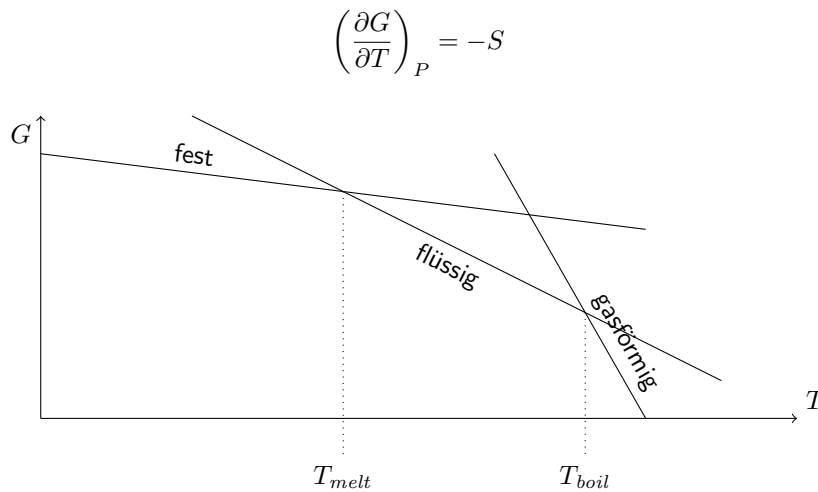


1 Phasenübergänge

1.1 Gleichgewichtszustände in der Thermodynamik

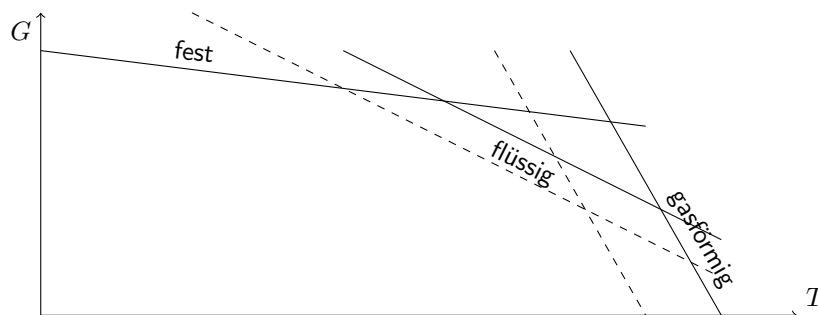
In einem isolierten System ist das Gleichgewicht erreicht, wenn die Entropie maximal ist. In einem geschlossenen System ist das Gleichgewicht erreicht, wenn die HELMHOLTZ-Energie minimal ist. In einem offenen System ist das Gleichgewicht erreicht, wenn die GIBBS-Energie minimal ist.



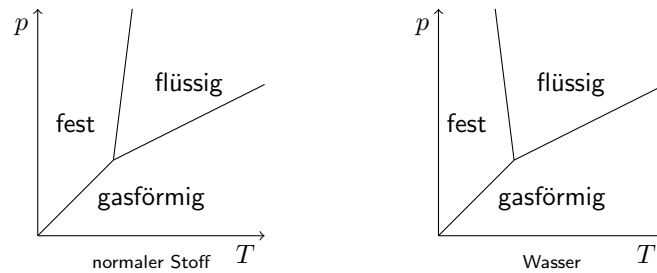
Verändert man den Druck, so ergibt sich nach

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

auch eine Änderung der GIBBS-Energie für die verschiedenen Zustände:



1.2 Phasendiagramme



1.2.1 Clapeyron-Gleichung

Phasenübergänge werden durch die CLAPEYRON-Gleichung beschrieben.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Da bei Phasenübergängen fest→flüssig oder flüssig→gasförmig die Entropie immer zunimmt, hängt das Vorzeichen der beiden Terme nur davon ab, wie das Volumen beim Phasenübergang verhält. Das Vorzeichen lässt sich auch aus dem Phasendiagramm ablesen. Ist die Steigung im Phasendiagramm negativ, so ist der Term $\frac{dP}{dT}$ negativ, das Volumen nimmt ab.

1.2.2 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Für den Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase können einige Näherungen gemacht werden: Zum einen kann die Änderung der molaren Volumens beim Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase aufgrund des vernachlässigbaren molaren Volumens der flüssigen Phase praktisch gleich dem molaren Volumen der gasförmigen Phase gesetzt werden:

$$\Delta V_m \approx V_{m,vap}$$

Nimmt man das als stark verdünnt an, so kann es als ideal betrachtet werden:

$$V_{m,vap} \approx \frac{T \cdot R}{p}$$

Dies führt zu:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{R \cdot T} \cdot P$$

Für den Phasenübergang gilt außerdem

$$0 = \Delta G_m$$

$$0 = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

Dies kann nun noch in die Gleichung eingesetzt werden, sodass

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{R \cdot T^2} \cdot P$$

Die letzte Näherung ist nun, ΔH_m als konstant anzunehmen.

$$\frac{1}{P} dP = \frac{\Delta H_m}{R \cdot T^2} dT$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{R \cdot T} + c$$

$$\frac{P}{P_0} = e^{\frac{\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

Diese Näherung ist als CLAUSIS-CLAPEYRON-Gleichung bekannt.

1.2.3 Troutons Regel

Bei einem gewählten Druck ist die Verdampfungsentropie bei vielen Stoffen ähnlich ($85 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ bei Standarddruck, $T = T_{\text{boil}}$). Dies kann genutzt werden, wenn man für einen Stoff die Verdampfungsenthalpie nicht kennt; dann kann diese mit TROUTONS Regel und der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung angenähert werden.

Prof. Dr. Harald Morgner
„Einführung in die Physikalische Chemie“
Vorlesung am 25.04.2013

Teil I

Mehrkomponentensysteme

2 Beschreibung von Zweikomponentensystemen

Ein System mit einer Komponente ist charakterisiert durch die Temperatur, den Druck, die Stoffmenge und das Volumen (molares Volumen) sowie die GIBBS-Energie (molare GIBBS-Energie).

