

Skript zur Vorlesung:  
Physikalische Chemie I:  
Thermodynamik und Kinetik  
(PC I)  
WS 2006/07

gehalten von Dr. Weiss/Prof. Dr. Schuster

Mitschrieb von Nils Middendorf

10. August 2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
1.1	Womit beschäftigt sich die Physikalische Chemie? . . . . .	4
1.2	Unterteilung der Physikalischen Chemie . . . . .	4
1.3	Makroskopische Welt . . . . .	4
1.4	Mikroskopische Welt . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>6</b>
2.1	Grundbegriffe . . . . .	6
2.2	Temperatur und Nullter Hauptsatz . . . . .	8
2.2.1	Nullter Hauptsatz . . . . .	8
2.2.2	Temperaturbestimmung . . . . .	8
2.2.3	Gasthermometer . . . . .	9
2.3	Eigenschaften des idealen Gases . . . . .	9
2.3.1	Experimentelle Beobachtungen . . . . .	9
2.3.2	Eigenschaften einer Zustandsfunktion . . . . .	12
2.3.3	Ideales Gas: mikroskopische Charakterisierung . . . . .	12
2.4	Reale Gase: Abweichung vom idealen Gasgesetz . . . . .	13
2.4.1	Ursachen der Abweichung . . . . .	13
2.4.2	Auswirkungen auf das Verhalten eines realen Gases . . . . .	13
2.4.3	Boyle-Temperatur . . . . .	14
2.4.4	Virialansatz . . . . .	14
2.4.5	Van der Waals-Zustandsgleichung . . . . .	15
2.4.6	Reduzierte Darstellung . . . . .	16
2.5	Erster Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	17
2.5.1	Wodurch ändert sich die Innere Energie eines Systems? . . . . .	17
2.5.2	Arbeit . . . . .	18
2.5.3	Zusammenfassung . . . . .	21
2.6	Berechnung von $U, H, C_{m,V}, C_{m,p}$ für ein ideales Gas . . . . .	21
2.6.1	Die kinetische Gastheorie . . . . .	21
2.6.2	Adiabatische Volumenarbeit . . . . .	23
2.7	Reales Gas, Berechnung von $U, H, C_p, C_V$ . . . . .	24
2.7.1	Unterschiede ideales Gas - $N_2, O_2, H_2$ . . . . .	24
2.7.2	Energieeinheiten . . . . .	24
2.7.3	Besetzung der Energieniveaus . . . . .	24
2.7.4	Berechnung von $U_m(T)$ für konkrete Beispiele . . . . .	26
2.7.5	Wieviele Freiheitsgrade hat ein (nichtlineares) Molekül von n-Atomen? . . . . .	26
2.8	Wärmekapazität von Festkörpern . . . . .	28
2.8.1	Einstein-Modell des Festkörpers . . . . .	28
2.8.2	Verbesserung des Einstein-Modells . . . . .	28
2.9	Verknüpfung wichtiger Zustandsfunktionen mit leicht messbaren Größen . . . . .	29
2.9.1	Innere Energie $U$ . . . . .	29
2.9.2	$C_p - C_V$ für den allgemeinen Fall . . . . .	30
2.9.3	Die Enthalpie $H$ . . . . .	30

2.9.4	Joule-Thompson-Koeffizient . . . . .	31
2.10	Thermochemie . . . . .	31
2.10.1	Einführung . . . . .	31
2.10.2	Hess'scher Satz . . . . .	33
2.10.3	Phasenumwandlungen . . . . .	33
2.10.4	Standardbildungsenthalpien . . . . .	33
2.10.5	Der Kirchhoff'sche Satz . . . . .	34
2.10.6	Experimentelle Bestimmung von Reaktionsenthalpien . . . . .	34
2.10.7	Born-Haber-Kreisprozess . . . . .	35
2.11	Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	35
2.11.1	Spontane Prozesse . . . . .	35
2.11.2	Wann laufen Prozesse spontan ab? . . . . .	35
2.11.3	Reversible Carnot-Maschine . . . . .	36
2.11.4	Wirkungsgrad/Effizienz . . . . .	38
2.11.5	Entropie . . . . .	40
2.11.6	Entropieänderung bei verschiedenen (reversiblen) Prozessen . . . . .	42
2.11.7	Absolutwerte der Entropie . . . . .	44
2.11.8	Dritter Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	44
2.12	Freie Enthalpie/Freie Energie . . . . .	44
2.12.1	Freie Energie . . . . .	44
2.12.2	Freie Enthalpie (gibbs-free-energy) . . . . .	45
2.12.3	Grundgleichungen der chemischen Thermodynamik . . . . .	46
2.12.4	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie . . . . .	47
2.13	Phasengleichgewicht bei reinen Stoffen . . . . .	49
2.13.1	Einführung . . . . .	49
2.13.2	Phasengrenzkurven für einfache Phasengleichgewichte . . . . .	50
2.13.3	Clausius-Clapeyron-Gleichung . . . . .	51
2.13.4	Gibb'sche Phasenregel . . . . .	51
2.14	Mischphasenthermodynamik . . . . .	52
2.14.1	Partielles, molares Volumen . . . . .	52
2.14.2	Gibbs-Duhem-Beziehung . . . . .	53
2.14.3	Ideale Mischungen . . . . .	53
2.14.4	Reale Mischungen . . . . .	55
2.14.5	Phasengleichgewicht in Mischphasen . . . . .	56
<b>3</b>	<b>Kinetik</b> . . . . .	<b>58</b>
3.1	Grundlagen und Definitionen . . . . .	59
3.1.1	Allgemeines . . . . .	59
3.1.2	Geschwindigkeitsgesetze . . . . .	60
3.2	Einfache integrierte Geschwindigkeitsgesetze . . . . .	61
3.2.1	0.Ordnung . . . . .	61
3.2.2	1.Ordnung . . . . .	62
3.2.3	2.Ordnung . . . . .	63
3.3	Experimentelle Bestimmung von Geschwindigkeitsgesetzen/Ordnungen . . . . .	64
3.3.1	Meßtechnik . . . . .	64
3.3.2	Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes . . . . .	65
3.4	Zusammengesetzte Reaktionen . . . . .	65
3.4.1	Reaktion mit Rückreaktion (beide 1.Ordnung) . . . . .	65
3.4.2	Parallelreaktion . . . . .	67
3.4.3	Folgereaktionen 1. Ordnung . . . . .	67
3.4.4	Prinzip der mikroskopischen Reversibilität (Detailed Balancing) . . . . .	69
3.5	Näherungsverfahren . . . . .	70
3.5.1	Quasistationarität (Bodenstein) . . . . .	70
3.5.2	Vorgelagertes Gleichgewicht . . . . .	70

3.5.3	Relaxation ins Gleichgewicht . . . . .	70
3.6	Weitere Beispiele für komplexe Reaktionen . . . . .	72
3.6.1	Enzym-Kinetik . . . . .	72
3.6.2	Unimolekulare Reaktionen . . . . .	73
3.6.3	Radikal-Radikal-Rekombination . . . . .	74
3.6.4	Kettenreaktionen . . . . .	76
3.6.5	Heterogene Katalyse . . . . .	77
3.6.6	Oszillierende Reaktionen . . . . .	81
3.6.7	Photochemische Kinetik . . . . .	81
3.7	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	82
3.7.1	Arrhenius-Gesetz . . . . .	82
3.7.2	Stoßtheorie . . . . .	85
3.7.3	Potentialhyperflächen und Trajektorien . . . . .	94
3.7.4	Theorie des Übergangszustands/aktivierten Komplexes . . . . .	95
3.8	Transportprozesse . . . . .	98
3.8.1	Allgemeines . . . . .	98
3.8.2	Erstes Fick'sches Gesetz . . . . .	99
3.8.3	Stochastisches Modell der Diffusion (random walker) . . . . .	99
3.8.4	Transportkoeffizienten für Gase . . . . .	101

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Womit beschäftigt sich die Physikalische Chemie?

- alle mathematisch-quantifizierbaren Bereiche der Chemie
- mathematische Beschreibung von experimentellen Resultaten (empirische Gesetze)
- Modelle zum Verständnis dieser Gesetze - Vergleich mit dem Experiment
- Vorhersage für unbekannte Systeme
  - Physik: Fokus auf dem Effekt (z.B. Leitfähigkeit)
  - Physikalische Chemie: Fokus auf dem Stoff (z.B. Kupfer)

### 1.2 Unterteilung der Physikalischen Chemie

- Thermodynamik (Energieumwandlung, chemische Gleichgewichte)
- Kinetik (Zeitabhängigkeit von Umwandlungen)
- Theorie der chemischen Bindung (Quantenmechanik)
- Molekülspektroskopie (Wechselwirkung von Strahlung mit Materie)

### 1.3 Makroskopische Welt

	Aggregatzustand	Umwandlungen
Festkörper	fest (s) - solid	schmelzen ( $s \rightarrow l$ ) erstarren ( $l \rightarrow s$ )
Flüssigkeit	flüssig (l) - liquid	verdampfen ( $l \rightarrow g$ ) kondensieren ( $g \rightarrow l$ )
Gas	gasförmig (g) - gaseous	sublimieren ( $l \rightleftharpoons g$ )

### 1.4 Mikroskopische Welt

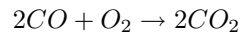
- Moleküle aus Atomen - chemische Bindung
- Atome aus Atomkern und Elektronen
- Kern besteht aus Protonen und Neutronen

**Kurzer Exkurs in die mikroskopische Welt**

- mikroskopische Welt  $\rightarrow$  Quantenmechanik
- Atome und Moleküle können Energie nur quantisiert aufnehmen/abgeben

**Woher weiss man es Atome gibt und wie groß sie sind?**

- Demokrit - Atomhypothese
- Dalton - Gesetze der multiplen Proportionen



- Röntgenbeugung an Kristallen - Max von Laue (1912)
  - Röntgenstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung:  $5pm - 10nm$
  - Bragg-Beziehung

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2D}, n \in \mathbb{Z} \quad (1.1)$$

$\theta$  : Streuwinkel

$\lambda$  : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$D$  : Netzebenenabstand

**Ergebnis:** Atomabstand  $\approx 10^{-10}m = 100pm = 1\text{\AA}$

- Abbildung von Oberflächen - Rastersondentechnik

**Fazit**

- genaue Kenntnis der mikroskopischen Welt
- Atomabstände
- diskrete Energieniveaus, „Quanten“

# Kapitel 2

## Thermodynamik

### 2.1 Grundbegriffe

#### Thermodynamisches System

Der Teil der Welt, über den Aussagen gemacht werden.

#### Thermodynamische Umgebung

Alles außerhalb des Systems.

#### Arten von Systemen

1. offen: Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung
2. geschlossen: Wärmeaustausch, aber kein Stoffaustausch
3. isoliert: kein Wärme- oder Stoffaustausch

#### Phase

Homogener Teil eines Systems mit einheitlicher, chemischer Zusammensetzung und gleichen physikalischen Eigenschaften.

- Whiskey = ( $H_2O, C_2H_5OH$ ) = 1 Phase (nur atomare Unterscheidung, makroskopischen **nicht** unterscheidbar)
- Milch = ( $H_2O, \text{Öl}$ ) = 2 Phasen (makroskopisch unterscheidbar)

#### Systemvariablen

Ein thermodynamisches System wird durch Angabe seiner thermodynamischen Variablen eindeutig beschrieben.

- **extensive** Variablen: abhängig von der Größe des Systems
  - Masse  $m$
  - Volumen  $V$
- **intensive** Variablen: unabhängig von der Größe des Systems
  - Druck  $p$
  - Temperatur  $T$
  - molares Volumen  $V_m = \frac{V}{n}$
  - Dichte  $\rho = \frac{m}{V}$

### Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein System ist im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn keine zeitlichen Änderungen seiner thermodynamischen Systemvariablen auftreten.

### Vergleich: Mechanik

- **stabiles** Gleichgewicht: System kehrt nach äußerer Störung in den Ausgangszustand zurück

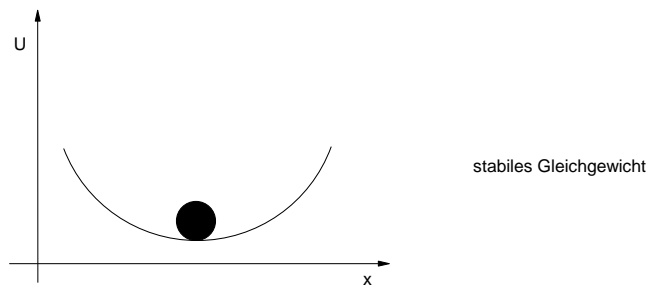


Abbildung 2.1: Stabiles Gleichgewicht

- **labiles** Gleichgewicht: sehr kleine (infinitesimale) Störung führt zu einem neuen Gleichgewichtszustand

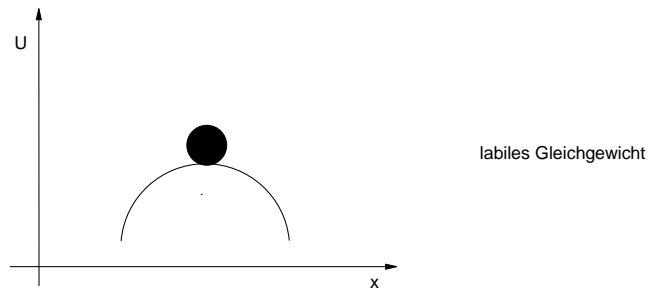


Abbildung 2.2: Labiles Gleichgewicht

- **metastabiles** Gleichgewicht: endliche Störung führt zu einem neuen (stabilen) Gleichgewichtszustand.

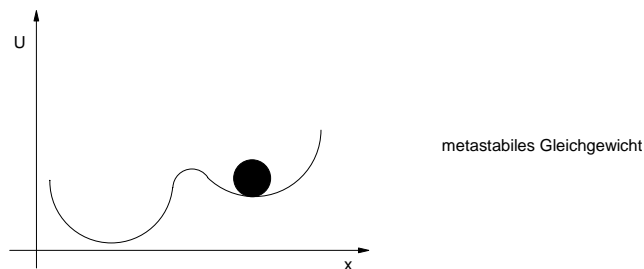


Abbildung 2.3: Metastabiles Gleichgewicht

Beispiele für metastabile Gleichgewichte sind:

- $H_2 + O_2$
- überhitzte Flüssigkeit („Siedeverzug“)
- unser Körper („Leben“)

## 2.2 Temperatur und Nullter Hauptsatz

### 2.2.1 Nullter Hauptsatz

Betrachtet man 3 Systeme A,B,C, dann gilt: Sind A und B im thermischen Gleichgewicht und A und C im thermischen Gleichgewicht, so sind auch B und C im thermischen Gleichgewicht.

Daher bekommt man ein Rezept zur Temperaturmessung.

### 2.2.2 Temperaturbestimmung

- System A: Glas Eiswasser
- System B: Glasröhrchen, gefüllt mit  $Hg$
- System C: zu messendes Objekt

#### Vorgehensweise

1. Tauche Röhrchen in Eiswasser, messe die Ausdehnung, markiere, „Eichen des Thermometers“
2. wenn sich bei diesem Vorgang die Länge der  $Hg$ -Säule nicht verändert  $\Rightarrow$  A und C sind im GG

Daraus ergeben sich zwei Fixpunkte:

1. Fixpunkt:  $0^\circ C$
2. Fixpunkt: Siedepunkt von  $H_2O$  ( $100^\circ C$ )

$$L = a * \vartheta + b \quad (2.1)$$

$$L_0 = b \quad (2.2)$$

$$L_{100} = a * 100 + b \quad (2.3)$$

$$a = \frac{L_{100} - L_0}{100} \quad (2.4)$$

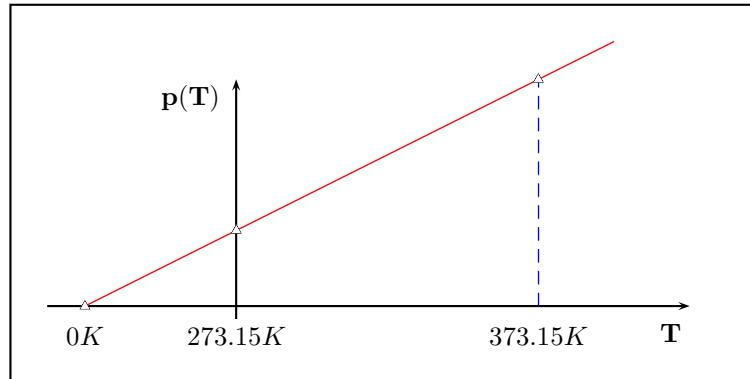
$$\vartheta = \frac{L - b}{a} = 100 * \frac{L - L_0}{L_{100} - L_0} \quad (2.5)$$

$$= \frac{\vartheta}{^\circ C} \quad (2.6)$$

### 2.2.3 Gasthermometer

- verdünnte Gase in einem geschlossenen Behälter
- für jedes Gas gilt (bei hinreichend kleinem  $p$ ):

$$p = a * T, a \in \mathbb{R} \text{ (Gay-Lussac)} \quad (2.7)$$



$$\frac{\vartheta}{^{\circ}\text{C}} = \lim_{p \rightarrow 0} 100 * \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} \quad (2.8)$$

$$\frac{\vartheta}{^{\circ}\text{C}} = a * p - 273,15 \quad (2.9)$$

$$T \propto p \quad (2.10)$$

$$\frac{T(p)}{K} = a * p \text{ (Kelvin-Skala)} \quad (2.11)$$

#### Kelvin-Skala

- $0^{\circ}\text{C} = 273,15\text{K}$
- $100^{\circ}\text{C} = 373,15\text{K}$
- absoluter Nullpunkt:  $0\text{K}$

## 2.3 Eigenschaften des idealen Gases

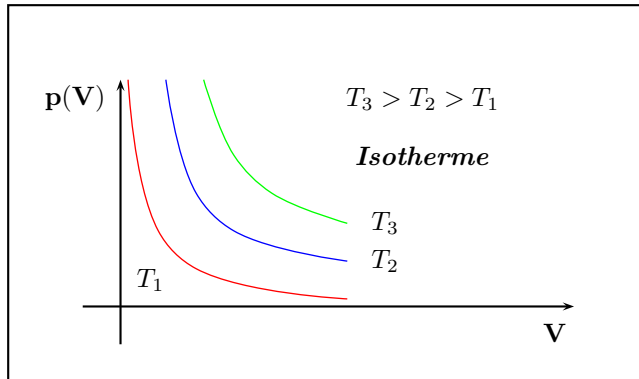
### 2.3.1 Experimentelle Beobachtungen

#### Boyle-Mariotte

bei  $T = \text{const.}$  und  $n = \text{const.}$

$$p \propto \frac{1}{V} \quad (2.12)$$

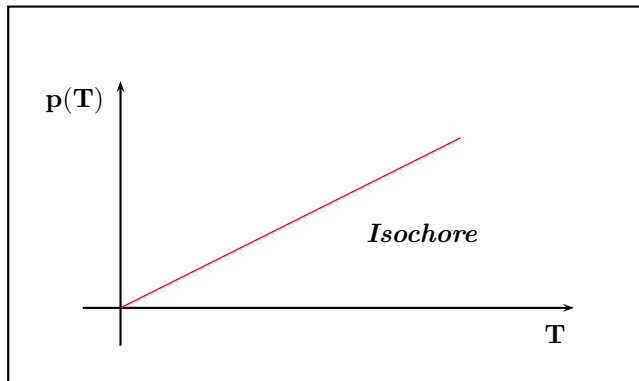
$$pV = \text{const.} \quad (2.13)$$



**Gay-Lussac (Charles)**

bei  $V = const.$ ,  $n = const.$

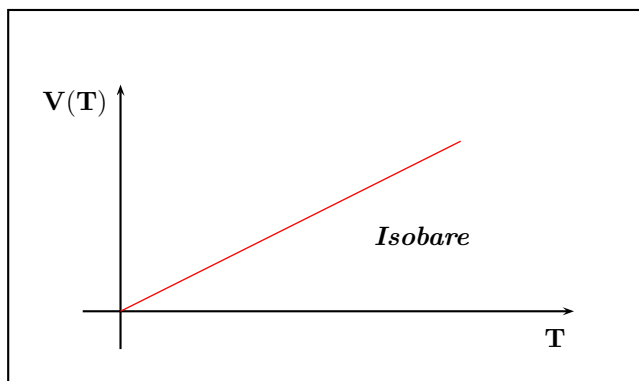
$$p \propto T \tag{2.14}$$



**Gay-Lussac (2.Gesetz)**

bei  $p = const.$ ,  $n = const.$

$$V \propto T \tag{2.15}$$



**Gesetz von Avogadro**

bei  $T = \text{const.}$ ,  $p = \text{const.}$

$$V \propto n \quad (2.16)$$

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (2.17)$$

$n$  : Molzahl

$N$  : Teilchenzahl

$N_A$  := Avogadrozahl =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$

1mol Gas nimmt demnach bei  $p = 1 \text{atm} = 1013 \text{mbar}$  und  $T = 273,15 \text{K}$  ein Volumen von  $V = 22,4 \text{L}$  ein.

**Zusammenfassung zum idealen Gasgesetz**

$$pV = nRT, pV \propto nT \quad (2.18)$$

$R$  : Gaskonstante

$$= 8,31451 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$= 8,31451 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$= 0,08314 \text{ barLK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$k_B$  : Boltzmann-konstante :=  $\frac{R}{N_A}$

Die ideale Gasgesetz ist ein Beispiel für eine **Zustandsgleichung** mit **Zustandsvariablen** ( $p, T, V, n$ ). Die Angabe dreier Zustandsvariablen legt die 4. damit automatisch fest.

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (2.19)$$

$$p = p(V_m, T) = \frac{RT}{V_m} \quad (2.20)$$

$$V_m = V_m(p, T) = \frac{RT}{p} \quad (2.21)$$

$$T = T(V_m, p) = \frac{pV_m}{R} \quad (2.22)$$

Der Begriff Zustandsgleichung beinhaltet, dass die Zustandsvariable **wegunabhängig** ist! Egal, welcher Weg in der p-T-Ebene von  $p_1, T_1$  nach  $p_2, T_2$  gewählt wird: Die Volumenänderung  $\Delta V = V_{2,m} - V_{1,m}$  ist immer gleich!

**Einfachster Weg**

1. entlang einer Isotherme:  $p_1 \rightarrow p_2 \Rightarrow p_1, V_1, T_1 \rightarrow p_2, V^*, T_1$
2. entlang einer Isobare:  $T_1 \rightarrow T_2 \Rightarrow p_2, V^*, T_1 \rightarrow p_2, V_2, T_2$

$$\Delta V = \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T \Delta p + \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p \Delta T \quad (2.23)$$

$$\left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T = \text{konstante, mittlere Steigung der Isotherme} \quad (2.24)$$

$$\left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \text{konstante, mittlere Steigung der Isobare} \quad (2.25)$$

Grenzfall:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT \underbrace{\left[ + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} dn \right]}_{\text{bei Molabhängigkeit}} \quad (2.26)$$

$dV$  nennt man das **totale Differential** von  $V(p, T, n)$ . Das totale Differential ist eine Zustandsfunktion.

### 2.3.2 Eigenschaften einer Zustandsfunktion

Die Eigenschaften einer Zustandsfunktion werden am Beispiel  $V = V(p, T)$  erläutert:

1.  $dV$  ist das totale Differential von  $V = V(p, T)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (2.27)$$

2. Die Änderung einer Zustandsfunktion ist **wegunabhängig!**

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1 \quad (2.28)$$

$$\oint dV = 0 \quad (2.29)$$

3. Es gilt der **Schwarz'sche Satz**: Die gemischten, zweiten Ableitungen sind gleich.

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\partial p}\right)_T \quad (2.30)$$

### 2.3.3 Ideales Gas: mikroskopische Charakterisierung

1. Moleküle eines idealen Gases sind Massepunkte

$$\vec{p} = m\vec{v} \quad (2.31)$$

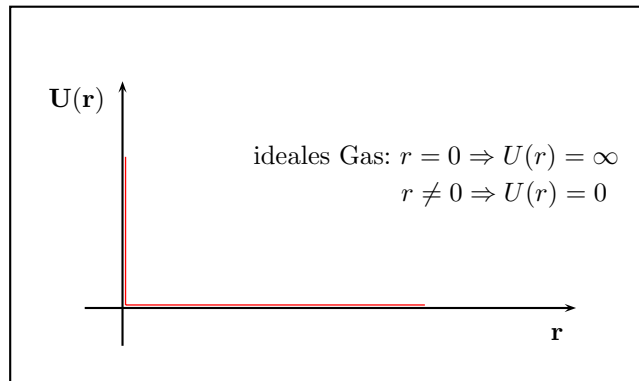
$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (2.32)$$

$$\frac{\vec{F}}{A} := \text{Druck} \quad (2.33)$$

2. Keine Wechselwirkung der Moleküle untereinander. Bei einem realen Gas ist dies annähernd erfüllt für:

- Druck klein
- Temperatur hoch

## Wechselwirkungspotential zweier Teilchen eines idealen Gases

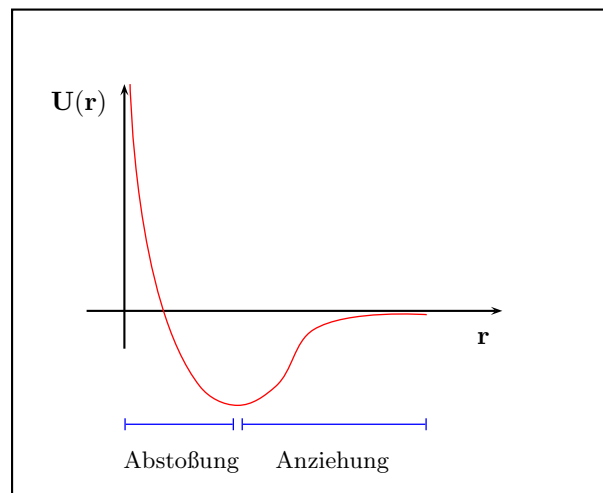


## 2.4 Reale Gase: Abweichung vom idealen Gasgesetz

## 2.4.1 Ursachen der Abweichung

## Wechselwirkungspotential der Moleküle

- keine Massenpunkte
- langreichweitige, attraktive Wechselwirkung



## 2.4.2 Auswirkungen auf das Verhalten eines realen Gases

$p$  sehr klein

- $V_m$  sehr groß
- Molekülabstand groß
- Einfluss der Wechselwirkungsenergie ist klein
- ideales Gas

**$p$  größer**

- attraktive Wechselwirkung ist dominant
- $p_{\text{real}} < p_{\text{ideal}}$
- $V_{m,\text{real}} < V_{m,\text{ideal}}$

 **$p$  sehr groß**

- repulsive Wechselwirkung ist dominant
- $p_{\text{real}} > p_{\text{ideal}}$
- $V_{m,\text{real}} > V_{m,\text{ideal}}$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} =: \text{Realgasfaktor, Kompressionsfaktor} \quad (2.34)$$

$$Z_{id} = 1 \quad (2.35)$$

- attraktive Wechselwirkung dominant:  $Z < 1$ ,  $V_{m,\text{real}} < V_{m,\text{ideal}}$
- repulsive Wechselwirkung dominant:  $Z > 1$ ,  $V_{m,\text{real}} > V_{m,\text{ideal}}$

$$Z = Z(T) \quad (2.36)$$

- $T$  klein  $\rightarrow Z(p)$  fällt zunächst stark ab
- $T$  groß  $\rightarrow Z(p)$  steigt von Anfang an

**2.4.3 Boyle-Temperatur**

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial z}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2.37)$$

- $CO_2$ : 715K
- $N_2$ : 327K
- $He$ : 22,6K

Wir suchen daher eine Erweiterung der idealen Gasgleichung zu einer Gleichung für reale Gase mit möglichst wenig Konstanten.

