

— Formelsammlung — Physikalische Chemie 3

Sommersemester 2006

Werner Schwalbach
Teilweise korrigierte zweite Fassung
(mit genügend Tippfehlern)

9. Juli 2006

Werner Schwalbach <schwalbach@chemie-mainz.de> <http://www.chemie-mainz.de>

Dieses Dokument darf ohne das Einverständnis des Autors nicht auf anderen Seiten veröffentlicht oder gegen Bezahlung verbreitet werden. Der Autor übernimmt keine Garantie dafür, dass dieses Dokument fehlerfrei ist und ist für Verbesserungsvorschläge und Korrekturhinweise dankbar.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
Formelzeichen	5
1 Thermodynamik	6
1.1 Eigenschaften der Gase	6
1.1.1 Makroskopische Systeme und ihre Umgebung	6
1.1.2 Das ideale Gas	6
1.1.3 Kinetische Gastheorie	7
1.1.4 Reale Gase	8
1.1.5 Zustandsfunktionen und Zustandsgrößen	8
1.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik	10
1.2.1 Arbeit und Wärme	10
1.2.2 Erster Hauptsatz	10
1.2.3 Isotherme und adiabatische Zustandsänderung	10
1.2.4 Versuche von Gay-Lussac und Joule-Thomson	11
1.2.5 Reaktionswärme, Thermochemie	11
1.2.6 Verdampfungs- und Schmelzenthalpien	12
1.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	13
1.3.1 Definition der Entropie	13
1.3.2 Kreisprozesse	13
1.3.3 Die Entropie als Zustandsfunktion	13
1.3.4 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	14
1.3.5 Freie Energie, Freie Enthalpie	14
1.3.6 Das chemische Potential	15
1.3.7 Zusammenfassung der Thermodynamischen Potentiale	15
1.3.8 Thermodynamisches Gleichgewicht	15
1.3.9 Homogene Phasen	16
1.3.10 Chemisches Potential idealer und realer Gase	16
1.4 Mischungen	17
1.4.1 Ideale Mischungen von Gasen	17
1.4.2 Partielles Volumen	17
1.4.3 Mischungen von Flüssigkeiten	18
1.4.4 Lösungen	18
1.4.5 Kolligative Eigenschaften	18
1.5 Phasengleichgewichte und Phasenübergänge	20
1.5.1 Einkomponentensysteme	20
1.5.2 Mehrkomponentensysteme	21

1.6	Das chemische Gleichgewicht	23
1.6.1	Freie Reaktionsenthalpie, Reaktionslaufzahl	23
1.6.2	Die Gleichgewichtskonstante K	23
1.6.3	Homogene und heterogene Gleichgewichte	23
1.6.4	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	24
1.6.5	Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten	24
1.6.6	Zusammenfassung der Gleichgewichtskonstanten	24
2	Elektrochemie	26
2.1	Grundbegriffe	26
2.1.1	Elektrizität	26
2.1.2	Begriffe der Elektrochemie	26
2.2	Elektrolytlösungen	27
2.2.1	Die Faradayschen Gesetze	27
2.2.2	Molare Leitfähigkeit	27
2.2.3	Schwache Elektrolyte	27
2.2.4	Starke Elektrolyte	28
2.3	Einzelne Ionen	29
2.3.1	Grenzleitfähigkeit der Ionen	29
2.3.2	Ionenbeweglichkeit	30
2.3.3	Hittorfsche Überführungszahlen	31
2.3.4	Beweglichkeit von Hydroxonium- und Hydroxidionen	31
2.3.5	Thermodynamik von Ionen in Lösung	31
2.4	Elektrochemische Zellen	32
2.4.1	Die Daniell-Zelle	32
2.4.2	Elektrochemische Halbzellen	32
2.4.3	Elektrodenpotentiale	32
2.4.4	Thermodynamik der elektrochemischen Zelle	33
2.4.5	Die Nernst-Gleichung	33
2.4.6	Die Gleichgewichts-Galvanispannung einzelner Elektroden	34
2.4.7	Diffusionspotential	35
2.4.8	Membranpotentiale	35
2.5	Anwendungen	36
2.5.1	Glaselektrode zur pH-Messung	36
2.5.2	Batterien	37
2.5.3	Korrosion	38
2.5.4	Schmelzflusselektrolyse	38
3	Kinetik	39
A	Anhänge	40
A.1	Kreisprozesse	40
A.1.1	Herleitung: Adiabatengleichung	40
A.1.2	Herleitung: Isobare Volumenarbeit	41

A.1.3	Carnot Kreisprozess	42
A.1.4	Stirling Kreisprozess	44
A.1.5	Diesel Kreisprozess	46
A.1.6	Otto Kreisprozess	48
A.1.7	Joule Kreisprozess	50
	Zusammenfassung wichtiger Gleichungen	52
A.2	Thermodynamisches Viereck	53
A.2.1	Ableitung von Zustandsvariablen	53
A.2.2	Ableitung des Maxwell'schen Gleichungen	54
A.2.3	Ableitung von differentiellen Beziehungen	55

Einleitung

Diese Formelsammlung baut auf der Vorlesung »Physikalische Chemie 3« aus dem Sommersemester 2006 (gehalten von Professor Banhart und Professor Gutmann) und aus dem Sommersemester 2005 (gehalten von Professor Banhart) auf. Die Gliederung orientiert sich an der von Professor Banhart vorgenommenen.