Ein System mit zwei Komponenten A und B ist charakterisiert durch die Temperatur T , den Druck P , das Volumen V , die Stoffmengen n_A und n_B und die GIBBS-Energie G (auch bei mehreren Komponenten nur eine Größe). Darüber hinaus gibt es die Molenbrüche $\chi_i = \frac{n_i}{n}$, die den Stoffmengenanteil einer Komponente angeben.

2.1 Partialdruck

Zusätzlich können partielle Größen (Größen auf einzelne Komponenten bezogen) angegeben werden, etwa die Partialdrücke P_A und P_B . Bei idealen Gasen ist der Gesamtdruck P gleich der Summe der Partialdrücke aller Komponenten wegen

$$\begin{aligned} P &= \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \\ &= \left(\sum_i n_i \right) \cdot \frac{R \cdot T}{V} \\ &= \sum_i \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V} \\ &= \sum_i P_i \end{aligned}$$

Für ideale Gase lässt sich so der Partialdruck einer Komponente auch als $P_i = P \cdot \chi_i$ bestimmen. Bei realen Gasen ist dies schwieriger. Deshalb wird hier nicht der tatsächliche Partialdruck bestimmt und angegeben, sondern die für ideale Gase gültige Gleichung $P_i = P \cdot \chi_i$ definiert.

2.2 Partielles molares Volumen

Ein ähnliches Problem ergibt sich für die Angabe des partiellen molaren Volumens eines Gemisches zweier Flüssigkeiten. Hier verwendet man die Definition:

$$\begin{aligned} dV &= \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) dn_i \\ &= V_A dn_A + V_B dn_B \\ V_A &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{n_B} \end{aligned}$$

Ist das partielle molare Volumen der Komponenten unabhängig von der Zusammensetzung, dann spricht man von einer idealen Mischung. Dann gilt $V = V_A + V_B$. Dies ist der Fall, wenn die Wechselwirkung zwischen Teilchen A mit Teilchen B ähnlich der zwischen zwei Teilchen A (oder zwei Teilchen B) ist.

2.3 Das chemische Potential

Das chemische Potential (die partielle molare GIBBS-Energie) ist definiert über die folgende Gleichung für die gesamte GIBBS-Energie G eines Zweikomponentensystems.

$$\begin{aligned} G &= G_A \cdot n_A + G_B \cdot n_B \\ &= \mu_A \cdot n_A + \mu_B \cdot n_B \end{aligned}$$

2.3.1 Gibbs-Duhem-Gleichung

$$\begin{aligned} G &= \mu_A \cdot n_A + \mu_B \cdot n_B \\ dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B \end{aligned}$$

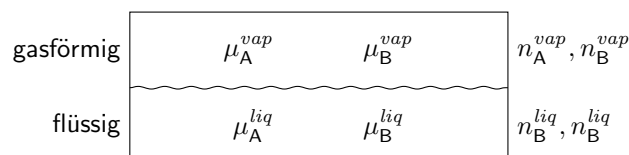
Wählt man $\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{n_A}{n_B}$, so ändern sich μ_A und μ_B nicht, sodass

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

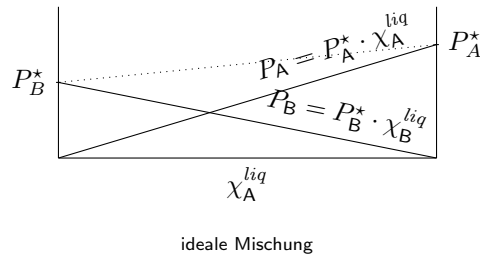
Tatsächlich stellt man fest, dass jeder Weg zu dieser Gleichung führt. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass grundsätzlich gilt

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

Dies bedeutet, dass in einem Zweikomponentensystem das chemische Potential einer Komponente nicht verändert werden kann, ohne auch das chemische Potential der anderen zu verändern.



„Wir werden einfach behaupten, der Dampfdruck ist nicht allzu hoch, es handelt sich also um ein ideales Gas. Das ist natürlich ein Pfusch, aber die Näherung ist nicht übel. Hinterher werden wir das auch noch ein wenig korrigieren, sodass es so aussieht, als hätten wir uns tatsächlich um alles gekümmert.“



Unter der Annahme idealer Gase ergibt sich für das chemische Potential eines Gases:

$$\begin{aligned}
 P \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\
 P \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= n \cdot R \cdot T \\
 P \cdot \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T &= R \cdot T \\
 P \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T &= R \cdot T \\
 \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T &= \frac{R \cdot T}{P} \\
 \mu &= \mu^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P^\circ}
 \end{aligned}$$

2.4 Zwei ideale Gase

Zwei ideale Gase befinden sich bei gleichem Druck in einem Gefäß mit Trennwand. Wird die Trennwand entfernt, so gilt für beide Gase

$$\begin{aligned}
 \mu_i &= \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P^\circ} \\
 \mu_i &= \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{P^\circ \cdot \chi_i}{P^\circ} \\
 \mu_i &= \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln \chi_i
 \end{aligned}$$

Das chemische Potential ändert sich also um $R \cdot T \cdot \ln \chi_i$. Die Änderung des GIBBS-Potentials ist damit

$$\begin{aligned}
 \Delta_{mix} G_m &= \chi_A \cdot \Delta \mu_A + \chi_B \cdot \Delta \mu_B \\
 &= R \cdot T \cdot (\chi_A \cdot \ln \chi_A + \chi_B \cdot \ln \chi_B)
 \end{aligned}$$

Da es sich um ideale Gase handelt, ändert sich die Enthalpie bei diesem Prozess nicht. Deshalb muss (damit $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ erfüllt wird) $-R \cdot (\chi_A \cdot \ln \chi_A + \chi_B \cdot \ln \chi_B)$ ein Ausdruck für $\Delta_{mix} S_m$ sein.