**2.4.4 Virialansatz**

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right) \quad (2.38)$$

$$= RT (1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (2.39)$$

- Vorteil: systematisch erweiterbar
- Nachteil:
  - viele Parameter, insbesondere  $B = B(T)$ ,  $C = C(T)$
  - kein Erkenntnisgewinn

### 2.4.5 Van der Waals-Zustandsgleichung

- zwei zusätzliche Parameter

#### Kovolumen

$$pV_M = RT \quad (2.40)$$

$$p(V_m - b) = RT \quad (2.41)$$

- Bild: Moleküle als harte Kugeln mit Radius  $r$
- $V(\text{Molekül}) = \frac{4}{3}\pi r^3$
- Ausschlußvolumen  $= \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 * \frac{4}{3}\pi r^3$

#### Attraktive Wechselwirkung

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (2.42)$$

#### Kurvendiskussion

$$p(V_m, T) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.43)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \quad (\text{Extrema}) \quad (2.44)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \quad (\text{Wendepunkte}) \quad (2.45)$$

Sattelpunkte: 1. und 2. Ableitung = 0

$$-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \quad (2.46)$$

$$\frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \quad (2.47)$$

$$\frac{3RT_c}{V_{m,c}(V_{m,c} - b)^2} = \frac{2RT_c}{V_{m,c} - b} \quad (2.48)$$

$$3(V_{m,c} - b) = 2V_{m,c} \quad (2.49)$$

$$V_{m,c} = 3b \quad (2.50)$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (2.51)$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{V_{m,c}} \quad (2.52)$$

#### Fazit

Anhand der kritischen Größen kann man drei Fälle unterscheiden:

1.  $T > T_c$ : Der erste Term der Gleichung dominiert.

$$p(V_m, T) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.53)$$

$$\approx \frac{RT}{V_m - b} \quad (2.54)$$

$$p \rightarrow 0 \approx \frac{RT}{V_m} \quad (2.55)$$

In diesem Temperaturbereich gibt es keine Flüssigkeitsbereiche, unabhängig davon wie hoch der Druck ist. Man spricht vom **überkritischen Bereich** und der **fluiden Phase**.

2.  $T < T_c$ : Zwei Phasen (l,g),  $pV$ -Linie horizontal, Maxwell-Konstruktion behebt die unphysikalischen Van der Waals-Schleifen, die die gleichnamige Gasgleichung in diesem Bereich liefert
3.  $T = T_c$ : physikalische Diskontinuität, Flüssigkeitsbereich endet,

$$V_{m,l} = V_{m,g} \quad (2.56)$$

Die Van der Waals-Gleichung sagt die Existenz des kritischen Punktes voraus

$$b = \frac{V_{m,c}}{3} \quad (2.57)$$

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{R * T_c} = \frac{3}{8} \quad (2.58)$$

$$a = \frac{9}{8} T_c V_{m,c} R \quad (2.59)$$

## 2.4.6 Reduzierte Darstellung

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (2.60)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.61)$$

$$V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad (2.62)$$

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (2.63)$$

$$\left( p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left( V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \quad (2.64)$$

Durch diese Umformungen erhält man das **Gesetz der korrespondierenden Zustände**:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_{m,r} - 1} - \frac{3}{V_{m,r}^2} \quad (2.65)$$

## 2.5 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- Arbeit  $w$
- Wärme  $q$
- Innere Energie des Systems  $U$
- thermodynamischer Zustand - definiert über Zustandsvariablen  $(p, V, T, n)$
- weitere Zustandsfunktion  $U = U(p, T, n) = U(p, V, n)$

### 2.5.1 Wodurch ändert sich die Innere Energie eines Systems?

- adiabatisch:  $U$  ändert sich durch
  - thermischen Kontakt mit der Umgebung
  - mechanische Kontakt

Die, in einem geschlossenen System, vorliegende Änderung der Inneren Energie  $\Delta U$  ist gleich der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme  $q$  und Arbeit  $w$ .

$$\Delta U = q + w \quad (2.66)$$

Dies ist eine Formulierung für den ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Alternative Formulierungen sind:

- Die Innere Energie eines isolierten Systems ist konstant.
- Es gibt kein perpetuum mobile.

#### Vorzeichenkonvention

1. Wärme oder Arbeit wird dem System zugeführt:

$$\Delta q > 0, \Delta W > 0 \quad (2.67)$$

2. das System leistet Arbeit an der Umgebung oder gibt Wärme ab:

$$\Delta q < 0, \Delta W < 0 \quad (2.68)$$

### 2.5.2 Arbeit

- Hubarbeit
- Beschleunigungsarbeit
- Volumenarbeit

#### I. Fall: Irreversible Expansion gegen $p_{ext}$

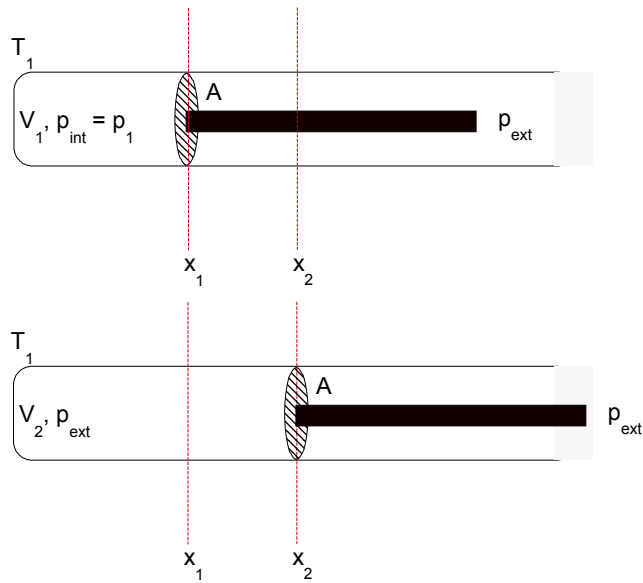
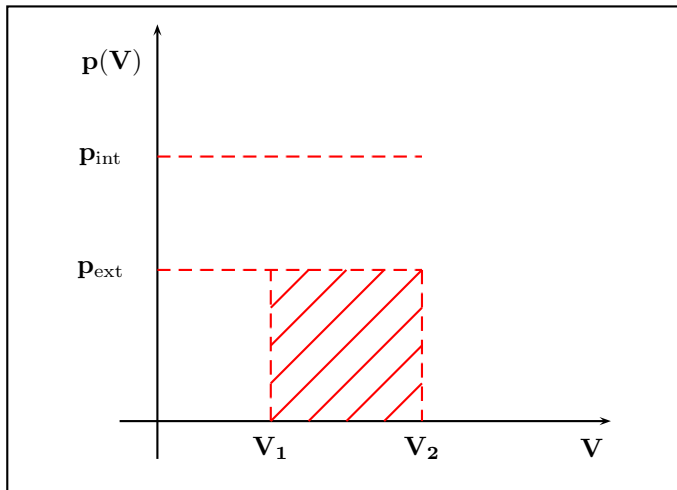


Abbildung 2.4: Irreversible Expansion gegen  $p_{ext}$

$$\Delta w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV \tag{2.69}$$

$$= -p_{ext} * (V_2 - V_1) < 0, \text{ da } V_2 > V_1 \tag{2.70}$$

Das System leistet demnach (Volumen-)Arbeit.



## II. Fall: Reversible (isotherme) Expansion

- idealisiertes Bild: reversibel = unendlich langsam

$$p_{\text{int}}(t) = p_{\text{ext}}(t) \quad (2.71)$$

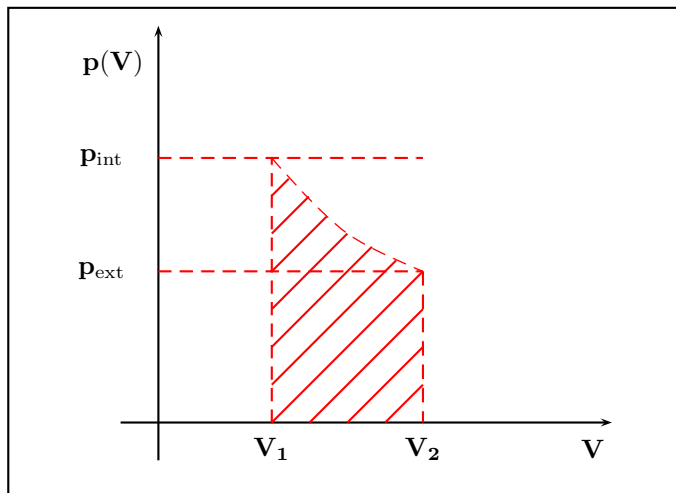
$$dU = - \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{int}} dV \quad (2.72)$$

$$= - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV \quad (2.73)$$

$$p(V, T) = \frac{nRT}{V} \quad (2.74)$$

$$dU = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \quad (2.75)$$

$$= -nRT * \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.76)$$



Der letzte Ausdruck ist größer als Null, da  $V_2 > V_1$ .  $\Delta W$  ist größer als bei der irreversiblen Expansion.

- Arbeit  $w$  ist wegababhängig  $\rightarrow$  keine Zustandsfunktion
- Übertragene Wärme ist wegababhängig  $\rightarrow$  keine Zustandsfunktion

$$\Delta U = q + w \quad (2.77)$$

Die Summe aus beiden **wegabhängigen** Größen ist die **wegunabhängige** Zustandsfunktion  $U$ .

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2.78)$$

$dU$  ist im Gegensatz zu  $\delta q, \delta w$  ein **totales Differential**. Es gilt:

$$\delta w = -pdV \text{ mit } p = p_{\text{ext}} \quad (2.79)$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV \quad (2.80)$$

Im Gegensatz zu einer Änderung einer Zustandsgröße muss man bei der Arbeit unterscheiden, **wie** die Volumenänderung geschieht (reversible oder irreversible).

### Wärme, Wärmekapazität und Enthalpie

$$\delta q \propto dT \quad (2.81)$$

$$\delta q = C * dT \quad (2.82)$$

### Eigenschaften der Wärmekapazität $C$

- proportional zur Stoffmenge: molare Wärmekapazität  $C_m := \frac{C}{n}$
- stoffabhängig - je nach Stoffart stark unterschiedlich
  - $H_2O_{(l)} = 75 J * mol^{-1}$
  - $N_2_{(g)} = 29,1 J * mol^{-1}$
- abhängig von der Zuführung der Wärme
  - bei konstantem Druck:  $(\delta q)_p \rightarrow C_{m,p}$
  - bei konstantem Volumen:  $(\delta q)_V \rightarrow C_{m,V}$
- spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck bzw. Volumen

Keine Volumenarbeit möglich	Volumenarbeit möglich
$dV = 0$ $(V_1, p_1, T_1) \rightarrow (V_2 = V_1, p_2, T_2)$ $C_{m,V} = \frac{(\delta q)_V}{dT}$	$dp = 0$ $(V_1, p_1, T_1) \rightarrow (V_2, p_2 = p_1, T_2')$ $C_{m,p} = \frac{(\delta q)_p}{dT}$

### Experimentelle Erfahrung

$$T_2 > T_2' \quad (2.83)$$

Das heisst, dass bei einem isobaren Prozess ein Teil der zugeführten Wärme in Volumenarbeit umgesetzt wird.

Für einen Prozess mit  $dV = 0$  gilt:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2.84)$$

$$= (\delta q)_V - \underbrace{pdV}_{=0} \quad (2.85)$$

$$dU = (\delta q)_V \quad (2.86)$$

$$(dU_n)_V = (\delta q)_V = C_{m,V} dT \quad (2.87)$$

$$(2.88)$$

$$C_{m,V} = \frac{(\delta q)_V}{dT} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (2.89)$$

Für einen Prozess mit  $dp = 0$  gilt:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2.90)$$

$$= (\delta q)_p - p dV \quad (2.91)$$

$$H = H(p, T) = U + pV \quad (2.92)$$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2.93)$$

$$= (\delta q)_p - p dV + p dV + V dp \quad (2.94)$$

$$= (\delta q)_p + \underbrace{V dp}_{=0} \quad (2.95)$$

$$dH = (\delta q)_p \quad (2.96)$$

$$C_{m,p} = \frac{(\delta q)_p}{dT} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.97)$$

### 2.5.3 Zusammenfassung

Bei geschlossenen Systemen gilt

- isochorer Prozess: mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge = Änderung der inneren Energie
- isobarer Prozess: mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge = Änderung der Enthalpie

**Totales Differential von  $U$**

$$dU_m(V, T) = \underbrace{\left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V}_{C_{m,V}} dT + \left( \frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.98)$$

**Totales Differential von  $H$**

$$dH_m(p, T) = \underbrace{\left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p}_{C_{m,p}} dT + \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.99)$$

## 2.6 Berechnung von $U, H, C_{m,V}, C_{m,p}$ für ein ideales Gas

### 2.6.1 Die kinetische Gastheorie

- kinetische Energie:  $\frac{1}{2} m \vec{v}^2$
- Impuls:  $m \vec{v}$
- Impulsübertragung durch elastischen Stoß:  $2m \vec{v}$

- 1 mol Teilchen:  $N_A$
- Teilchendichte:  $\frac{N_A}{V_m}$
- $\frac{1}{6}$  der Teilchen fliegt in Richtung der Fläche  $A$
- Teilchenvolumen:  $\vec{v}dt * A$

Es treffen

$$\underbrace{\frac{N_A}{V_m}}_{\text{Teilchendichte}} * \underbrace{\vec{v}Adt}_{\text{Teilvolumen}} * \underbrace{\frac{1}{6}}_{\text{Teilchenanzahl}} \quad (2.100)$$

Teilchen auf die Wand. Jedes Teilchen  $i$  überträgt den Impuls  $\vec{p}_i = 2m\vec{v}$ :

$$\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i \quad (2.101)$$

$$= \frac{N_A}{V_m} * \vec{v}Adt * \frac{1}{6} * 2m\vec{v} \quad (2.102)$$

$$= \frac{1}{3}m\vec{v}^2 * \frac{N_A}{V_m} * Adt \quad (2.103)$$

Die ausgeübte Kraft ergibt sich durch:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (2.104)$$

$$\vec{F} = \frac{1}{3}m\vec{v}^2 * \frac{N_A}{V_m} * A \quad (2.105)$$

Druck ist definiert als die auf eine Fläche  $A$  ausgeübte Kraft  $\vec{F}$ :

$$p = \frac{\vec{F}}{A} \quad (2.106)$$

$$= \frac{1}{3}m\vec{v}^2 * \frac{N_A}{V_m} \quad (2.107)$$

$$= \frac{2}{3}E_{\text{kin}} * \frac{N_A}{V_m} \quad (2.108)$$

$$p * V_m = RT = N_A * E_{\text{kin}}(\text{Teilchen}) * \frac{2}{3} \quad (2.109)$$

$$= \frac{2}{3}U_m \quad (2.110)$$

Die innere Energie eines idealen Gases ergibt sich demnach durch:

$$U_{m,id} = \frac{3}{2}RT \quad (2.111)$$

$$C_{m,V,id} = \left( \frac{\partial U_{m,id}}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \left( \frac{3}{2}RT \right)}{\partial T} \right) \quad (2.112)$$

$$= \frac{3}{2}R \approx 12,47 JK^{-1}mol^{-1} \quad (2.113)$$

**Experimentelle Werte**

- $He: \approx 12,47 JK^{-1}mol^{-1}$
- $N_2: \approx 20,8 JK^{-1}mol^{-1}(= 2,5R)$
- $CO_2: \approx 28,8 JK^{-1}mol^{-1}(= 3,8R)$

Analog dazu ergibt sich die molare Wärmekapazität eines idealen Gases bei konstantem Druck:

$$H_m = U_m + pV_m \quad (2.114)$$

$$= U_m + RT = \frac{3}{2}RT + RT \quad (2.115)$$

$$= \frac{5}{2}RT \quad (2.116)$$

$$C_{m,p,id} = \left( \frac{\partial H_{m,id}}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2}R \quad (2.117)$$

**2.6.2 Adiabatische Volumenarbeit**

$$\delta q = 0, dU = \delta w \quad (2.118)$$

$$w = \int_A^E dU \quad (2.119)$$

$$= \int_A^E \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} dT + \int_A^E \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.120)$$

**Spezialfall: Ideales Gas**

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow w = \int_A^E C_V dT \quad (2.121)$$

$$= C_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) \quad (2.122)$$

$$w < 0 \quad (2.123)$$

$$w = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) \Leftrightarrow T_2 < T_1 \quad (2.124)$$

$$(2.125)$$

Für den Übergang  $p_1, T_1, V_1 \rightarrow p_2, T_2, V_2$  gilt:

$$\delta w = -p_{\text{ext}}dV = dU = C_V dT \quad (2.126)$$

$$p_{\text{ext}} = p \text{ (Reversible adiabatische Expansion)}$$

$$pV^\gamma = \text{const. (s. Folien)}$$

$$\gamma := \text{Adiabatenkoeffizient} = \frac{5}{3} \quad (2.127)$$

**Fazit**

Reversibel, adiabatisch geleistete Arbeit ist kleiner als die reversibel, isotherme geleistete Arbeit, weil beim isothermen Weg Wärme aus der Umgebung nachgeliefert wird.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} \text{ (Ideales Gas)} \quad (2.128)$$

**2.7 Reales Gas, Berechnung von  $U, H, C_p, C_V$** **2.7.1 Unterschiede ideales Gas -  $N_2, O_2, H_2$** 

- Kerne (Atome) schwingen gegeneinander
- Moleküle können rotieren

Die Quantenmechanik sagt voraus, dass nur diskrete Energieniveaus für die Schwingungs- und Rotationsenergien möglich sind. Die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus betragen  $\approx 10^{-21} - 10^{-18} J$ , also ungefähr  $1 kJ mol^{-1}$ .

**2.7.2 Energieeinheiten**

- Frequenz:  $\nu$ ,  $[\nu] = \frac{1}{s}$
- Energie:  $E = h\nu$
- Planck-Konstante:  $h = 6,6 * 10^{-34} Js$

**2.7.3 Besetzung der Energieniveaus**

- Stichwort: Boltzmann-Verteilung

**Idee**

- Suchen zu einer gegebenen Gesamtenergie und Teilchenzahl wahrscheinlichste Besetzung der Niveaus
- Teilchen unterscheidbar
- wahrscheinlichste Verteilung dominiert

$$n_i = \text{const} * \exp(-\epsilon_i * \beta) \quad (2.129)$$

$$[\beta] = \frac{1}{J} = \frac{1}{k_B T} \quad (2.130)$$

$$k_B := \frac{R}{N_A} = 1,38 * 10^{-23} JK^{-1} \quad (2.131)$$

## Bestimmung der Konstanten

$$N = \sum_i^{\infty} n_i = \sum_i const * \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.132)$$

$$const = \frac{N}{\sum \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)} = \frac{N}{q} \quad (2.133)$$

q wird als **Zustandssumme** bezeichnet:

$$q = \sum_i^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.134)$$

$$n_i = \frac{N}{q} * \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.135)$$

Die Boltzmann-Verteilung gibt in diesem Fall den Bruchteil der Moleküle im Energieniveau  $\epsilon_i$  sowie die Wahrscheinlichkeit  $p_i$ , dass ein Molekül im Energieniveau  $\epsilon_i$  ist, an.

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{q} \quad (2.136)$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (2.137)$$

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right)} \quad (2.138)$$

Die Gesamtenergie eines Ensembles von N-Teilchen:

$$E = \sum_{i=0}^{\infty} n_i \epsilon_i \quad (2.139)$$

$$= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{N}{q} \epsilon_i * \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.140)$$

$$= \frac{N}{q} \sum_i \epsilon_i * \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.141)$$

Die innere Energie ergibt sich als Funktion der Temperatur (Verknüpfung Makro-Mikro).

$$U_m = \frac{N_A}{q} \sum_i \epsilon_i * \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.142)$$

### 2.7.4 Berechnung von $U_m(T)$ für konkrete Beispiele

#### Zweiniveausystem

$$U_m(T) = \frac{N_A}{q} \sum_{i=0}^1 \epsilon_i * \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.143)$$

$$= N_A * \frac{\sum_{i=0}^1 \epsilon_i * \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=0}^1 \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (2.144)$$

$$= N_A * \frac{0 + \epsilon_1 * \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right)} \quad (2.145)$$

Eine Grenzwertbetrachtung führt zu Werten von  $U_m(T)$ :

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow U_m(0) = 0 \quad (2.146)$$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow U_m(T \rightarrow \infty) = \frac{\epsilon_1}{2} * N_A \quad (2.147)$$

Für  $T \rightarrow \infty$  ist der Freiheitsgrad voll angeregt.

#### Serie äquidistanter Niveaus „Leiter“

$$U_m(T) = N_A * \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_i * \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (2.148)$$

$$= N_A * \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i * \epsilon * \exp\left(-\frac{i * \epsilon}{k_B T}\right)}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{i * \epsilon}{k_B T}\right)} \quad (2.149)$$

$$= N_A * \frac{\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{geometrische Reihenentwicklung}) \quad (2.150)$$

$$C_{m,V}(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2.151)$$

$$= R * \frac{\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \quad \text{mit } (N_A * k = R) \quad (2.152)$$

### 2.7.5 Wieviele Freiheitsgrade hat ein (nichtlineares) Molekül von n-Atomen?

- ungebundene Atome:  $3n$  Translations-FG (**Freiheitsgrade**)
- als Molekül:
- 3 Translations-FG:  $x, y, z$  ( $\frac{3}{2}RT$ -Beitrag zur inneren Energie)
- 3 Rotations-FG

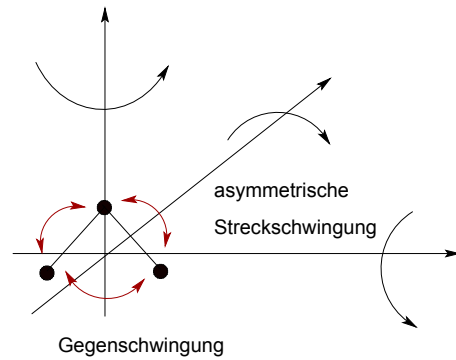


Abbildung 2.5: Freiheitsgrade eines 3-atomigen Moleküls

**Beispiel  $H_2O$** 

- 3 Translations-FG
- 3 Rotations-FG
- $3n - 6$  Schwingungs-FG (hier:  $3 * 3 - 6 = 3$ ) - Energiebeitrag zur inneren Energie =  $RT$

**Energie pro Freiheitsgrad im klassischen Grenzfall**

## 1. Translation (Energie eines Moleküls)

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (2.153)$$

$$U_m^{\text{trans}} = \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT \quad (2.154)$$

$$C_{V,m}^{\text{trans}} = \frac{3}{2}R \quad (2.155)$$

## 2. Schwingung

$$E_{\text{vib}} = \underbrace{\frac{1}{2}\mu_i v_i^2}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\frac{1}{2}Dx_i^2}_{\text{pot. Energie}}, \quad i = 1 \dots (3n - 6) \quad (2.156)$$

$$U_m^{\text{vib}} = \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT = RT(3n - 6) \quad (2.157)$$

$$C_{V,m}^{\text{vib}} = (3n - 6)R \quad (2.158)$$

## 3. Rotation

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}J\omega_x^2 + \frac{1}{2}J\omega_y^2 + \frac{1}{2}J\omega_z^2 \quad (2.159)$$

$$U_m^{\text{rot}} = \frac{3}{2}RT \quad (2.160)$$

$$C_{V,m}^{\text{rot}} = \frac{3}{2}R \quad (2.161)$$

**Spezialfall eines linearen Moleküls ( $CO_2, N_2$ )**

- 2 Rotationsfreiheitsgrade

	$C_{m,V}$
3 Translations-FG	$3/2R$
2 Rotations-FG	$R$
$3n - 5 = 1$ Schwingungs-FG	$R$
	$3,5R$

- $3n - 5$  Schwingungsfreiheitsgrade

Bei Raumtemperatur beträgt  $C_{m,V}$  für  $N_2$  lediglich  $2,5R$ , da der Schwingungsfreiheitsgrad praktisch nicht angeregt ist. Auch bei  $CO_2$  wird der Schwingungsfreiheitsgrad nur geringfügig angeregt,

	$C_{m,V}$
3 Translations-FG	$3/2R$
2 Rotations-FG	$R$
$3n - 5 = 4$ Schwingungs-FG	$4R$
	$6,5R$

sodass  $C_{m,V}$  hier nur  $3,46R$  beträgt.