Formelzeichen

Folgende Formelzeichen und ihre Bedeutung wurden in dieser Formelsammlung verwendet. Änderungen der Bedeutung werden an entsprechender Stelle vermerkt.

- Dichte ρ
- Druck p
- Masse m
- Molare Masse M (In der Vorlesung wurde m_m verwendet)
- Stoffmenge n
- Temperatur T
- Volumen V
- Flüssig (l), (ℓ)
- Gasförmig (g)
- fest (s)

1 Thermodynamik

1.1 Eigenschaften der Gase

1.1.1 Makroskopische Systeme und ihre Umgebung

- **System und Umgebung:** Ein begrenzter Teil einer Gesamtheit, wie zum Beispiel ein Reaktionsgefäß, wird als System bezeichnet, alles außerhalb eines Systems als Umgebung. Ist das System *offen*, so kann sowohl Materie- als auch Energieaustausch mit der Umgebung stattfinden. Ist das System *geschlossen*, so ist nur ein Energieaustausch mit der Umgebung möglich. Ist das System *isoliert*, so können weder Energie- noch Materieaustausch mit der Umgebung stattfinden.
- **Phase:** Eine Phase ist ein einheitlicher Teil eines Systems. In ihr erfolgt keine räumliche Änderung einer physikalischen Eigenschaft. Ein *homogenes* System enthält nur eine Phase, ein *heterogenes* System enthält mehrere, durch Grenzflächen getrennte, Phasen.
- **Zustand eines Systems:** Der Zustand eines Systems wird durch Zustandsgrößen (= Variablen) wie T , p , etc. bestimmt. *Extensive* Variablen (n , V) sind von der Systemgröße abhängig, *intensive* Variablen (p , T) sind von der Systemgröße unabhängig.

Merkhilfe: Man nehme ein Glas Wasser. Das Wasser hat eine bestimmtes Volumen, eine bestimmte Temperatur, eine bestimmte Stoffmenge und ist einem bestimmten Druck ausgesetzt. Gebe ich ein identisches Glas Wasser hinzu, so verdoppelt sich das Volumen und die Stoffmenge, nicht aber die Temperatur und der Druck.

1.1.2 Das ideale Gas

- **Vorraussetzungen für ein ideales Gas sind:**
 - Die Teilchen wechselwirken nicht miteinander.
 - Es finden nur *elastische* Stöße zwischen den Teilchen statt.
 - Die Teilchen haben kein Eigenvolumen.
 - Die Geschwindigkeiten sind gleichverteilt.
- **Dalton:** Der Gesamtdruck p ist gleich der Summe der Partialdrücke p_i aller Komponenten:

$$p = \sum_{i=1}^N p_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^N n_i \quad (1.1)$$

- **Molenbruch:** Der Molenbruch ist definiert als die Stoffmenge einer Komponente n_i bezogen auf die Gesamtstoffmenge n :

$$\chi_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{mit } n = \sum_{i=1}^N n_i \quad (1.2)$$

1.1.3 Kinetische Gastheorie

- **Druck:** Der Druck p entsteht durch den Impulsübertrag der Teilchen auf die Wände.
- **Temperatur:** Die Temperatur T steigt mit der mittleren Geschwindigkeit der Teilchen. Es wird von einem Gas, das aus punktförmigen Teilchen besteht, in einem Volumen V ausgegangen. Für die kinetische Energie der Teilchen gilt:

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (1.3)$$

Es ist $k_B = 1,3806505 \cdot 10^{-23}$ J/K die Boltzmannkonstante.

- **Kinetische Energie pro Freiheitsgrad:** Die kinetische Energie pro Freiheitsgrad eines Teilchens ist:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (1.4)$$

Es sind die Freiheitsgrade der Rotation und der Translation zu betrachten. Neben diese existieren noch die Schwingungsfreiheitsgrade.

- **Mittlere Translationsgeschwindigkeit:** Die mittlere Translationsgeschwindigkeit der Teilchen ist:

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M} \quad \Rightarrow \quad c_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.5)$$

Bei zunehmender Temperatur und abnehmender Teilchenmasse steigt die Geschwindigkeit v .

- **MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung:** Nicht alle Teilchen haben in einem Gas die gleiche Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeitsverteilung wird durch die von MAXWELL gefundene Beziehung beschrieben:

$$f(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT} \right) \quad (1.6)$$

1.1.4 Reale Gase

- **Wechselwirkungen:** Attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen begünstigen die Kompression des Gases, abstoßende Wechselwirkungen die Expansion.

- **Kompressionsfaktor:** $z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T}$ ideales Gas: $z = 1$; reales Gas $z \neq 1$.