Daraus lässt sich schließen, dass wenn sich zwei Komponenten gar nicht mischen, der Prozess enthalpisch sehr ungünstig sein muss. Entropisch gesehen müsste eine Mischung stattfinden.

2.5 Gefäß mit Gas und Flüssigkeit

In dem oben besprochenen Gefäß mit Gas und Flüssigkeit gilt für beide Komponenten

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln \frac{\chi_i^{liq} \cdot P_i^*}{P_i^*}$$

Die Änderung des GIBBS-Potentials bei der Mischung ist hier

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G_m &= \chi_A \cdot (\mu_A - \mu_A^*) + \chi_B \cdot (\mu_B - \mu_B^*) \\ &= R \cdot T \cdot \left(\chi_A^{liq} \cdot \ln \chi_A^{liq} + \chi_B^{liq} \cdot \ln \chi_B^{liq} \right)\end{aligned}$$

2.6 Hebelgesetz der Thermodynamik

Lassen sich zwei Phasen nicht vollständig mischen, gilt in Punkten, in denen sie sich nicht mischen (Zweiphasensysteme) für einen Stoff A, wobei n_1 die Stoffmenge im einen System, n_2 die Stoffmenge im anderen System ist:

$$n_1 \cdot (\chi_A - \chi_{A,1}) = n_2 \cdot (\chi_{A,2} - \chi_A)$$

Dies ergibt sich als Lösung des Systems von vier Gleichungen mit vier Variablen.

2.7 Nicht-ideale Mischungen

Für nicht-ideale Mischungen gilt für die Komponenten i :

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln a_i$$

mit der Aktivität a_i . Dabei gilt $a_i = f(\chi_i) \cdot \chi_i$ mit dem Aktivitätskoeffizienten $f(\chi_i)$, sodass

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln \left(\chi_i \cdot f(\chi_i) \right) \\ &= \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln \chi_i + R \cdot T \cdot \ln f(\chi_i)\end{aligned}$$

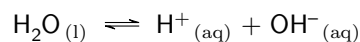
Prof. Dr. Harald Morgner
„Einführung in die Physikalische Chemie“
Vorlesung am 16.05.2013

2.8 Definition von Phase und Komponente

Eine Phase ist homogen in bezug auf chemische Zusammensetzung und physikalischen Aggregatzustand.

Ein Komponente ist ein in einem System chemisch unabhängiger Stoff. Der Experimentator hat Einfluss auf die Stoffmenge an dieser Komponente.

Reines Wasser ist trotz



nur ein Einkomponenten-Einphasen-System. Stellt man eine Menge CaCO_3 in ein evakuiertes Gefäß, so zersetzt sich dieses nach



und bildet ein Dreiphasengemisch, das aber nur eine chemisch unabhängige Komponente enthält. Dieses System kann durch Zugabe von CaO oder CO_2 jedoch in ein Zweikomponentensystem umgewandelt werden.

Die GIBBSsche Phasenregel besagt, dass die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade nach

$$f = N_C + 2 - N_P$$

von der Anzahl der Komponenten N_C und der Anzahl der Phasen N_P abhängt. Sie gibt an, wieviele Parameter variiert werden können, ohne die Anzahl und Art der Phasen zu verändern. Im Beispiel eines Einkomponentensystems ist die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade für ein Einphasensystem 2, für ein Zweiphasensystem (Koexistenz von fest und flüssig, flüssig und gasförmig, oder fest und gasförmig) 1 und für ein Dreiphasensystem (Tripelpunkt) 0.

Ein thermodynamischer Freiheitsgrad liegt nur dann vor, wenn durch eine Bewegung die Zusammensetzung mindestens einer Phase verändert wird. Deshalb liegt bei einer Mischung von zwei Salzen und wenig Lösungsmittel kein Freiheitsgrad außer Temperatur und Druck vor.

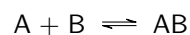
Prof. Dr. Harald Morgner
 „Einführung in die Physikalische Chemie“
 Vorlesung am 23.05.2013

2.9 Azeotrope Gemische

Bei azeotropen Gemischen muss im Phasendiagramm (Temperatur gegen Zusammensetzung der Phasen) am azeotropen Punkt die Siedetemperatur beider Phasen gleich sein. Wäre dies nicht so und läge bei einem oberen azeotropen Punkt die Siedetemperatur der flüssigen Phase niedriger als die Siedetemperatur der gasförmigen Phase, so ständen am oberen Punkt zwei gasförmige Phasen im Gleichgewicht. Da so etwas nicht vorkommen kann, müssen die Siedetemperaturen beider Phasen gleich sein.

Hat ein Komponentengemisch einen unteren azeotropen Punkt, so kann es bei tieferen Temperaturen als am azeotropen Punkt eine Mischungslücke geben. Die Temperatur, an der gerade keine Entmischung mehr auftritt, wird als (oberer) kritischer Punkt bezeichnet.

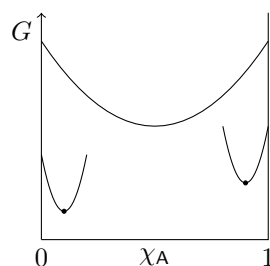
Ein unterer kritischer Punkt kann dann auftreten, wenn sich Komponenten aufgrund von Komplexbildung besser mischen lassen:



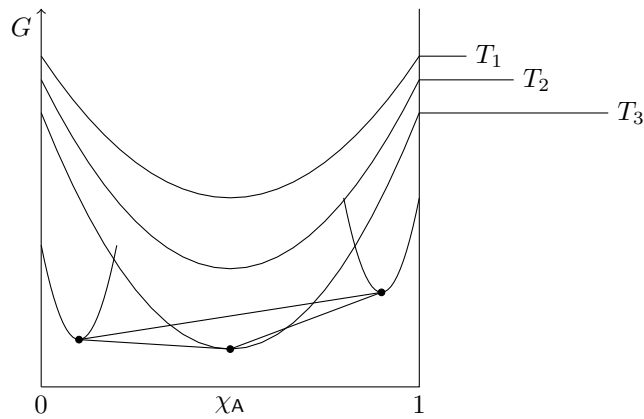
Hierfür muss die Bedingung erfüllt sein, dass der Komplex nur bei tiefen Temperaturen stabil ist. Diesen „unteren kritischen Punkt“ als solchen zu bezeichnen, ist jedoch zweifelhaft, da es sich bei tiefen Temperaturen dann nicht mehr um ein Stoffgemisch, sondern vorwiegend um einen Reinstoff handelt.