## 2.8 Wärmekapazität von Festkörpern

### Experimentelle Befunde

- hohe Temperatur:  $C_{m,p} \approx C_{m,V} \approx 3R$
- tiefe Temperatur:  $C_{m,p}, C_{m,V} \propto T^3$

### 2.8.1 Einstein-Modell des Festkörpers

- Festkörper als Riesenmoleküle - jedes Atom schwingt um seinen Gitterplatz ( $3N_A - 6 \approx 3N_A$  FG bei  $1\text{mol}$  Atome -  $3n - 6$  FG allg.)
- alle haben gleiche Energieniveaus (Frequenz ihrer Schwingung ist gleich)

$$U_m(T) = \frac{\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right) - 1} \quad (2.162)$$

$$C_{m,V} = 3R * \frac{\left(\frac{\epsilon}{RT}\right)^2 * \exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right) - 1\right)^2} \quad (2.163)$$

### 2.8.2 Verbesserung des Einstein-Modells

- Debye-Modell-Frequenzspektrum
- $NaCl$ :  $C_{m,V} = 6,07R$  ( $2 * 3R \rightarrow$  jeweils  $Na$ - und  $Cl$ -Atome)

## 2.9 Verknüpfung wichtiger Zustandsfunktionen mit leicht messbaren Größen

### 2.9.1 Innere Energie $U$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{??} dV \quad (2.164)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.165)$$

#### Leicht messbare Größen

- $C_p, C, V$

Thermischer Ausdehnungskoeffizient (Um wieviel Prozent ändert sich das Volumen eines Stoffes bei einer isobaren Temperaturänderung?)

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.166)$$

Für ein ideales Gas gilt:  $\alpha_p = \frac{1}{T}$

Isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (2.167)$$

Für ein ideales Gas gilt:  $\kappa_T = \frac{1}{p}$

#### Ziel

Das Ziel ist die Änderung der Inneren Energie  $U$  mit dem Volumen  $V$  (bei konstanter Temperatur  $T$ ) durch eine Funktion von  $\alpha$  und  $\kappa$  zu beschreiben.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T(\alpha, \kappa) \quad (2.168)$$

$$\frac{\alpha_p}{\kappa_T} = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (2.169)$$

$$= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (2.170)$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V =: \gamma_V \quad (2.171)$$

$\gamma_V$  : thermischer Spannungskoeffizient

#### Einschub: Euler-Regel

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \quad (2.172)$$

$$dU = C_V dT + \left( T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \right) dV \quad (2.173)$$

$$\Delta U = \int_{U_1}^{U_2} dU(V, T) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left( T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \right) dV \quad (2.174)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_V + \left( T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.175)$$

$$= C_V + \left( T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \right) V * \alpha_p \quad (2.176)$$

Für ein ideales Gas gilt:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_V \quad (2.177)$$

### 2.9.2 $C_p - C_V$ für den allgemeinen Fall

$$C_p - C_V = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.178)$$

$$= \left( \frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.179)$$

$$= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_p V + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.180)$$

$$= C_p - C_V = T \frac{v \alpha_p^2}{\kappa_T} \quad (2.181)$$

Für ein ideales Gas (molare Größen) gilt:

$$C_p - C_V = R \quad (2.182)$$

### 2.9.3 Die Enthalpie $H$

$$dH(p, T) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.183)$$

- adiabatisch:  $q = 0$
- vom linken Kolben am Gas verrichtete Arbeit:  $+p_A + V_A$  (s.Folien)
- vom Gas am rechten Kolben verrichtete Arbeit:  $-p_E + V_E$

$$w = p_A V_A - p_E V_E \quad (2.184)$$

$$= U_E - U_A \quad (2.185)$$

$$U_A + p_A V_A = U_E + p_E V_E \quad (2.186)$$

$$H_A = H_E \quad (2.187)$$

- keine Enthalpieänderung: **isenthalpisch**
- bei idealem Gas:  $T_A = T_E \Leftrightarrow \Delta U = 0$
- bei realem Gas:  $T_A \neq T_E$

### 2.9.4 Joule-Thompson-Koeffizient

$$\mu := \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (2.188)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_H \right]^{-1} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_p \right]^{-1} \quad (2.189)$$

$$= - \underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H}_{\mu} \underbrace{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}_{c_p} \quad (2.190)$$

$$= -\mu * c_p \quad (2.191)$$

$$dH = C_p dT - \mu * C_p dp \quad (2.192)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p - \mu C_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.193)$$

$$= C_p - \mu * C_p \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \quad (2.194)$$

$$= C_p \left( 1 - \mu * \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \right) \quad (2.195)$$

## 2.10 Thermochemie

### 2.10.1 Einführung

#### Chemische Reaktion



$\nu_i$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten. Durch die Subtraktion der Ausgangsstoffe auf beiden Seiten der Gleichung erhält man einen etwas anderen mathematischen Ausdruck:

$$0 = \nu_C C + \nu_D D - \nu_A A - \nu_B B \quad (2.197)$$

$$\sum_{i=0}^k \nu_i [i] = 0 \quad (2.198)$$

#### Stoffmengenänderung

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = d\chi \quad (2.199)$$

$\chi$  wird als Reaktionslaufzahl bezeichnet.

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^\chi d\chi \quad (2.200)$$

$$n_i - n_{i0} = \nu_i \chi \quad (2.201)$$

Formuliert man die Innere Energie  $U$  als Funktion erhält man eine  $k + 2$  dimensionale Funktion  $U = U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$ . Da jedoch alle  $n_i$  über die Stöchiometrie verknüpft sind kann man auch  $U = U(T, V, \chi, n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0)$ .  $n_k^0$  sind die Ausgangswerte der  $i$  Reaktionsteilnehmer. Da diese konstant sind, lässt sich das totale Differential der inneren Energie, unabhängig von der Zahl der Reaktionsteilnehmer, stets schreiben als

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \chi} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \chi} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial \chi} \right)_{T, V} d\chi \quad (2.202)$$

Analog gilt für die Enthalpie:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \chi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \chi} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial \chi} \right)_{T, p} d\chi \quad (2.203)$$

**Interpretation von  $\left( \frac{\partial U}{\partial \chi} \right)_{T, V}$**

$$\left. \begin{array}{l} dT = 0 \\ dV = 0 \end{array} \right\} dU = \delta q + \delta w = \delta q - pdV \quad (2.204)$$

$$\Rightarrow \delta q = \left( \frac{\partial U}{\partial \chi} \right)_{T, V} =: \Delta_R U \quad (2.205)$$

**Interpretation von  $\left( \frac{\partial H}{\partial \chi} \right)_{T, p}$**

$$\left. \begin{array}{l} dT = 0 \\ dp = 0 \end{array} \right\} dH = d(U + pV) = \delta q \underbrace{-pdV + pdV}_{=0} + \underbrace{Vdp}_{=0} \quad (2.206)$$

$$\Rightarrow \delta q = \left( \frac{\partial H}{\partial \chi} \right)_{T, p} =: \Delta_R H \quad (2.207)$$

**Zusammenfassung**

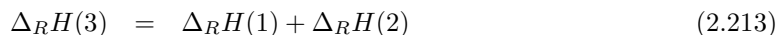
Abhängig vom betrachteten Prozess wird die Reaktionswärme durch unterschiedliche Terme beschrieben. Bei isobaren und isothermen Prozessen spricht man von der **Reaktionsenthalpie**, bei isochoren und isothermen von der **Reaktionsenergie**.

$$\Delta_R H := \left( \frac{\partial H}{\partial \chi} \right)_{T, p} \quad (2.208)$$

$$\Delta_R U := \left( \frac{\partial U}{\partial \chi} \right)_{T, V} \quad (2.209)$$

### 2.10.2 Hess'scher Satz

Der Hess'sche Satz besagt, dass unabhängig von dem Reaktionsweg, die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  stets gleich ist.



Als Konsequenz daraus kann man die Reaktionsenthalpie also auch als Differenz der (molaren Bildungs)-Enthalpien der Produkte und Edukte ansehen.

$$\Delta_R H = \Delta_R H(\text{Produkte}) - \Delta_R H(\text{Edukte}) \quad (2.214)$$

$$\Delta_R H = \sum_{i=0}^k \nu_i H_{m,i} \quad (2.215)$$

### 2.10.3 Phasenumwandlungen

$$\text{Phase 1} \rightarrow \text{Phase 2} \quad (2.216)$$

$$dn_{A(1)} = -dn_{B(2)} \quad (2.217)$$

$$\chi = 0 \iff \chi = 1 \quad (2.218)$$

Es ergeben sich verschiedene, gesondert benannte Reaktionsenthalpien für Phasenumwandlungen. Analog dazu erfolgt die Benennung für  $\Delta U$ .

Enthalpie	Bedeutung
$\Delta_m H$	Schmelzenthalpie (melt)
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie (vaporize)
$\Delta_s H$	Sublimationsenthalpie (sublimate)

### 2.10.4 Standardbildungsenthalpien

Da man stets nur die Änderung einer Zustandsgröße, wie z.B. der Enthalpie berechnen kann, benötigt man einen Referenzzustand. Dieser Standardzustand der Elemente wird definiert durch:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ bar} \\ 298, 15 \text{ K} \end{array} \right\} H^\ominus \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.219)$$

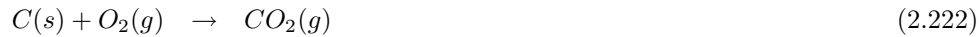
Daher ergibt sich die Standardbildungsenthalpie des Moleküls  $AB$  wie folgt:

$$\left. \begin{array}{l} +A(\text{Standardzustand}) \\ +B(\text{Standardzustand}) \\ \hline \rightarrow AB(\text{Standardbildungszustand}) \end{array} \right\} \Delta_f H^\ominus \quad (2.220)$$

Der Index  $f$  steht hierbei für **formation** (engl. Bildung). Man muss bei der Angabe der Standardbildungsenthalpien beachten, welchen Aggregatzustand die beteiligten Phasen haben:

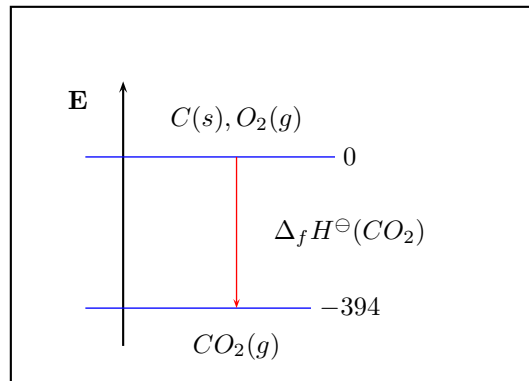
$$\Delta_f H^\ominus(H_2O(l)) \neq \Delta_f H^\ominus(H_2O(g)) \quad (2.221)$$

Am Beispiel der Reaktion von  $C(s)$  und  $O_2(g)$  zu  $CO_2(g)$  kann man die Energiebilanz veranschaulichen:



$$\Delta_R H^\ominus = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.223)$$

$$= \Delta_f H^\ominus(CO_2(g)) - \underbrace{\Delta_f H^\ominus(O_2(g))}_0 - \underbrace{\Delta_f H^\ominus(C(s))}_0 \quad (2.224)$$



Es ergibt sich zwangsläufig die Frage, ob die Reaktionsenthalpie(energie) temperaturabhängig, also eine Funktion  $\Delta_R H = \Delta_R H(T)$  ist.

### 2.10.5 Der Kirchhoff'sche Satz

$$dH(p, T) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \text{ mit } p = \text{const} = \text{Standarddruck} \quad (2.225)$$

$$dH = C_p dT \quad (2.226)$$

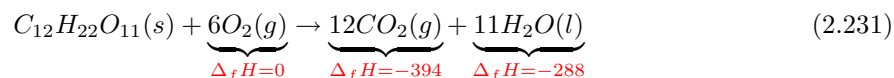
$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.227)$$

$$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (2.228)$$

$$C_{p,i} = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (2.229)$$

$$= a_i + \frac{b_i}{T} + \frac{c_i}{T^2} \quad (2.230)$$

### 2.10.6 Experimentelle Bestimmung von Reaktionsenthalpien



#### Verbrennungsenthalpie $\Delta_C H$ (combustion)

1. Kalorimeter eichen

$$Q = \Delta T_A * C_{\text{Kalorimeter}} \quad (2.232)$$

$$\Delta_R U = C_{\text{Kalorimeter}} * \Delta T_B \quad (2.233)$$

2. Für Flüssigkeiten und Feststoffe gilt:

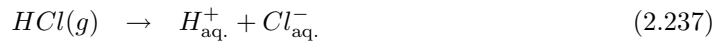
$$\Delta_R U \approx \Delta_R H \quad (2.234)$$

$$\Delta(pV) \approx 0 \quad (2.235)$$

3. Bei Gasen:

$$\Delta(pV) = \Delta n(RT) \quad (2.236)$$

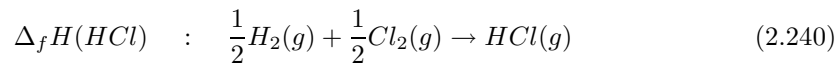
**Lösungsenthalpie  $\Delta_{\text{Solv}}H$  (solvation)**



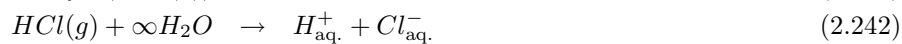
$$H_{\text{aq}}^+ \equiv H^+(H_2O)_\infty \quad (2.238)$$

$$\Delta_{\text{Solv}}H(HCl) = -75 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1} \quad (2.239)$$

Dies ist noch nicht die Bildungsenthalpie  $\Delta_f H^\ominus(HCl_{\text{aq}})$ ! Diese ergibt sich aus:



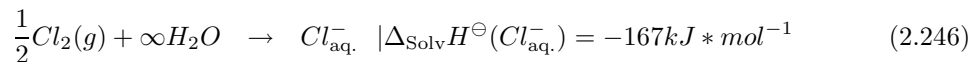
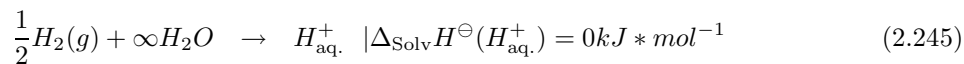
$$\Delta_f H(HCl(g)) = -92 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1} \quad (2.241)$$



$$\Delta_f H(HCl_{\text{aq}}) = \underbrace{-92 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}}_{\Delta_f H(HCl(g))} \underbrace{-75 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}}_{\Delta_{\text{Solv}}H(HCl_{\text{aq}})} \quad (2.243)$$

$$= -167 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1} \quad (2.244)$$

Die Standardbildungsenthalpie von  $H_{\text{aq}}^+ = 0$ :



## 2.10.7 Born-Haber-Kreisprozess

s. Folien

## 2.11 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik

### 2.11.1 Spontane Prozesse

- spontane Prozesse laufe ohne äußere Einwirkung ab  $\Rightarrow$  irreversibel

### 2.11.2 Wann laufen Prozesse spontan ab?

**Beispiele**

- Expansion eines idealen Gases ins Vakuum
- Temperatenausgleich
- Verdampfungsenthalpie von Wasser:  $\Delta_V H(H_2O) = +40,7 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$  - Warum verdunstet Wasser ?

- Superauto
  - Entziehung von Wärme aus der Luft
  - Umwandlung in Bewegungsenergie

**Ansatz**

1. alle spontanen Prozesse laufen nur in eine bestimmte Richtung ab
2. diese Richtung ist nicht allein durch den 1. Hauptsatz angegeben
3. Postulat: Es gibt eine weitere Zustandsfunktion:
  - Entropie  $S(V, T)$
  - gibt die Richtung spontaner Prozesse an

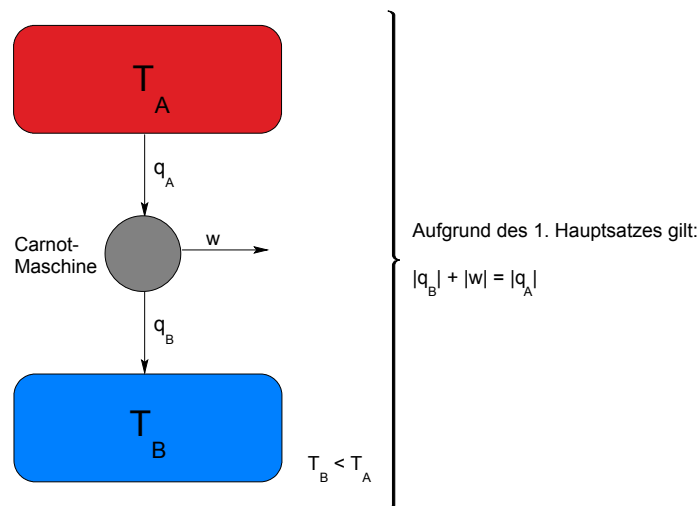
**2.11.3 Reversible Carnot-Maschine**

Abbildung 2.6: Reversible Carnot-Maschine

- $q_A$ : Wärmeentnahme aus dem Hochtemperatur(HT)-Reservoir
- $q_B$ : Wärmeabgabe an das Tieftemperatur(TT)-Reservoir
- $w$ : nutzbare Arbeit

Es wird nun die maximal nutzbare Arbeit  $w$  bei minimaler Wärmeabgabe aus dem HT-Reservoir  $q_A$  gesucht.

**1. Schritt:** (1)  $\rightarrow$  (2) **isotherme, reversible Expansion** bei  $T_1 = T_2 = T_A$

$$\Delta U = 0 \left[ \text{ideales Gas: } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \right] \quad (2.247)$$

$$\Delta w = -nRT_1 * \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) < 0 \quad (2.248)$$

$$q_A = -\Delta w = nRT_1 * \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \quad (2.249)$$

**2. Schritt:** (2)  $\rightarrow$  (3) **adiabatische, reversible Expansion**

$$q = 0 \quad (2.250)$$

$$w = C_V(T_3 - T_1) < 0 \quad (2.251)$$

$$\Delta U = w = C_V(T_3 - T_1) < 0 \quad (2.252)$$

**3. Schritt:** (3)  $\rightarrow$  (4) **isotherme, reversible Kompression** bei  $T_3 = T_4 = T_B$

$$\Delta U = 0 \quad (2.253)$$

$$\Delta w = -nRT_3 * \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) > 0 \quad (2.254)$$

$$q_B = -\Delta w = nRT_3 * \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) < 0 \quad (2.255)$$

**4. Schritt:** (4)  $\rightarrow$  (1)

adiabatische, reversible Kompression

$$q = 0 \quad (2.256)$$

$$\Delta w = C_V(T_1 - T_3) > 0 \quad (2.257)$$

$$\Delta U = \Delta w = C_V(T_1 - T_3) > 0 \quad (2.258)$$

**Bilanz**

$$\Delta U = \sum_{i=1}^4 \Delta U_i \quad (2.259)$$

$$= 0 + C_V(T_3 - T_1) + 0 + C_V(T_1 - T_3) \quad (2.260)$$

$$= 0 \text{ (} U \text{ ist Zustandsfunktion!)} \quad (2.261)$$

$$w = \sum_{i=1}^4 w_i \quad (2.262)$$

$$= -nRT_1 * \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + C_V(T_3 - T_1) - nRT_3 * \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) + C_V(T_1 - T_3) \quad (2.263)$$

$$= -nR \left[ T_1 * \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + T_3 * \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) \right] \quad (2.264)$$

$$q \stackrel{!}{=} -w \text{ (} \Delta U = 0 \text{)} \quad (2.265)$$

**Besonderheiten**

$$q_A = nRT_1 * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2.266)$$

$$q_B = -nRT_3 * \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad (2.267)$$

$$w = -q = (-q_A + q_B) \quad (2.268)$$

**Berechnung von  $w$** 

Die Adiabatangleichung liefert:

$$pV^\gamma = \text{const}, p = \frac{nRT}{V} \quad (2.269)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (2.270)$$

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} \quad (2.271)$$

$$\frac{T_1}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}, T_1 = T_2 = T_A \quad (2.272)$$

$$\frac{T_1}{T_3} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}, T_3 = T_4 = T_B \quad (2.273)$$

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (2.274)$$

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \quad (2.275)$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.276)$$

Die Arbeit die eine Carnot-Maschine leistet ergibt sich daher durch:

$$w = -nR(T_1 - T_3) * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) < 0 \quad (2.277)$$

**2.11.4 Wirkungsgrad/Effizienz**

Der Wirkungsgrad bzw. die Effizienz einer Maschine ist definiert als:

$$\eta = \frac{|w|}{|q_A|} \quad (2.278)$$

$$= \frac{nR(T_1 - T_3) * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{nRT_1 * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \quad (2.279)$$

$$= \frac{T_1 - T_3}{T_1} \quad (2.280)$$

$$= 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (2.281)$$

Die Carnot-Maschine hat somit dem max. Wirkungsgrad 1. Der Wirkungsgrad  $\eta$  steigt mit steigender Temperatur des HT-Reservoirs.

$$\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A} \quad (2.282)$$

### Gibt es bessere Maschinen?

- jede reversibel arbeitende Maschine hat den gleichen Wirkungsgrad wie die Carnot-Maschine
- irreversibel arbeitende Maschinen haben niedrigere  $\eta$

### Rückwärtslaufende Carnot-Maschinen

Bei einer rückwärtslaufenden Carnot-Maschine werden alle Vorzeichen gewechselt:

$$q_A = -nRT_A * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2.283)$$

$$w = nR(T_A - T_B) * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \quad (2.284)$$

$$q_B = -nRT_B * \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad (2.285)$$

$$\eta = \frac{|w|}{|q_A|} = 1 - \frac{T_B}{T_A} \quad (2.286)$$

### Beweis des maximalen Wirkungsgrades der Carnotmaschine (s.Folien)

- zweite Maschine, die an gleiche Reservoirs gekoppelt ist, aber vorwärts laufen soll
- Annahme:  $\eta_S(\text{Supermaschine}) > \eta_C(\text{Carnot})$

$$\eta_S = \frac{|w_C|}{|q_{AC}|}, \eta = \frac{|w_S|}{|q_{AS}|} \quad (2.287)$$

$$|w_C| = |w_S| = |w| \quad (\text{mechanisch, gekoppelte Maschinen}) \quad (2.288)$$

$$\eta_S > \eta_C \quad (2.289)$$

$$\frac{|w|}{|q_{AS}|} > \frac{|w|}{|q_{AC}|} \quad (2.290)$$

$$\Rightarrow |q_{AS}| < |q_{AC}| \quad (2.291)$$

Die zusammengekoppelten Maschinen verbrauchen/erzeugen keine Arbeit! ( $|w_C| = |w_S|$ ). Aber:

- es fließt mehr Wärme zum wärmeren Reservoir A als abfließt
- $\eta_S > \eta_C!$  Widerspruch zum Zweiten Hauptsatz!

### Fazit

- Annahme  $\eta_S > \eta_C$  ist falsch!
- Carnot-Maschine hat den max. Wirkungsgrad

Falls die Supermaschine auch reversibel läuft, dann ist die Annahme, dass  $\eta_S < \eta_C$  auch falsch (beide Maschinen umgekehrt), da ebenfalls ein Widerspruch zum Zweiten Hauptsatz entsteht!

Alle reversiblen Kreisprozesse haben den gleichen Wirkungsgrad.

### 2.11.5 Entropie

- Zustandsfunktion  $f$ ,  $\oint df = 0$

$$\eta := \frac{|w|}{|q_A|} = \frac{|q_A + q_B|}{|q_A|} \quad (2.292)$$

$$= \left| \frac{q_A + q_B}{q_A} \right| = \frac{q_A + q_B}{q_A} \quad (2.293)$$

$$\frac{q_B}{q_A} = -\frac{T_B}{T_A} \Rightarrow \frac{q_A}{T_A} + \frac{q_B}{T_B} = 0 \quad (2.294)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} = 0 \quad (2.295)$$

#### Verallgemeinerung auf beliebige Kreisprozesse

- darstellbar durch Vielzahl kleiner Carnot-Zyklen

$$\sum_{i=1}^n \frac{q_{i,\text{rev}}}{T_i} = 0 \quad (2.296)$$

$$\lim_{q_{i,\text{rev}} \rightarrow 0} \left[ \sum_{i=1}^n \frac{q_{i,\text{rev}}}{T_i} \right] = \oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (2.297)$$

$\frac{dq_{\text{rev}}}{T}$  ist das totale Differential einer Zustandsgröße.

Die Entropie ist thermodynamisch definiert als

$$dS := \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (2.298)$$

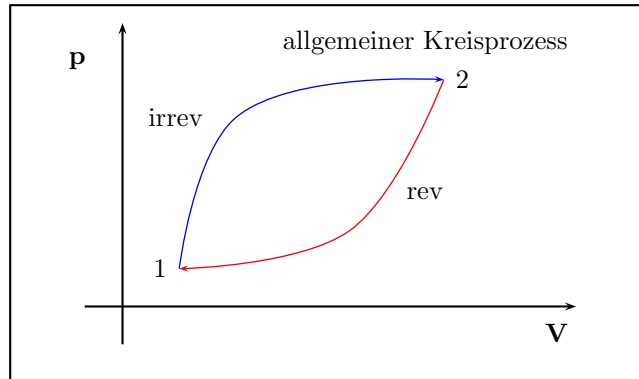
$$\oint_{\text{rev}} dS = 0 \quad (2.299)$$

Es wird demnach eine Verknüpfung der Entropie mit der Richtung irreversibler (spontaner!) Prozesse gesucht.

- irreversibler Kreisprozess

$$\sum \frac{q_i}{T_i} < 0 \quad (\text{wenn ein reversibler Schritt beteiligt ist}) \quad (2.300)$$

$$\oint_{\text{rev,irrev}} \frac{dq}{T} < 0 \quad (2.301)$$



$$\oint_{\text{rev,irrev}} \frac{dq}{T} = \int_{1,\text{irrev}}^2 \frac{dq}{T} + \int_{2,\text{rev}}^1 \frac{dq}{T} < 0 \quad (2.302)$$

$$\int_{1,\text{irrev}}^2 \frac{dq}{T} < \int_{1,\text{rev}}^2 \frac{dq}{T} = \int_1^2 dS \quad (2.303)$$

$$\int_{1,\text{irrev}}^2 \frac{dq}{T} < \int_{1,\text{rev}}^2 dS = S_2 - S_1 \quad (2.304)$$

### Spontane Zustandsänderung im isolierten System

- isoliert: kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich  $\Rightarrow dq = 0$

$$\int_{1,\text{irrev}}^2 \frac{dq}{T} = 0 < S_2 - S_1 \quad (2.305)$$

Im isolierten System gilt nach einer spontanen Reaktion:

$$S_2 > S_1 \quad (2.306)$$

### Thermodynamische Formulierung des Zweiten Hauptsatzes

- Bei einer spontanen Zustandsänderung in isolierten Systemen nimmt die Entropie stets zu.
- Clausius:
  - „Wärmetod des Universums“
  - Die Energie des Universums ist konstant.
  - Die Entropie strebt einem Maximum zu.

