \text{ J/(mol K)}$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Ladung des Protons	$e = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Faraday-Konstante	$F = 96485,3 \text{ C/mol}$
el. Feldkonstante	$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{Jm})$

Lichtgeschwindigkeit	$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Planck-Konstante	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Masse des Elektrons	$m_e = 9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse des Protons	$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Erdbeschleunigung	$g = 9,81 \text{ m/s}^2$


















α	Alpha
β	Beta
γ	Gamma
δ, Δ	Delta

ϵ	epsilon
η	Eta
Θ	Theta
κ	Kappa

λ, Λ	lambda
μ	Mü
ν	Nü
π, Π	Pi

ρ	Rho
σ, Σ	Sigma
τ	Tau
ϕ, φ	Phi

ψ	Psi
ω, Ω	Omega
ξ	xi
ζ	zeta

	Videos zur Klausurvorbereitung	
	Thermodynamik I Enthalpie, Entropie & freie Enthalpie	
	Thermodynamik II Erster und Zweiter Hauptsatz und die Folgen	
	Phasengleichgewichte I Wie entstehen Dampfdruck und Oberflächenspannung?	
	Phasengleichgewichte II Raoult'sches Gesetz und die kolligativen Folgen	
	Phasengleichgewichte III Wie liest man Phasendiagramme?	
	Reaktionskinetik I Eine Frage der Konzentration und des Profils	
	Reaktionskinetik II Geschwindigkeitsbestimmender Schritt und Quasistationarität	
	Elektrochemie I Wie gut leiten Elektrolyte den Strom?	
	Elektrochemie II Was passiert an den Elektroden?	

Lehrveranstaltung: **Physikalische Chemie I**

Prüfungsnummer: 32110 / 321104

Datum: 12.03.2014

- Aufgabe 1: Entropie und freie Enthalpie eines Prozesses...../3 Punkte
- Aufgabe 2: Dampfdruck und Taupunkt/2 Punkte
- Aufgabe 3: Nicht-mischbare Flüssigkeiten...../2 Punkte
- Aufgabe 4: ideale Zweikomponentensysteme...../2 Punkte
- Aufgabe 5: isotherme Kompression eines idealen Gases...../3 Punkte
- Aufgabe 6: Phasendiagramm...../3 Punkte
- Aufgabe 7: Bindungs- und Bildungsenthalpie...../3 Punkte
- Aufgabe 8: kolligative Eigenschaften...../2 Punkte
- Aufgabe 9: kinetische Gastheorie...../3 Punkte
- Aufgabe 10: Absorption und Dampfdruck...../2 Punkte

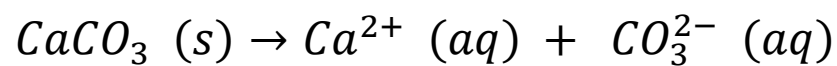
- o [Zusatzpunkte \(Hausarbeit\)..... +7](#)

Die Aufgaben gelten nur dann als gelöst, wenn der Lösungsweg klar nachvollziehbar ist und Vorzeichen, Zahlenwert und Einheit des Endergebnisses korrekt sind.

Note	5,0	4,0	3,7	3,3	3,0	2,7	2,3	2,0	1,7	1,3	1,0
Punkte	< 10	ab 10,0	ab 11,5	ab 13,0	ab 14,5	ab 16,0	ab 17,5	ab 19,0	ab 20,5	ab 22,0	ab 23,5

Aufgabe 1: Enthalpie, Entropie und freie Enthalpie eines Prozesses

Kalk (CaCO_3) kann bei 25°C in Wasser in Ionen dissoziieren:



- Ermitteln Sie für diesen Prozess die **molare Standardentropie** $\Delta_R S^\circ$
- Ermitteln Sie für diesen Prozess die **freie molare Standardenthalpie** $\Delta_R G^\circ$
- Ermitteln Sie für diesen Prozess die **Gleichgewichtskonstante** K_{eq} .



$\Delta_R S^\circ$	$0.03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$
$\Delta_R G^\circ$	$56 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
K	$1.7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$

3 Punkte, davon erreicht:

Seite 4 von 395

Aufgabe 2: Dampfdruck und Taupunkt

In einem Behälter befinden sich bei 25°C und 1 bar feuchte Luft. Das Gas enthält folgende Komponenten: 75.5 g Stickstoff (N_2)

23.1 g Sauerstoff (O_2)

1.3 g Argon (Ar)

1.8 g (gasförmiges) Wasser (H_2O)

- a) Berechnen Sie den **Wasserdampf-Partialdruck** p_{H_2O} in der Luft
- b) Ermitteln Sie den **Taupunkt** T_{Tau} dieser Luft
(Abschätzung aus Tabellenwerten im Anhang; Genauigkeit von ± 2 °C genügt)



p_{H_2O}	15 hPa
T_{Tau}	

2 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 3: Nicht-mischbare Flüssigkeiten

Wasser und Cyclohexan (C_6H_{12}) bilden in der Gasphase eine ideale Mischung. In der flüssigen Phase sind die beiden Komponenten jedoch nicht mischbar (Mischungslücke).

Die Dampfdrücke der reinen Komponenten sind tabelliert (siehe Anhang).

0.5 kg Wasser und 2 kg Cyclohexan werden bei 25°C und 2 bar zusammengegeben und langsam erwärmt.

- a) Bei welcher **Temperatur** T_{vap} siedet dieses Wasser/Cyclohexan-Gemenge bei einem Druck von **2.0 bar**? (Abschätzung aus Tabellenwerten)
- b) Welche **Zusammensetzung** y_{Wasser} hat die **Gasphase**, welche mit diesem Gemenge bei der Siedetemperatur im Gleichgewicht steht.



T_{vap} (2 bar)	
y_{Wasser}	

Aufgabe 4: Berechnung eines idealen Zweikomponentensystems

Methan (CH_4) und Ethan ($H_3C - CH_3$) bilden in der Gasphase und der Flüssigphase ideale Mischungen. Die Dampfdrücke der reinen Komponenten lassen sich mit Hilfe der ANTOINE-Gleichungen (siehe Anhang) berechnen.

- a) Berechnen Sie die Siedepunkte der reinen Komponenten und skizzieren Sie das **Siedediagramm** des Systems Methan/Ethan bei einem Druck von **2 bar**.
- b) Welche **Zusammensetzung** x_{Methan} hat eine **flüssige** Methan/Ethan-Mischung, die bei einem Druck von **2 bar** eine Siedetemperatur von $-100^\circ C$ besitzt?
- c) Welche **Zusammensetzung** y_{Methan} hat die **Gasphase**, welche mit dieser Mischung bei $-100^\circ C$ im Gleichgewicht steht.



x_{Methan}	
y_{Methan}	

3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 5: Isotherme Kompression eines idealen Gases

1 Liter Luft (ideales Gas; Ausgangsbedingungen: 25°C, 1 bar) werden bei konstanter Temperatur langsam (reversibel isotherm) komprimiert. Dafür muss eine Volumenarbeit von 199 Joule geleistet werden.

- Welches **Volumen** V_f hat das Gas nach dem Prozess?
- Welchen **Druck** p_f hat das Gas nach dem Prozess?
- Wie viel **Wärme** Q_{rev} wird bei der Kompression frei?