Prof. Dr. Harald Morgner
 „Einführung in die Physikalische Chemie“
 Vorlesung am 30.05.2013

Wenn sich in einem System zweier flüssiger Komponenten im Gebiet der Mischungslücke das System spontan in zwei Phasen zerlegt, so muss dieser Zustand thermodynamisch sehr günstig sein. Unter den Randbedingungen $P = \text{const.}$ und $T = \text{const.}$ ist die GIBBS-Energie dieses Zweiphasengemisches minimal.



Für höhere Temperaturen ändert sich die Lage der GIBBS-Potentiale für die flüssigen Phasen kaum, da ihre Entropie relativ klein ist. Wesentlich größer ist die Entropie der Gasphase, sodass ihre Lage schnell abfällt:



Bei Phasengemischen zweier fester Phasen kann unterhalb des eutektischen Punktes (Gleichgewicht fester Phasen) die Entmischung aufgrund der mit der Kristallisation einhergehenden Absenkung des Diffusionskoeffizienten nur noch lokal erfolgen.

In den Materialwissenschaften kann über die Geschwindigkeit der Abkühlung die Größe der lokalen Kristalle beeinflusst werden.

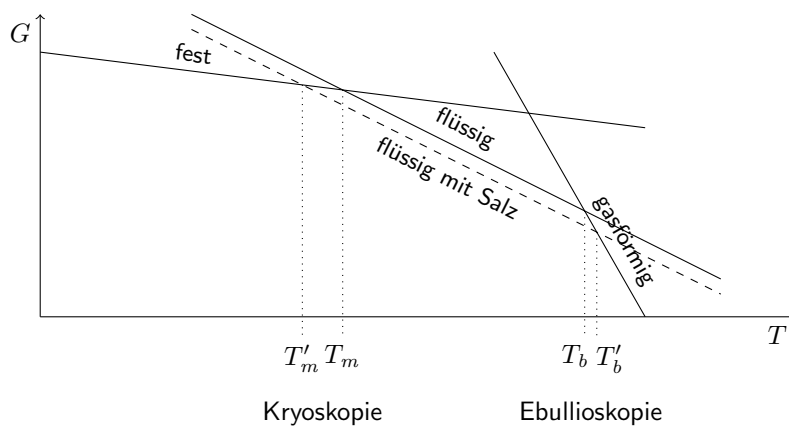
In diesen Fall entscheidet nicht die Thermodynamik darüber, welcher Endzustand erreicht wird, da aufgrund der Kinetik der thermodynamische Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden kann. „Die Thermodynamik entscheidet also, wohin die Reise geht, wenn wir unendlich lange Zeit haben. Und die Kinetik entscheidet, wie weit wir auf dieser Reise kommen.“

2.10 Kolligative Eigenschaften

Kolligative Eigenschaften sind Eigenschaften von Mischungen, in denen eine Komponente nur einen sehr kleinen Anteil hat. Ein Beispiel ist eine kleine Menge an Salz, das in Wasser gelöst wird. In den meisten Fällen ist die Annahme gerechtfertigt, dass sich das Salz nur in der flüssigen Phase lösen kann. In der flüssigen Phase führt wegen

$$\mu_{\text{Lösungsmittel}} = \mu^* + R \cdot T \cdot \ln \chi_{\text{Lösungsmittel}}$$

ein Zusatz zu einer Absenkung des GIBBS-Potentials:



$$\mu_{\text{Lösungsmittel}} = \mu^* + R \cdot T \cdot \ln \chi_{\text{Lösungsmittel}}$$

$$\mu_{\text{Lösungsmittel}} = \mu^* + R \cdot T \cdot \ln (1 - \chi_{\text{Salz}})$$

TAYLOR-Entwicklung führt zu:

$$\mu_{\text{Lösungsmittel}} = \mu^* + R \cdot T \cdot \ln (1 - \chi_{\text{Salz}})$$

$$\mu_{\text{Lösungsmittel}} = \mu^* - R \cdot T \cdot \chi_{\text{Salz}}$$

Die letzte Gleichung gilt für ideale Lösungen. Bei nicht-idealen Mischungen gilt in guter Näherung folgende Korrektur mit der HENRY-Konstante k_H :

$$\mu_{\text{Lösungsmittel}} = \mu^* - R \cdot T \cdot \chi_{\text{Salz}} \cdot k_H$$

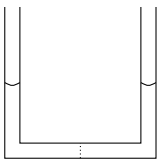
Ein anderer Ansatz ist die Osmose zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel an einer selektiv-permeablen Membran. Dort führt Erhöhung des Drucks aufgrund der Gleichung

$$\left(\frac{dG_m}{dP} \right) = V_m > 0$$

bis zu einem bestimmten Druck zur Wiedereinstellung des Gleichgewichts der chemischen Potentiale in beiden Gefäßen.

Prof. Dr. Harald Morgner
„Einführung in die Physikalische Chemie“
Vorlesung am 06.06.2013

Praktisch wird dies beispielsweise so durchgeführt, dass in einem U-Rohr zwei Kammern durch eine selektiv-permeable Membran verbunden sind. In der einen Kammer befindet sich eine Lösung, in der anderen das reine Lösungsmittel. Dies führt zu einer Wanderung der Lösungsmittelmoleküle von der Kammer mit dem reinen Lösungsmittel zur Kammer mit der Lösung. Irgendwann stellt sich ein konstanter Höhenunterschied h ein (Gleichgewicht).