## 2.11.6 Entropieänderung bei verschiedenen (reversiblen) Prozessen

Temperaturabhängigkeit von  $S$  bei  $V, n = \text{const}$

$$S = S(T, V) \quad (2.307)$$

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (2.308)$$

Temperaturabhängigkeit von  $S$  bei  $p, n = \text{const}$

$$S = S(T, p) \quad (2.309)$$

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (2.310)$$

## Entropieänderung bei reversibler Phasenumwandlung

$$dT = 0, dp = 0 \quad (2.311)$$

$$dq_{\text{rev}} = dH \quad (2.312)$$

$$dS = \left. \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \right|_{T,p} = \frac{dH}{T_{\text{trans}}} \quad (2.313)$$

## Reaktionslaufzahl

1. Umwandlungsenthalpie

$$\Delta_{\text{tr}}H = \left( \frac{\partial H}{\partial \chi} \right)_{p,T} \quad (2.314)$$

2. Umwandlungsentropie

$$\Delta_{\text{tr}}S := \left( \frac{\partial S}{\partial \chi} \right)_{p,T} = \frac{1}{T_{\text{trans}}} * \left( \frac{\partial H}{\partial \chi} \right)_{p,T} \quad (2.315)$$

$$= \frac{\Delta_{\text{tr}}H}{T_{\text{trans}}} \quad (2.316)$$

$$\Delta_{\text{trans}}S = \frac{\Delta_{\text{trans}}H}{T_{\text{trans}}} \quad (2.317)$$

Schmelzen und Verdampfen sind endotherme Vorgänge. Daher gilt:

$$\Delta_{\text{tr}}H > 0 \Rightarrow \Delta_{\text{tr}}S > 0 \text{ da, } T_{\text{trans}} > 0 \quad (2.318)$$

3. Verdampfungsentropie: Faustregel  $\Delta_V S \approx 85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- $Cl_2 = 85$

- $C_{Cl_4} = 85$
- $C_{H_6} = 87$

Mikroskopisch lässt sich die Zunahme der Entropie bei diesen Phasenübergängen mit der zunehmenden Unordnung von  $s \rightarrow l \rightarrow g$  erklären.

### Entropieänderung bei Volumenänderung

- reversibel,  $T = const$

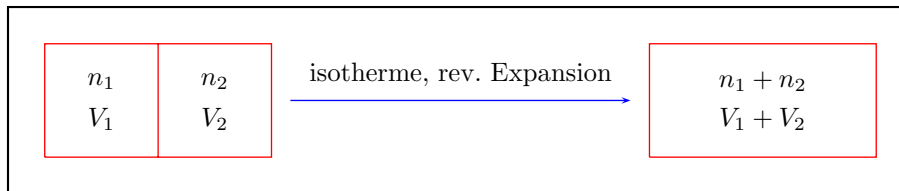
Wir betrachten das Mischen zweier idealer Gase:

$$p_1, p_2 = 1bar \quad (2.319)$$

$$n_1, n_2 = 1mol \quad (2.320)$$

$$T_1, T_2 = 298, 15K \quad (2.321)$$

$$V_1, V_2 = 24, 7L \quad (2.322)$$



Es findet eine isotherme, reversible Expansion zu  $n_1 + n_2$  und  $V_1 + V_2 = 2V_1$  statt.

$$dU = C_V dT \quad (2.323)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.324)$$

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2.325)$$

Da es sich um einen reversiblen Prozess handelt, gilt:

$$\delta q = \delta q_{rev} \quad (2.326)$$

$$\delta w = -pdV \quad (2.327)$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (2.328)$$

$$\Rightarrow dU = TdS - pdV = C_V dT \quad (2.329)$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV \quad (2.330)$$

$$= \underbrace{\frac{C_V}{T} dT}_{=0} + \frac{nR}{V} dV \quad (2.331)$$

$$= \frac{nR}{V} dV \quad (2.332)$$

$$\Delta S = n_1 R \int_{V_1}^{2V_1} \frac{1}{V} dV \quad (2.333)$$

$$= n_1 R * \ln(2) = 5,8 JK^{-1} mol^{-1} \quad (2.334)$$

$$S \propto \ln(W) \quad (2.335)$$

$$S = k * \ln(W) \quad (2.336)$$

in unserem Beispiel:

$$V \rightarrow 2V \quad (2.337)$$

$$\Delta W = 2^{N_A} \quad (2.338)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \text{const} * \ln(2^{N_A}) \quad (2.339)$$

$$= \text{const} * N_A * \ln(2) \quad (2.340)$$

$$= R * \ln(2) \text{ mit } \frac{R}{N_A} = k_B \quad (2.341)$$

$$S = k_B * \ln(W) \quad (2.342)$$

### Fazit

- Entropie als Maß für die Wahrscheinlichkeit der Unordnung

Die Mischung erfolgt spontan, weil auf mikroskopischer Ebene, die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten (Unordnung) steigt.

### 2.11.7 Absolutwerte der Entropie

$$S(T) = S(T=0) + \int_{T=0}^{T_m} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_v} + \int_{T_s}^T \frac{C_p(g)}{T} dT \quad (2.343)$$

Gesucht ist nun das erste Glied der Gleichung:  $S(T=0)$ . Man kann davon ausgehen, dass ein perfekt kristalliner Festkörper nahezu ideal vorliegt und nur eine Realisierungsmöglichkeit existiert. Daher gilt:

$$W = 1 \Rightarrow S(T=0) = k_B * \ln(1) = 0 \quad (2.344)$$

### 2.11.8 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Entropie aller perfekt kristallinen Stoffe bei 0K ist gleich 0.

## 2.12 Freie Enthalpie/Freie Energie

### 2.12.1 Freie Energie

- spontane Prozesse in **nicht-isolierten** Systemen

Nach dem Zweiten Hauptsatz gilt für spontane Prozesse:  $\Delta S > 0$ . Was passiert im System, das nicht isoliert, sondern im thermischen Kontakt zur Umgebung (Thermostat) ist? System (Syst.) und Thermostat (Th.) bilden hierbei ein isoliertes System (iSyst.).

$$T_{\text{Syst.}} = T_{\text{Th.}} = T \quad (2.345)$$

$$dq_{\text{Syst.}} = -dq_{\text{Th.}} \quad (2.346)$$

Nach dem Zweiten Hauptsatz gilt:

$$dS^{\text{Syst.}} = dS^{\text{Syst.}} + dS^{\text{Th.}} \geq 0 \quad (2.347)$$

$$= dS^{\text{Syst.}} + \frac{dq_{\text{rev}}^{\text{Th.}}}{T} \geq 0 \quad (2.348)$$

$$= dS^{\text{Syst.}} - \frac{dq_{\text{rev}}^{\text{Syst.}}}{T} \geq 0 \quad (2.349)$$

Man erhält die Clausiussche Ungleichung in zwei Formulierungen:

$$dS^{\text{Syst.}} \geq dq_{\text{rev}}^{\text{Syst.}} \quad (2.350)$$

$$dS - \frac{dq}{T} \Big|_V \geq 0 \quad (2.351)$$

$$dU = dq \underbrace{-pdV}_{=0} \quad (2.352)$$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \Leftrightarrow TdS - dU \geq 0 \quad (2.353)$$

$$d(TS) = TdS + SdT \quad (2.354)$$

$$d(U - TS)|_{V,T} \leq 0 \quad (2.355)$$

Freie Energie A (Helmholtz-Energie)

$$A := U - TS \quad (2.356)$$

$$A = A(T, V) \quad (2.357)$$

Bei  $dV, dT = 0$  ist das Kriterium für das spontane Ablaufen einer Reaktion:  
 $dA < 0$ .

### 2.12.2 Freie Enthalpie (gibbs-free-energy)

$$p, T = \text{const} \quad (2.358)$$

$$dS - \frac{dq}{T} \Big|_p \geq 0 \quad (2.359)$$

$$dU = dq + dw = dq - pdV \quad (2.360)$$

$$dq = dU + pdV = dH - pdV - Vdp + pdV \quad (2.361)$$

$$= dH \quad (2.362)$$

$$dS - \frac{dH}{T} \Big|_p \geq 0 \quad (2.363)$$

$$TdS - dH \geq 0 \quad (2.364)$$

$$dH - TdS \leq 0 \quad (2.365)$$

$$d(TS) = SdT + TdS = TdS \quad (2.366)$$

$$d(H - TS)_{p,T} \leq 0 \quad (2.367)$$

Freie Enthalpie  $G$  (Gibbs-Enthalpie)

$$G := H - TS \quad (2.368)$$

$$G = G(T, p) \quad (2.369)$$

Bei  $dp, dT = 0$  ist das Kriterium für das spontane Ablaufen einer Reaktion:  $dG < 0$ .

### Weitere Interpretation von $A, G$

1.  $A(V, T)$  System: isotherm, reversible Reaktion

$$dA = dU - TdS \quad (2.370)$$

$$= \underbrace{dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}}}_{TdS} - TdS \quad (2.371)$$

$$= dw_{\text{rev}} \quad (2.372)$$

Unter diesen Bedingungen gibt  $A = A(V, T)$  die maximal liefernde Arbeit des Systems an.

2.  $G(p, T)$  System: isotherm, reversible Reaktion

$$dG = dH - TdS = dU + d(pV) - TdS \quad (2.373)$$

$$= dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}} + pdV + Vdp - TdS \quad (2.374)$$

$$dw_{\text{rev}} = -pdV + dw_{\text{rev}}^{\text{ext}} \quad (2.375)$$

$$dG = \underbrace{dq_{\text{rev}}}_{TdS} - pdV + dw_{\text{rev}}^{\text{ext}} + pdV + \underbrace{Vdp}_{dp=0} - TdS \quad (2.376)$$

$$dG = dw_{\text{rev}} \quad (2.377)$$

Unter diesen Bedingungen gibt  $dG$  die maximal nutzbare (Nichtvolumen-)Arbeit (über  $-pdV$  hinausgehende Arbeit) an.

## 2.12.3 Grundgleichungen der chemischen Thermodynamik

### Ziel

Verknüpfung aller bisher erwähnten Zustandsfunktionen  $U, H, A, G$

$$U(V, T) \rightarrow U(S, V) \quad (2.378)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.379)$$

### Merkschema für partielle Ableitungen

$$\left. \begin{array}{ccc} V_+ & A & T_+ \\ U & & G \\ S^- & H & p^- \end{array} \right\} \text{ mit } A(V, T), U(V, S)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad (2.380)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (2.381)$$

## 2.12.4 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie

$$G = H - TS \quad (2.382)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.383)$$

## Temperaturabhängigkeit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (2.384)$$

Leider ist  $S$  nur schwer zugänglich. Eine Verknüpfung über die Enthalpie wäre daher besser:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\frac{H - G}{T} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T} \quad (2.385)$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2}G \quad (2.386)$$

Man erhält die Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (2.387)$$

## Für chemische Reaktionen und Phasenumwandlungen

- $p = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial(\Delta_R G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{-\Delta_R H}{T^2} \quad (2.388)$$

$$\frac{\Delta_R G}{T_2} = \frac{\Delta_R G}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_R H(T)}{T^2} dT \quad (2.389)$$

$$\Delta C_p(T) = \Delta H(T) \quad (2.390)$$

## Druckabhängigkeit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (2.391)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (2.392)$$

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp \quad (2.393)$$

## 1. Festkörper, Flüssigkeiten

- $V(p) \approx \text{const}$
- $V_M$  klein,  $Vdp$  klein
- $G(p_2) \approx G(p_1)$  für  $p < 1000\text{bar}$

2. Ideales Gas:  $V_m(p) = RT/p$ 

$$G_m(p_2) = G_m(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp \text{ mit } p^\ominus = 1\text{bar} \quad (2.394)$$

$$G_m(p, T) = G_m^0(p, T) + RT * \ln\left(\frac{p}{p^0}\right); p^0 = 1\text{bar} \quad (2.395)$$

## 3. Reales Gas

$$V_m(p) = \frac{RT}{p} * z \quad (2.396)$$

$$G_m(p, T) = G_m^0(p, T) + RT \ln\left(\frac{f}{p^0}\right) \quad (2.397)$$

$$f = \phi * p \quad (2.398)$$

$$\ln(\phi) = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp \quad (2.399)$$

$z$  : Kompressionsfaktor, Realgasfaktor

$f$  : Fugazität;  $[f] = \text{bar}$

$\phi$  : Fugazitätskoeffizient

**Stoffmengenabhängigkeit**

Man definiert das chemische Potential  $\mu$

- für reine Stoffe

$$\mu := G_m \quad (2.400)$$

- für Stoffgemische

$$\mu_i := \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j \neq i} \quad (2.401)$$

$$G = G(p, T, n_1, \dots, n_2) \quad (2.402)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j \neq i} dn_i \quad (2.403)$$

Hieraus ergibt sich die Gibbs-Fundamentalgleichung

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.404)$$

## 2.13 Phasengleichgewicht bei reinen Stoffen

### 2.13.1 Einführung

- System: 2 Phasen  $\alpha, \beta$

- Reaktion

$$\text{Phase } (\alpha) \rightleftharpoons \text{Phase } (\beta) \quad p, T, = \text{const} \quad (2.405)$$

$$dn_\alpha = -dn_\beta \quad (2.406)$$

- im Gleichgewicht

$$dG = 0 \quad (2.407)$$

$$dG = \underbrace{Vdp - SdT}_{=0} + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.408)$$

$$= \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta \quad (2.409)$$

$$= \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta (-dn_\alpha) = 0 \quad (2.410)$$

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad (2.411)$$

### Phasenübergänge

- $\mu(T)$  bei  $p = \text{const}$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad (2.412)$$

Diese Beziehung gilt für jede Phase  $g, l, s$ .

- es gilt:  $S_m(s) < S_m(l) < S_m(g)$
- Phase mit kleinstem  $\mu(T)$  ist am stabilsten

$$T_m : \mu_s = \mu_l \quad (2.413)$$

$$T_V : \mu_l = \mu_g \quad (2.414)$$

Nähere Informationen (s. Folien)

### Vergleich $\mu(T)$ bei $p$ mit $\mu(T)$ bei $p = p + \Delta p$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m > 0 \quad (2.415)$$

Es gilt im Allgemeinen  $V_m(g) \gg V_m(l) \approx V_m(s)$ . Darüberhinaus kann meistens  $V_m(l) > V_m(s)$  angenommen werden, wobei man auf Ausnahmen wie z.B.  $H_2O$  achten muss, bei denen  $V_m(l) < V_m(s)$  gilt.

### Fazit

1.  $T_V(p + \Delta p) > T_V(p)$
2. meist:  $T_m(p + \Delta p) > T_m(p)$
3.  $\Delta T_V > \Delta T_m$
4. Gleichgewicht, solange  $\mu_\alpha = \mu_\beta(p, T)$

### 2.13.2 Phasengrenzkurven für einfache Phasengleichgewichte

- $p(T)$  berechnen:  $V_m, \Delta V_m$  bekannt/leicht messbar

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T) \quad (2.416)$$

$$\mu_\alpha(p + dp, T + dT) = \mu_\beta(p + dp, T + dT) \quad (2.417)$$

$$\mu_\alpha + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T dp}_{d\mu_\alpha} = \mu_\beta + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}\right)_T dp}_{d\mu_\beta} \quad (2.418)$$

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \quad (2.419)$$

$$(V_m^\alpha - V_m^\beta) dp = (S_m^\alpha - S_m^\beta) dT \quad (2.420)$$

#### Steigung der Phasengrenzlinie

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{PGL}} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta} \quad (2.421)$$

$$= \frac{\Delta_{\alpha-\beta} S_m}{\Delta_{\alpha-\beta} V_m} \quad (2.422)$$

Clapeyron-Gleichung

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{PGL}} = \frac{\Delta_{\alpha-\beta} H_m}{T * \Delta_{\alpha-\beta} V_m} \quad (2.423)$$

Betrachtet man den Verlauf der Phasengrenzlinien verschiedener Stoffe, erkennt man folgende Gemeinsamkeiten:

1. Schmelzen:  $s \rightarrow l$

$$\Delta_m H_m > 0 \text{ (immer)} \quad (2.424)$$

$$\Delta_m V_m > 0 \text{ (meist, außer } H_2O, Bi, Si) \quad (2.425)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_m H_m}{T_m * \Delta_m V_m} > 0 \text{ (meist)} \quad (2.426)$$

2. Verdampfen:  $l \rightarrow g$

$$\Delta_v H_m > 0 \text{ (immer)} \quad (2.427)$$

$$\Delta_v V_m > 0 \text{ (immer)} \quad (2.428)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{T_v * \Delta_v V_m} > 0 \text{ (immer)} \quad (2.429)$$

3. Verdampfen:  $s \rightarrow g$

$$\Delta_s H_m > 0 \text{ (immer)} \quad (2.430)$$

$$\Delta_s V_m > 0 \text{ (immer)} \quad (2.431)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_s H_m}{T_s * \Delta_s V_m} > 0 \text{ (immer)} \quad (2.432)$$

### 2.13.3 Clausius-Clapeyron-Gleichung

1.  $V_m(l), V_m(s) \ll V_m(g), \Delta V_m \approx V_m(g)$
2. ideales Gas:  $V_m(g) = \frac{RT}{p}$
3.  $\Delta H_m = \text{const}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T * \Delta V_m} = \frac{\Delta H_m * p}{R * T^2} \quad (2.433)$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_m}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \quad (2.434)$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\ln(p) - \ln(p_0) = -\frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.435)$$

$$\ln(p) \propto \frac{1}{T} \quad (2.436)$$

### 2.13.4 Gibb'sche Phasenregel

In einem Einkomponentensystem ( $K = 1$ ) gibt  $P$  die Anzahl der Phasen an:

1. eine homogene Phase,  $p, T$ , Freiheitsgrade  $F = 2, P = 1$
2. Phasengrenzlinie, Zweiphasengleichgewicht,  $p(T)$ ,  $F = 1, P = 2$
3. Tripelpunkt, keine Freiheitsgrade  $P = 3$

Gibb'sche Phasenregel

$$F = K + 2 - P \quad (2.437)$$

**Beweis für  $K > 1$**

$$\left. \begin{array}{l} (1) \quad p, T \rightarrow 2 \text{ Freiheitsgrade} \quad \Rightarrow \quad F_1 = 2 \\ (2) \quad K - \text{Komponenten, } x_i, \sum x_i = 1, \quad \Rightarrow \quad F_2 = P(K - 1) \end{array} \right\} F = F_1 + F_2 = P(K - 1) + 2$$

Es liegt außerdem ein Gleichgewicht zwischen den Phasen vor:

$$\mu_{1,\alpha} = \mu_{1,\beta} = \mu_{1,\gamma} = \dots \quad (2.438)$$

$$\mu_{2,\alpha} = \mu_{2,\beta} = \mu_{2,\gamma} = \dots \quad (2.439)$$

$$K(P - 1) = \text{Anzahl der Gleichungen} \quad (2.440)$$

Daraus ergibt sich die Gesamtzahl der Freiheitsgrade (= Anzahl der unabhängigen Variablen) aus:

$$F = P(K - 1) + 2 - K(P - 1) \quad (2.441)$$

$$= 2 + K - P \quad [\mathbf{q.e.d}] \quad (2.442)$$

## 2.14 Mischphasenthermodynamik

Die Mischphasenthermodynamik behandelt partielle, molare Größen.

### 2.14.1 Partielles, molares Volumen

Ideale Mischung

$$V_m = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} \quad (2.443)$$

Reale Mischung

$$V_{1/2} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{1/2}} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (2.444)$$

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (2.445)$$

$$V = \int_0^{n_1} V_1 dn_1 + \int_0^{n_2} V_2 dn_2 \quad (2.446)$$

$$= V_1 \int_0^{n_1} dn_1 + V_2 \int_0^{n_2} dn_2 \quad (2.447)$$

$$= V_1 n_1 + V_2 n_2 \quad (2.448)$$

Wie wählen einen speziellen Weg, sodass gilt:

$$\frac{n_1}{n_2} = \text{const} \quad (2.449)$$

$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2 \quad (2.450)$$

$$V_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T,n_2} \quad (2.451)$$

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} \quad (2.452)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (2.453)$$

$$V_m(x_1) = \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T,n_2} x_1 + \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{p,T,n_1} x_2 \quad (2.454)$$

Analog kann man mit mehr als zwei Komponenten oder anderen extensiven Größen verfahren.

$$Y := (V, U, H, S, G, A) \quad (2.455)$$

$$Y := \sum_{i=1}^k n_i Y_i \quad (2.456)$$

$$Y_m = \sum_{i=1}^k x_i Y_i \quad (2.457)$$

$$Y_m(x_i) = \left( \frac{\partial Y_m}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial Y_m}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (2.458)$$

Die Fragestellung, nach einer Beziehung zu den  $V_i$ 's führt uns zu einer zentralen Gleichung.

## 2.14.2 Gibbs-Duhem-Beziehung

$$dV = d(V_1 n_1 + V_2 n_2) \quad (2.459)$$

$$= dV_1 n_1 + dn_1 V_1 + dV_2 n_2 + dn_2 V_2 \quad (2.460)$$

$$= V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (2.461)$$

$$0 = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (2.462)$$

$$0 = V_1 dx_1 + V_2 dx_2 \quad (2.463)$$

Gibbs-Duhem-Beziehung analog für chemisches Potential

$$\sum_{i=2}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (2.464)$$

$$\frac{dV_1}{dx_2} x_1 + \frac{dV_2}{dx_2} x_2 \Rightarrow \frac{dV_2}{dx_2} = -\frac{x_1}{x_2} \frac{dV_1}{dx_2} \quad (2.465)$$

Experimentelle Bestimmung der  $v_i$

$$V_2(x_2) = V_m(x_2) + x_1 \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right) \quad (2.466)$$

$$V_1(x_2) = V_m(x_2) + \left( -x_2 \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right) \right) \quad (2.467)$$

Wann weicht  $V_1(x_2)$  von  $V_1^0$  ab?

- Mikroskopische Erklärung: WW (1) ↔ (1) ≠ (1) ↔ (2) ≠ (2) ↔ (2)

## 2.14.3 Ideale Mischungen

- WW (1) ↔ (1) = (1) ↔ (2) = (2) ↔ (2)

$$V_1(x_2) = V_1^0 \quad (2.468)$$

$$V_2(x_2) = V_2^0 \quad (2.469)$$

$$V_m(x_2) = V_1(x_2) + V_2(x_2) \quad (2.470)$$

$$= V_1^0 + V_2^0 \quad (2.471)$$

$V_m(x_2)$  ist das Molvolumen der Mischung. Nicht zu verwechseln mit dem **molaren Mischungsvolumen!**

$$\Delta V_m(x_2) = V_m(x_2) - V_1^0 - V_2^0 \quad (2.472)$$

Molare Mischungsenthalpien

$$\Delta_m H_m(x_2) := H_m(x_2) - H_1^0 - H_2^0 = 0 \quad (2.473)$$

## Mischungsentropie einer idealen Mischung

$$\Delta S_1 = n_1 * R \int_{V_1}^{V_1+V_2=2V_1} \frac{dV}{V} = n_1 * R * \ln(2) \quad (2.474)$$

$$\Delta S_2 = n_2 * R * \ln(2) \quad (2.475)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (2.476)$$

$$= -n_1 * R * \ln(x_1) - n_2 * R * \ln(x_2) \quad (2.477)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = -x_1 * R * \ln(x_1) - x_2 * R * \ln(x_2) \quad (2.478)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i * \ln(x_i) > 0 \quad (2.479)$$

## Freie Mischungsenthalpie einer idealen Mischung

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = \underbrace{\Delta_{\text{mix}} H_m}_{=0} - T \Delta_{\text{mix}} S_m \quad (2.480)$$

$$= RT \sum_{i=1}^k x_i * \ln(x_i) \quad (2.481)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = G_{\text{mix, nachher}} - G_{\text{mix, vorher}} \quad (2.482)$$

$$= \sum_{i=1}^k x_i \mu_i - \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^0 \quad (2.483)$$

$$= \sum_{i=1}^k x_i (\mu_i - \mu_i^0) \quad (2.484)$$

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT * \ln(x_i) \quad (2.485)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT * \ln(x_i) \quad (2.486)$$

Um zu zeigen das  $\Delta_{\text{mix}} H_m = 0$  gilt, geht man wie folgt vor:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.487)$$

$$\Delta_{\text{mix}} V_m = \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial p_i} \right)_T \quad (2.488)$$

$$= \left( \frac{\partial (RT * \ln(x_i))}{\partial p_i} \right)_T = 0 \quad (2.489)$$

$$\left( \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (2.490)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H_m = -T^2 \left( \frac{\partial (\Delta \mu_i / T)}{\partial T} \right)_p \quad (2.491)$$

$$= -T^2 \left( \frac{\partial (R * \ln(x_i))}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (2.492)$$

## 2.14.4 Reale Mischungen

$$\Delta_{\text{mix}}V_m \neq 0 \quad (2.493)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H_m \neq 0 \quad (2.494)$$

mikroskopisch gilt: WW  $1 - 1/2 - 2 \ll 1 - 2$

$$\Delta_{\text{mix}}H_m \neq 0 \quad (2.495)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{real}} \neq \Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{id}} = RT \sum x_i * \ln(x_i) \quad (2.496)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S_m^{\text{real}} \neq \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} \quad (2.497)$$

$$\mu_i^{\text{real}} \neq \mu_i^{\text{id}} = \mu_i^0 + RT * \ln(x_i) \quad (2.498)$$

Es wird eine stoffabhängige Korrektur von  $\mu_i^{\text{real}} \leftrightarrow \mu_i^{\text{id}}$  benötigt:

$$\mu_i^{\text{real}} := \mu_i^{\text{id}} + RT * \ln(\gamma_i) \quad (2.499)$$

$$= \mu_i^0 + RT * \ln(x_i) + RT * \ln(\gamma_i) \quad (2.500)$$

$\gamma_i(p, T, x_i)$ : Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$ :

$$\gamma_i \rightarrow 1 \Rightarrow \mu_i^{\text{real}} \equiv \mu_i^{\text{id}} \quad (2.501)$$

$$\mu_i^{\text{real}} = \mu_i^0 + RT * \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.502)$$

$$a_i := x_i \gamma_i \quad (2.503)$$

$a_i$  bezeichnet die Aktivität der Komponente  $i$  und ist eine zentrale Größe für reale Mischungen.