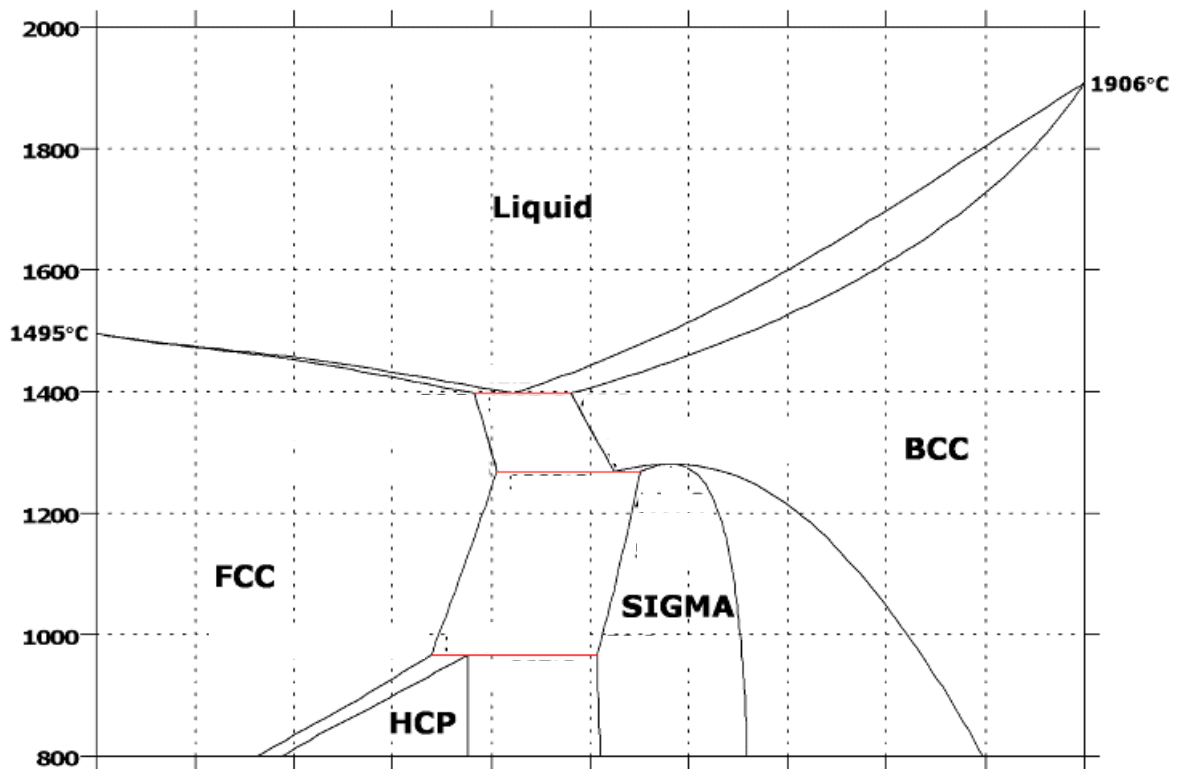


V_f	9 mL
p_f	55 bar
Q	-200 J

3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 6: Phasendiagramm

Die Abbildung zeigt das Phasendiagramm des Systems Kobalt/Chrom bei 1 bar (Konzentrationsangabe: Massenanteil γ_{Chrom}). Alle 5 einphasigen Bereiche sind markiert



Wie lautet die Reaktion, die am **eutektischen Punkt** stattfindet?

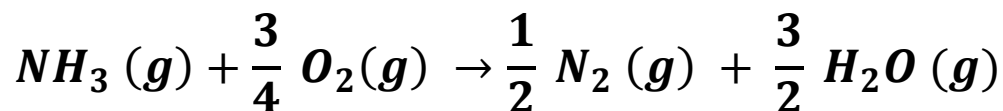
- a) Wie lautet die Reaktion, die am **eutektoiden Punkt** stattfindet?
- b) 5 kg Kobalt und 5 kg Chrom werden zusammen aufgeschmolzen und langsam auf 1200 °C abgekühlt. Wie viel % SIGMA-Phase liegt in diesem Zustand vor?

<i>eutektisch</i>	
<i>eutektoid</i>	
<i>SIGMA</i>	

3 Punkte, davon erreicht:

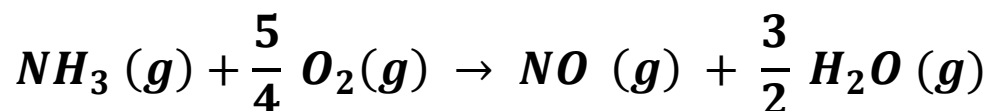
Aufgabe 7: Satz von Hess

Ein Mol Ammoniak (NH_3) verbrennt in reinem Sauerstoff zu Stickstoff und Wasserdampf. Die Reaktion



besitzt eine Standard-Reaktionsenthalpie von $\Delta_{com}H^\circ = -317 \frac{kJ}{mol}$. Alle beteiligten Stoffe sind gasförmig und verhalten sich ideal.

- a) Berechnen Sie aus diesen Angaben und den Tabellenwerten im Anhang die **molare Standard-Bildungsenthalpie** $\Delta_F H^\circ$ von Ammoniak.
- b) 1 Mol Ammoniak (NH_3) verbrennt bei Anwesenheit eines Katalysators in reinem Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid und Wasserdampf.



Berechnen Sie die molare **Reaktionsenthalpie** $\Delta_R H^\circ$ dieses Prozesses.



$\Delta_F H^\circ$	-46 kJ/mol
$\Delta_R H^\circ$	

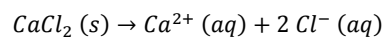
3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 6: kolligative Eigenschaften

Aus 111 g festem Calciumchlorid (CaCl_2) und 1.5 kg flüssigem Wasser (H_2O) werden eine homogene Lösung hergestellt.

- a) Berechnen Sie die **Osmolalität** der Lösung?
- b) Ermitteln Sie den **Siedepunkt** der Lösung

Calciumchlorid dissoziiert in wässriger Lösung vollständig in Ionen:



<i>Osmolalität</i>	$6 \frac{\text{osmol}}{\text{kg}}$
<i>Siedepunkt</i>	

2 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 9: kinetische Gastheorie

In einem Behälter befindet sich Sauerstoff (O_2) bei 1 bar.

Bei welchem **Temperatur T** beträgt die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} der Moleküle im Behälter $1000 \frac{km}{h}$?



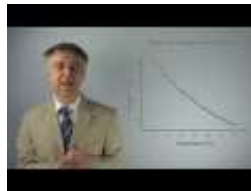
<i>T</i>	
-----------------	--

3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 10: Absorption und Dampfdruck

Luft (78 Mol-% Stickstoff, 22 Mol-% Sauerstoff) steht bei 25°C und einem Gesamtdruck von 1 bar mit Wasser im Gleichgewicht.

- a) Die Temperatur wird auf 10°C erniedrigt. ($p=1\text{bar}$) Wie ändern sich der
- Molenbruch des **Sauerstoffs in der flüssigen Phase** (x_{O_2})?
 - Molenbruch des **Wassers in der Gasphase** (y_{H_2O})?
- b) Der Druck wird auf 0,5 bar erniedrigt. ($T=25^\circ\text{C}$) Wie ändern sich der
- Molenbruch des **Sauerstoffs in der flüssigen Phase** (x_{O_2})?
 - Partialdruck des **Wassers in der Gasphase** ($p_{H_2O}^*$)?



<i>Temperatur wird isobar auf 10°C erniedrigt</i>		
x_{O_2} nimmt ab ↓	x_{O_2} bleibt konstant	x_{O_2} nimmt zu ↑
y_{H_2O} nimmt ab ↓	y_{H_2O} bleibt konstant	y_{H_2O} nimmt zu ↑
<i>Druck wird isotherm auf 0.5 bar erniedrigt</i>		
x_{O_2} nimmt ab ↓	x_{O_2} bleibt konstant	x_{O_2} nimmt zu ↑
$p_{H_2O}^*$ nimmt ab ↓	$p_{H_2O}^*$ bleibt konstant	$p_{H_2O}^*$ nimmt zu ↑

2 Punkte, davon erreicht:

Thermodynamische Konstanten und Daten

	<i>molare Standardbildungsenthalpie</i>	<i>molare Standardentropie</i>
$Ca^{2+} (aq)$	$\Delta_F H^\circ = -543 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$S^\circ = -55 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$CO_3^{2-} (aq)$	$\Delta_F H^\circ = -676.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$S^\circ = -53 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$CaCO_3 (s)$	$\Delta_F H^\circ = -1\,206.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$S^\circ = 92.9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

<i>Gaskonstante</i>	$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
<i>Boltzmannkonstante</i>	$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
<i>Avogadrokonstante</i>	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

<i>Stickstoff (N₂)</i>	$M = 28.013 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
<i>Sauerstoff (O₂)</i>	$M = 31.999 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
<i>Argon (Ar)</i>	$M = 39.948 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
<i>Wasser (H₂O)</i>	$M = 18.015 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
<i>Cyclohexan (C₆H₁₂)</i>	$M = 84.16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Dampfdrucktabelle von Wasser (0°C – 24°C)

<i>T / °C</i>	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<i>p/mbar</i>	6.1	7.1	8.1	9.4	10.7	12.3	14.0	16.0	18.2	20.7	23.4	26.5	29.9