3 Ternäre Systeme

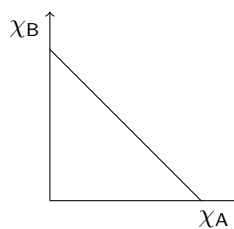
$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$$

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C}$$

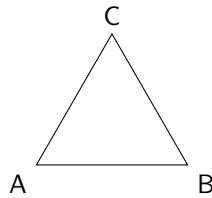
$$\chi_C = \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C}$$

$$1 = \chi_A + \chi_C + \chi_B$$

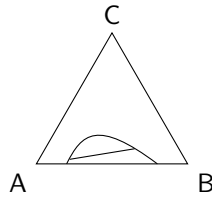
3.1 Darstellung



Diese Darstellung ist zwar möglich, zeichnet aber die Komponenten A und B gegenüber C aus. Fairer ist folgende Darstellung (Drehung um 135° und Streckung/Stauchung der Achsen, sodass ein gleichseitiges Dreieck resultiert):



In einem System mit Mischungslücke zwischen A und B, aber vollständiger Mischbarkeit beider Komponenten mit einer dritten Komponente C lässt sich für eine Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke nicht aussagen, in welche Phasen ein Gemisch innerhalb der Mischungslücke aufspaltet – der Anstieg der Konode ist nicht genau bekannt.



3.2 Flüssig-flüssig-Extraktion

Ein Stoff C liegt in A gelöst vor. Um A von B zu trennen, kann ein Extraktionsmittel B genutzt werden. Damit sich dieses Verfahren lohnt, muss es leichter sein, B von C zu trennen als A von C zu trennen.

Prof. Dr. Harald Morgner
„Einführung in die Physikalische Chemie“
Vorlesung am 13.06.2013

Für die Extraktion ist das FICKsche Gesetz in der ursprünglichen Formulierung nicht zu gebrauchen, da hier an der Grenzschicht Stoffe auch gegen einen Konzentrationsgradienten wandern können.

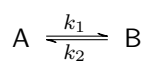
3.3 Einsalz- und Aussalzeffekt

Eine gesättigte Lösung eines Salzes kann durch Zugabe eines zweiten Salzes auf zwei Weisen beeinflusst werden. Es kann das zweite Salz dazu führen, dass das erste Salz wieder ausfällt (Aussalzeffekt), es kann jedoch auch dazu führen, dass sich noch mehr vom ersten Salz löst.

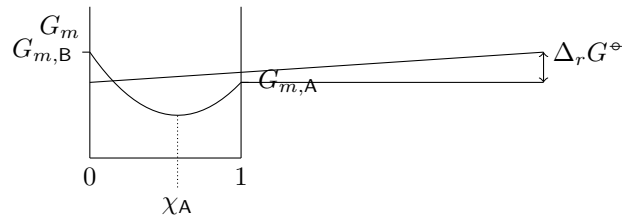
4 Chemisches Gleichgewicht

4.1 Gleichgewichtskonstante

Ist eine Gleichgewichtsreaktion



bei konstanter Temperatur und konstantem Druck im Gleichgewicht, so ist im Gleichgewicht das GIBBS-Potential minimal:



Die Reaktionslaufzahl sei so definiert, dass $d\xi = -dn_A = dn_B$, sodass gilt:

$$n_A(\xi) = n_{0,A} - \xi$$

$$n_B(\xi) = \xi$$

Daraus folgt für das GIBBS-Potential

$$G(\xi) = n_A(\xi) \cdot \mu_A + n_B(\xi) \cdot \mu_B$$

Es muss nun im Gleichgewicht die Bedingung

$$\frac{dG}{d\xi} =: \Delta_r G = 0$$

mit der Reaktions-GIBBS-Energie $\Delta_r G$ erfüllt sein. Um diesen Punkt zu finden, wird differenziert:

$$dG(\xi) = dn_A(\xi) \cdot \mu_A + dn_B(\xi) \cdot \mu_B + n_A(\xi) \cdot d\mu_A + n_B(\xi) \cdot d\mu_B$$

wobei sich im Gleichgewicht die chemischen Potentiale nicht ändern, sodass

$$dG(\xi) = dn_A(\xi) \cdot \mu_A + dn_B(\xi) \cdot \mu_B$$

$$dG(\xi) = (\mu_B - \mu_A) \cdot d\xi$$

$$\frac{dG(\xi)}{d\xi} = (\mu_B - \mu_A)$$

Der linke Term verschwindet, wie gezeigt, im Gleichgewicht, sodass

$$\mu_B = \mu_A$$

Unter der Annahme idealer Gase folgt daraus:

$$\mu_B^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_B}{P_B^\ominus} = \mu_A^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_A}{P_A^\ominus}$$

$$\mu_B - \mu_A = \left(\mu_B^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_B}{P_B^\ominus} \right) - \left(\mu_A^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_A}{P_A^\ominus} \right)$$

Definiert man einen Standarddruck $P^\ominus = P_A^\ominus = P_B^\ominus$, so ergibt sich:

$$\mu_B - \mu_A = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_B}{P_A}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_B}{P_A}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{\chi_B}{\chi_A}$$

Im Gleichgewicht gilt wegen $\Delta_r G = 0$:

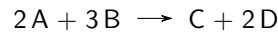
$$K_{st} = \frac{\chi_B}{\chi_A} = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{R \cdot T}}$$

mit der stöchiometrischen (auch: kinetischen) Gleichgewichtskonstante K_{st} (thermodynamisch gültig nur für ideale Mischungen). Für nicht-ideale Stoffe gilt für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_{th} :

$$\begin{aligned} K_{th} &= \frac{a_B}{a_A} = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{R \cdot T}} \\ &= \frac{c_B}{c_A} \cdot \frac{f_B}{f_A} \\ &= \frac{f_B}{f_A} \cdot K_{st} \end{aligned}$$