- **Virialgleichung:** Zustandgleichung für reale Gase. ist eine mathematische Näherung:

$$pV_m = RT \cdot \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad (1.7)$$

1 = Virialkoeffizient 1. Ordnung, B = Virialkoeffizient 2. Ordnung, etc. Da das molare Volumen in immer höherer Potenz in den späteren Termen einfließt, können diese oft vernachlässigt werden. Die Viralkoeffizienten sind T -abhängig.

- **Boyle-Temperatur T_B :** Temperatur bei nahezu idealem Verhalten. Bei T_B sind die Virialkoeffizienten ungefähr null.

- **van-der-Waals Gas:** Das Eigenvolumen und der durch Wechselwirkungen reduzierte Druck werden berücksichtigt:

$$p = \underbrace{\frac{RT}{V_m - b}}_{\text{Eigenvolumen}} - \underbrace{\frac{a}{V_m^2}}_{\text{Druckterm}} \quad (1.8)$$

Bei sehr hohem Druck versagt die vdW-Gleichung. Durch zweimaliges Ableiten der vdW-Gleichung und Nullsetzen der beiden Ableitungen (Die kritische Isotherme enthält einen Wendepunkt und dieser muss diese beiden Bedingungen erfüllen) lassen sich die Koeffizienten a und b bestimmen:

$$a = \frac{9}{8}RT_k V_{m,k} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{3}V_{m,k} \quad (1.9)$$

- **p - V -Diagramm realer Gase:** Es ist ein physikalisch unsinniges Verhalten (Volumenzunahme bei Druckerhöhung) sichtbar (blaue Isotherme). Aus diesem Grund wird der Prozess idealisiert (grüne Linie). Weiterhin hat die kritische Isotherme (rote Isotherme) einen Sattelpunkt.

1.1.5 Zustandfunktionen und Zustandsgrößen

- **Zustandsvariablen:** Ein Zustand wird durch Zustandsvariablen wie p , V , T und n beschrieben.

- **Zustandsfunktion:** Eine Zustandsfunktion, die allgemein geschrieben werden kann als $x_0 = x_0(x_1, x_2, x_3, \dots)$, kann nach den Zustandsgrößen aufgelöst werden. Eine differentielle Änderung wird allgemein beschrieben durch:

$$dx_0 = \left(\frac{\partial x_0}{\partial x_1} \right)_{x_1, \dots, x_2} dx_1 + \dots + \left(\frac{\partial x_0}{\partial x_n} \right)_{x_1, \dots, x_{n-1}} dx_n \quad (1.10)$$

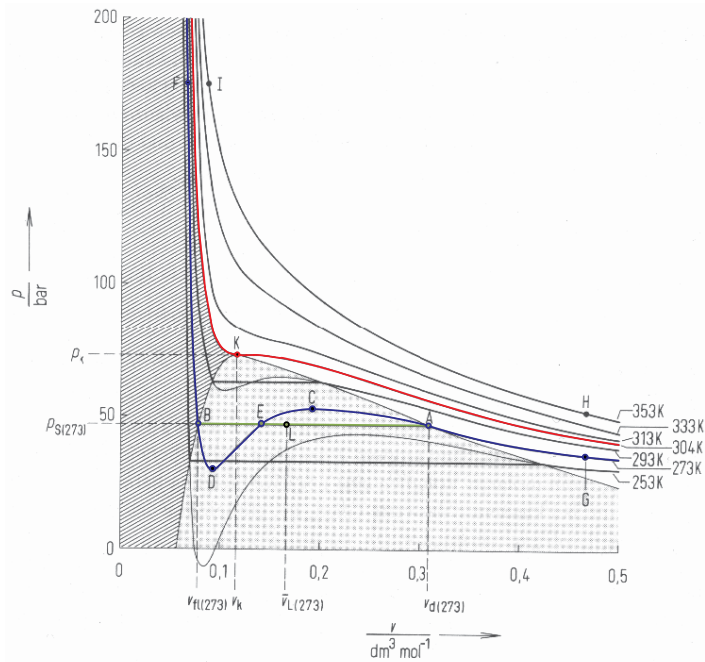


Abbildung 1.1: Phasendiagramm eines realen Gases (Quelle: Grundpraktikum Physikalische Chemie, Skriptum für das Sommersemester 2006, S.71)

Es ist x_0 eine Zustandsgröße, wenn das Integral $\int_A^B dx_0$ wegunabhängig ist, oder $\oint dx_0 = 0$ oder wenn x_0 ein totales Differential ist.