Dampftdrucktabelle von Wasser (45°C – 100°C)

<i>T / °C</i>	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
<i>p/mbar</i>	96	123	157	199	250	312	386	475	580	704	849	1019

Dampftdrucktabelle von Cyclohexan (45°C – 100°C)

<i>T / °C</i>	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
<i>p/mbar</i>	300	362	435	518	614	724	848	988	1146	1322	1519	1737

<i>Temperatur – Einheiten</i>	0 °C = 273.15 K
<i>Druck – Einheiten</i>	1 bar = 760 mmHg = 10⁵ Pa
<i>Standardbedingungen</i>	1 bar / 25 °C

	<i>ANTOINE-Gleichung (p in Pascal; T in Kelvin)</i>
<i>Methan</i> <i>CH₄</i>	$\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = 20.31 - \frac{933.51 \text{ K}}{T - 5.37 \text{ K}}$
<i>Ethan</i> <i>C₂H₆</i>	$\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = 20.6298 - \frac{1528.22 \text{ K}}{T - 16.68 \text{ K}}$

	<i>molare Standardbildungsenthalpie</i> (25°C)	<i>molare Standardentropie</i> (25°C)
$H_2O (g)$	$\Delta_f H^\circ = -241.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$S^\circ = 188.72 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$NO (g)$	$\Delta_f H^\circ = 90.37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$S^\circ = 210.6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

<i>Calciumchlorid(CaCl₂)</i>	$M = 110.98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
<i>ebullioskopische Konstante von Wasser</i>	$k_{eb} = 0.514 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

<i>HENRYsche Konstante für Sauerstoff in Wasser bei 25°C</i>	$K_{H,O_2} = 4.4 \text{ GPa}$
<i>HENRYsche Konstante für Stickstoff in Wasser bei 25°C</i>	$K_{H,N_2} = 8.7 \text{ GPa}$
<i>Dampfdruck von reinem Wasser bei 25°C</i>	$p_{H_2O}^* = 31.7 \text{ mbar}$

Lehrveranstaltung: **Physikalische Chemie II**

Prüfungsnummer: **33110 / 331114**

Datum: **11.03.2014**

Aufgabe 1: Redoxpotential /3
 Aufgabe 2: Reaktion Zweiter Ordnung /3
 Aufgabe 3: Diffusionsgeschwindigkeit /2
 Aufgabe 4: Enthalpie einer Zellreaktion /3
 Aufgabe 5: Geschwindigkeitsgesetz /3
 Aufgabe 6: Leitfähigkeit /3
 Aufgabe 7: Kinetik /3
 Aufgabe 8: Reaktion Erster Ordnung und Aktivierungsenergie /2
 Aufgabe 9: HITTORFSche Zelle /3

Die Aufgaben gelten nur dann als gelöst, wenn der Lösungsweg klar
 nachvollziehbar ist und Vorzeichen, Zahlenwert und Einheit des
 Endergebnisses korrekt sind.

Note	5,0	4,0	3,7	3,3	3,0	2,7	2,3	2,0	1,7	1,3	1,0
Punkte	< 10	ab 10,0	ab 11,5	ab 13,0	ab 14,5	ab 16,0	ab 17,5	ab 19,0	ab 20,5	ab 22,0	ab 23,5

Aufgabe 1: Redoxpotential und Stoffumsatz an Elektroden

Eine Silberchloridelektrode (Silber und Silberchlorid ($[Ag] = [AgCl] = 1 \frac{mol}{mol}$); 1-molare Kaliumchloridlösung ($[K^+] = [Cl^-] = 1.0 \frac{mol}{L}$))

und eine Sauerstoffelektrode (Platinblech, mit Luft ($[O_2] = 0.21 \text{ bar}$) umspült, neutrale Lösung ($pH = 7$)) werden bei 25°C zusammengeschaltet.

- a) Ermitteln Sie das **Redoxpotential** $E_{Ag/AgCl/Cl^-}$ der Silberchloridelektrode.
- b) Ermitteln Sie das **Redoxpotential** $E_{Pt/OH^-/O_2}$ der Sauerstoffelektrode.
- c) Der Stromkreis wird geschlossen, ein Strom von 0.156 A fließt. Für welche **Zeit t** muss dieser Strom fließen, so dass 1 mg Silber umgesetzt werden?



$E_{Ag/AgCl/Cl^-}$	0.2 V
$E_{Pt/OH^-/O_2}$	0.8 V
t	6 s

3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 2: Reaktion zweiter Ordnung

Die Spaltung von Essigsäureethylester mit Natronlauge gehorcht folgendem Geschwindigkeitsgesetz:

$$r = k_2 \cdot [Ester] \cdot [Lauge]$$

Bei stöchiometrischer Fahrweise und einer Anfangskonzentration von 0,1 mol/L beträgt die anfängliche Halbwertszeit 30 Minuten.

- a) Nach welcher **Reaktionszeit t** ist ein Esterumsatz von 80 % erreicht?

In einer anderen Reaktionsmischung befinden sich anfangs folgende Reaktanten-Konzentrationen:

$[Ester]_0 = 0,1 \frac{mol}{L}$	$[Lauge]_0 = 0,3 \frac{mol}{L}$
---------------------------------	---------------------------------

- b) Nach welcher **Zeit t'** sind in diesem Fall 80 % Ester-Umsatz erreicht?

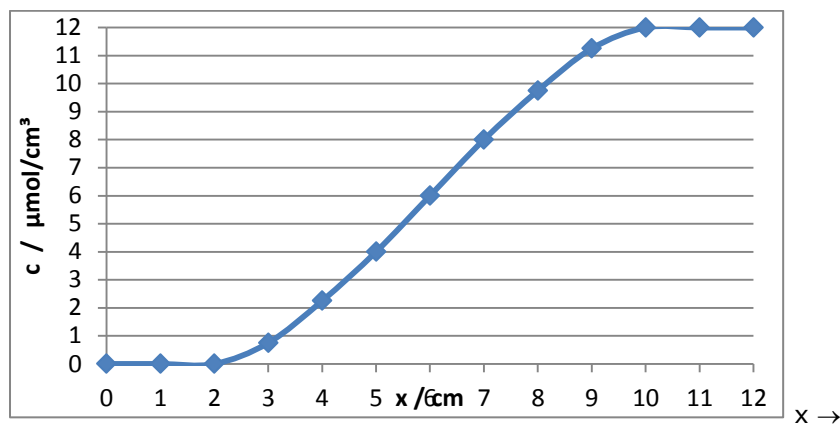


$t(80\%)$	120 min
$t'(80\%)$	20 min

3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 3: Diffusionsgeschwindigkeit

Eine Lösung aus Polystyrol in Cyclohexan in einer 12 cm langen Küvette besitzt zu einem Zeitpunkt t folgendes Konzentrationsprofil:



Der Diffusionskoeffizient des Polymers im Lösemittel beträgt $5 \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$

- a) Berechnen Sie den **Konzentrationsgradienten** $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ an der Stelle $x = 9 \text{ cm}$.
- b) Berechnen Sie die **Veränderung der Konzentration** $\left(\frac{dc}{dt}\right)$ an der Stelle $x = 6 \text{ cm}$.



$\frac{dc}{dx}$ an der Stelle $x = 9 \text{ cm}$	$1 \mu\text{mol/cm}^4$
$\frac{dc}{dt}$ an der Stelle $x = 6 \text{ cm}$	0

2 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 4: Enthalpie einer Zellreaktion

Eine Wasserstoffelektrode ($Pt/H_2(g)/H^+(aq)$) wird mit einer Chlorelektrode ($Pt/Cl_2(g)/Cl^-(aq)$) zusammengeschaltet. Bei 25°C wird eine Leerlaufspannung von $\Delta E = 1\,358\text{ mV}$ gemessen. Bei 35 °C wird eine Leerlaufspannung von $\Delta E' = 1\,346\text{ mV}$ gemessen.

- Welche **Reaktion** läuft ab, wenn Strom fließt?
- Ermitteln Sie aus den Leerlaufspannungen die **molare Entropie** $\Delta_R S$ dieser Reaktion bei 30°C.
- Ermitteln Sie aus den Leerlaufspannungen die **molare Enthalpie** $\Delta_R H$ dieser Reaktion bei 30°C.