4.2 Komplexere Reaktion

Gegeben sei die Reaktion



mit

$$\begin{aligned}n_A &= 2\bar{n}_C - 2\xi \\n_B &= 3\bar{n}_C - 3\xi \\n_C &= \xi \\n_D &= 2\xi \\n(\xi) &= n_A + n_B + n_C + n_D \\&= 5\bar{n}_C - 2\xi\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}G(\xi) &= n_A \cdot \mu_A + n_B \cdot \mu_B + n_C \cdot \mu_C + n_D \cdot \mu_D \\dG(\xi) &= (-2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D) \cdot d\xi \\ \Delta_r G &= \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = -2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D\end{aligned}$$

Prof. Dr. Harald Morgner
„Einführung in die Physikalische Chemie“
Vorlesung am 20.06.2013

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = -2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D \stackrel{!}{=} 0$$

mit $\mu_i = \mu_i^\ominus + R \cdot T \cdot \ln a_i$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -2\mu_A^\ominus - 2R \cdot T \cdot \ln a_A - 3\mu_B^\ominus - 3R \cdot T \cdot \ln a_B + \mu_C^\ominus + R \cdot T \cdot \ln a_C + 2\mu_D^\ominus + 2R \cdot T \cdot \ln a_D \\&= (-2\mu_A^\ominus - 3\mu_B^\ominus + \mu_C^\ominus + 2\mu_D^\ominus) + R \cdot T \cdot (-2 \ln a_A - 3 \ln a_B + \ln a_C + 2 \ln a_D) \\&= \Delta_r G^\ominus + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_C \cdot a_D^2}{a_A^2 \cdot a_B^3}\end{aligned}$$

$$K_{th} \cdot \frac{a_C \cdot a_D^2}{a_A^2 \cdot a_B^3} = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{R \cdot T}}$$

5 Oberflächenphänomene

Die Thermodynamik geht von homogenen Systemen aus, eine Beschreibung von Grenzflächen zwischen einer Flüssigkeit und der Gasphase des gleichen Stoffes ist ihr deshalb nicht möglich („die Thermodynamik kennt keine Länge“).

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \frac{\text{mN}}{\text{m}} = 0,072 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

5.1 Gibbssche Gleichung

Die GIBBSSche Gleichung beschreibt die Änderung der Oberflächenspannung bei Zugabe eines Fremdstoffes. Ausgangspunkt ist die unterschiedliche Zusammensetzung von Oberfläche und Volumen. Für das Volumen gilt:

$$\begin{aligned}G &= \mu_A \cdot n_A + \mu_B \cdot n_B \\dG &= \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B + n_A \cdot d\mu_A + n_B \cdot d\mu_B\end{aligned}$$

Einsetzen der GIBBS-DUHEM-Gleichung $n_A \cdot d\mu_A + n_B \cdot d\mu_B = 0$ liefert:

$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

Für die Oberfläche gilt:

$$G = \sigma \cdot A + \mu_A \cdot n_A^{surface} + \mu_B \cdot n_B^{surface}$$

$$dG = \sigma \cdot dA + \mu_A \cdot dn_A^{surface} + \mu_B \cdot dn_B^{surface} + A \cdot d\sigma + n_A^{surface} \cdot d\mu_A + n_B^{surface} \cdot d\mu_B$$

Die GIBBS-DUHEM-Gleichung ist hier:

$$0 = A \cdot d\sigma + n_A^{surface} \cdot d\mu_A + n_B^{surface} \cdot d\mu_B$$

$$-d\sigma = \frac{n_A^{surface}}{A} \cdot d\mu_A + \frac{n_B^{surface}}{A} \cdot d\mu_B$$

Einsetzen der GIBBS-DUHEM-Gleichung für das Volumen liefert:

$$-d\sigma = \left(-\frac{n_A^{surface}}{A} \cdot \frac{n_B}{n_A} + \frac{n_B^{surface}}{A} \right) \cdot d\mu_B$$

Einführen der Oberflächenbedeckung Γ liefert

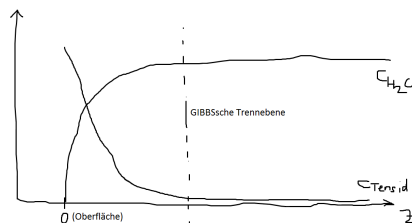
$$-d\sigma = \left(-\Gamma_A \cdot \frac{n_B}{n_A} + \Gamma_B \right) \cdot d\mu_B$$

Für jede Wahl der Trennebene gilt

$$\int_0^\infty \left(c_B(z) - c_A(z) \cdot \frac{c_B}{c_A} \right) \cdot dz ,$$

sodass es sinnvoll ist, den Faktor $\Gamma_B - \Gamma_A \cdot \frac{n_B}{n_A}$ durch den einfachen Oberflächenexzess Γ_B^{ex} zu ersetzen

$$-d\sigma = \Gamma_B^{ex} \cdot d\mu_B$$



Die Gleichung

$$-d\sigma = \Gamma_B^{ex} \cdot d\mu_B$$

war zu Beginn des 20. Jahrhunderts sehr interessant, da unter der Annahme einer idealen Mischung (schlechte Näherung, aber ausreichend zur Abschätzung der Größenordnung) über

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + R \cdot T \ln \chi_B$$

und

$$\Gamma_B^{ex} = -\frac{d\sigma}{d\mu_B}$$

eine Vorstellung von der Größe von Molekülen gewinnen lässt.

Mit heutigen Methoden wurde festgestellt, dass die Annahme idealer Mischungen für Lösungsmittel-Tensid-Gemische bis zur kritischen Mizellenkonzentration (CMC) sogar eine sehr gute ist. Da sich die Oberflächenspannung oberhalb der CMC nicht mehr ändert, konnte aber auch zu Beginn des 20. Jahrhunderts schon erkannt werden, dass dieser Bereich nicht mehr auszuwerten ist.

Auch heute noch steht die Erforschung von Oberflächenphänomenen noch in der Anfangsphase. Anwendungsorientierte Forschung, die auf diesem Gebiet betrieben wird, ist rein empirisch. Theoretische Modelle fehlen noch.