- **Satz von Schwarz:** Ist der Satz von Schwarz erfüllt, so kann die zweite Ableitung ausgetauscht werden:

$$\frac{\partial a_k}{\partial x_i} = \frac{\partial a_i}{\partial x_k} \quad \text{z.B.} \quad \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.11)$$

- **Indikatordiagramm:** Auftragung von zwei Zustandsvariablen gegeneinander. Bei Isothermen nimmt die Temperatur mit der Steigung zu, bei Isochoren nimmt das Volumen mit der Steigung ab und bei Isobaren nimmt der Druck mit der Steigung ab.
- **Ausdehnungskoeffizient:** $\alpha = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n}$ entspricht der Steigung der Isobaren
- **Spannungskoeffizient:** $\beta = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n}$ entspricht der Steigung der Isochoren
- **isotherme Kompressibilität:** $\kappa = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n}$ entspricht der Steigung der Isothermen

1.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

1.2.1 Arbeit und Wärme

- **Volumenarbeit:** $\delta W_{\text{Volumen}} = -pdV$. Die Volumenarbeit ist *keine* Zustandsgröße.
- **Wärme:** $\delta Q = CdT$. Die Wärmekapazität C ist stoffabhängig. Die spezifische Wärmekapazität ist bezogen auf die Masse m : $C_{\text{spez}} = C/m$

1.2.2 Erster Hauptsatz

- **Aussage:** Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant (Energieerhaltung).
- **Innere Energie:** $dU = \delta W - \delta Q$. Es ist δW die am System geleistete Arbeit und δQ die dem System zugeführte Wärme. Bei isochoren Vorgängen ist $\delta W = -pdV = 0$ und demnach $dU = \delta Q$. Somit ist die innere Energie eine »praktische« Größe bei isochoren Vorgängen.
- **Enthalpie:** $H = U + pV \Rightarrow dH = \delta Q - pdV + pdV + Vdp \Rightarrow dH = \delta Q + Vdp$. Für isobare Vorgänge ist $dp = 0$ und somit gilt $dH = \delta Q$. Somit ist H eine »sinnvolle« Zustandsgröße bei isobaren Systemen, denn dann gibt dH nur die Wärme an.
- **Wärmekapazität bei konstantem Volumen:** $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \delta Q = C_V dT$
- **Wärmekapazität bei konstantem Druck:** $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \delta Q = C_p dT$
- **Molwärme:** $C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$, $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$
- **Zusammenhang zwischen C_p und C_V :** Beim idealen Gas gilt $C_p - C_V = nR$.
 - Bei einem idealen einatomigen Gas ist $C_V = 3/2nR$
 - Bei einem idealen zweiatomigen Gas ist $C_V = 5/2nR$
 - Allgemein gilt für reale Gase (und Flüssigkeiten, Festkörper):

$$C_{p,m} - C_{V,m} = TV_m \cdot \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (1.12)$$

1.2.3 Isotherme und adiabatische Zustandsänderung

- **isotherm:** System steht im Wärmekontakt mit der Umgebung, aber $dT = 0$
- **adiabatisch:** System ist wärmeisoliert und daher ist $\delta Q = 0$.
- isotherme und adiabatische Expansion: siehe Vorlesung oder Atkins
- **Adiabatengleichung:** $pV^\gamma = \text{const.}$ mit dem Adiabatenkoeffizient $\gamma = C_p/C_V$.

1.2.4 Versuche von Gay-Lussac und Joule-Thomson

- **Innere Energie:** $dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\Pi_T} dV$. Der innere Druck eines Gases Π_T

ist bei idealen Gasen gleich null.

- **Versuch von Gay-Lussac:** Es wird eine adiabatische ($\delta Q = 0$) Expansion ins Vakuum ($p_{\text{extern}} = 0 \rightarrow \delta W = 0$) durchgeführt. Hierbei ist $dU = \delta Q + \delta W = 0$. Weiter wird ein ideales Gas betrachtet, so dass gilt $pV = \text{const.}$ und $\Pi_T = 0$. Damit folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \stackrel{!}{=} 0 = \Pi_T \quad (1.13)$$

Damit ist die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur T abhängig:

$$U(T) = U_0 \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT' = U_0 \int_{T_0}^T C_V dT' \quad (1.14)$$

Bei realen Gasen ist die innere Energie auf Grund der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auch abhängig von p, T .

- **Joule-Thomson:** siehe Übungsblatt 3, Aufgabe 2
Joule-Thomson Koeffizient: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu$; ist null für ein ideales Gas
- **Inversionstemperatur:** Für reale Gase lässt sich aus dem Joule-Thomson-Koeffizienten für ein van-der-Waals-Gas über einen Virialansatz herleiten, dass gilt

$$\mu = \frac{2a/(RT_i) - b}{C_p} \quad (1.15)$$

Dieser Term ändert sein Vorzeichen bei $2a/(RT_i) - b = 0$, woraus die Inversionstemperatur T_i folgt:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad (1.16)$$

Für $T < T_i$ ist $\mu > 0$ und es erfolgt eine Abkühlung bei Druckabnahme. Für $T > T_i$ ist $\mu < 0$ und es erfolgt eine Erwärmung bei Druckabnahme. Dieser Effekt wird zur Verflüssigung von Gasen verwendet.

1.2.5 Reaktionswärme, Thermochemie

- **Bildungsenthalpien:** Bei Standardbedingungen ($p = 1\text{bar}, T = 298\text{K}$) wird die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\ominus$ für *reine Elemente* willkürlich auf Null gesetzt: $\Delta_B H^\ominus = 0$. Diese können logischerweise nicht durch chemische Reaktionen aus anderen Stoffen gebildet werden.