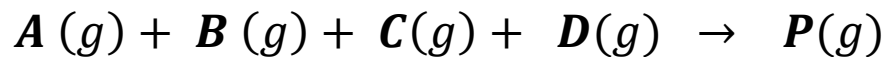


<i>Zellreaktion</i>	H₂ + Cl₂ -> 2 H⁺ + 2 Cl⁻
$\Delta_R S$	-0.2 kJ/(mol K)
$\Delta_R H$	-0.3 MJ/mol

3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 5: Geschwindigkeitsgesetz und Reaktionsordnung

In der folgenden Tabelle sind die Anfangsgeschwindigkeiten r_0 der Reaktion



für verschiedene Reaktionsmischungen angegeben:

$[A]_0$	$[B]_0$	$[C]_0$	$[D]_0$	r_0
2 bar	1 bar	3 bar	4 bar	$40 \frac{\text{mbar}}{\text{min}}$
6 bar	1 bar	3 bar	4 bar	$40 \frac{\text{mbar}}{\text{min}}$
2 bar	1 bar	9 bar	4 bar	$40 \frac{\text{mbar}}{\text{min}}$
2 bar	1 bar	9 bar	6 bar	$60 \frac{\text{mbar}}{\text{min}}$
2 bar	2 bar	9 bar	4 bar	$80 \frac{\text{mbar}}{\text{min}}$

Das Geschwindigkeitsgesetz hat die Form

$$r = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

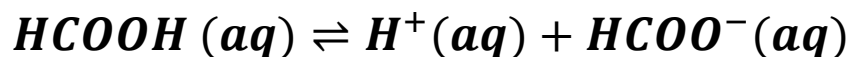
- a) Ermitteln Sie die Reaktionsordnungen a, b, c und d bezüglich der einzelnen Reaktanten und formulieren Sie das **Geschwindigkeitsgesetz**.
- b) Ermitteln Sie die **Geschwindigkeitskonstante k**.



<i>Geschwindigkeitsgesetz</i>	$r = k \cdot [B] \cdot [D]$
k	$0.01 \quad 1/(\text{bar min})$

Aufgabe 6: elektrische Leitfähigkeit

Ameisensäure ($HCOOH$) ist eine schwache Säure ($K_s(25^\circ C) = 1.7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) und dissoziiert in Wasser unvollständig zu Protonen und Formiat-Anionen.



1 mol Ameisensäure werden mit Wasser auf ein Volumen von 1 Liter verdünnt.

- Ermitteln Sie den **Dissoziationsgrad** α der Säure bei 25°C.
- Berechnen Sie die **spezifische elektrische Leitfähigkeit** κ der Säure bei 25°C.



.

α	1.3 %
κ	5 mS/cm

3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 7: Kinetik

Welche dieser Aussagen treffen zu (bitte **ankreuzen**)?

- Die Konzentration eines instabilen Zwischenprodukts ist sehr gering und zeitlich ungefähr konstant.
- Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit der Rückreaktion um den gleichen Faktor wie die Geschwindigkeit der Hinreaktion.
- Temperaturerhöhung beschleunigt bei einer exothermen Gleichgewichtsreaktion die Geschwindigkeit der Rückreaktion stärker als die Geschwindigkeit der Hinreaktion.
- Am Gleichgewicht werden die Geschwindigkeitskonstanten von Hinreaktion und Rückreaktion gleich groß.
- Reaktionen zwischen gleichartig geladenen Ionen sind in unpolaren Lösungsmitteln schneller als in polaren Lösungsmitteln.
- Reaktionen zwischen gleichartig geladenen Ionen sind bei höherer Ionenstärke schneller als bei geringerer Ionenstärke.



3 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 8: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie

Der Zerfall von Saccharose in Glukose und Fructose gehorcht dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz:

$$r = k_1 \cdot [\text{Saccharose}]$$

Die Reaktion besitzt bei 25 °C eine Geschwindigkeitskonstante von $0.035 \frac{1}{\text{min}}$. Die Aktivierungsenergie beträgt $30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

- Nach welcher **Reaktionszeit t** ist bei 25°C ein Saccharose-Umsatz von 99 % erreicht?
- Ermitteln Sie die **Geschwindigkeitskonstante k'_1 bei 60°C**.

Der Saccharose-Umsatz U errechnet sich nach:
$$\text{Umsatz} = \frac{[\text{Saccharose}]^\circ - [\text{Saccharose}]}{[\text{Saccharose}]^\circ} \times 100 \%$$



$t (25^\circ\text{C})$	130 min
$k'_1 (60^\circ\text{C})$	0.1 1/min

2 Punkte, davon erreicht:

Aufgabe 9: HITTORFSche Zelle

Die Elektrolyse von Salzsäure (HCl) findet bei 25°C in einer HITTORFSchen Zelle statt. Im Anoden- und Kathodenraum befinden sich jeweils 500 mL Säure. Ein Strom der Stärke 100 mA fließt 1 Stunde lang durch den Elektrolyten.

Folgende Konzentrationen $[HCl]_v$ werden **vor** der Elektrolyse gemessen:

	Anodenraum	Kathodenraum
	$(Cl_2 + 2 e^- \leftarrow 2 Cl^-)$	$(2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2)$
$[HCl]_v$	$10.0 \frac{mmol}{L}$	$10.0 \frac{mmol}{L}$

- a) Berechnen Sie (aus Grenzleitfähigkeiten) die **Überführungszahl** der Anionen t_-
- b) Berechnen Sie die an der Kathode erzeugte **Stoffmenge** Wasserstoff n_{H_2} .
- c) Berechnen Sie die **Konzentration** der Salzsäure nach der Elektrolyse im Kathodenraum $[HCl]_n(Kathodenraum)$.



t_-	0.2
n_{H_2}	2 mmol
$[HCl]_n(Kathodenraum)$	9 mmol/L

Thermodynamische Daten und Konstanten

Durchtrittsreaktion	Standardpotential (25°C)
$2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	$E_{\text{redox}}^0 = +0.401 \text{ V}$
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	$E_{\text{redox}}^0 = +0.00 \text{ V}$
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	$E_{\text{redox}}^0 = +1.358 \text{ V}$
$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{e}^-$	$E_{\text{redox}}^0 = +0.222 \text{ V}$
Gaskonstante	$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
Faradaykonstante	$F = 96\,485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$
Silber (Ag)	$M = 107.8682 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Temperatur – Einheiten	$0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$
Druck – Einheiten	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Standardbedingungen	$1 \text{ bar} / 25 \text{ °C}$
pH – Wert	$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{\text{mol/L}}$
Ionenprodukt des Wassers bei 25°C	$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{W}} = 1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$
Grenzleitfähigkeit H^+ bei 25°C	$\lambda_{\infty}(\text{H}^+) = 349.8 \frac{\text{S cm}^2}{\text{mol}}$
Grenzleitfähigkeit K^+ bei 25°C	$\lambda_{\infty}(\text{K}^+) = 73.5 \frac{\text{S cm}^2}{\text{mol}}$
Grenzleitfähigkeit Cl^- bei 25°C	$\lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) = 76.4 \frac{\text{S cm}^2}{\text{mol}}$
Grenzleitfähigkeit HCOO^- bei 25°C	$\lambda_{\infty}(\text{HCOO}^-) = 54.6 \frac{\text{S cm}^2}{\text{mol}}$

Stoffdaten wichtiger Lösemittel

Stoffdaten von WASSER (H₂O)