5.2 Thermodynamik im äußeren Feld

Für die folgende Betrachtung ist es hilfreich, zu wissen, dass:

$$\mu = G_m = A_m + P \cdot V_m$$

$$\mu = A + \varrho \cdot \left(\frac{\partial A_m}{\partial \varrho} \right)$$

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - a \cdot \frac{1}{V_m^2} \text{ mit } \varrho = \frac{1}{V_m}$$

Es gilt die MAXWELL-Relation

$$P = - \left(\frac{\partial A_m}{\partial V_m} \right)_T ,$$

sodass

$$A_m = -R \cdot T \cdot \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m}$$

$$A_m(h) = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{\varrho(h)} - b\right) - a \cdot \varrho(h) + M \cdot g \cdot h$$

$$\mu(h) = -2a \cdot \varrho(h) - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{\varrho(h)} - b\right) + \frac{R \cdot T}{1 - b \cdot \varrho(h)} + M \cdot g \cdot h$$

Im Gleichgewicht gilt

$$\frac{d\mu}{dh}(h) = -2 \cdot a \cdot \left(\frac{d\varrho}{dh}(\varrho) \right) + M \cdot g + \frac{R \cdot T}{\varrho(h) \cdot (1 - b \cdot \varrho(h))^2} \cdot \left(\frac{d\varrho}{dh}(h) \right) = 0$$

$$-M \cdot g = \left(\frac{R \cdot T}{\varrho(h) \cdot (1 - b \cdot \varrho(h))} \right) \cdot \frac{d\varrho}{dh}(h)$$

$$\frac{d\varrho}{dh}(h) = M \cdot g \cdot \left(2a - \frac{R \cdot T}{\varrho(h) \cdot (1 - b \cdot \varrho(h))} \right)^{-1}$$

Es gilt annähernd

$$\varrho(h) = \varrho_0 + \frac{d\varrho}{dh} \cdot h$$

$$\frac{d\varrho}{dh}(h) = M \cdot g \cdot \left(-\frac{R \cdot T}{\varrho(h)} \right)^{-1}$$

$$= -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot \varrho(h)$$

$$= -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot P(h)$$

$$\frac{d \ln P}{dh} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T}$$

$$\ln P = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot h$$

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot h}$$

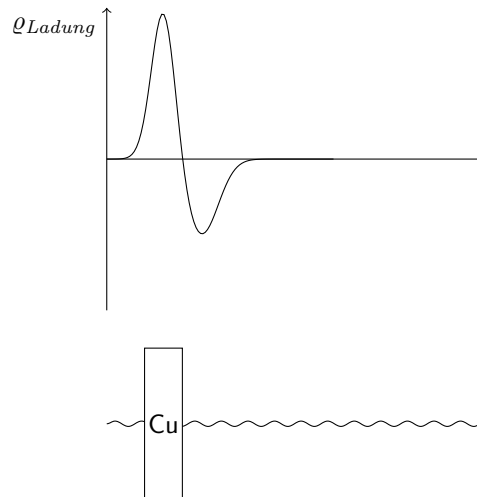
6 Elektrochemie

Elektrisch geladene Teilchen haben ein chemisches Potential μ , reagieren aber auch auf ein äußeres elektrisches Feld. Dies wird durch das elektrochemische Potential $\bar{\mu}$ berücksichtigt. Es gilt

$$\bar{\mu} = \mu + z \cdot \varphi \cdot F$$

mit der Anzahl z an Elementarladungen (vorzeichenbehaftet) pro Teilchen, dem elektrostatischen Potential φ und der FARADAY-Konstante F , wobei

$$F = e \cdot N_A = 9,6485 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$



Es gilt annähernd, dass zwischen den beiden Maxima der Ladungsdichte das elektrische Feld konstant ist. Folglich verläuft nach

$$-\text{grad}\varphi = E = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \int n(z) \cdot dz \quad \text{mit } \varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}^2}{\text{J m}}$$

$$\varphi = - \int E(z) \cdot dz$$

das elektrische Potential in diesem Bereich annähernd linear:

$$\mu_0 \stackrel{!}{=} \bar{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \Delta\varphi$$

Die beschriebene Anordnung wird als Halbzelle bezeichnet, $\Delta\varphi$ ist das Halbzellenpotential.

Prof. Dr. Harald Morgner
„Einführung in die Physikalische Chemie“
Vorlesung am 04.07.2013

$$\bar{\mu} = \mu^\ominus + R \cdot T \cdot \ln a + z \cdot F \cdot \varphi$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht, muss $\bar{\mu}$ überall gleich sein. Ist in zwei Bereichen die Aktivität von Teilchen derselben Spezies unterschiedlich, so muss gelten:

$$R \cdot T \cdot \ln a_1 + z \cdot F \cdot \varphi_1 = R \cdot T \cdot \ln a_2 + z \cdot F \cdot \varphi_2$$

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} = z \cdot F \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)$$

Dies ist die NERNSTsche Gleichung. Es können damit Konzentrationsunterschiede mithilfe einer Spannung bestimmt werden. Mit der Gleichung kann bei bekannten Konzentrationen und gemessener Spannung auch der Aktivitätskoeffizient bestimmt werden.

	E^\ominus
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00 V
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34 V
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76 V

Die Standardpotentiale sind unabhängig vom Gegenion angegeben. Folglich muss sich auch eine Spannung einstellen, wenn nur die Kupfer- und die Zinkelektrode in eine wässrige Lösung gestellt werden. Dies geschieht dadurch, dass Kupfer und Zink teilweise als Ionen in die Lösung übergehen. Als Batterie würde sich ein solches System nicht eignen, da die Dichte der Ladungsträger sehr klein ist und zudem bald erschöpft wäre. Es würde also kaum ein Strom fließen. Unter Belastung nimmt also die Spannung ab, da die Prozesse nicht instantan verlaufen, sondern eine gewisse (messbare) Kinetik aufweisen, die bei höheren Strömen zu einem Innenwiderstand führen.