- **Reaktionsgleichung:** $\sum_k \nu_k A_k = 0$ mit ν_k als stöchiometrische Koeffizienten und A_k als Komponenten der Reaktion. Für die Edukte gilt $\nu_k < 0$ und für die Produkte $\nu_k > 0$.
- **Reaktionsenthalpie:** $\Delta_R H^\ominus = \sum_k \nu_k \Delta_B H^\ominus (A_k)$. Allgemein gesprochen wird zur Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie die Differenz aus der Summe der Bildungsenthalpien aller Produkte und der Summe der Bildungsenthalpien aller Edukte (»Produkte minus Edukte«) gebildet.
 - $\Delta_R H^\ominus > 0$: endotherme Reaktion
 - $\Delta_R H^\ominus < 0$: exotherme Reaktion
- **Satz von Hess:** Die Reaktionsenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Reaktionsenthalpien der einzelnen Teilreaktionen, in die die Hauptreaktion zerlegt werden kann. Oder anders ausgedrückt: Eine Reaktion lässt sich in beliebig viele Teilschritte unterteilen, wobei die Reaktionsenthalpien der einzelnen Teilschritte sich zur Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion aufsummieren.

- **Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgleichung für isobare Prozesse:**

$$\Delta H^\ominus(T_2) = \Delta H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (1.17)$$

- **Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgleichung für isochore Prozesse:**

$$\Delta H^\ominus(T_2) = \Delta U^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V(T) dT \quad (1.18)$$

1.2.6 Verdampfungs- und Schmelzenthalpien

- **Verdampfungsenthalpien:** Beim Verdampfen wird Arbeit gegen die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen geleistet. Die Verdampfungsenthalpie wird mit einem V gekennzeichnet: $\Delta_V H$.
- **Pictet-Trouton-Regel:** Es handelt sich um eine empirisch gefundene Näherung, die für viele, aber nicht alle, Flüssigkeiten gilt (mit T_s = Siedetemperatur):

$$\frac{\Delta_V H}{T_s} \approx 88 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \quad (1.19)$$

- **Schmelzenthalpien:** Beim Schmelzen geht Ordnung »verloren« und die Entropie S nimmt zu. Die Verdampfungsenthalpie wird mit einem SM gekennzeichnet: $\Delta_{SM} H$.

1.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

1.3.1 Definition der Entropie

- Die Entropie gibt die Richtung an, in die ein Prozess abläuft und qualitativ das Ausmaß der Irreversibilität eines Prozesses. Es wird gefordert:
 - Im Gleichgewicht sei die Entropie S maximal.
 - Die Entropie muss sich bei spontanen Prozessen ändern.
 - Die Entropie muss bei reversiblen Prozessen konstant sein.
- **Definition der Zustandsgröße Entropie:**

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{reversibel}}}{T} \quad \text{und} \quad dS > \frac{\delta Q_{\text{irreversibel}}}{T} \quad (1.20)$$

- Ein abgeschlossenes System strebt maximaler Entropie zu d.h. ein System strebt ins thermodynamische Gleichgewicht.
- Ein Prozess läuft spontan bei $\Delta S > 0$ ab.
- Die maximale Arbeit wird bei $\Delta S = 0$ gewonnen.
- Zustandsänderungen in abgeschlossenem System sind reversibel, wenn $S = \text{const.}$

1.3.2 Kreisprozesse

- **Carnot Prozess:** Siehe Seite 42.
- **Zweiter Hauptsatz:** Es gibt keinen Kreisprozess mit einem Wirkungsgrad $\eta > \eta_{\text{Carnot}}$, da alle Schritte reversibel sind. Alternativ: »Es gibt keinen zyklischen Prozess, der nur Wärme in Arbeit umwandelt, ohne dass Wärme von einem warmen in ein kaltes Reservoir fließt«.

1.3.3 Die Entropie als Zustandsfunktion

- **bei konstantem Volumen:** $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$
- **bei konstantem Druck:** $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$
- **isothermer Drosseloeffekt:** $\varepsilon = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
- **Entropie des idealen Gases:**
 - S steigt mit zunehmendem Volumen \rightarrow mehr Bewegungsfreiheit
 - S steigt mit zunehmender Temperatur \rightarrow mehr Fluktuationen
 - S steigt mit abnehmendem Druck