M = 18 g/mol

Temperatur	Dampfdruck	Dichte	Wärmekapazität	Wärmeleitfähigkeit	Dynamische Viskosität	Kinemat. Viskosität	Enthalpie (flüssig)	Verdampfungsenthalpie	Enthalpie (gasförmig)	Prandtl-Zahl
ϑ	$p^{b,0}$	ρ	c_p	λ_w	η_v	ν_v	$h'(l)$	Δh	$h'(g)$	Pr
°C	10 ⁵ Pa	Kg/m ³	kJ/(kg K)	W/(K m)	10 ⁻³ Pa s	10 ⁻⁶ m ² /s	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	
4	0,0061	999,6	4,217	0,569	1750,5	1,751	0,0	2501,0	2501,0	12,97
10	0,0123	999,7	4,193	0,587	1300,0	1,300	42,0	2477,4	2519,4	9,29
20	0,0234	998,3	4,182	0,603	1000,0	1,002	83,9	2453,9	2537,8	6,94
30	0,0432	995,7	4,179	0,618	797,0	0,800	125,7	2430,3	2556,0	5,39
40	0,0737	992,3	4,179	0,632	651,0	0,656	167,5	2406,5	2574,0	4,30
50	0,1233	988,0	4,181	0,643	544,0	0,551	209,3	2382,6	2591,9	3,54
60	0,1992	983,1	4,185	0,651	466,2	0,475	251,1	2358,4	2609,5	3,00
70	0,3115	977,7	4,191	0,659	404,4	0,414	293,0	2333,8	2626,8	2,57
80	0,4736	971,6	4,197	0,667	355,0	0,365	334,9	2308,8	2643,7	2,23
90	0,7011	965,1	4,205	0,673	315,0	0,326	376,9	2283,3	2660,2	1,97
100	1,0132	958,1	4,216	0,677	282,2	0,295	419,1	2257,3	2676,4	1,76
110	1,4326	950,7	4,229	0,681	254,9	0,268	461,3	2230,5	2691,8	1,58
120	1,9854	942,8	4,245	0,683	232,1	0,246	503,7	2202,9	2706,6	1,44
130	2,7012	934,6	4,263	0,684	212,7	0,228	546,3	2174,4	2720,7	1,33
140	3,6136	925,9	4,285	0,685	196,1	0,212	589,1	2144,9	2734,0	1,23
150	4,7597	916,8	4,310	0,684	181,9	0,198	632,2	2114,2	2746,4	1,15
160	6,1604	907,3	4,339	0,682	169,5	0,187	675,5	2082,2	2757,7	1,08
170	7,9202	897,3	4,371	0,679	158,8	0,177	719,1	2048,8	2767,9	1,02
180	10,0030	886,9	4,408	0,677	149,0	0,168	763,1	2014,0	2777,1	0,97
190	12,5520	876,0	4,449	0,671	141,0	0,161	804,5	1977,4	2781,9	0,93
200	15,5510	864,7	4,497	0,665	134,0	0,155	852,4	1939,0	2791,4	0,91
210	19,0800	852,8	4,551	0,657	127,0	0,149	897,7	1898,7	2796,4	0,88
220	23,2010	840,2	4,614	0,648	122,0	0,145	942,7	1856,2	2798,9	0,87
230	27,9790	827,3	4,686	0,639	116,0	0,140	990,2	1811,2	2801,5	0,85

Stoffdaten wichtiger Lösemittel

Stoffdaten von METHANOL (CH₃OH)

M = 32,04 g/mol

Temperatur	Dampfdruck	Dichte	Wärmekapazität	Wärmeleitfähigkeit	Dynamische Viskosität	Kinemat. Viskosität	Enthalpie (flüssig)	Verdampfungsenthalpie	Enthalpie (gasförmig)	Prandtl-Zahl
------------	------------	--------	----------------	--------------------	-----------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	-----------------------	--------------

ϑ	$p^{b,0}$	ρ	c_p	λ_w	η_v	ν_v	$h'(l)$	$\Delta_v h$	$h'(g)$	Pr
°C	10 ⁵ Pa	kg/m ³	kJ/(kg K)	W/(K m)	10 ⁻³ Pa s	10 ⁻⁶ m ² /s	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	
0	0,0390	812,0	2,386	0,208	817,0	1,006	0,0	1200,0	1200,0	9,37
10	0,0720	801,8	2,440	0,205	693,0	0,864	23,9	1188,3	1212,2	8,25
20	0,1260	792,0	2,491	0,202	584,0	0,737	48,2	1176,1	1224,3	7,21
30	0,2110	782,8	2,554	0,199	501,4	0,641	73,3	1162,3	1235,6	6,44
40	0,3410	773,9	2,616	0,196	441,4	0,570	98,8	1147,2	1246,0	5,89
50	0,5360	765,0	2,680	0,193	396,0	0,518	125,2	1127,2	1252,4	5,50
60	0,8320	755,8	2,746	0,190	358,7	0,475	153,2	1109,6	1262,8	5,18
70	1,2400	746,2	2,815	0,187	327,4	0,439	181,2	1086,0	1267,3	4,93
80	1,7800	736,0	2,887	0,184	300,7	0,409	209,8	1067,7	1277,5	4,72
90	2,5100	725,2	2,965	0,181	277,6	0,383	240,3	1046,3	1286,6	4,55
100	3,4600	714,0	3,050	0,178	257,0	0,360	271,7	1021,6	1293,3	4,40
110	4,6800	702,0	2,142	0,175	237,8	0,339	304,0	996,1	1300,1	4,27

Stoffdaten von ETHANOL (C₂H₅OH)

M = 46,07 g/mol

Temperatur	Dampfdruck	Dichte	Wärmekapazität	Wärmeleitfähigkeit	Dynamische Viskosität	Kinemat. Viskosität	Enthalpie (flüssig)	Verdampfungsenthalpie	Enthalpie (gasförmig)	Prandtl-Zahl
------------	------------	--------	----------------	--------------------	-----------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	-----------------------	--------------

ϑ	$p^{b,0}$	ρ	c_p	λ_w	η_v	ν_v	$h'(l)$	$\Delta_v h$	$h'(g)$	Pr
°C	10 ⁵ Pa	kg/m ³	kJ/(kg K)	W/(K m)	10 ⁻³ Pa s	10 ⁻⁶ m ² /s	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	
0	0,0150	806,0	2,232	0,177	1786,0	2,216	0,0	946,3	946,3	22,52
10	0,0300	797,5	2,304	0,175	1476,0	1,851	22,2	936,6	958,8	19,43
20	0,0570	789,0	2,395	0,173	1201,0	1,522	46,5	925,3	971,8	16,63
30	0,1020	780,4	2,517	0,171	987,2	1,265	71,2	914,0	985,2	14,53
40	0,1740	771,7	2,658	0,168	826,2	1,071	96,3	902,3	998,6	13,07

50	0,2870	763,0	2,801	0,165	701,0	0,919	122,7	888,9	1011,6	11,90
60	0,4570	754,4	2,932	0,162	597,0	0,791	149,5	874,2	1023,7	10,6
70	0,7140	745,7	3,056	0,160	509,6	0,683	178,4	852,3	1036,7	9,73
80	1,0900	736,6	3,179	0,157	436,7	0,593	207,7	839,9	1047,6	8,84
90	1,5700	726,8	3,309	0,155	376,2	0,518	237,8	621,5	1059,3	8,03
100	2,2200	716,0	3,454	0,152	326,0	0,455	271,3	800,6	1071,9	7,41
110	3,0600	704,1	3,620	0,149	284,1	0,403	306,1	778,8	1084,9	6,90

Stoffdaten wichtiger Lösemittel

Stoffdaten von **BENZEN** (Benzol, C_6H_6)

$M = 78,1 \text{ g/mol}$

Temperatur	Dampfdruck	Dichte	Wärmekapazität	Wärmeleitfähigkeit	Dynamische Viskosität	Kinemat. Viskosität	Enthalpie (flüssig)	Verdampfungsenthalpie	Enthalpie (gasförmig)	Prandtl-Zahl
------------	------------	--------	----------------	--------------------	-----------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	-----------------------	--------------

ϑ	$p^{D,0}$	ρ	c_p	λ_w	η_v	ν_v	$h' (l)$	Δh	$h' (g)$	Pr
$^{\circ}C$	10^5 Pa	kg/m^3	$\text{kJ}/(\text{kg K})$	$\text{W}/(\text{K m})$	10^{-3} Pa s	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	
0	0,0350	900,0	1,660	0,152	850,0	0,944	0,0	451,4	451,4	9,28
10	0,0600	889,5	1,695	0,148	745,8	0,838	16,9	444,4	461,3	8,54
20	0,1000	879,0	1,726	0,144	649,0	0,738	33,9	437,5	471,4	7,78
30	0,1510	868,4	1,761	0,140	565,4	0,651	51,3	430,6	481,9	7,11
40	0,2440	857,7	1,792	0,137	494,9	0,577	69,1	423,6	492,7	6,47
50	0,3620	847,0	1,821	0,134	436,0	0,515	87,1	416,6	503,7	5,93
60	0,5220	836,4	1,849	0,132	387,2	0,463	105,4	409,6	515,0	5,42
70	0,7330	825,8	1,876	0,120	346,9	0,420	124,0	402,4	526,4	5,01
80	1,0100	815,1	1,904	0,129	313,5	0,385	143,1	395,1	538,2	4,63
90	1,3700	804,2	1,934	0,128	285,4	0,355	162,6	387,6	550,2	4,31
100	1,8100	793,0	1,968	0,127	261,0	0,329	182,6	379,8	562,4	4,04
110	2,3700	781,4	2,006	0,126	239,0	0,306	203,2	371,7	575,0	3,81