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{real}} = \sum_{i=1}^k x_i \Delta \mu_i^{\text{real}} \quad (2.504)$$

Um die Abweichung der realen Betrachtung vom idealen Fall zu quantisieren, führt man die sog. **Exzessgrößen** ein:

$$\mu_i^{\text{real}} = \mu_i^0 + RT * \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.505)$$

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^0 + RT * \ln(x_i) \quad (2.506)$$

$$\mu_i^E = RT * \ln(\gamma_i) \quad (2.507)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G^E = RT \sum_{i=1}^k x_i * \ln(\gamma_i) \quad (2.508)$$

$$\Delta_{\text{mix}}V^E = \Delta_{\text{mix}}V^{\text{real}} - \underbrace{\Delta_{\text{mix}}V^{\text{id}}}_0 \quad (2.509)$$

**Bezugszustand**

1. Komponente  $i$  existiert als Reinstoff bei  $p, T$  in dieser Phase

$$x_i \rightarrow 1 : \lim_{x_i \rightarrow 1} \mu_i^{\text{real}} \quad (2.510)$$

$$= \lim_{a_i \rightarrow 1} (\mu_i^0 + RT * \ln(a_i)) \quad (2.511)$$

$$= \mu_i^0 \quad (2.512)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \ln(a_i) = 0 \quad (2.513)$$

$$\Rightarrow a_i \rightarrow 1, \gamma_i \rightarrow 1 \quad (2.514)$$

2. Komponente  $i$  existiert nicht als Reinstoff bei  $p, T$  in dieser Phase

$$x_i \rightarrow 0 \quad (2.515)$$

$$\mu_i^{\text{real}} = \mu_i^\infty + RT * \ln(x_i \gamma_i^\infty) \quad (2.516)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^\infty = 1 \text{ (rationaler Aktivitätskoeffizient)} \quad (2.517)$$

### 2.14.5 Phasengleichgewicht in Mischphasen

- Zwei Komponenten in einer Phase

#### Dampfdruck über einer Lösung

- $l \Rightarrow \text{LM} = 1$ , gelöste 2
- $g \Rightarrow 1$

#### im Gleichgewicht

für 1 ( $dT = 0$ )

$$\mu_1^L = \mu_1^g \quad (2.518)$$

$$\mu_1^L = \mu_1^{L0} + RT * \ln(a_1) \quad (2.519)$$

$$\mu_1^g = \mu_1^{g0} \quad (2.520)$$

$$\mu_1^{g0} = \mu_1^{L0} + RT * \ln(a_1) \quad (2.521)$$

Eine infinitesimale Änderung entlang der Phasengrenzlinie PGL:

$$d\mu_1^L = d\mu_1^g \quad (2.522)$$

$$d\mu_1^{g0} = d\mu_1^{L0} + RT * d(\ln(a_1)) + R * \ln(a_1) dT \quad (2.523)$$

$$d\mu_1^0(p, T) = \left( \frac{\partial \mu_1^0}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial \mu_1^0}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.524)$$

$$V_1^{g0} dp = V_1^{L0} dp + RT * \ln(a_1) \quad (2.525)$$

$$\left( \frac{V_1^{g0} - V_1^{L0}}{RT} \right) dp = \ln(a_1) \quad (2.526)$$

Näherung:  $V_1^{g0} - V_1^{L0} \approx V_1^{g0} = RT/p$

$$\int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp = \int_1^{a_1} d\ln(a_1) \quad (2.527)$$

$$\Rightarrow \frac{p_1}{p_1^0} = a_1 = x_1 \gamma_1 \quad (2.528)$$

**Grenzfall: starke Verdünnung**  $x_1 \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_1 = 1$

#### Raoult'sches Gesetz

$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (2.529)$$

$$x_2 = 1 - x_1 \Rightarrow \frac{p_1}{p_1^0} = 1 - x_2 \quad (2.530)$$

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} \text{ (kolligative Eigenschaft)} \quad (2.531)$$

Reale Mischungen  $x_1 \rightarrow 0$

Henry'sches Gesetz

$$p_1 = x_1 * K \quad (2.532)$$

# Kapitel 3

## Kinetik

### Chemische Kinetik - Einführung

- Wie erfolgt Stoffumwandlung? - Mechanismen, Elementarschritte
- Wie verläuft die zeitliche Änderung der Konzentrationen? - Zeitgesetze, Reaktionsgeschwindigkeiten
- Lavoisier (1743-1794): Waage in der Chemie
- Wenzel (1777): Säurekorrosion von Metallen
- Wilhelmy (1850): [Rohrzucker]  $\xrightarrow{H^+/H_2O}$  Glukose + Fruktose
- Geschwindigkeit  $\propto [H^+]$ , [Rohrzucker], T-abhängig
- van't Hoff: Verbindung zur Thermodynamik (1884)

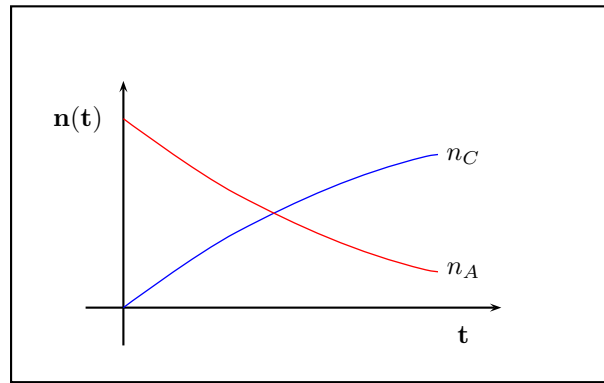
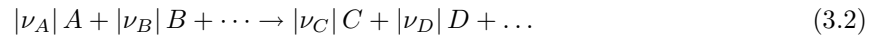
### Zeitskalen

- Universum:  $6 * 10^{17} s$
- Jahr:  $3 * 10^7 s$
- Radiowelle:  $10^{-9} s$  (Explosionszeiten)
- Schwingungsperiode im Molekül:  $10^{-12} s$  (schnelle Dissoziationen)
- Elektronenbewegung:  $10^{-16} s$  (Anregung)



## 3.1 Grundlagen und Definitionen

### 3.1.1 Allgemeines



#### Ziel:

Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von betrachteter Spezies

$$\text{Reaktionslaufzahl } d\xi = \frac{1}{\nu_i} dn_i ; 0 \leq \xi \leq 1 \quad (3.3)$$

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit } r_\xi := \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} ; r_\xi = r_\xi(t) \quad (3.4)$$

#### Beispiel:



$$r_\xi = -\frac{dn_A}{dt} = \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{dn_B}{dt} \quad (3.6)$$

$$= \frac{1}{3} \frac{dn_C}{dt} \quad (3.7)$$

#### homogene Reaktionen

(alle Komponenten in einem Aggregatzustand)

$$c_i = \frac{1}{V} * n_i \quad (3.8)$$

$V$  : Volumen des Reaktionsgemisches

$$r_V = \frac{1}{V} * r_\xi = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (3.9)$$

$$= \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \frac{1}{\nu_i} \quad (3.10)$$

$$= \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (3.11)$$

#### Schreibweise

$$c_i := [I] \quad (3.12)$$

### 3.1.2 Geschwindigkeitsgesetze

Beim Betrachten von Elementarreaktionen gelangt man zu sog. **Geschwindigkeitsgesetzen**:



$$r_V \propto \text{Stoßrate} \propto [A] \propto [B] \quad (3.14)$$

$$r_V = K[A][B]; k: \text{ Geschwindigkeitskonstante} \quad (3.15)$$

Geschwindigkeitsgesetz - allg. Ansatz

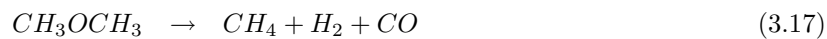
$$r_V = k * [A]^{m_A} [B]^{m_B} * \dots \quad (3.16)$$

$m_A$  : Ordnung der Reaktion bzgl. Komponente A  
 $m_B$  : Ordnung der Reaktion bzgl. Komponente B  
 $\sum_i m_i$  : Ordnung der Reaktion

**Man beachte:**

- Elementarreaktion meist nur Ordnung 1,2 (selten 3, umstritten)
- Stoßprozesse
- bei Elementarreaktionen: Anzahl der beteiligten Moleküle  $\equiv$  Molekularität  $\equiv$  Ordnung der Reaktion

**Beispiele**



$$-\frac{d[CH_3OCH_3]}{dt} = k * [CH_3OCH_3]; \text{ 1.Ordnung} \quad (3.18)$$

$$[k] = \frac{1}{s} \quad (3.19)$$



$$-\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k * [NO_2]^2 \quad (3.21)$$

$$[k] = \frac{l}{mol * s} \quad (3.22)$$



$$-\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} \quad (3.24)$$

$$= k * [NO]^2 * [O_2] \quad (3.25)$$

$$[k] = \frac{l^2}{mol^2 * s} \quad (3.26)$$



$$-\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k * [N_2O_5] \quad (3.28)$$

Vorsicht! Aus der Reaktionsgleichung geht nicht zwangsläufig die Ordnung der Reaktion hervor.

**0. Ordnung**

$$-\frac{d[A]}{dt} = k * [A]^0 = k = const \quad (3.29)$$

Hierbei handelt es z.B. um oberflächenkatalysierte Reaktionen.

**keine Ordnung**

$$r = \frac{k * [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}} \quad (3.31)$$

Diese Reaktion ist definitiv keine Elementarreaktion und besitzt daher keine Ordnung!

**Fazit**

1. Aus der Reaktionsgleichung folgt **nicht zwangsläufigerweise** die Reaktionsordnung (nur bei Elementarreaktionen)!
2. Aus Reaktionsordnung folgt **nicht zwangsläufigerweise** der Mechanismus!

**3.2 Einfache integrierte Geschwindigkeitsgesetze****3.2.1 0.Ordnung**

$$-\frac{d[A]}{dt} = k * [A]^0 = k \quad (3.33)$$

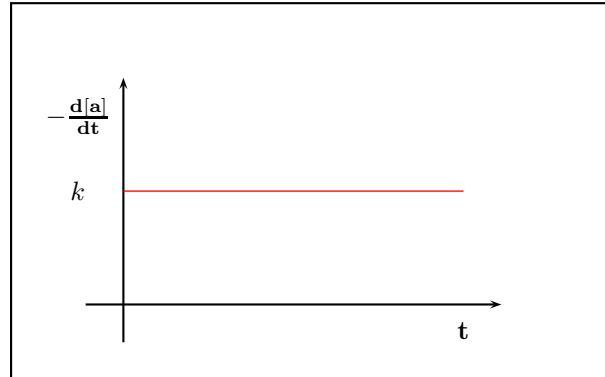
$$-d[A] = k * dt \quad (3.34)$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = k * \int_0^t dt \quad (3.35)$$

$$-([A](t) - [A](t_0)) = k * (t - 0) \quad (3.36)$$

**Geschwindigkeitsgesetz 0.Ordnung**

$$[A](t) = [A]_0 - k * t \quad (3.37)$$



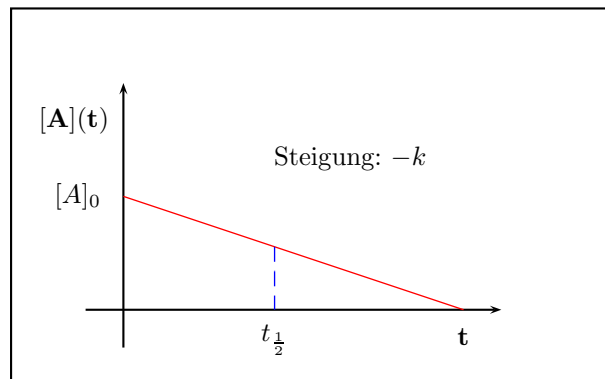
### Halbwertszeit

$$[A]_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2} \quad (3.38)$$

$$[A]_0 - k * t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2} \quad (3.39)$$

$$\frac{1}{2} [A]_0 = k * t_{\frac{1}{2}} \quad (3.40)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (3.41)$$



### 3.2.2 1.Ordnung



$$-\frac{d[A]}{dt} = k * [A] \quad (3.43)$$

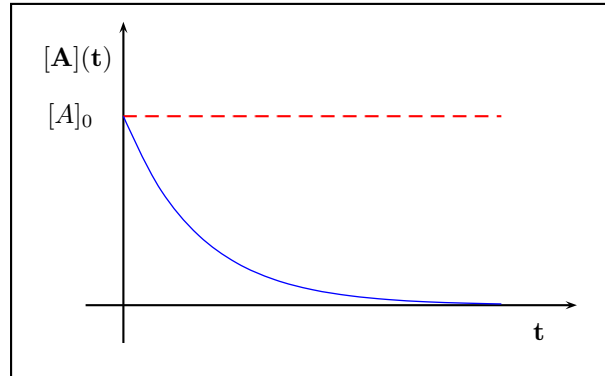
$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{1}{[A]} d[A] = -k * \int_0^t dt \quad (3.44)$$

$$\ln([A](t)) - \ln([A]_0) = -k * t \quad (3.45)$$

$$\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -k * t \quad (3.46)$$

Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung

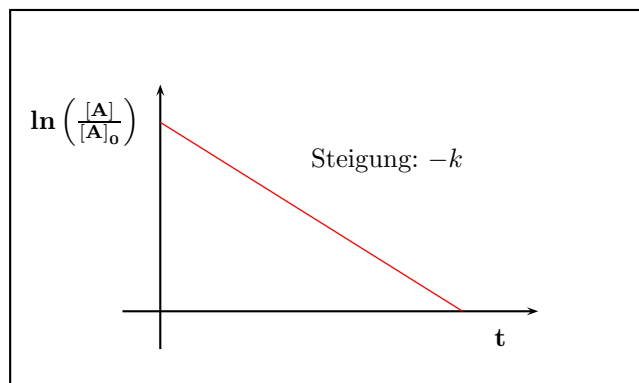
$$[A](t) = [A]_0 * \exp(-k * t) \quad (3.47)$$



Halbwertszeit

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k * t_{\frac{1}{2}} \quad (3.48)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3.49)$$



### 3.2.3 2.Ordnung



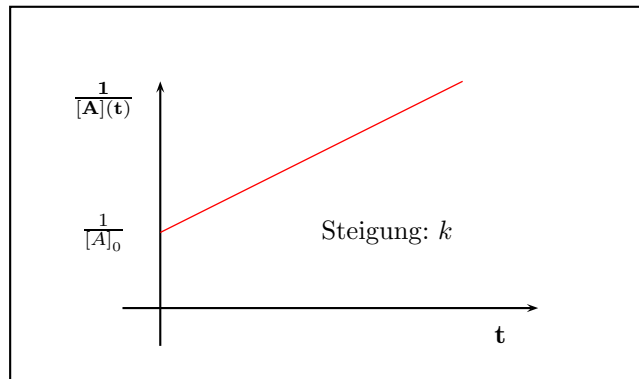
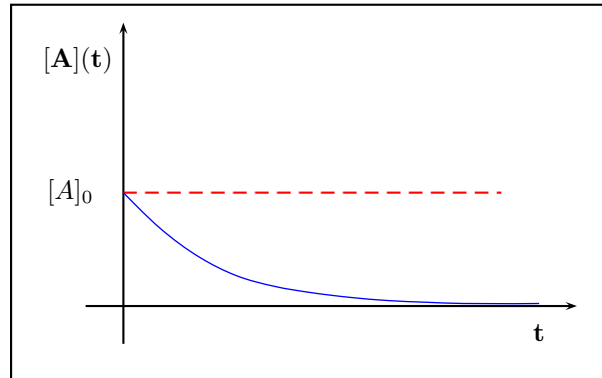
$$-\frac{d[A]}{dt} = k * [A]^2 \quad (3.51)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k * \int_0^t dt \quad (3.52)$$

$$-\frac{1}{[A](t)} + \frac{1}{[A]_0} = -k * t \quad (3.53)$$

Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung

$$[A](t) = \left( \frac{1}{[A]_0} + k * t \right)^{-1} = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 * k * t} \quad (3.54)$$



### 3.3 Experimentelle Bestimmung von Geschwindigkeitsgesetzen/Ordnungen

- $t = 0$  muss gut definiert sein (Mischen, Heizen braucht Zeit)
- Konzentrationsbestimmung muss hinreichend schnell sein

#### 3.3.1 Meßtechnik

##### Konzentrationsbestimmung

- Titration
- Spektroskopie (Licht, Laserlicht, NMR, ESR)
- optische Aktivität
- Druckbestimmung bei Gasreaktionen

##### Zeitnullpunkt

- kleine Reaktionsgefäße: Mikromischer

- Strömungsmethoden

$$V_{\text{Ström}} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (3.55)$$

- Elektrochemie: Potentialsprünge  $\Rightarrow$  Reaktion
- Temperatursprung  $\Rightarrow$  Verschieben eines Gleichgewichts (Einstellung bis zum Gleichgewicht)

### 3.3.2 Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes

#### Bei einfachen Gesetzen

- Auftragung  $[A](t) \rightarrow t$

#### Methode der Halbwertszeiten

- $t_{\frac{1}{2}} = t_{\frac{1}{2}}([A]_0)$
- Halbwertszeiten in Abhängigkeit von  $[A]_0$

#### Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

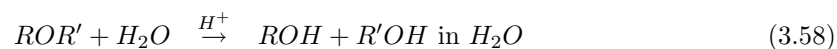
$$r_0 = \left. \frac{d[A]}{\nu_A dt} \right|_{t=0} \quad (3.56)$$

$$\log \left[ \frac{r_0}{r^\ominus} \right] = \log \left[ \frac{k}{k^\ominus} \right] + a * \log \left[ \frac{[A]_0}{c^\ominus} \right] + b * \log \left[ \frac{[B]_0}{c^\ominus} \right] \quad (3.57)$$

$r^\ominus$  : Normrate (Einheit r kürzen)

#### Isolation

- eine Komponente in großem Überschuss zusetzen



$$r = k * [H_2O] * [ROR'] \quad (3.59)$$

$$= k_{\text{eff}} * [ROR'] \quad (\text{pseudo 1. Ordnung}) \quad (3.60)$$

Dabei wird  $[H_2O] \approx \text{const}$  angenommen (Lösungsmittelüberschuss).

## 3.4 Zusammengesetzte Reaktionen

### 3.4.1 Reaktion mit Rückreaktion (beide 1.Ordnung)



**Reaktion nach rechts (Verbrauch)**

$$r_1 = - \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{\rightarrow} \quad (3.62)$$

$$= k_1 * [A] \quad (3.63)$$

**Reaktion nach links (Bildung)**

$$r_{-1} = + \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{\leftarrow} \quad (3.64)$$

$$= k_{-1} * [B] \quad (3.65)$$

**Gesamtreaktion**

$$\frac{d[A]}{dt} = \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{\rightarrow} + \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{\leftarrow} \quad (3.66)$$

$$= -k_1 * [A] + k_{-1} * [B] \quad (3.67)$$

Für  $t \rightarrow \infty$  ist die Reaktion im Gleichgewicht:

$$\left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{t \rightarrow \infty} = 0 \quad (3.68)$$

$$-k_1 * [A]_{\infty} + k_{-1} * [B]_{\infty} = 0 \quad (3.69)$$

$$K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (3.70)$$

**Lösen des Geschwindigkeitsgesetzes**

$$x := [A]_{\infty} - [B] = [B] - [B]_{\infty} \quad (3.71)$$

$$[A] = [A]_{\infty} - x \quad (3.72)$$

$$[B] = [B]_{\infty} + x \quad (3.73)$$

$$\frac{d([A]_{\infty} - x)}{dt} = -k_1([A]_{\infty} - x) + k_{-1}([B]_{\infty} + x) \quad (3.74)$$

$$-\frac{dx}{dt} = -k_1[A]_{\infty} + k_1x + k_{-1}[B]_{\infty} + k_{-1}x \quad (3.75)$$

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})x \quad (3.76)$$

$$x = x_0 * \exp \left( - \underbrace{(k_1 + k_{-1})}_{1/t} t \right) \quad (3.77)$$

$\frac{1}{t}$  : Reaktionszeit im Gleichgewicht

$$[A](t) = [A]_{\infty} - ([A]_{\infty} - [A]_0) * \exp(-(k_1 + k_{-1})t) \quad (3.78)$$

Aus (3.70) und der Massenbilanz

$$[A]_{\infty} + [B]_{\infty} = [A]_0 + [B]_0 \quad (3.79)$$

erhält man:

$$[A]_{\infty} + \frac{k_1}{k_{-1}} * [A]_{\infty} = [A]_0 + [B]_0 \quad (3.80)$$

$$[A]_{\infty} = ([A]_0 + [B]_0) - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_1} \quad (3.81)$$

### 3.4.2 Parallelreaktion



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] - k_2 [A] = -(k_1 + k_2) [A] \quad (3.84)$$

$$[A](t) = [A]_0 * \exp(-(k_1 + k_2)t) \quad (3.85)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_1 [A]_0 * \exp(-(k_1 + k_2)t) \quad (3.86)$$

$$\int_{[B]_0}^{[B]} dB = k_1 [A]_0 * \int_0^t \exp(-(k_1 + k_2)t) dt \quad (3.87)$$

$$[B] - [B]_0 = k_1 [A]_0 * \left[ \frac{-1}{k_1 + k_2} * \exp(-(k_1 + k_2)t) \right]_0^t \quad (3.88)$$

$$= k_1 [A]_0 * \frac{-1}{k_1 + k_2} * [\exp(-(k_1 + k_2)t) - 1] \quad (3.89)$$

$$= \frac{k_1}{k_1 + k_2} * [A]_0 * (1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)) \quad (3.90)$$

Analog ergibt sich:

$$[C] - [C]_0 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} * [A]_0 * (1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)) \quad (3.91)$$

$$\frac{[B] - [B]_0}{[C] - [C]_0} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.92)$$

### 3.4.3 Folgereaktionen 1. Ordnung



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] \quad (3.94)$$

$$[A](t) = [A]_0 * \exp(-k * t) \quad (3.95)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_1 [A] - k_2 [B] \quad (3.96)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \quad (3.97)$$

$$[C]_0 = [B]_0 = 0 \quad (3.98)$$

**1. Schritt**

$$[A](t) = [A]_0 * \exp(-k_1 * t) \quad (3.99)$$

**2. Schritt**

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 * \exp(-k_1 * t) - k_2 [B] \quad (3.100)$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 * \exp(-k_1 * t) \quad (3.101)$$

Hierbei handelt es sich um eine Lineare, inhomogene Differentialgleichung, 1. Ordnung.

$$[B](t) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 * (\exp(-k_1 * t) - \exp(-k_2 * t)) \quad (3.102)$$

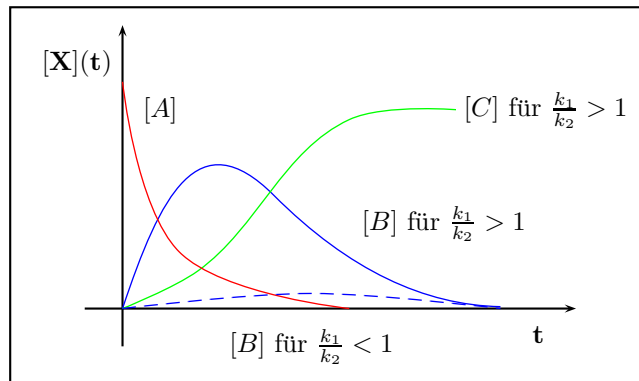
**3. Schritt**

Die Lösung für  $[C](t)$  erhält man erneut über die Massenbilanz:

$$[A]_0 + [B]_0 + [C]_0 = [A] + [B] + [C] \quad (3.103)$$

$$[C](t) = [A]_0 - [A] - [B] \quad (3.104)$$

$$= [A]_0 * \left[ 1 + \frac{k_1 * \exp(-k_2 * t) - k_2 * \exp(-k_1 * t)}{k_2 - k_1} \right] \quad (3.105)$$



Man erkennt, dass es für  $[B]$  zwei konkurrierende Terme gibt.

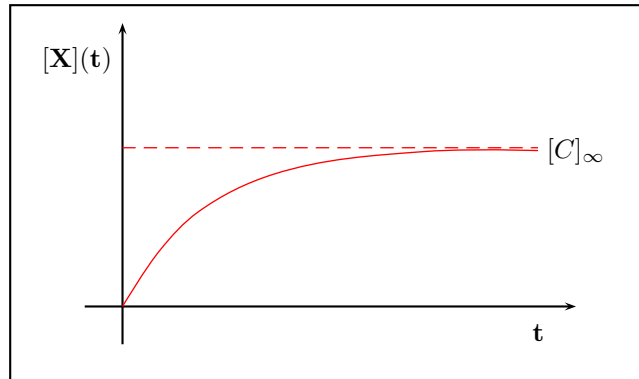
1.  $k_1/k_2 > 1$ : langsame Weiterreaktion  $B \rightarrow C$

2.  $k_1/k_2 < 1$ : schnelle Weiterreaktion  $B \rightarrow C$

**Grenzfall I.**  $k_1 \gg k_2$

$$[C] = [A]_0 * \left[ 1 + \frac{k_1 * \exp(-k_2 * t)}{-k_1} \right] \quad (3.106)$$

$$= [A]_0 * [1 - \exp(-k_2 * t)] \quad (3.107)$$

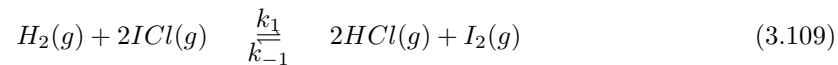


**Grenzfall II.**  $k_1 \ll k_2$

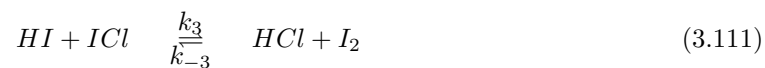
$$[C] \approx [A]_0 * [1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (3.108)$$

Wiederum gilt: Die Ordnung erlaubt keine Rückschlüsse auf Molekularitäten/Elementarreaktionen!

### 3.4.4 Prinzip der mikroskopischen Reversibilität (Detailed Balancing)



**Elementarreaktionen**



Wenn eine komplexe Reaktion im Gleichgewicht ist, dann sind auch alle Teilreaktionen im Gleichgewicht!

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HCl]^2 [I_2]}{[H_2] [ICl]^2} \quad (3.112)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[HI] [HCl]}{[H_2] [ICl]} \quad (3.113)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[HCl] [I_2]}{[HI] [ICl]} \quad (3.114)$$

$$K_1 = K_2 * K_3 \quad (3.115)$$

$$= \frac{k_2 * k_3}{k_{-2} * k_{-3}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (3.116)$$

### 3.5 Näherungsverfahren

#### 3.5.1 Quasistationarität (Bodenstein)



Die Abreaktion von  $[B]$  ist so schnell, dass  $[B]$  (für mittlere Zeiten) klein und praktisch konstant ist.  $[B]$  ist somit **quasistationär**.