1.3.4 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

- **Aussage:** Der absolute Temperaturnullpunkt kann nicht erreicht werden. Für kristalline Stoffe ist definiert, dass $S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ gilt.
- **Erzeugung tiefer Temperaturen:** Die Erzeugung tiefer Temperaturen ist auf folgenden Wegen möglich:
 - Umgekehrt laufende Carnot Maschine (= Kältemaschine)
 - Joule-Thomson-Effekt ermöglicht eine Abkühlung bis ca. 4K (Siedepunkt von Helium).
 - Verdampfen von flüssigen Helium ermöglicht eine Abkühlung bis ca. 1K.
 - Adiabatische Entmagnetisierung von Paramagneten (siehe unten).
- **Adiabatische Entmagnetisierung von Paramagneten:** In einem paramagnetischen Stoff haben die ungepaarten Elektronen keine Ordnung ($S = \text{groß}$). Wird ein Magnetfeld angelegt, so ordnen sich die magnetischen Momente ($S = \text{klein}$). Die magnetischen Momente koppeln an das (Kristall)gitter. Wärme führt zu Gitterschwingungen. Bei der adiabatischen Entmagnetisierung werden folgende Schritte ausgeführt:
 1. Isotherm: Ablegen eines Feldes. Durch die Ausrichtung der magnetischen Momente wird Wärme abgegeben.
 2. Adiabatisch: Reduzieren des Feldes. Die Temperatur nimmt ab. Der Grund für die Temperaturabnahme ist, dass die Gesamtentropie des Systems konstant bleibt, aber am Ende der Feldreduzierung kleiner ist als zuvor. Damit muss auch die Temperatur niedriger sein.
 3. Die beiden Schritte werden zyklisch wiederholt.

1.3.5 Freie Energie, Freie Enthalpie

- **Freie (Helmholtz) Energie:** $F = U - TS$. Ist sinnvoll bei isochoren Zustandsänderungen.
- **Freie Enthalpie (Gibbssche freie Energie):** $G = H - TS$. Ist sinnvoll bei isobaren Zustandsänderungen.
- **maximale Volumenarbeit:** $-\delta W = \Delta F$; Die maximale, vom System geleistete, Arbeit $-\delta W$ ist bei einer reversiblen Zustandsänderung gleich der Änderung der freien Energie ΔF . F ist die Energie, die zur Umwandlung in Arbeit zur Verfügung steht.
- **maximale Nicht-Volumenarbeit:** $\delta W_e \leq dG$; die maximale Nicht-Volumenarbeit δW_e ist kleiner gleich der freien Enthalpie dG , bei $p, T = \text{const}$. Sie ist wichtig bei elektrochemischen Prozessen.

1.3.6 Das chemische Potential

- **Offene Systeme mit k Stoffen:** In offenen Systemen kann ein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfinden. Für die freie Enthalpie gilt (mit $n' = n_1, n_2, n_3, \dots$):

$$G(p, T, n) \rightarrow dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n'}}_{=V} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n'}}_{=-S} dT + \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{i \neq j}}}_{=\mu} dn_i \quad (1.21)$$

- **Definition des chemischen Potential:** $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{i \neq j}}$
- **Gibbssche Fundamentalgleichung:** $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$

1.3.7 Zusammenfassung der Thermodynamischen Potentiale

Es sind die innere Energie U und die Entropie S durch den Ersten bzw. Zweiten Hauptsatz gegeben. Die übrigen Größen (Enthalpie H , freie Enthalpie G und freie Energie F) sind nur definiert.

Zustandsfunktion	Gibbssche Fundamentalgleichung	Variable
U	$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	S, V, n_i
S	$dS = \frac{p}{T}dV + \frac{1}{T}dU + \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T}dn_i$	V, U, n_i
$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	S, p, n_i
$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	T, V, n_i
$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	T, p, n_i

1.3.8 Thermodynamisches Gleichgewicht

- **Gleichgewichtsbedingung:** Ein (abgeschlossenes) System ist im Gleichgewicht, wenn bei:
 - $U, V = \text{const.} \Rightarrow S \rightarrow \text{maximal}$
 - $T, V = \text{const.} \Rightarrow F \rightarrow \text{minimal}$
 - $T, p = \text{const.} \Rightarrow G \rightarrow \text{minimal}$
- **chemisches Potential:** Im Gleichgewicht gilt $\mu_1 = \mu_2$

- **Maxwellsche Gleichungen:** (siehe auch A.2.2 auf Seite 54)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S; & -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T; \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; & \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V &= -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \end{aligned} \quad (1.22)$$

1.3.9 Homogene Phasen

- **homogene Phasen:** In homogenen Phasen gilt für S, U, V und n_i , dass diese extensive Variablen (v.d. Systemgröße abhängig) sind, d.h. $1/2S(U, V, n_i) = S(1/2U, 1/2V, 1/2n_i)$. μ ist eine intensive (d.h. von der Systemgröße unabhängige) Variable. Es gilt:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}; \quad dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \Rightarrow \quad G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad p, T = \text{const.} \quad (1.23)$$

Für reine Phasen gilt $G_m = G/n = \mu$.

1.3.10 Chemisches Potential idealer und realer Gase

- **Druckabhängigkeit des chemischen Potentials:** $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$ mit $dG_m = d\mu = V_m dp - S_m dT$.
- **Druckabhängigkeit beim idealen Gas:**

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (1.24)$$

- **Druckabhängigkeit beim realen Gas:**

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right) \quad (1.25)$$

f = Fugazität mit $f = \phi \cdot p$ mit ϕ = Fugazitätskoeffizient (=1 bei idealen Gasen).