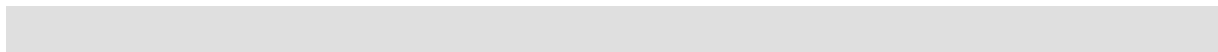
Stoffdaten von **TOLUEN** (Toluol, $C_6H_5CH_3$)

$M = 92,14 \text{ g/mol}$

Temperatur	Dampfdruck	Dichte	Wärmekapazität	Wärmeleitfähigkeit	Dynamische Viskosität	Kinemat. Viskosität	Enthalpie (flüssig)	Verdampfungsenthalpie	Enthalpie (gasförmig)	Prandtl-Zahl
------------	------------	--------	----------------	--------------------	-----------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	-----------------------	--------------

ϑ	$p^{D,0}$	ρ	c_p	λ_w	η_v	ν_v	$h' (l)$	Δh	$h' (g)$	Pr
$^{\circ}C$	10^5 Pa	kg/m^3	$\text{kJ}/(\text{kg K})$	$\text{W}/(\text{K m})$	10^{-3} Pa s	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	
0	0,0089	885,0	1,612	0,144	773,0	0,873	0,0	408,5	408,5	8,65
10	0,0164	876,1	1,669	0,143	674,2	0,770	16,4	404,4	420,8	7,87
20	0,0280	867,0	1,717	0,141	586,0	0,676	33,1	400,0	433,1	7,14
30	0,0474	857,7	1,752	0,139	516,4	0,602	50,4	395,1	445,5	6,51
40	0,0773	848,3	1,777	0,138	462,5	0,545	68,2	389,9	456,1	5,96
50	0,1200	839,0	1,800	0,135	419,0	0,499	86,3	384,8	471,1	5,55
60	0,1789	829,9	1,827	0,134	381,2	0,459	104,6	380,2	484,8	5,20
70	0,2617	821,0	1,857	0,133	347,7	0,424	123,1	375,9	499,0	4,85
80	0,3770	812,0	1,892	0,131	318,2	0,392	142,0	371,6	513,6	4,60

90	0,5335	802,7	1,929	0,130	292,1	0,364	161,2	367,2	528,4	4,33
100	0,7400	793,0	1,968	0,128	269,0	0,339	180,9	362,4	543,3	4,14
110	1,0048	782,7	2,009	0,126	248,4	0,317	201,1	357,0	556,1	3,96



Bildungsenthalpien $H_{F,i}^\circ$ und Normalentropien S_i° (1 bar; 25 °C)

		M		$H_{F,i}^\circ$	S_i°
		g/mol	J/(mol K)	kJ/mol	J/(molK)
Ag (s)	Silber	107,8	25,35	0	42,69
Ag ⁺ (aq)	Silberion	107,8		105,90	73,93
AgCl (s)	Silberchlorid	143,3	50,79	- 127,03	96,10
AgBr (s)	Silberbromid	187,7	52,38	- 99,5	107,1
AgI (s)	Silberjodid	234,7	54,43	- 62,4	114,2
Ag ₂ S (s)	Silbersulfid	247,8	76,40	- 29,3	150,2
Al (s)	Aluminium	26,98	24,35	0	28,31
Al ³⁺ (aq)	Aluminiumion	26,98		- 524,7	- 313,4
Al ₂ O ₃ (s,α)	Al.-oxid	101,96	79,04	- 1675	50,94
Ba (s)	Barium	137,3	28,07	0	64,85
Ba ²⁺ (aq)	Bariumion	137,3		- 538,4	11
BaSO ₄ (s)	Bariumsulfat	233,4	101,7	- 1465	131,8
Br ₂ (l)	Brom	159,8	75,68	0	152,3
Br ₂ (g)	Brom	159,8	36,02	30,7	245,4
Br (g)	Bromatom	79,91	20,78	96,44	174,9
Br ⁻ (aq)	Bromidion	79,91		- 120,9	80,7
C _{Graphit} (s)	Kohlenstoff	12,01	8,527	0	5,694
C _{Diamant} (s)	Kohlenstoff	12,01	6,113	1,896	2,378
C (g)	Kohlenstoffatom	12,01	20,83	718,38	157,99
CCl ₂ O (g)	Phosgen	98,92		- 223	289
CHO ₃ ⁻ (aq)	Hydrogencarbonat	61,02		- 691,1	95
CH ₂ O (g)	Formaldehyd	30,03	35,40	- 116	219
CH ₄ (g)	Methan	16,04	35,31	- 74,8	186,2
CH ₃ OH (l)	Methanol	32,04	81,6	- 238,6	126,8

CH ₃ OH (g)	Methanol	32,04	43,89	- 201,2	237,7
CH ₃ NH ₂ (g)	Methylamin	31,06	53,1	- 28	242
CO (g)	Kohlenmonoxid	28,01	29,14	- 110,52	197,91
CO ₂ (g)	Kohlendioxid	44,01	37,11	- 393,51	213,64
CO ₃ ²⁻ (aq)	Karbonat	60,01		- 676,3	- 53
C ₂ Ca (s)	Karbid	64,10	62,3	- 62,8	70,3
C ₂ H ₂ (g)	Ethin (=Acetylen)	26,04	43,93	226,7	200,8
CH ₃ CN (g)	Acetonitril	41,05	88,91	87,7	243
C ₂ H ₄ (g)	Ethen (= Ethylen)	28,05	43,56	52,30	219,5
CH ₃ CHO (g)	Acetaldehyd	44,05	57,3	- 166,35	265,7
C ₂ H ₆ (g)	Ethan	30,07	52,63	- 84,68	229,5
C ₂ H ₅ OH (l)	Ethanol	46,07	111,46	- 278	161
C ₂ H ₅ OH (g)	Ethanol	46,07	65,44	- 235	282
CH ₃ OCH ₃ (g)	Dimethylether	46,07	170,7	- 185	267
CH ₃ COOH (l)	Essigsäure (l)	60,05	124,3	- 484,5	159,8
CH ₃ COOH (aq)	Essigsäure (aq)	60,05		- 485,76	178,7
CH ₃ COO ⁻	Acetat (aq)	59,05		- 486,01	86,6
CH ₃ COCH ₃ (l)	Aceton (l)	58,08	124,7	- 248	200
CH ₃ COCH ₃ (g)	Aceton (g)	58,08		- 216	295
C ₃ H ₈ (g)	Propan	44,10	73,5	- 103,85	269,9
(CH ₃) ₃ N (g)	Trimethylamin	59,11		- 46,0	289
C ₄ H ₈ (g)	1-Buten	56,11	85,65	1,17	301,4
C ₄ H ₈ (g)	cis-2-Buten	6,11	78,91	- 5,70	300,8
C ₄ H ₈ (g)	trans-2-Buten	56,11	87,82	- 10,06	296,5
C ₄ H ₁₀ (g)	n-Butan	58,13	97,48	- 124,73	310,0
C ₄ H ₁₀ (g)	Isobutan	58,13		- 131,60	294,6
C ₅ H ₁₂ (g)	n-Pentan	72,15	120,2	- 146,4	348,4