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0 \quad (3.118)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \approx 0 \quad (3.119)$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad (3.120)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] = k_2 * \frac{k_1}{k_2} [A] \quad (3.121)$$

$$= k_1 [A] \quad (3.122)$$

#### 3.5.2 Vorgelagertes Gleichgewicht



Im Falle  $k_2 \ll k_{-1}$ , wird  $[B]$  durch die Reaktion zu  $[C]$  praktisch nicht beeinflusst. Daher wird  $[B]$  im wesentlichen durch



bestimmt.

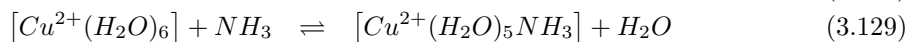
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]} \quad (3.125)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \approx \frac{k_1}{k_{-1}} [A] k_2 \quad (3.126)$$

$$= \underbrace{k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}}_{k_{\text{eff}}} [A] \quad (3.127)$$

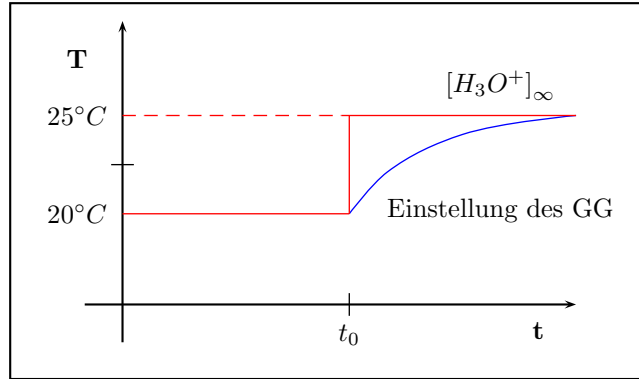
Damit ist diese Reaktion formal 1. Ordnung mit  $k_{\text{eff}} = K * k_2$ .

#### 3.5.3 Relaxation ins Gleichgewicht

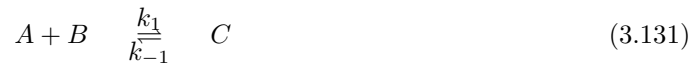


Durch eine Temperaturerhöhung lässt sich die Gleichgewichtslage verschieben:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_R G^\ominus}{RT}\right) \quad (3.130)$$



**Allgemein**



Diese Reaktion ist 1.Ordnung in  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ .

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} \tag{3.132}$$

$$= k_1 [A] [B] - k_{-1} [C] \tag{3.133}$$

$$\tag{3.134}$$

Um die Konzentration der Substanzen **vor** der Störung des Gleichgewichts  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  von denen **nach** der Störung  $a, b, c$  zu unterscheiden, verwendet man kleine Buchstaben.

$$x := a - [A] \tag{3.135}$$

$$= b - [B] \tag{3.136}$$

$$= [C] - c \tag{3.137}$$

$$[A] = a - x \tag{3.138}$$

$$[B] = b - x \tag{3.139}$$

$$[C] = c + x \tag{3.140}$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} \tag{3.141}$$

$$= k_1 (a-x)(b-x) - k_{-1}(c+x) \tag{3.142}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ab - k_1 ax - k_1 bx + k_1 x^2 - k_{-1}c - k_{-1}x \tag{3.143}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c}{ab} \Leftrightarrow k_1 ab = k_{-1}c \tag{3.144}$$

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 (a+b)x + k_1 x^2 - k_{-1}x \tag{3.145}$$

**Grenzfall**  $x \rightarrow 0, x^2 \rightarrow 0$

$$\frac{dx}{dt} = -\underbrace{(k_1(a+b) + k_{-1})}_{k_{\text{eff}}} x \tag{3.146}$$

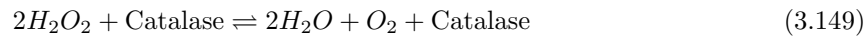
$$x \approx x_0 * \exp(-k_{\text{eff}} * t) \tag{3.147}$$

$$= x_0 * \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \text{ mit } \tau := \frac{1}{k_{\text{eff}}} \tag{3.148}$$

Die Größe  $\tau$  bezeichnet die sog. **Relaxationszeit**, d.h. die Zeit zur Wiedereinstellung des Gleichgewichts nach der Störung.

## 3.6 Weitere Beispiele für komplexe Reaktionen

### 3.6.1 Enzym-Kinetik



Die Catalase nimmt an der Reaktion teil, beschleunigt sie, aber wird wieder freigesetzt.

**Im Gleichgewicht**

$$K = \frac{[H_2O]^2 [O_2] [\text{Catalase}]}{[H_2O_2] [\text{Catalase}]} \quad (3.150)$$

Ein Katalysator beschleunigt demnach die Einstellung der Gleichgewichtslage, verschiebt das Gleichgewicht selbst aber nicht!

**Allgemein: Michelis-Menten-Mechanismus (1913)**



$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1 [E] [S] + k_{-1} [ES] \quad (3.152)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] + k_{-2} [E] [P] - (k_{-1} + k_2) [ES] \quad (3.153)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] - k_{-2} [E] [P] \quad (3.154)$$

Als Massenbilanz erhält man auch hier:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (3.155)$$

Die Lösung ergibt sich mit  $\frac{d[ES]}{dt} \approx 0$  (Quasistationarität) und  $[P] \approx 0$ , d.h. für kurze Zeiten.

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (3.156)$$

$$-\frac{d[S]}{dt} \approx \frac{k_1 k_2 [S] [E]_0}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} \quad (3.157)$$

$$\stackrel{(3.156)}{=} \frac{k_2 [S] [E]_0}{K_m + [S]} \quad (3.158)$$

**Grenzfall I.**  $[S] \ll K_m$

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_2}{K_m} [S] [E]_0 \quad (3.159)$$

Diese Reaktion ist 1. Ordnung in  $[S]$  und  $[E]_0$ .

**Grenzfall II.**  $[S] \gg K_m$

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 [E]_0 \quad (3.160)$$

Die Freisetzung des Enzyms wird hierbei demnach geschwindigkeitsbestimmend (1. Ordnung in  $[E]_0$ ).

Die maximale Geschwindigkeit wird bestimmt durch  $k_2$ , d.h. wie schnell das Enzym freigesetzt wird:

$$v_{\max} = k_2 [E]_0 \quad (3.161)$$

$$\frac{k_2}{Z_{a*}} := \text{Wechselzahl} \quad (3.162)$$

$Z_{a*}$  : Zahl der aktiven Plätze des Enzyms

- Catalase  $\leftrightarrow H_2O_2 \approx 4 * 10^{-7} \frac{1}{s}$
- $\beta$ -Lactanase  $\leftrightarrow$  Penicilin  $2000 \frac{1}{s}$
- Rec-A-Protein  $\leftrightarrow$  ATP  $0,4 \frac{1}{s}$

**Lineweaver-Burk-Diagramm**

$$v \approx \frac{k_2 [S] [E]_0}{K_m + [S]} \quad (3.163)$$

$$v_{\max} = k_2 [E]_0 \quad (3.164)$$

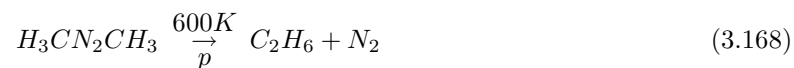
In hinreichend exakter Näherung gilt:  $t = 0 \rightarrow [S] \approx [S]_0$ :

$$v_0 = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_m + [S]_0} \quad (3.165)$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{\frac{K_m}{[S]_0} + 1}{v_{\max}} \quad (3.166)$$

$$= \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{[S]_0 v_{\max}} \quad (3.167)$$

### 3.6.2 Unimolekulare Reaktionen



Experimentell ergibt sich hierbei eine Reaktion 1. Ordnung.

**Elementarreaktion**

- Woher kommt die Energie zum Bindungsbruch?

$\Rightarrow$  Aus Stößen mit anderen Molekülen; Boltzmann-Verteilung der Energie

**Lindemann (1920)**

Hierbei kennzeichnet  $M$  ein beliebiges, anderes Molekül,  $A^*$  ein angeregtes Molekül (z.B. Schwingungsanregung) und  $P$  das Reaktionsprodukt.

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A] [M] - k_2 [A^*] - k_{-1} [A^*] [M] \quad (3.171)$$

**Vereinfachung  $[A^*] \approx const \Rightarrow$  Quasistationarität**

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \quad (3.172)$$

$$k_1 [A] [M] - k_2 [A^*] - k_{-1} [A^*] [M] = 0 \quad (3.173)$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A] [M]}{k_{-1} [M] + k_2} \quad (3.174)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [A^*] = k_2 \frac{k_1 [A] [M]}{k_{-1} [M] + k_2} \quad (3.175)$$

$$= \underbrace{\frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2}}_{k_{\text{eff}}} [A] \quad (3.176)$$

$$= k_{\text{eff}} [A] \quad (3.177)$$

**Grenzfall I. hoher Druck  $k_{-1} [M] \gg k_2$** 

$$\frac{d[P]}{dt} \approx \underbrace{\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}}_{k_{\text{eff}}} [A] \text{ mit } k_{\text{eff}} = const \quad (3.178)$$

Hiermit ergibt sich eine Reaktion 1. Ordnung, die ebenfalls als Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht interpretiert werden kann:

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 = K * k_2 \quad (3.179)$$

**Grenzfall II. niedriger Druck  $k_{-1} [M] \ll k_2$** 

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_1 [M] [A] \quad (3.180)$$

Hierbei ergibt sich formal eine Reaktion 2. Ordnung. Demnach ist die Anregungsreaktion geschwindigkeitsbestimmend.

**3.6.3 Radikal-Radikal-Rekombination**

## Elementarreaktionen



Die, bei der Radikalrekombination frei werdende Bindungsenergie reicht für eine erneute Dissoziation des angeregten  $Br_2^*$  aus. Daher muss dieses durch einen weiteren Stoß mit einem anderen Molekül  $M$  stabilisiert werden.

$$\frac{d[Br \cdot]}{dt} = -2k_1 [Br \cdot]^2 + 2k_{-1} [Br_2^*] \quad (3.185)$$

$$\frac{d[Br_2^*]}{dt} = k_1 [Br \cdot]^2 - k_2 [Br_2^*] [M] - k_{-1} [Br_2^*] \quad (3.186)$$

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = k_2 [Br_2^*] [M] \quad (3.187)$$

Unter der Annahme der Quasistationarität von  $[Br_2^*]$  erhält man:

$$\frac{d[Br_2^*]}{dt} = 0 = k_1 [Br \cdot]^2 - k_{-1} [Br_2^*] - k_2 [Br_2^*] [M] \quad (3.188)$$

$$[Br_2^*] = \frac{k_1 [Br \cdot]^2}{k_{-1} + k_2 [M]} \quad (3.189)$$

$$\frac{d[Br \cdot]}{dt} = -2k_1 [Br \cdot]^2 + 2k_{-1} \frac{k_1 [Br \cdot]^2}{k_{-1} + k_2 [M]} \quad (3.190)$$

$$= 2[Br \cdot]^2 \frac{-k_1 k_{-1} - k_1 k_2 [M] + k_{-1} k_1}{k_{-1} + k_2 [M]} \quad (3.191)$$

$$= 2 \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} [Br \cdot]^2 \quad (3.192)$$

**Grenzfall I.**  $[M]$  sehr groß;  $k_2 [M] \gg k_{-1}$

$$\frac{d[Br \cdot]}{dt} = -2k_1 [Br \cdot]^2 \quad (\text{pseudo 2. Ordnung}) \quad (3.193)$$

**Grenzfall II.**  $[M]$  sehr klein;  $k_2 [M] \ll k_{-1}$

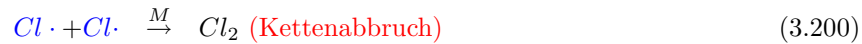
$$\frac{d[Br \cdot]}{dt} = -2 \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [M] [Br \cdot]^2 \quad (\text{pseudo 3. Ordnung}) \quad (3.194)$$

Auch hierbei findet man ein vorgelagertes Gleichgewicht:



### 3.6.4 Kettenreaktionen

#### Ozonabbau in der Stratosphäre (Rowland/Molina)



Die Reaktion wird durch die Kettenträger  $Cl\cdot$  und  $\cdot ClO$  fortgeführt.

#### Kettenpolymerisation (ohne Verzweigung)



$$\vdots$$


Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion erhält man unter der Annahme, dass alle Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\omega}$  identisch sind, wie folgt:

$$k_{\omega} = k_{\omega 1} = k_{\omega 2} = \dots = k_{\omega n} \quad (3.206)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{\omega} [R][M] - k_{\omega} [RM][M] - k_{\omega} [RM_2][M] - \dots - k_{\omega} [RM_{n-1}][M] \quad (3.207)$$

$$= k_{\omega} [M] \underbrace{([R] + [RM] + [RM_2] + \dots + [RM_n])}_{\text{Gesamtradikalreaktion} = \bar{R}} \quad (3.208)$$

$$= -k_{\omega} [M] [\bar{R}] \quad (3.209)$$

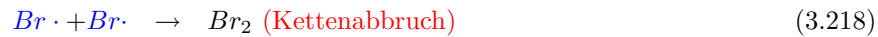
#### Näherung

- Quasistationarität

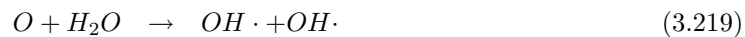
$$\frac{d[\bar{R}]}{dt} = 0 \quad (3.210)$$

$$[\bar{R}] = \sqrt{\frac{k_i}{k_A}} [I] \quad (3.211)$$

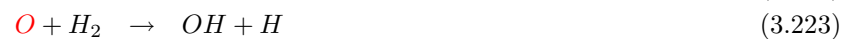
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{\omega} \sqrt{\frac{k_i}{k_A}} [M] \sqrt{[I]} \quad (3.212)$$

**Weitere Reaktionstypen bei Kettenreaktion****Inhibierung (Verzögerung)****Abfangreaktionen**

- Reaktion von Kettenträger mit reaktionsfremden Molekülen oder Gefäßwand

**Verzweigungsreaktionen**

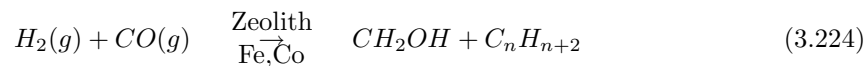
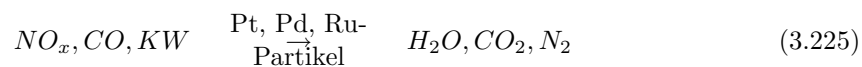
Am Beispiel der Knallgasreaktion kann man die mögliche Explosionsgefahr durch eine Kettenverzweigung erkennen:



Durch die Verzweigung von (3.222) zu (3.221) bzw. (3.223) kann die Reaktion schneller und explosiv ablaufen.

**3.6.5 Heterogene Katalyse**

- Katalysator und Reaktanden liegen in unterschiedlichen Phasen vor

**Fischer-Tropsch****Autokatalysator**

## Ammoniak-Synthese



Die Reaktion gliedert sich in mehrere Elementarschritte:

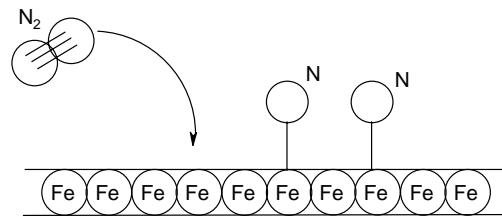
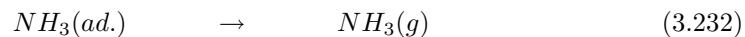
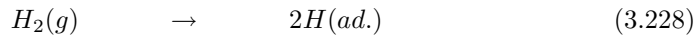
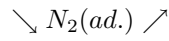
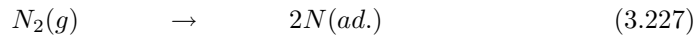
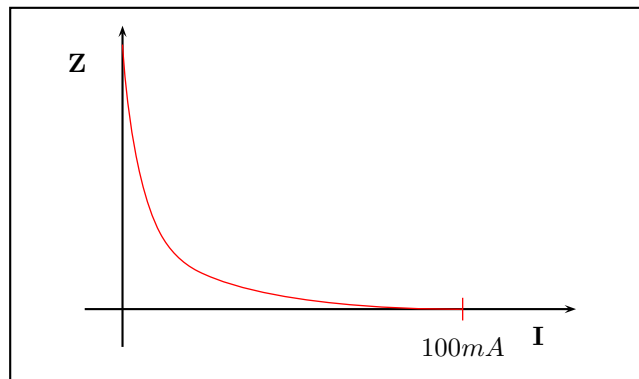


Abbildung 3.1: Katalytisch ablaufende Ammoniak-Synthese

## Einschub: Instrument zur Beobachtung von Oberflächen (Rastertunnel-Mikroskop)



Mit Hilfe des Rastertunnel- bzw. Elektronenkraftmikroskops lassen sich chemische Reaktionen auf Oberflächen beobachten. Als Beispiel dient hierzu die Reaktion von  $CO$  und  $O_2$  zu  $CO_2$ .



Hierbei lassen einige Elementarschritte deutlich erkennen:

1. Adsorption von  $O_2$



2.  $O$ -Atome sind beweglich bei Raumtemperatur (Diffusion)
3.  $O$ -Atome vergleichbar mit  $H_2O$ -Dampf/reales Gas (Agglomerate)

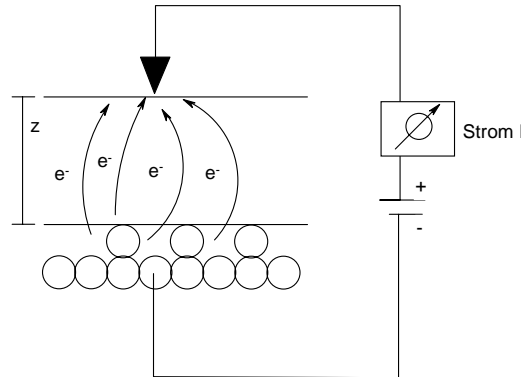


Abbildung 3.2: Funktionsweise eines (Elektronen-)Rastertunnelmikroskops

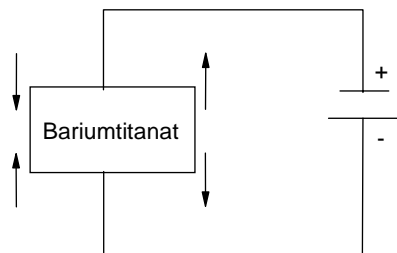
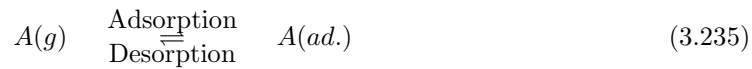


Abbildung 3.3: Grundlage: Vergrößerung/Verkleinerung eines Kristalls

**Nachtrag: Langmuir-Isotherme**



Folgende Annahmen sind grundlegend für die weitere Betrachtung:

1. max. 1 Teilchen pro Adsorptionsplatz (max. 1 Monolage, keine Schichtung)
2. alle Adsorptionsplätze gleichwertig
3. Bindung an Adsorptionsplatz ist unabhängig vom Nachbarn

Es ergeben sich die Größen **Bedeckung** (3.236), **Adsorptionsrate** (3.237) und **Desorptionsrate** (3.238).

$$\theta := \frac{\text{Zahl der besetzten Ad-Plätze}}{\text{Zahl der max. besetzbaren Ad-Plätze}}, 0 \leq \theta \leq 1 \quad (3.236)$$

$$\left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{\text{Ad}} = k_{\text{Ad}} * p * (1 - \theta) \quad (3.237)$$

$$\left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{\text{Des}} = -k_{\text{Des}} * \theta \quad (3.238)$$

$p$  : Treffer pro Zeit und Fläche

$1 - \theta$  : Zahl der freien Plätze (normiert)

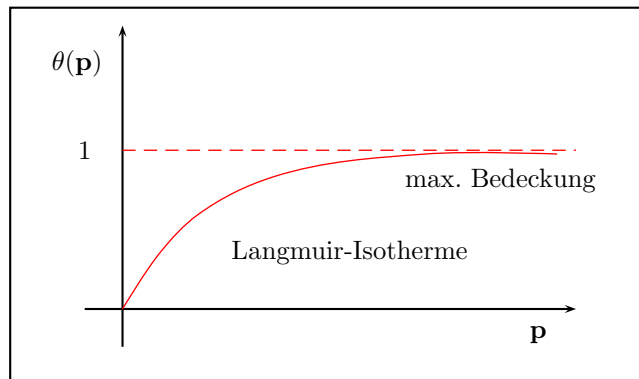
Im dynamischen Gleichgewicht gilt daher:

$$k_{\text{Ad}} * p(1 - \theta) = -k_{\text{Des}} * \theta \quad (3.239)$$

$$k_{\text{Ad}} * p - k_{\text{Ad}} * p * \theta = -k_{\text{Des}} * \theta \quad (3.240)$$

$$\theta(p) = \frac{k_{\text{Ad}} * p}{-k_{\text{Des}} + k_{\text{Ad}} * p} \quad (3.241)$$

$$= \frac{\frac{k_{\text{Ad}}}{k_{\text{Des}}} * p}{\frac{k_{\text{Ad}}}{k_{\text{Des}}} * p - 1} \quad (3.242)$$



$$\left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{\text{Ad}} = k_{\text{Ad}} * p * (1 - \theta)^2 \quad (3.244)$$

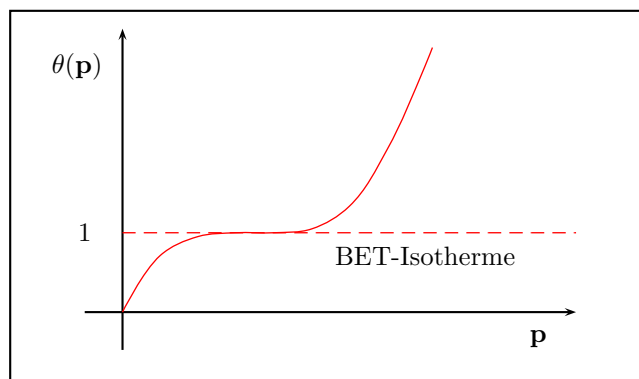
$$\left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{\text{Des}} = -k_{\text{Des}} * \theta \quad (3.245)$$

Die obigen Gleichungen (3.244) und (3.245) widersprechen dem mikroskopischen Bild, da man zur Adsorption von  $A_2$  zwei benachbarte Plätze benötigt. Bei der tatsächlichen Berechnung geht man daher wie folgt vor:

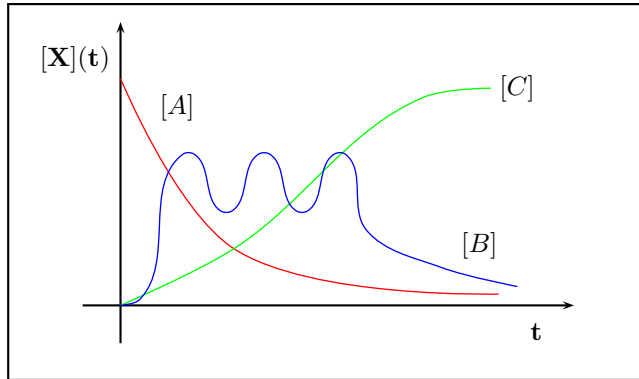
1. Belegung von Aktivkohle mit  $CO$
2. Bestimmung der minimalen Belegung
3. Bestimmung der Gleichgewichtskonstante

### Korrekturen

- Brunauer, Emmet, Teller = BET-Isotherme
- bei hohen Drücken existieren mehrere Lagen übereinander



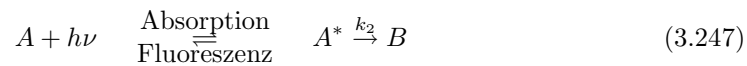
### 3.6.6 Oszillierende Reaktionen



- Bei komplexeren Reaktionen können die Intermediatkonzentrationen oszillieren
- Belousov-Zhabotinski-Reaktion
- Malonsäure-Oxidation mit  $BiO_3^-$  in Gegenwart von  $Bi, Ce^{3+}/Ce^{4+}$

### 3.6.7 Photochemische Kinetik

- Anregung von Molekülen mit Licht



- Lichtintensität  $I$

$$I := \frac{\text{Photonen}}{\text{Zeit} * \text{Volumen}} \tag{3.248}$$

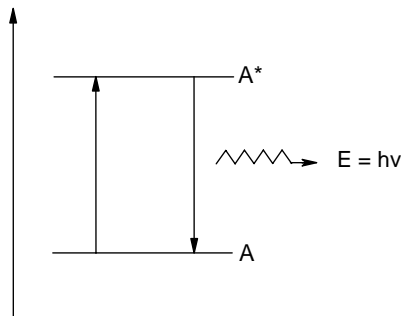


Abbildung 3.4: Absorption/Fluoreszenz

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{\text{Abs}} [A] I - k_{\text{Fluoreszenz}} [A^*] - k_2 [A^*] \tag{3.249}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt über das Prinzip der Quasistationarität.