1.4 Mischungen

1.4.1 Ideale Mischungen von Gasen

- **Mischen idealer Gase:** Beim Mischen idealer Gase ändern sich U und T nicht. Die Mischungsenthalpie $\Delta_m H = 0$.
- **freie Mischungsenthalpie:** $\Delta_m G = G_{\text{nacher}} - G_{\text{vorher}} = nRT (\chi_A \ln(\chi_A) + \chi_B \ln(\chi_B))$
- **Mischungsentropie:** $\Delta_m S = -nR (\chi_A \ln(\chi_A) + \chi_B \ln(\chi_B))$

1.4.2 Partielles Volumen

- **Molvolumen:** Das Molvolumen einer reinen Phase ist nicht zwingend gleich dem Molvolumen in einer Mischung. Ein Beispiel hierfür ist Wasser in Ethanol. Reines Wasser hat ein Molvolumen von 18cm^3 , in Ethanol sind es nur 14cm^3 . Das Molvolumen hängt von der Zusammensetzung ab. Man definiert deshalb das partielle Molvolumen.

- **Definition des partiellen Molvolumen:** $V_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p,T,n_{i \neq j}}$

- **partielles Molvolumen als totales Differential:**

$$dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} dn_A}_{V_A dn_A} + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_B}_{V_B dn_B} = V_A dn_A + V_B dn_B \quad (1.26)$$

- **Gibbs-Duhem Beziehung:** Betrachtet man das Gesamtvolumen als Funktion der Zusammensetzung, so ist die Steigung das partielle Molvolumen

$$dV = d(V_A n_A + V_B n_B) = \underbrace{n_A dV_A + n_B dV_B}_{(*)} + V_A dn_A + V_B dn_B = 0 \quad (1.27)$$

Term (*) ist gleich null, was aus einem Koeffizientenvergleich mit dem totalen Differential zu ersehen ist. Diese Formulierung ist ein Spezialfall der Gibbs-Duhem Beziehung. Allgemein gilt ($p, T = \text{const.}$):

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (1.28)$$

Steigt das chemische Potential μ einer Komponente, so muss das chemische Potential der anderen Komponente abnehmen!

1.4.3 Mischungen von Flüssigkeiten

- **Kennzeichnung reiner Stoffe:** Reine Stoffe werden im Folgenden mit einem Stern * gekennzeichnet.
- **Chemisches Potential:** $\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)$
- **Raoult'sches Gesetz:** $p_A = \chi_A p_A^*$. Beschreibt die Änderungen des Dampfdruckes beim Mischen von Flüssigkeiten (empirisch gefundenes Gesetz). Das Raoult'sche Gesetz gilt gut für Mischungen mit chemisch ähnlichen Komponenten und hohen Konzentrationen von A (Lösungsmittel). Es gilt exakt für ideale Mischungen im gesamten Mischungsbe- reich.
- **Henry'sches Gesetz:** $p_B = \chi_B k_B$ mit der stoffspezifischen Konstante k_B . Das Henry- sche Gesetz gilt für Lösungen mit geringer Konzentration des gelösten (flüchtigen) Stoffes und wurde empirisch gefunden.
- **Molenbruch der Dampfphase:** $y_i = \frac{p_i}{p} \equiv \frac{p_i}{\sum_j p_j}$. Für die Dampfphase sei das Sym- bol des Molenbruches ein y . Es ist p_i der Partialdruck der Komponente i und p der Ge- samtdruck.
- **Zusammensetzung der Dampfphase:** Aus dem Daltonschen Gesetz ($p_{\text{gesamt}} = p_A + p_B$) und dem Raoult'schen Gesetz ($p_A = \chi_A p_A^*$) folgt $p = p_A + p_B = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) \chi_A$. Unter Verwendung des Molenbruch für die Dampfphase lässt sich daraus herleiten:

$$y_A = \frac{\chi_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) \chi_A} \quad (1.29)$$

1.4.4 Lösungen

- **Chemisches Potential des Lösungsmittels:**
 - bei idealem Verhalten: $\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + R \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) = \mu_{A,l}^* + RT \ln (\chi_A)$
 - bei realem Verhalten: $\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln (a_A)$. Es ist a_A die Aktivität des Stoffes A und es gilt $a_i = \gamma \cdot \chi_A$ mit dem Aktivitätskoeffizienten γ .
- **Chemisches Potential des gelösten Stoffes:**

1.4.5 Kolligative Eigenschaften

Im Folgenden gehen wir bei Mischungen von nicht-flüchtigen Komponenten aus!

- **kolligativ:** Es besteht nur eine Abhängigkeit von der Menge des gelösten Stoffes, nicht aber von seiner Art. Beispiel: Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung, Dampf- druckerniedrigung, Osmose.

- **Siedepunktserhöhung:** $\Delta T_V \approx \frac{R (T_V^*)^2}{\Delta_V H_m} \cdot \chi_B$
- **Molmassenbestimmung über die Siedepunktserhöhung:** Setze $\chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = n_B \frac{M_A}{m_{\text{gesamt}}}$ in die Siedepunktserhöhung-Gleichung ein und erhalte:

$$\underbrace{\frac{R (T_V^*)^2 \cdot M_A}{\Delta_V H_m}}_{K_e} \cdot \underbrace{\frac{n_B}{m_{\text{gesamt}}}}_{m_B} \quad (1.30)$$

Es ist K_e die sogenannte ebullioskopische Konstante. In obiger Gleichung ist m_B die Molalität (mol/kg) von Stoff B . Die Molmassenbestimmung gelingt auch über die Gefrierpunktserniedrigung. Dabei wird die kryoskopische an Stelle der ebullioskopischen Konstante eingesetzt.