		M	$C_{p,m}$	$H_{f,i}$	S°_i
		g/mol	J/(mol K)	kJ/mol	J/(molK)
C_6H_6 (l)	Benzen (= Benzol)	78,12	136,1	49,03	172,8
C_6H_6 (g)	Benzen (= Benzol)	78,12	81,67	82,93	269,2
C_6H_{12} (g)	Cyclohexan	84,16	156,5	- 123,1	298,2
C_6H_{12} (g)	1-Hexen	84,16		- 41,7	386,0
C_6H_{14} (l)	Hexan	86,18		- 199,2	285,8
C_6H_{14} (g)	Hexan	86,18	143,1	- 167,2	386,8
$C_6H_{12}O_6$ (s)	α -D-Glucose	180,16		- 1274	
C_6H_5COOH	Benzoessäure	122,12	146,8	- 385,1	167,6
C_8H_{18} (l)	n-Oktan	114,23		-249,9	361,1
$C_{10}H_8$ (s)	Naphthalin	128,17	165,5	78,53	
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (s)	Saccharose	342,30		- 2222	360,2
Ca (s)	Calcium	0,08	25,31	0	41,62
Ca^{2+} (aq)	Calciumion	40,08		- 543,0	- 55
CaO (s)	Calciumoxid	56,08	42,80	- 635,5	39,7
$CaCO_3$ Calcit (s)	Calciumcarbonat	100,09	81,88	- 1206,9	92,9
$Ca(OH)_2$ (s)	Calciumhydroxid	74,09	84,5	- 986,2	83,4
Cl_2 (g)	Chlor	70,91	33,91	0	223,0
Cl (g)	Chloratom	35,45	21,84	121,1	165,09
Cl^- (aq)	Chloridion	35,45		- 167,4	55,1

HCl (g)	Chlorwasserstoff	6,46	29,12	- 92,31	186,7
Cu (s)	Kupfer	63,54	24,44	0	33,30
Cu^{2+} (aq)	Kupfer(II)ion	63,54		64,4	- 98,7
Cu^+ (aq)	Kupfer(I)ion	63,54		52	- 26
CuI (s)	Kupfer(I)jodid	190,4	54,1	68,2	96,6
$CuSO_4$ (s)	Kupfersulfat	159,6	100,0	- 771,36	109
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	Kupfersulfat- hydrat	249,6	280	- 2279,7	300,4
F_2 (g)	Fluor	38,00	31,3	0	202,7
F (g)	Fluoratom	19,00	22,74	79,09	158,6
F^- (aq)	Fluoridion	19,00		- 329,1	- 9,6
HF (g)	Fluorwasserstoff	20,01	29,13	- 268,5	173,7
Fe (s)	Eisen	55,85	25,10	0	27,15
Fe^{2+} (aq)	Eisen(II)ion	55,85		- 88	- 113
Fe^{3+} (aq)	Eisen(III)ion	55,85		- 48	- 293
FeS (s, α)	Eisensulfid	87,91	50,54	- 96,2	60,31
H_2 (g)	Wasserstoff	2,016	28,82	0	130,6
H (g)	Wasserstoffatom	1,008	20,78	217,94	114,6
H^+ (aq)	Wasserstoffion	1,008		0	0
H_2O (l)	Wasser	18,015	75,29	- 285,84	69,94
H_2O (g)	Wasser	18,015	33,58	- 241,83	188,72
Hg (l)	Quecksilber	200,59	27,98	0	76,09
Hg (g)	Quecksilber	200,59	20,78	60,8	174,9
Hg_2^{2+} (aq)	Quecksilberion	401,18		169	74
Hg_2Cl_2 (s)	Hg-chlorid	472,0	102	- 264,8	195,7
I_2 (s)	Jod	253,8	54,44	0	116,14
I_2 (g)	Jod	253,8	36,90	62,24	260,6
I (g)	Jodatome	126,9	20,78	106,6	180,7
I^- (aq)	Jodidion	126,9		- 55,9	109,4

HI (g)	Jodwasserstoff	127,9	29,15	25,94	206,3

		M		C _{p,m}		H _{F,i}		S° _i	
		g/mol	J/(mol K)	kJ/mol		J/(molK)			
K (s)	Kalium	39,10	29,58	0	64,35				
K (g)	Kaliumatom	39,10		90,04	160,2				
K ⁺ (aq)	Kaliumion	39,10		- 251,2	102,5				
Mg (s)	Magnesium	24,31	24,89	0	32,55				
Mg ²⁺ (aq)	Magnesiumion	24,31		- 462,0	- 118				
MgO (s)	Magnesiumoxid	40,31	37,15	- 601,2	26,8				
Mn (s)	Mangan	54,93	26,32	0	31,76				
Mn ²⁺ (aq)	Manganion	54,93		- 219	- 83				
MnO (s)	Mangan(II)oxid	70,94	42,97	- 348,8	59,71				
Mn ₃ O ₄ (s)	Mn-(II,III)oxid	228,8	139,7	- 1386	149,5				
MnO ₂ (s)	Mn-(IV)oxid	86,94	57,2	- 519,7	53,1				
MnO ₄ ⁻ (aq)	Permanganat	118,94		- 518	190				
N ₂ (g)	Stickstoff	28,01	29,12	0	191,5				
N(g)	Stickstoffatom	14,00	20,78	470,6	153,1				
N ₂ O (g)	Distickstoffmonoxid	44,01	38,45	81,55	220,0				
NO (g)	Stickstoffmonoxid	30,01	29,84	90,37	210,6				
NO ₂ (g)	Stickstoffdioxid	46,01	37,20	33,32	239,8				
N ₂ O ₄ (g)	Distickstofftetraoxid	92,01	77,28	9,368	304,3				
NO ₃ ⁻ (aq)	Nitration	62,01		- 206,6	146				
NH ₃ (g)	Ammoniak	17,03	35,06	- 46,19	192,5				
NH ₄ ⁺ (aq)	Ammoniumion	18,04		- 132,8	112,8				
NH ₄ Cl (s)	A-chlorid	53,49	84,1	- 315,39	94,6				
HNO ₃ (l)	Salpetersäure	63,01	109,8	- 173,0	156,1				
Na (s)	Natrium	22,99	28,24	0	51,42				
Na (g)	Natriumatom	22,99		108,7	153,62				
Na ⁺ (aq)	Natriumion	22,99		- 239,7	60				
NaCl (s)	Natriumchlorid	58,44	49,71	- 411,1	72,12				
Na ₂ SO ₄ (s)	Natriumsulfat	142,0	127,8	-1384,5	149,5				

O ₂ (g)	Sauerstoff	31,99	29,35	0	205,0				
O ₃ (g)	Ozon	47,99		142,67	238,82				
O (g)	Sauerstoffatom	15,99	21,91	247,52	160,9				
OH ⁻ (aq)	Hydroxidion	17,00	-148,5	- 230	- 10,54				
Pb (s)	Blei	207,19	26,44	0	64,91				
Pb ²⁺ (aq)	Bleion	207,19		1,6	21,4				
PbO ₂ (s)	Blei(IV)oxid	239,19	64,64	- 276,6	76,44				
PbCl ₂ (s)	Blei(II)chlorid	278,10	76,8	- 359,1	136,4				
PbI ₂ (s)	Blei(II)jodid	461,00	81,7	- 175,1	176,9				
PbS (s)	Blei(II)sulfid	239,2	49,5	- 94,28	91,2				
PbSO ₄ (s)	Blei(II)sulfat	303,2	104,3	- 918,1	147,2				
S _{rhombisch} (s)	Schwefel	32,06	22,64	0	31,8				
S _{monoklin} (s)	Schwefel	32,06	23,6	0,29	32,6				
S ²⁻ (aq)	Sulfidion	32,06		42	22				
SO ₂ (g)	Schwefeldioxid	64,06	39,87	- 296,9	248,1				
SO ₃ (g)	Schwefeltrioxid	80,06	50,67	- 395,2	256,0				
H ₂ SO ₄ (l)	Schwefelsäure	98,08	138,9	- 811,7	156,9				
HSO ₄ ⁻ (aq)	Hydrogensulfat	97,07		- 885,75	126,9				
SO ₄ ²⁻ (aq)	Sulfation	96,06		- 907,5	17,2				
H ₂ S (g)	Schwefelwasserstoff	34,08	34,23	- 20,15	205,6				
Si (s)	Silicium	28,09	20,00	0	18,82				
SiO (g)	Siliciummonoxid	44,09		-100,42	211,47				
SiO _{2 α-Quarz} (s)	Siliciumdioxid (s)	60,09	44,43	-910,86	44,59				
SiH ₄ (g)	Monosilan	32,12	40,67	32,64	204,13				
SiF ₄ (g)	Siliciumtetrafluorid	104,08	73,6	-1614,9	282,14				
SiCl ₄ (l)	Siliciumtetrachlorid	169,90	145,2	-640,15	239,32				
SiCl ₄ (g)	Siliciumtetrachlorid	169,90		-657,31	330,83				

Sn _{weiß} (s)	Zinn	118,65	26,99	0	51,5
Sn _{grau} (s)	Zinn	118,65		- 2,19	44,1
Sn ²⁺ (aq)	Zinnion	118,65		- 10	- 20,5