## 3.7 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

### 3.7.1 Arrhenius-Gesetz

- empirisches Gesetz

$$k = A * \exp \left( \overbrace{\frac{-E_A}{RT}}^{\text{Boltzmann-Faktor}} \right) \quad (3.250)$$

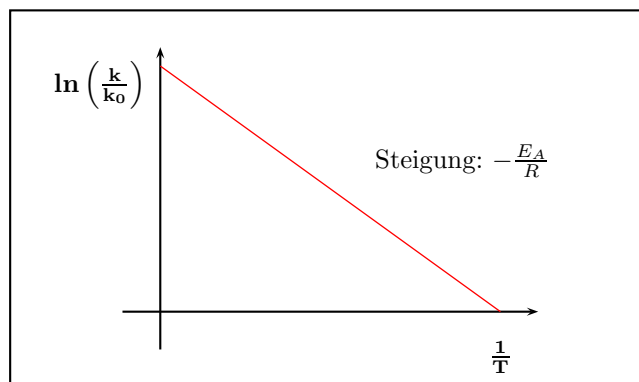
$E_A$  : Aktivierungsenergie  
 $A$  : Frequenzfaktor;  $[A] = \frac{1}{s}$

#### Linearisierung

Arrhenius-Darstellung

$$\frac{k}{k_0} = \frac{A}{k_0} * \exp \left( \frac{-E_A}{RT} \right) \quad (3.251)$$

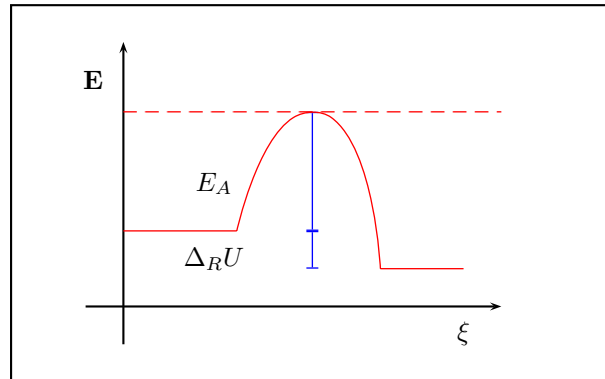
$$\ln \left( \frac{k}{k_0} \right) = \ln \left( \frac{A}{k_0} \right) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (3.252)$$



- $A(1) \approx 8 * 10^{10} \frac{l}{mol s}$
- $E_A(1) \approx 184 \frac{kJ}{mol}$

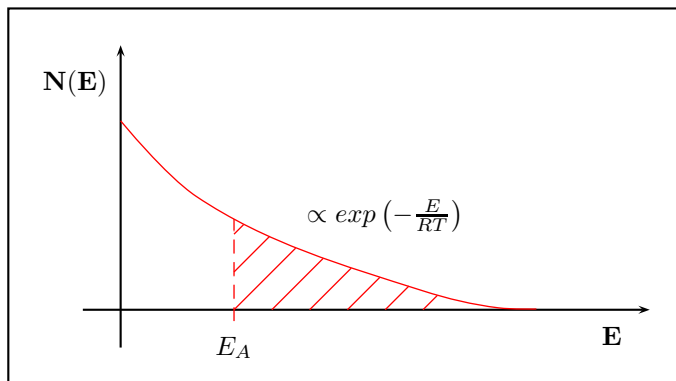
#### Motivation

- bei Reaktionen, Umlagerungen (z.T. sogar Spaltungen) von Bindungen im Molekül wird ein energetisch ungünstiger Zwischenzustand ( $\cong$  Übergangszustand) durchschritten



Die Edukte „brauchen Energie“ zur Überwindung der Barriere.

- haben thermische Energie
- Anteil der Moleküle in Zuständen mit  $E \geq E_A$  ist gegeben durch den Boltzmann-Faktor



In dem Bereich  $E \leq E_A$  gilt:

$$N(E) \propto \int_{E_A}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE \quad (3.253)$$

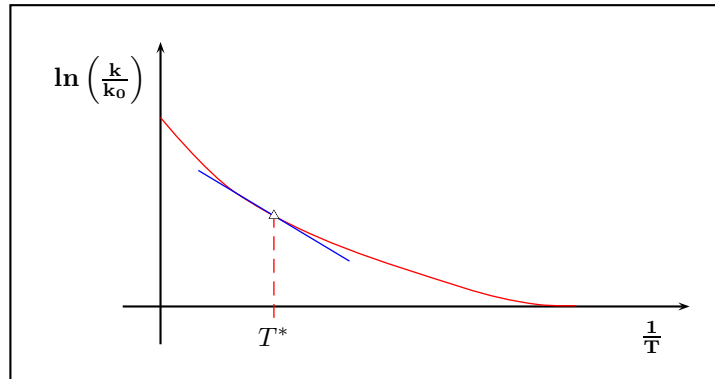
$$\propto \left[ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right]_{E_A}^{\infty} \quad (3.254)$$

$$\propto \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.255)$$

Die Größe  $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  gibt somit in etwa die Anzahl der Moleküle mit  $E \geq E_A$  an. Dabei gibt  $A$  die Versuchsfrequenz an, d.h. die Frequenz der Versuche für ein Molekül über die Energiebarriere zu gelangen.

### Anmerkung

1. Eindeutigkeit fragwürdig
2. häufig:



**Aktivierungsenergie**

$$E_A := \text{lokale Steigung des Arrhenius-Plots bei } T^* \quad (3.256)$$

$$E_A := E_A(T) = \frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \left[ \ln\left(\frac{k}{k_0}\right) \right] (-R) \quad (3.257)$$

$$= RT^2 \frac{d}{dT} \left[ \ln\left(\frac{k}{k_0}\right) \right] \quad (3.258)$$

**Negative Aktivierungsenergien**

Ausgehend vom Prinzip des vorgelagerten Gleichgewichts, kann man unter der Annahme, dass alle  $k_i$  Arrhenius-Verhalten zeigen, eine effektive Aktivierungsenergie angeben:

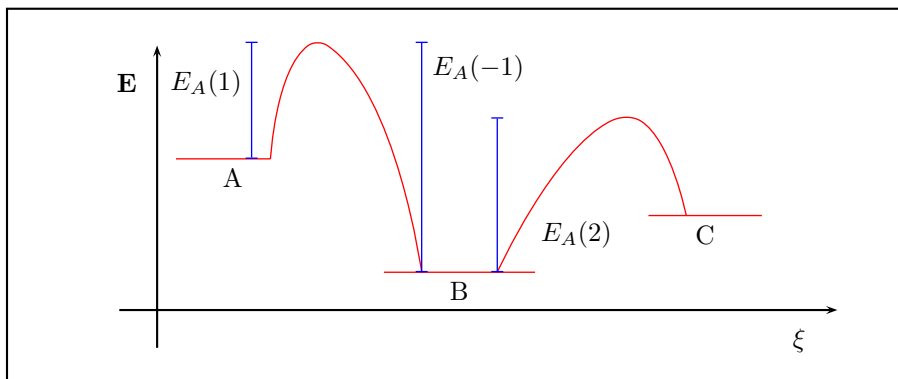


$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \quad (3.260)$$

$$k_i = A_i * \exp\left(-\frac{E_A(i)}{RT}\right); \quad i = [-1, 1, 2] \quad (3.261)$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} * \exp\left(\frac{-E_A(1) + E_A(2) - E_A(-1)}{RT}\right) \quad (3.262)$$

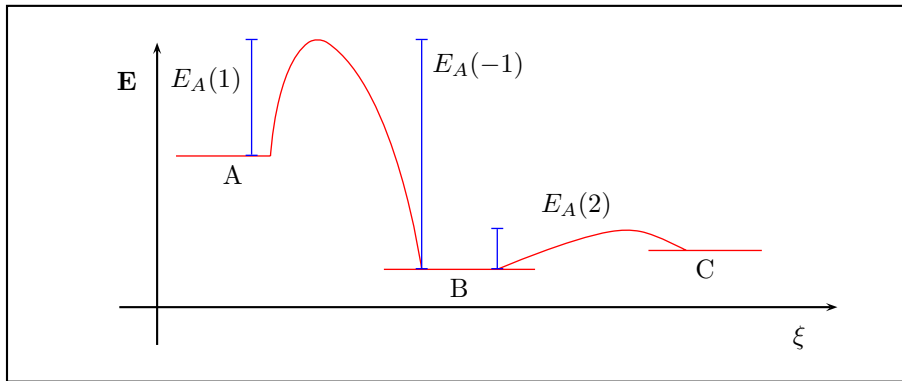
$$= A_{\text{eff}} * \exp\left(-\frac{E_A(\text{eff})}{RT}\right) \quad (3.263)$$



$$(E_A(1) + E_A(2) - E_A(-1)) > 0 \quad (3.264)$$

$$E_{\text{eff}} > 0 \quad (3.265)$$

$\Rightarrow k$  steigt mit der Temperatur

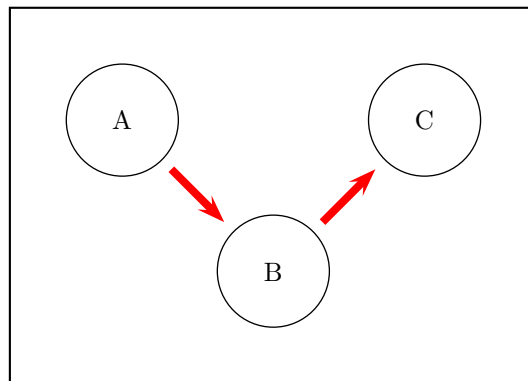


$$(E_{A(1)} + E_{A(2)} - E_{A(-1)}) < 0 \quad (3.266)$$

$$E_{\text{eff}} < 0 \quad (3.267)$$

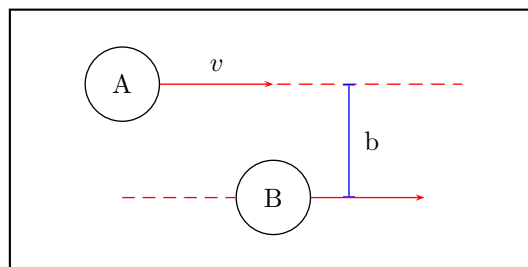
$\Rightarrow k$  sinkt mit der Temperatur

### 3.7.2 Stoßtheorie



#### Stoß harter Kugeln

- Radien  $r_A, r_B$
- Geschwindigkeiten  $v_A, v_B$
- Relativgeschwindigkeit  $\vec{v} = \vec{v}_A - \vec{v}_B$



Der **Stoßparameter**  $b$  definiert den Abstand der Flugbahnen von A und B. Somit ist der **Stoßquerschnitt** definiert als:

$$b \leq (r_A + r_B) =: d \quad (3.268)$$

$$\sigma := \pi d^2 \quad (3.269)$$

Die Zahl der Stöße  $Z$  (**Stoßzahl**) von A Molekülen mit B Molekülen pro Zeit und Volumen ergibt sich zu:

$$Z = N_A N_B \cdot \sigma \cdot v \cdot \Delta t \cdot V \quad (3.270)$$

Außerdem definiert man in diesem Hartkugelmodell die **Stoßrate** wie folgt:

$$\varrho = \frac{Z}{\Delta t \cdot V} = N_A N_B \cdot \sigma \cdot v \quad (3.271)$$

Die genannten Größen beinhalten eine Temperaturabhängigkeit, die implizit in der Relativgeschwindigkeit  $v$  steckt:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} RT \quad (3.272)$$

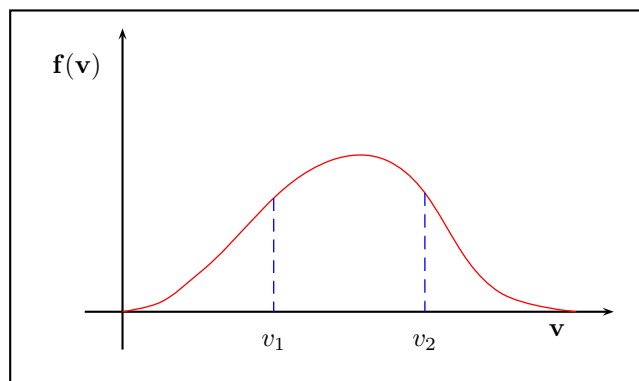
Es wird demnach eine Geschwindigkeitsverteilungsfunktion benötigt.

### Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

Wir suchen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Geschwindigkeit  $v$  besitzt. Das Problem ist, dass die Geschwindigkeit  $v$  eine kontinuierliche Variable ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Geschwindigkeit  $v$  im Intervall  $[v_1, v_2]$  besitzt, ist definiert als:

$$P = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad (3.273)$$



**Maxwellscher Ansatz**

- alle 3 Raumrichtungen sind unabhängig voneinander:  $v_x, v_y, v_z$  sind unabhängig!
- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $g(v_x, v_y, v_z)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Geschwindigkeitskomponenten  $v_x, v_y, v_z$  in den Intervallen  $[v_x, v_x + dv_x], [v_y, v_y + dv_y]$  und  $[v_z, v_z + dv_z]$  hat.
- Faktorieren der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $g(v_x, v_y, v_z) = g_x(v_x)g_y(v_y)g_z(v_z)$
- Da  $g_x(v_x) = g_x(-v_x)$ , definiert man:

$$\tilde{g}_x(v_x^2) := g_x(v_x) \tag{3.274}$$

Da sich  $g_x(v_x)$  als Funktion  $\tilde{g}_x(v_x^2)$  schreiben lässt, wird die Betrachtung der Wahrscheinlichkeitsverteilung unabhängig vom Vorzeichen.

- Geschwindigkeitsverteilung  $g(v_x, v_y, v_z)$  ist unabhängig von Bewegungsrichtung; nur abhängig vom Betrag von  $v$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \tag{3.275}$$

$$g(v_x, v_y, v_z) = \tilde{g}(v_x^2, v_y^2, v_z^2) \tag{3.276}$$

Wir suchen daher eine Funktion

$$\tilde{g}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \tilde{g}_x(v_x^2)\tilde{g}_y(v_y^2)\tilde{g}_z(v_z^2) \tag{3.277}$$

**Ansatz einer Lösungsfunktion**

$g_x(v_x)$  muss die folgende Struktur haben:

$$g_x(v_x) = K * \exp(-\xi v_x^2) \tag{3.278}$$

$$K : g_x(v_x) \geq 0 \Rightarrow K > 0 \tag{3.279}$$

$$g_x(v_x) \rightarrow 0 \text{ für } |v_x| \rightarrow \infty \Rightarrow \xi > 0 \tag{3.280}$$

**Bestimmung der Konstanten K**

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_x(v_x) dv_x = 1 \tag{3.281}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} K * \exp(-\xi v_x^2) dv_x = K \left(\frac{\pi}{\xi}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 \tag{3.282}$$

$$K = \left(\frac{\xi}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.283}$$

**Bestimmung der Konstanten  $\xi$**

- $g_x(v_x) \rightarrow$  Erwartungswerte/Mittelwerte
- Würfeln

$$\langle \text{Augenzahl}^2 \rangle = P(1) * 1^2 + P(2) * 2^2 + P(3) * 3^2 + \dots \tag{3.284}$$

$$= \sum_1^6 (\text{Augenzahl})^2 * P(\text{Augenzahl}) \tag{3.285}$$

Analog kann man für die kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung die Erwartungswerte ermitteln:

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g_x(v_x) dv_x \quad (3.286)$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g_x(v_x) dv_x \quad (3.287)$$

Aus der Thermodynamik wissen wir, dass gilt:

$$\langle E_{\text{kin pro FG}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.288)$$

$$\langle E_{\text{kin},x} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m v_x^2 \quad (3.289)$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (3.290)$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g_x(v_x) dv_x \quad (3.291)$$

$$= \left( \frac{\xi}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} * \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 * \exp(-\xi v_x^2) dv_x \quad (3.292)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\xi^3} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\xi}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\xi} \quad (3.293)$$

$$\xi = \frac{2m}{k_B T} \quad (3.294)$$

Somit erhält man die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell-Boltzmann:

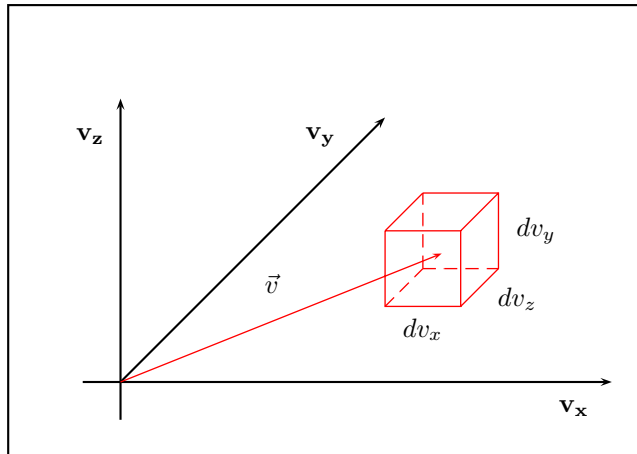
$$g_x(v_x) = \left( \frac{m}{2k_B T \pi} \right)^{\frac{1}{2}} * \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) \quad (3.295)$$

$$\exp\left(-\frac{E_{\text{kin}}}{k_B T}\right) : \text{ Boltzmann-Faktor}$$

$$g(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = g_x(v_x) g_y(v_y) g_z(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3.296)$$

$$= \left( \frac{m}{2k_B T \pi} \right)^{\frac{3}{2}} * \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (3.297)$$

$$= \left( \frac{m}{2k_B T \pi} \right)^{\frac{3}{2}} * \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right) dv \quad (3.298)$$



Wir suchen  $f(v)dv$ , d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen eine Geschwindigkeit mit Betrag  $|\vec{v}| = v$  im Intervall  $[v, v + dv]$  besitzt.

$$f(v)dv = \int_v^{v+dv} g(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3.299)$$

Man betrachtet demnach eine Kugelschale der Dicke  $dv$ . Die Integration liefert  $4\pi v^2 * dv$ . Unter Berücksichtigung von  $g = g(v^2)$ , erhält man:

$$f(v)dv = \left( \frac{m}{2k_B T \pi} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 * \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (3.300)$$

Die Maxwell-Boltzmann Verteilung lautet demnach:

$$f(v) = \left( \frac{m}{2k_B T \pi} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 * \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (3.301)$$

### Mittelwerte/Erwartungswerte

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (3.302)$$

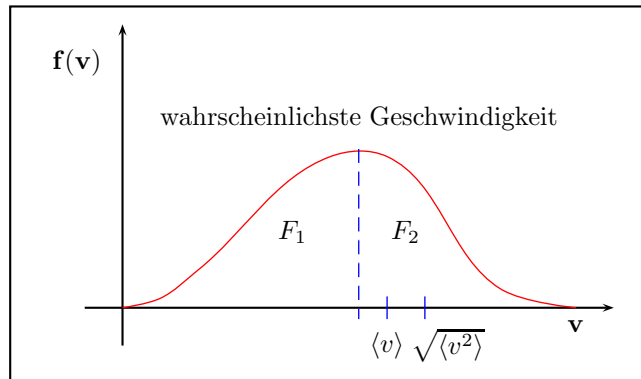
$$= 4\pi \left( \frac{m}{2k_B T \pi} \right)^{\frac{3}{2}} * \underbrace{\int_0^{\infty} v^3 * \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv}_{\frac{1}{2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2} \quad (3.303)$$

$$= \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.304)$$

- $\langle v \rangle_{H_2} = 1780 \text{ m/s}$
- $\langle v \rangle_{N_2} = 476 \text{ m/s}$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv} \tag{3.305}$$

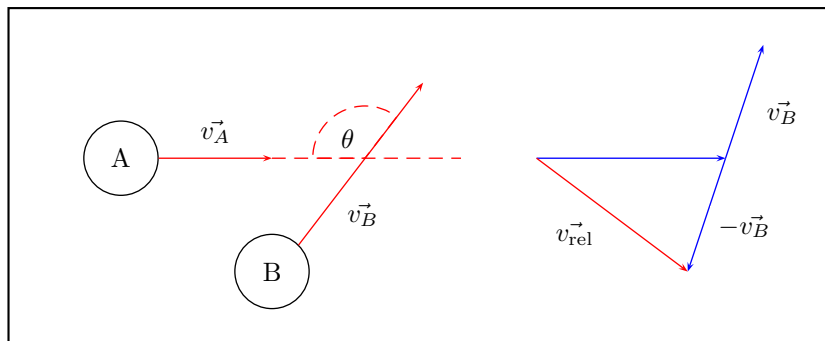
$$= \dots = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.306}$$



Rückkehr zu Stoßtheorie

$$\varrho = N_A N_B * \sigma * \langle v_{rel} \rangle \tag{3.307}$$

Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Relativgeschwindigkeit



Wir suchen demnach  $f(v_{rel})$ :

$$v_{rel}^2 = (v_{A,x} - v_{B,x})^2 + (v_{A,y} - v_{B,y})^2 + (v_{A,z} - v_{B,z})^2 \tag{3.308}$$

Man kann zeigen:

$$f(v_{rel}) = 4\pi \left( \frac{N}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} * v_{rel}^2 * \exp\left( \frac{-\mu v_{rel}^2}{2k_B T} \right) \tag{3.309}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{3.310}$$

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.311}$$

$\langle v_{\text{rel}} \rangle$  im Hartkugelstoß

$$\rho = N_A N_B * \sigma * \langle v_{\text{rel}} \rangle \quad (3.312)$$

$$= N_A N_B * \sigma * \underbrace{\left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}}}_{k_{\text{eff}}} \quad (3.313)$$

Für Elementarreaktionen 2.Ordnung gilt:

$$r = [A][B] * k \quad (3.314)$$

Im Vergleich zur Arrhenius-Gleichung ergibt sich hierbei ein komplett anderer Zusammenhang

$$k_{\text{eff}} = \sigma \left( \frac{8k_B}{\pi \mu} \right) \sqrt{T} \quad (\text{Stoßtheorie}) \quad (3.315)$$

$$k(T) = A * \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (\text{Arrhenius}) \quad (3.316)$$

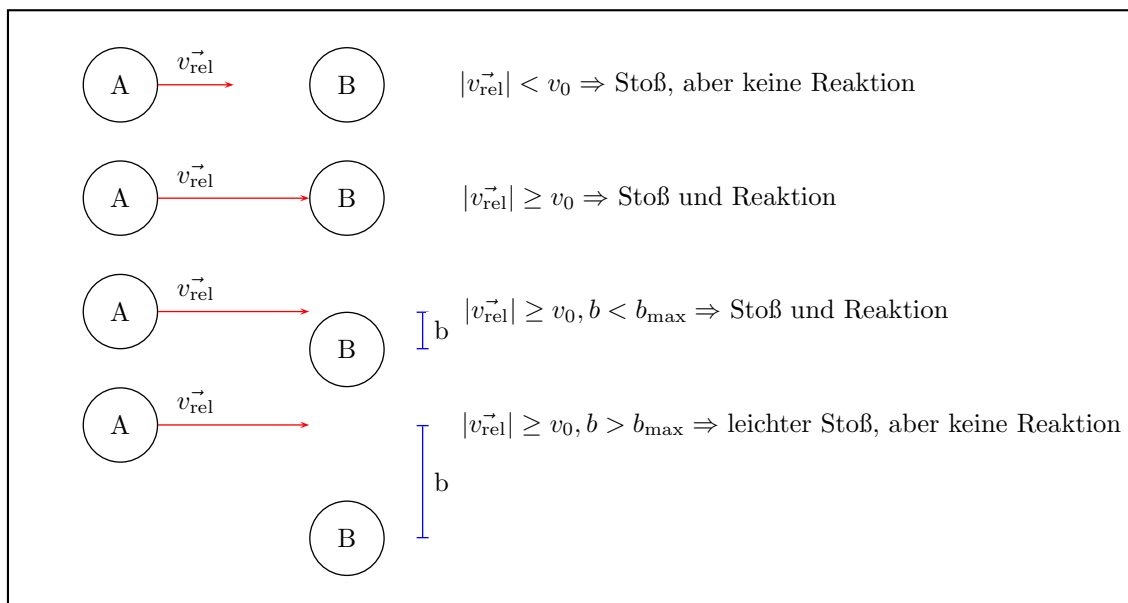
Die Stoßtheorie weist hier einige Fehler auf:

- in der Realität führt nicht jeder Stoß zur Reaktion!
- energetisch ungünstiger Übergangszustand wird nicht berücksichtigt!

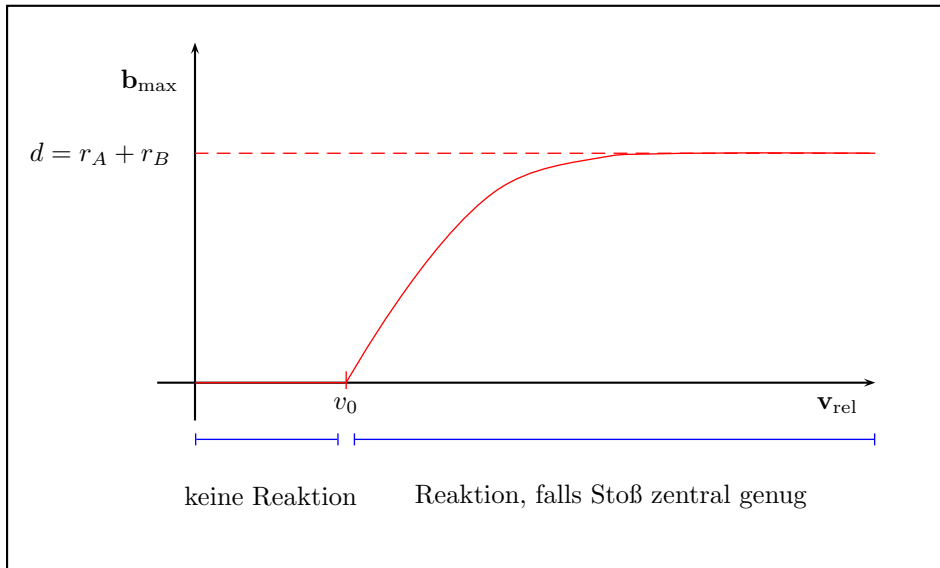
## Reaktiver Stoß harter Kugeln

- Reaktion hat Aktivierungsbarriere
- Annahme: Translationsenergie wird zur Überwindung der Barriere genutzt

Somit ergibt sich die Reaktionswahrscheinlichkeit als Funktion vom Stoßparameter  $b$  und von der Relativgeschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$ .



Die Größe  $b_{\max}$  gibt den max. Stoßparameter an, bei dem die Reaktion gerade noch stattfindet.



Wir interessieren uns für die Stöße, die zur Reaktion führen.