Eine interessante Anwendung der Kinetik von Entladungsvorgängen an Elektroden in Abhängigkeit von der Konzentration der Ionen in der Lösung ist die zyklische Voltammetrie.

Ionische Tenside wie Tetrabutylammoniumbromid oder Tetrabutylphosphoniumbromid können in wässriger Lösung ebenfalls spontane Doppelschichten bilden, da sich Br^- in H_2O gut löst (sich also bevorzugt im H_2O -reichen Volumen aufhält), NBu_4^+ sich jedoch nur schlecht löst und sich bevorzugt an der Oberfläche aufhält (da dort weniger H_2O ist). Dem chemischen Potential steht dann ein elektrostatisches Potential entgegen, sodass sich ein Gleichgewicht zwischen beiden ausbildet.

Prof. Dr. Harald Morgner
„Einführung in die Physikalische Chemie“
Vorlesung am 11.07.2013

Teil II

Quantenmechanik

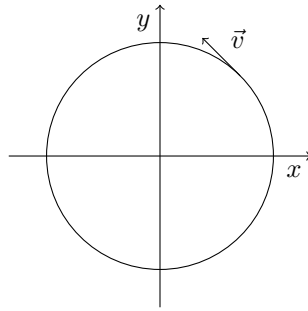
7 Von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik

7.1 Pendel in der klassischen Mechanik

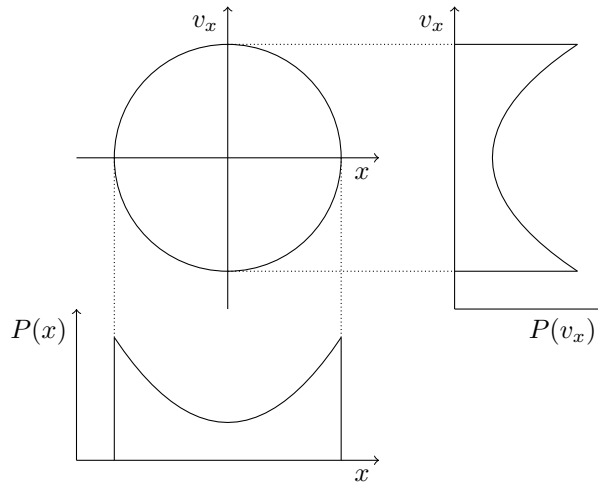
In der klassischen Mechanik kann für ein Kreispiegel aus wenigen gegebenen Größen der Ort und der Bewegungszustand des Pendels zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden:

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$\vec{v} = \nabla \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$



Für ein eindimensionales Pendel gilt:



Bei quantenmechanischen Schwingungen ist die Wahrscheinlichkeit für den mittleren Ort und die mittlere Geschwindigkeit maximal (nicht wie in der klassischen Mechanik minimal) und kann auch Werte annehmen, die in der klassischen Mechanik den Energieerhaltungssatz verletzen würden. Die Energieerhaltung gilt aber auch in der Quantenmechanik.

7.2 Wellenfunktion nach Schrödinger

$$E\varphi(x) = -\underbrace{\frac{\hbar}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2}}_{E_{kin} = \frac{1}{2m} \cdot p_x^2} + \underbrace{V(x) \cdot \varphi(x)}_{E_{pot}}$$

$$P(x) = |\varphi(x)|^2$$

$$\int P(x) \cdot dx \stackrel{!}{=} 1$$

Für die Wellenfunktion $\varphi(x)$ gilt dabei (Schwerpunkt des Teilchens ruhe im Koordinatenursprung)

$$\varphi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \cdot k \cdot x'} \cdot \varphi(x') \cdot dx'$$

Beide Darstellungen lassen sich mittels FOURIER-Transformation in einander überführen. Dabei ist die Unsicherheit des Ortes mit der des Impulses verknüpft:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Ein ähnliches Beispiel wird in der Wellenoptik beobachtet. Am Einzelspalt kommt es zur Auslöschung für $\Delta x = \lambda$, da dann zu jedem Strahl ein Strahl existiert, der genau einen Gangunterschied von $\frac{\lambda}{2}$ hat. Aufgrund der Tatsache, dass durch die Spaltbreite der Ort festgelegt ist, muss der Impuls eine gewisse Unschärfe aufweisen. Aus der

Wellenbetrachtung erhält man mit dem Ausfallswinkel α (zur Spaltnormalen)

$$p_x = p \cdot \sin \alpha$$

Außerdem gilt

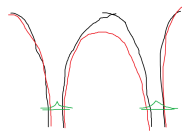
$$\lambda = d \cdot \sin \alpha$$

mit der Spaltbreite d Es gilt also

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p &= d \cdot p_x \\ &= \frac{\lambda}{\sin \alpha} \cdot p \cdot \sin \alpha \\ &= \lambda \cdot p \\ &= \frac{c}{\nu} \cdot \frac{h \cdot \nu}{c} \\ &= h \geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned}$$

Bei der Wellenfunktion handelt es sich um eine Eigenwert-Gleichung (Eigenwertproblem), da es nur für bestimmte Eigenwerte (Energien) normierbare Eigenfunktionen (Wellenfunktion) gibt.

Die Ironie der Unschärfe ist, dass sie dafür verantwortlich ist, dass Determinismus im Alltag überhaupt möglich ist. Wäre dies nicht der Fall, würden also die Quantenzustände der Chemikalien (Stoffe) um uns herum zusammenbrechen, so würden auch die aus ihnen zusammengesetzten Gegenstände ihre Eigenschaften verändern. Die Bildung stabiler Moleküle ist nach klassischen Prinzipien nicht möglich.



Im H_2^+ ist die Gesamtwellenfunktion gegeben als

$$\varphi = \alpha_a \cdot \varphi_a + \alpha_b \cdot \varphi_b$$

Dabei sind zwei Fälle denkbar:

$$\begin{aligned} \alpha_a &= \alpha_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\alpha_a &= \alpha_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$