Zn (s)	Zink	65,37	25,40	0	41,59
Zn ²⁺ (aq)	Zinkion	65,37	46	- 152,4	- 106,5

Antoine-Parameter

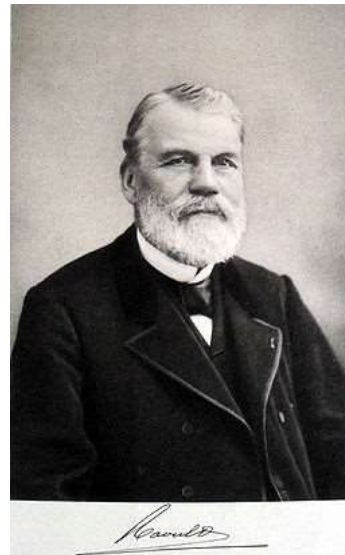
Stoff	Druck in [-]/ Temp in [-]	Funktion	A [-]	B in °C oder K	C in °C oder K	Temperaturbereich der Parameter	
						von	bis
Aceton	bar/°K	ln	10,031	2940,46	-35,93	240°K	350°K
Anilin	kPa/°C	log	6,58931	1840,79	216,923	50°C	184°C
Ameisensäure	mbar/°C	ln	17,8441	3946,818	260,59	22,0°C	100°C
Ammoniak	mbar/°C	ln	17,02761	2026,099	235	-71,9°C	49,4°C
Benzol	bar/°K	log	4,00477	1196,76	-53,989	8°C	80°C
Butan	bar/°K	log	4,3442	1175,581	0		
Butanol	Pa/°K	log	9,49	1305,2	-99,7	-30°C	70°C
CCl ₂ F ₂ (R12)	mbar/°C	ln	15,73144	1814,553	235,82	-100,7°C	15,7°C
CF ₄ (R14)	bar/°K	ln	9,4341	1244,55	-13,06		
Chlorbenzol	bar/°C	log	4,29788	1549,2	229,26		
Chloroform	bar/°K	log	4,56992	1486,455	-8,612	64,6°C	
Cyclohexan	mbar/°C	ln	15,90977	2700,352	219,57	19,3°C	183,5°C
Dichlorethan	mbar/°C	ln	19,2647	4350,505	295,27	0°C	100°C
Essigsäure	mbar/°C	ln	17,80187	3858,164	235,87	28,7°C	213,2°C
Ethan	Pa/°K	ln	20,6298	1528,22	-16,68		
Ethanol	bar/°K	ln	12,2917	3803,98	-41,68		
Ethylbenzol	Pa/°K	ln	20,9123	3279,47	-59,95		
Glycerin	kPa/°K	log	3,93737	1411,531	-200,566	456,4°K	533,5°K
Heptan	Pa/°K	ln	20,7664	2911,32	-56,51		
Hexan	Pa/°K	ln	20,7121	2691,94	-48,94		
Isobutan	Pa/°K	ln	20,8047	2179,05	-26,47		
Kohlenmonoxid	Pa/°K	ln	19,08881	497,2608	-16,13833	-222°C	-141,9°C
Kohlendioxid	mmHg/°C	log	7,53220	835,06	268,223	-62°C	31°C
Kohlendioxid	bar/°K	log	4,68206	1642,54	-39,764	290,26°K	391,01°K
Methan	Pa/°K	ln	20,31	933,51	-5,37		
Methylenchlorid	mbar/°C	ln	17,25953	2914,962	241,79	-72,9°C	39,8°C
n-Butan	mmHg/°C	log	6,82485	943,453	239,711	-45°C	
n-Hexan	bar/°C	log	3,9997	1171,53	224,37		
n-Oktan	bar/°K	ln	9,3224	3120,29	-63,63		
n-Pentan	bar/°K	ln	9,2131	2477,07	-39,94		
Oktan	Pa/°K	ln	20,8922	3108,07	-63,76		
Pentan	Pa/°K	ln	20,726	2477,07	-39,94		
Propan	mmHg/°C	log	6,84343	818,54	248,677	-45°C	
Propan	Pa/°K	ln	20,5595	1850,84	-26,16		
Propanol	mbar/°C	log	8,50385	1788,02	227,44		
Sauerstoff	bar/°C	log	3,812	318,692	226,683	-220°C	160°C
Schwefeldioxid	mbar/°C	ln	17,40257	2447,254	242,94	-70,4°C	83,4°C

Stickstoff	mbar/°C	log	6,957	306,254	273,195		
Toluol	mbar/°C	ln	16,4387	3173,958	222,88	-18,4°C	177,8°C
Wasser	mmHg/°C	log	8,19625	1730,63	233,426	1°C	100°C
Wasser	mbar/°C	ln	18,74449	3927,102	231,89	0°C	300°C
Xylol (m-)	Pa/°K	ln	21,0318	3366,99	-58,04		
Xylol (p-)	Pa/°K	ln	20,989	3346,64	-47,84		
Glykol	mmHg/°C	log	7,7008	2019,255	173,662	10°C	250°C



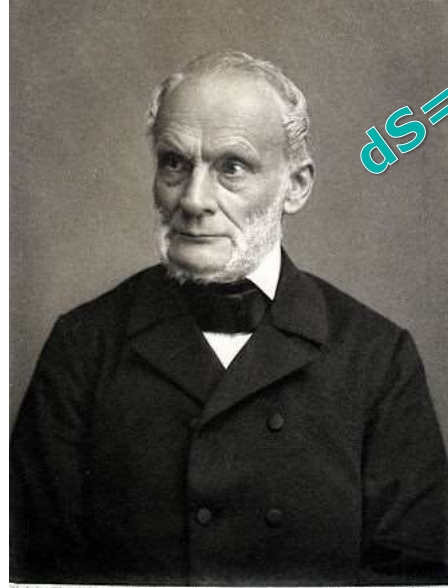
$$pV = nRT$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

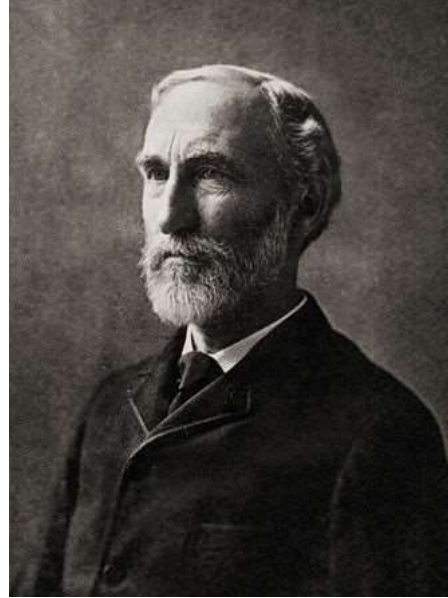


$$pV = nRT$$

$$m = ItM / vF$$



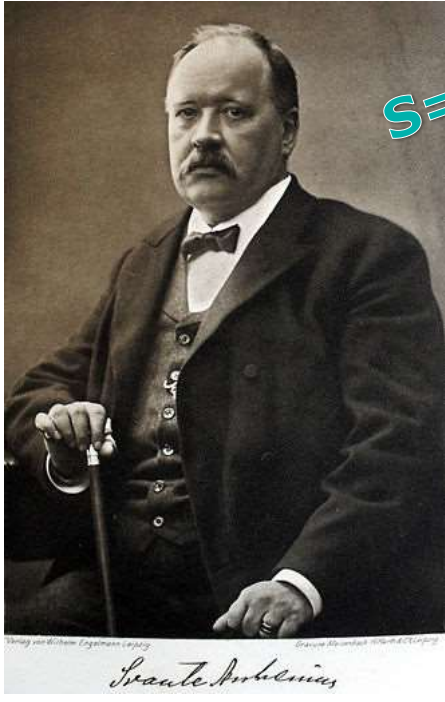
R. Clausius.



$$dS = Q/T$$

$$dp/dT = \Delta S/\Delta V$$

$$k = A \exp(E/RT)$$



$$E = E^\circ + RT/vF \ln([Ox]/[Red])$$

$$S = k \ln(\Omega)$$

$$p_i = x_i p^*$$

$$p_i = y_i p_{ges}$$

$$dG = -Sdt + pdV$$



$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad dn/dt = -ADdc/dx$$