Entscheidend für die Reaktion ist nicht der Stoßquerschnitt, sondern der **Reaktionsquerschnitt**:

$$\sigma_R = \pi b_{\max}^2 \quad (3.317)$$

$$\sigma_R = \sigma_R(v_{\text{rel}}) \quad (3.318)$$

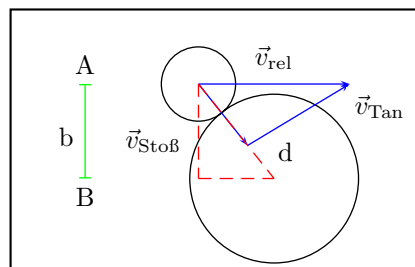
Somit ergibt sich die Reaktionsrate zu:

$$\varrho_R = N_A N_B \int_0^\infty \sigma_R(v_{\text{rel}}) * v_{\text{rel}} * f(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} \quad (3.319)$$

$f(v_{\text{rel}})$  : Maxwell-Boltzmann

### Einfaches Stoßmodell

Für die Reaktion muss die Geschwindigkeit in Stoßrichtung  $v_{\text{Stoß}}$  einen Schwellenwert  $v_0$  überschreiten.



$$\frac{v_{\text{Stoß}}}{v_{\text{rel}}} = \frac{\sqrt{d^2 - b^2}}{d} \quad (3.320)$$

Entspricht der Stoßparameter  $b = b_{\max}$ , gilt  $v_{\text{Stoß}} = v_0$ :

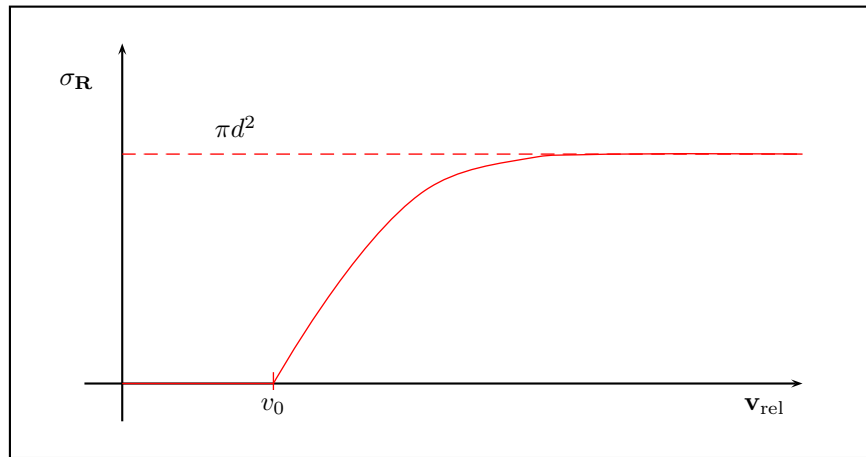
$$\frac{v_0}{v_{\text{rel}}} = \frac{\sqrt{d^2 - b_{\max}^2}}{d} \quad (3.321)$$

$$v_{\text{rel}}^2 (d^2 - b_{\max}^2) = v_0^2 d^2 \quad (3.322)$$

$$b_{\max}^2 = \frac{v_{\text{rel}}^2 d^2 - v_0^2 d^2}{v_{\text{rel}}^2} \quad (3.323)$$

$$b_{\max}^2 = d^2 \left( 1 - \frac{v_0^2}{v_{\text{rel}}^2} \right) \quad (3.324)$$

$$\sigma_R = \left\{ \begin{array}{l} \pi b_{\max}^2 = \pi d^2 \left( 1 - \frac{v_0^2}{v_{\text{rel}}^2} \right); v_{\text{rel}} > v_0 \\ 0; v_{\text{rel}} < v_0 \end{array} \right\} \quad (3.325)$$



$$\varrho_R = N_A N_B \pi d^2 \int_{v_0}^{\infty} 4\pi \left( 1 - \frac{v_0^2}{v_{\text{rel}}^2} \right) v_{\text{rel}} \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} * v_{\text{rel}}^2 * \exp\left( \frac{-\mu v_{\text{rel}}^2}{2k_B T} \right) dv_{\text{rel}} \quad (3.326)$$

$$= N_A N_B * \pi d^2 \underbrace{\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} * \exp\left( -\frac{\mu v_0^2}{2k_B T} \right)}_{k(T)} \quad (3.327)$$

$$r = N_A N_B * k(T) \quad (3.328)$$

$E_0$  : minimale, zentrale Stoßenergie für die Reaktion

Nun stimmen die Ergebnisse von Arrhenius und die Aussagen der Stoßtheorie bereits deutlich besser überein:

$$k(T) \propto \sqrt{T} * \exp\left( \frac{-E_0}{k_B T} \right); E_0 = \frac{1}{2} \mu v_0^2 \text{ (Stoßtheorie)} \quad (3.329)$$

$$k(T) = A * \exp\left( \frac{-E_A}{k_B T} \right) \text{ (Arrhenius)} \quad (3.330)$$

Die Geschwindigkeitskonstante weist nur noch eine schwache Temperaturabhängigkeit in Form von  $\sqrt{T}$  auf. Desweiteren ist die Orientierung der Moleküle zueinander wichtig.

Man definiert daher den **sterischen Faktor**:

$$p = \frac{A_{\text{exp}}}{A_{\text{theo}}} \quad (3.331)$$

- häufig  $A_{\text{exp}} \ll A_{\text{theo}}$
- manchmal  $A_{\text{exp}} > A_{\text{theo}}$  (Wechselwirkung der Molekülen untereinander)

### Attraktive Wechselwirkungen



Sobald der Abstand größer wird als der theoretische Stoßparameter, entsteht durch die Ladungen eine attraktive Wechselwirkung ( $Br_2^-$  „fängt“ das  $K^+$  ein). Das Ziel ist nun die genaue Flugbahnrechnung der Reaktionspartner (mit Wechselwirkung). Diese Berechnung beinhaltet das eventuelle Ausbilden/Brechen von neuen/alten Bindungen.

### 3.7.3 Potentialhyperflächen und Trajektorien

Als Beispiel dient hierbei der Stoß zweier Moleküle. Es ergeben sich insgesamt  $2 \cdot 3 = 6$  Koordinaten für diese Reaktion, von denen nur eine, der Abstand  $r_{AB}$ , relevant für den Stoßprozess ist.

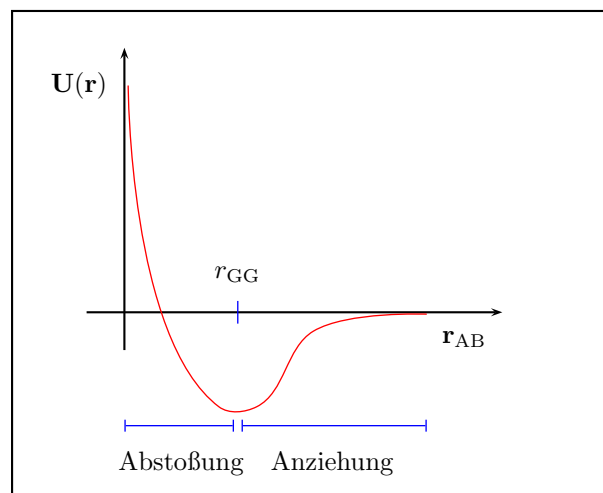
#### Schwerpunkt und Relativbewegung

Man zerlegt daher die Bewegungen in die Bewegung des Schwerpunktes beider Stoßpartner und ihre Relativbewegung zueinander. Auch hierbei gilt, dass die Bewegung des Schwerpunktes für die Reaktion irrelevant ist.

Für lineare Systeme aus  $N$  Reaktionspartnern, ergeben sich

$$3N - 3 - 2 = 3N - 5 \quad (3.333)$$

relevante Koordinaten.



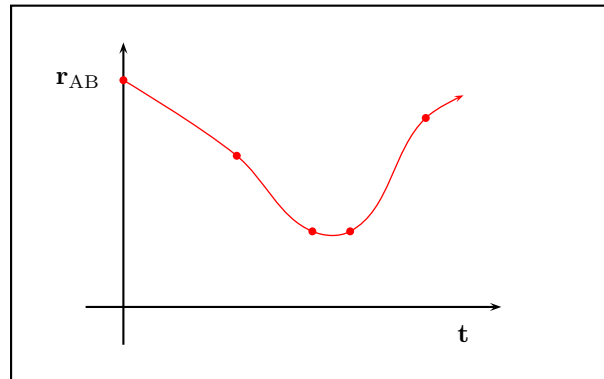
### 3.7.4 Theorie des Übergangszustands/aktivierten Komplexes

Idee

- Sattelpunkt in der Potentialhyperfläche  $\hat{=}$  Übergangszustand  $C^\ddagger$
- Die meisten erfolgreichen Trajektorien laufen in etwa durch den Sattelpunkt

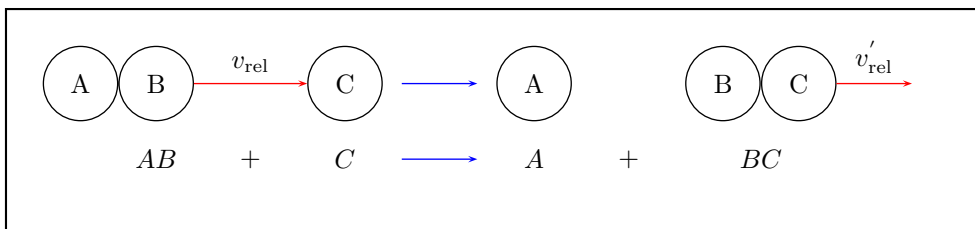
Ein Moleküle  $ABC = C^\ddagger$  ist ausgezeichnet durch:

- gebundenes Molekül bewegt sich senkrecht zum Reaktionsweg
- Translationsbewegung des ungebundenen Moleküls entlang des Reaktionsweges



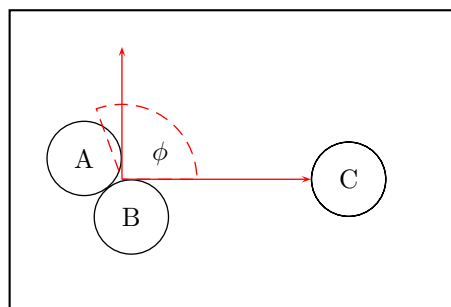
Die Flugbahnbeschreibung erfolgt analog zu einem Ball, der sich durch eine Potentiallandschaft bewegt.

Drei-Teilchen-System



Koordinaten für Relativbewegung

- $r_{BC}, r_{AB}, \phi$



Allgemein benötigt man

$$3N - 3 - 3 = 3N - 6 \quad (3.334)$$

unabhängige Koordinaten zur vollständigen Beschreibung.

Um das Auftragen der potentiellen Energie  $E_{\text{pot}} = E_{\text{pot}}(r_{\text{AB}}, r_{\text{BC}}, \phi)$  zu vereinfachen (4-dimensionale Darstellung), fixiert man  $\phi = 180^\circ$  (kollinearer Stoß). Man berechnet die Trajektorien, d.h. die Bewegung des Systems  $ABC$  in der Potentialhyperfläche für



mit den Bedingungen  $r_{0,\text{AB}}, r_{\text{BC}} \rightarrow \infty, v_0$ .

- $r_{\text{AB}} \rightarrow \infty, r_{\text{BC}}$  endlich  $\Rightarrow$  Reaktion
- $r_{\text{BC}} \rightarrow \infty, r_{\text{AB}}$  endlich  $\Rightarrow$  keine Reaktion

Man berechnet nun die Trajektorien für alle möglichen Anfangsbedingungen, zählt die zur Reaktion führenden Flugbahnen und gewichtet sie nach der Häufigkeit ihres Auftretens.

### Anmerkungen

Im Allgemeinen sind die Potentialflächen nicht symmetrisch. Bei einer „frühen“ Barriere findet man häufig eine Vibrationsanregung der Produkte, bei einer „späten“ Barriere dagegen hilft die Vibrationsanregung der Edukte der Reaktion. Die Betrachtung der Trajektorien bringt auch Schwierigkeiten mit sich:

- Die Flugbahnen sind sehr empfindlich abhängig von der Potentialfläche und den Anfangsbedingungen
- Für die genaue Beschreibung der atomaren Bewegungen sind quantenmechanische Rechnungen notwendig

### Eyring

- Moleküle im Übergangszustand zerfallen zu Produkten:



- Edukte sind mit  $C^\ddagger$  im thermischen Gleichgewicht:



$$K^\ddagger = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (\text{vorgelagertes Gleichgewicht}) \quad (3.338)$$

$$= \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} \quad (3.339)$$



$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [C^\ddagger] \approx k_2 * K^\ddagger [A][B] \quad (3.341)$$

Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik erhält man die Eyringer-Gleichung:

$$k_{\text{ges}} = \frac{k_B T}{h} * K^\ddagger \quad (3.342)$$

mit Korrekturterm:

$$k_{\text{ges}} = \chi * \frac{k_B T}{h} * K^\ddagger \quad (3.343)$$

$\chi$  : Transmissionskoeffizient

Aus der Thermodynamik erhält man:

$$K^\ddagger = \frac{RT}{p^0} * \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.344)$$

$$= \frac{RT}{p^0} * \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.345)$$

Insgesamt erhält man  $k_{\text{ges}}$  zu:

$$k_{\text{ges}} = \frac{k_B T}{h} * \frac{RT}{p^0} * \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) * \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.346)$$

$\Delta S^\ddagger$  : Aktivierungsentropie

$\Delta H^\ddagger$  : Aktivierungsenthalpie

Die Aktivierungsentropie ist i.A. negativ, da

1. die Anzahl der Moleküle „reduziert“ wird
2. der sterische Faktor und die benötigte Molekülorientierung einen höheren Ordnungsgrad erfordern

### Vergleich mit Arrhenius

$$E_A := RT^2 * \left[ \frac{\partial (\ln(k_{\text{ges}}))}{\partial T} \right] \quad (3.347)$$

$$= RT^2 * \frac{\partial}{\partial T} \left[ 2 * \ln(T) \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \dots \right] \quad (3.348)$$

$$= \frac{2RT^2}{T} + \Delta H^\ddagger \quad (3.349)$$

$$= 2RT + \Delta H^\ddagger \quad (3.350)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_A - 2RT \quad (3.351)$$

$$k_{\text{ges}} = \frac{k_B * RT^2}{h * p^0} * \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) * \exp\left(\frac{-E_A + 2RT}{RT}\right) \quad (3.352)$$

$$= \underbrace{e^2 * \frac{k_B * RT^2}{h * p^0} * \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)}_{A(T)} * \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (3.353)$$

Die Arrhenius-Gleichung stimmt nun fast mit der Eyringer-Gleichung überein. Der Unterschied besteht vor allem in der schwachen Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors  $A = A(T)$ .

## 3.8 Transportprozesse

### 3.8.1 Allgemeines

- Diffusion: Materie, Konzentrationsgradient
- Wärmeleitung: Wärmeenergie, Temperaturgradient
- Stromleitung: Ladung, Potentialgradient
- Viskosität: Impuls, Geschwindigkeitsgradient

Allgemein wird die Transportgeschwindigkeit durch den Fluss  $j$  beschrieben:

$$j := \frac{\text{Menge der transportierten Größe}}{\text{Fläche} * \text{Zeit}} \quad (3.354)$$

### Elektrischer Strom

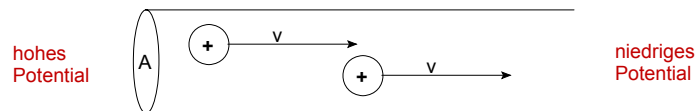


Abbildung 3.5: Elektrischer Strom/Ladungstransport

$$j = \frac{Q}{A * \Delta t}; [j] = \frac{C}{m^2 * s} \quad (3.355)$$

$$j \propto \lambda \left( -\frac{d\phi}{dz} \right) \quad (3.356)$$

$\lambda$  : spezifische Leitfähigkeit

$$[\lambda] = \frac{1}{\Omega * m} = \frac{A}{V * m} = \frac{C}{V * m * s} \quad (3.357)$$

### Wärmeleitung

$$j = \frac{q}{A * \Delta t}; [j] = \frac{J}{m^2 * s} \quad (3.358)$$

$$j = -\chi \left( \frac{dT}{dz} \right) \quad (3.359)$$

$\chi$  : Wärmeleitfähigkeit

$$[\chi] = \frac{J}{K * m * s} \quad (3.360)$$

### Diffusion

$$j = \frac{\text{Zahl der Teilchen}}{A * \Delta t}; [j] = \frac{1}{m^2 * s} \quad (3.361)$$

Man erhält somit das 1. Fick'sche Gesetz:

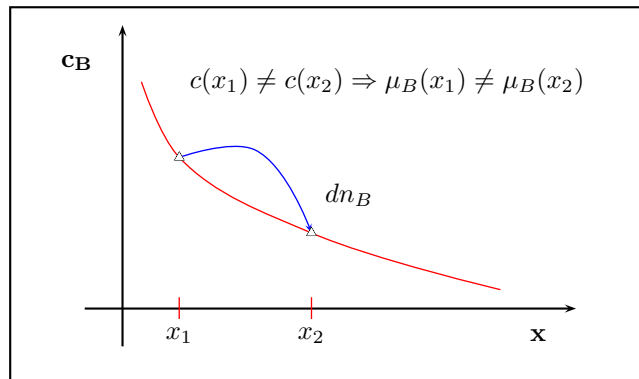
$$j = -D \left( \frac{dN}{dz} \right) \quad (3.362)$$

$N$  : Teilchenzahldichte

$D$  : Diffusionskoeffizient

$$[D] = \frac{m^2}{s} \quad (3.363)$$

### 3.8.2 Erstes Fick'sches Gesetz



$$dG = (\mu_B(x_2) - \mu_B(x_1)) * dn_B \neq 0 \text{ (spontaner Prozess)} \quad (3.364)$$

Die eigentliche Ursache für die Diffusion liegt also in dem Unterschied des chemischen Potentials  $\mu$ . Die Arbeit, d.h. die Änderung der Gibbschen Freien Enthalpie  $G$  pro Mol Teilchen bei der Verschiebung um  $dx$  lautet demnach:

$$d\mu_B = \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right) dx \quad (3.365)$$

Ein Vergleich mit der klassischen, mechanischen Arbeit zeigt:

$$dw = -F_T * dx \quad (3.366)$$

$F_T$  : thermodynamische Kraft

$$d\mu_B = dw \quad (3.367)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right) dx = -F_T * dx \quad (3.368)$$

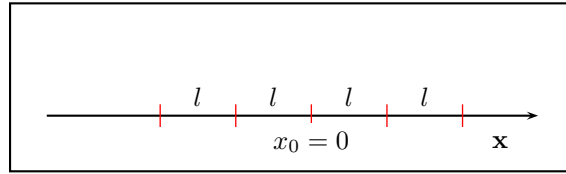
Die Thermodynamische Kraft ist demnach wie folgt definiert:

$$F_T = - \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right) \quad (3.369)$$

### 3.8.3 Stochastisches Modell der Diffusion (random walker)

Idee

Ein 1-dimensionales, mikroskopisches Modell der Diffusion ist das „random walker“-Irrfahrtsmodell.



- Sprünge der Länge  $l$
- Verweilzeit  $\tau$

Betrachtet man die Situation nach  $N$  Sprüngen, erhält man:

$$t = N * \tau \tag{3.370}$$

$$N = \frac{t}{\tau} \tag{3.371}$$

Der Ort nach  $N$  Sprüngen sei  $x_N$ .

$$x_{N+1} = \begin{cases} x_N + l \\ x_N - l \end{cases} \tag{3.372}$$

Demnach ergibt sich die mittlere Position nach einem zusätzliche Sprung:

$$\overline{x_{N+1}} = x_N \tag{3.373}$$

Im Mittel ist die Position nach  $N$  Sprüngen demnach:

$$\langle x_{N+1} \rangle = \langle x_N \rangle = \langle x_0 \rangle = 0 \tag{3.374}$$

**Mittlere, quadratische Wege**

Um ein aussagekräftigeres Ergebnis zu erhalten, nutzt man die mittleren, quadratischen Wege:

$$x_{N+1}^2 = \begin{cases} (x_N + l)^2 = x_N^2 + 2 * x_N * l + l^2 \\ (x_N - l)^2 = x_N^2 - 2 * x_N * l + l^2 \end{cases} \tag{3.375}$$

Somit ergibt sich die mittlere, quadratische Position nach einem zusätzlichen Sprung zu:

$$\overline{x_{N+1}^2} = x_N^2 + l^2 \tag{3.376}$$

$$\langle \overline{x_{N+1}^2} \rangle = \langle x_N^2 \rangle + \langle l^2 \rangle \tag{3.377}$$

$$= \langle x_N^2 \rangle + l^2 \tag{3.378}$$

$$N = 0 : \langle x_0^2 \rangle = 0 \tag{3.379}$$

$$N = 1 : \langle x_1^2 \rangle = \langle x_0^2 \rangle + l^2 = l^2 \tag{3.380}$$

$$N = 2 : \langle x_2^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + l^2 = 2 * l^2 \tag{3.381}$$

⋮

$$N = N : \langle x_N^2 \rangle = N * l^2 = \frac{l^2}{\tau} * t \tag{3.382}$$

Der Vergleich mit

$$\langle x^2 \rangle = 2D * t \text{ (1-dim)} \quad (3.383)$$

liefert die Einstein-Smolokowski-Gleichung:

$$D = \frac{l^2}{2\tau} \quad (3.384)$$

Für höhere Dimensionen wird der Faktor 2 durch

- 2-dim  $\Rightarrow$  4
- 3-dim  $\Rightarrow$  6

ersetzt.

### Bedeutung für die Diffusion von Gasen

Bei Gasen kommt es nach der Flugstrecke  $l$  zu einem Stoß. Danach ist die Flugrichtung wieder willkürlich. Dies führt zur Frage nach der **freien Weglänge** bzw. **mittleren, freien Weglänge**:

$$\lambda = \langle \text{Weg zwischen 2 Stößen} \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\varrho_{\text{pro Teilchen}}} \quad (3.385)$$

$$\varrho_{\text{pro Volumen}} = \sigma * \langle v_{\text{rel}} \rangle * N * N \quad (3.386)$$

$$= N * \varrho_{\text{pro Teilchen}} \quad (3.387)$$

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\sigma * \langle v_{\text{rel}} \rangle * N} \quad (3.388)$$

$$\frac{\langle v \rangle}{\langle v_{\text{rel}} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ (reduzierte Masse)} \quad (3.389)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} * \sigma * N} \quad (3.390)$$

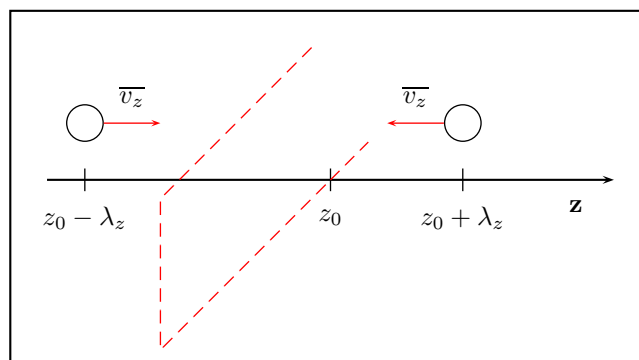
$$N = \frac{n * N_A}{V} = \frac{p}{RT} * N_A = \frac{p}{k_B T} \quad (3.391)$$

Die mittlere, freie Weglänge ergibt sich somit zu:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} * \sigma * p} \quad (3.392)$$

### 3.8.4 Transportkoeffizienten für Gase

#### Diffusion



Wir betrachten die Diffusion zunächst nur für eine Flugrichtung  $z$ :

$$j(l \rightarrow r) = \text{Teilchenzahldichte} * \text{Geschwindigkeit} \quad (3.393)$$

$$= N_{z_0 - \lambda_z} * \frac{1}{2} * \overline{v_z} \quad (3.394)$$

$$j(r \rightarrow l) = N_{z_0 + \lambda_z} * \frac{1}{2} * \overline{v_z} \quad (3.395)$$

Der Nettofluss ist demnach:

$$j_z = \frac{1}{2} [N_{z_0 - \lambda_z} - N_{z_0 + \lambda_z}] * \overline{v_z} \quad (3.396)$$

$$= \frac{[N_{z_0 - \lambda_z} - N_{z_0 + \lambda_z}]}{2\lambda_z} * \overline{v_z} * \lambda_z \quad (3.397)$$

$$\approx - \left( \frac{\partial N}{\partial z} \right) * \overline{v_z} * \lambda_z \quad (3.398)$$

### Mitteln über alle Richtungen

$$\lambda_z = \cos(\theta) * \lambda \quad (3.399)$$

$$\overline{v_z} = \cos(\theta) * \overline{v} \quad (3.400)$$

In Polarkoordinaten gilt:

- $\theta = [0, \frac{\pi}{2}]$
- $\phi = [0, 2\pi]$

$$\langle \overline{v_z} \lambda_z \rangle = \frac{1}{\underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \sin(\theta) d\theta d\phi}_{\text{Normierung}=2\pi}} * \underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \overline{v} * \cos(\theta) * \lambda * \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\phi}_{\overline{v} * \lambda * 2\pi * \frac{1}{3}} \quad (3.401)$$

$$= \frac{1}{3} \overline{v} * \lambda \quad (3.402)$$

Somit erhält man:

$$\langle j_z \rangle = -\frac{1}{3} \overline{v} * \lambda * \frac{\partial N}{\partial z} \quad (3.403)$$

$$= -D \left( \frac{\partial N}{\partial z} \right) \text{ mit } D = \frac{1}{3} \overline{v} * \lambda \quad (3.404)$$

### Wärmeleitung in Gasen

$$j_q(l \rightarrow r) = \text{Teilchenzahldichte} * \text{transportierte Energie pro Teilchen} \quad (3.405)$$

$$= \frac{1}{2} N_{z_0 - \lambda_z} * \overline{v_z} * \overline{U_{z_0 - \lambda_z}} \quad (3.406)$$

$$\approx \frac{1}{2} N * \overline{v_z} * \frac{\partial \overline{U}}{\partial z} (z_0 - \lambda_z) \quad (3.407)$$

$$j_q(r \rightarrow l) \approx \frac{1}{2} N * \overline{v_z} * \frac{\partial \overline{U}}{\partial z} (z_0 + \lambda_z) \quad (3.408)$$

Auch hier ergibt sich ein Nettofluss von:

$$j_q(z_0) = \frac{1}{2} N * \bar{v}_z \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial z} \right)_{z_0} * (-2\lambda_z) \quad (3.409)$$

$$\bar{U}(z) = \bar{U}(T(z)) \quad (3.410)$$

$$\Rightarrow j_q = -N * \bar{v}_z \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z_0} * \lambda_z \quad (3.411)$$

$$N \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V =: C_V \text{ (Wärmekapazität pro Volumen)} \quad (3.412)$$

$$\langle \bar{v}_z \lambda_z \rangle = \bar{v} * \lambda_z \quad (3.413)$$

Somit erhält man als Wärmefluss:

$$j_q = -\frac{1}{3} \bar{v} * \lambda * C_V * \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.414)$$

$$= -\chi \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right) \text{ mit } \chi = \frac{1}{3} \bar{v} * \lambda * C_V \quad (3.415)$$

Dabei ist zu beachten, dass sowohl  $C_V$  als auch  $\lambda$  und damit auch  $\chi$  für hohe Drücke und große Gefäße druckunabhängig sind.