- **Gefrierpunktserniedrigung:** $\Delta T_F \approx \frac{R (T_F^*)^2}{\Delta_F H_m} \cdot \chi_B$

1.5 Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

1.5.1 Einkomponentensysteme

Wichtige Größen in einem Einkomponenten-Phasendiagramm sind der Tripelpunkt T und der kritische Punkt K . Sei T_V die Siedetemperatur und T_K die kritische Temperatur.

- **Sieden einer Flüssigkeit:** Sei $p = \text{const.}$ und T_V die Siedetemperatur:

(a) $p = \text{const.}$

- $T < T_V$: $p_{\text{extern}} > p_{\text{Dampf}}$
- $T = T_V$: $p_{\text{extern}} = p_{\text{Dampf}}$; Wärmezufuhr, keine T -änderung.
- $T > T_V$: $p_{\text{extern}} < p_{\text{Dampf}}$; alles verdampft.

(b) $V = \text{const.}$

- $T > T_V$: nur Dampf, $p = \text{hoch}$
- $T > T_K$: keine Phasenunterscheidung mehr

(c) $T = \text{const.}$

- $p > p_V$: nur Flüssigkeit
- $p = p_V$: Flüssigkeit siedet
- $p < p_V$: nur Gas

- **Temperatuabhängigkeit des chemischen Potentials:** $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$. Es gilt im Allgemeinen $S_{m,s} < S_{m,l} < S_{m,g}$.

- **Druckabhängigkeit des chemischen Potentials:** $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$. Ist V_m positiv, so nimmt μ mit p zu. Im allgemeinen (nicht ausschließl.) gilt $V_{m,s} < V_{m,l} \ll V_{m,g}$.

- **Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes:** Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes wird durch die Clausius-Clapeyron Gleichung beschrieben (mit $V_{m,B}$ als molares Volumen der Gasphase):

$$\frac{dp}{dT_V} = \frac{\Delta_v H_m}{TV_{m,B}} \quad (1.31)$$

Für ein ideales Gas ist $V_{m,B} = RT/p$ und es folgt:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT_V} = \frac{\Delta_v H_m}{T^2} \quad (1.32)$$

Für das Schmelzen gilt:

$$\frac{dp}{dT_S} = \frac{\Delta_s H_m}{T\Delta_s V_m} \quad (1.33)$$

- **Klassifikation der Phasenübergänge:** Man betrachte Auftragungen von V, H, μ, S und C_p gegen T :
 - Phasenübergang 1. Ordnung: Beim Phasenübergang wird sogenannte »latente Wärme« frei. Es erfolgt eine sprunghafte Änderung von V_m, H, S . C_p weist eine Singularität und der Verlauf von μ einen Knick auf. Beispiele: Sieden, Schmelzen, Fest-Fest-Übergänge (Diamant/Graphit).
 - Phasenübergang 2. Ordnung: Es wird keine Wärme beim Phasenübergang frei. V_m, H, S haben einen Knick, μ einen Wendepunkt und C_p hat einen Sprung, aber keine Singularität. Beispiele: Fest-Fest-Übergang zu energetisch gleichen Kristallstrukturen, Übergang normalleitend/supraleitend.
 - Phasenübergang n-ter Ordnung: Unstetigkeit von $\mu(T)$ in der n-ten Ableitung.

1.5.2 Mehrkomponentensysteme

Wir gehen im folgenden nur von binären Systemen auf!

- **Phase P:** physikalisch/chemisch homogener Bereich. Kann mehrere Komponenten C enthalten. Beispiel für eine Phase sind fest, flüssig, gasförmig, eine Festphase wie z.B. Diamant, Lösung, Gasmischung, flüssige Mischung, Legierung mischbarer Metalle. Beispiele für zwei Phasen sind Eiswasser, Legierungen mit nicht mischbaren Metallen, Dispersionen.
- **Komponente C:** chemisch unabhängiger Bestandteil des Systems. Beispiel: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(s)}$: $C=1$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$: $C=2$. Bei chemischen Reaktionen zwischen den Komponenten ist C die minimale Anzahl der Spezies mittels der man die Zusammensetzung *aller* Phasen beschreiben kann. Kann ein Bestandteil aus anderen gebildet werden, so wird dieser getrichen. *C beinhaltet nur die chemisch unabhängigen Bestandteile!* Ohne Reaktion ist C gleich der Anzahl der Bestandteile, mit Reaktion ist C kleiner als die Anzahl der Bestandteile.
- **Freiheitsgrade:** Zahl der intensiven Zustandsvariablen, die unabhängig voneinander variiert werden können, ohne dass sich die Zahl der Phasen P ändert.
- **Gibbssche Phasenregel:** $F = C - P + 2$
- **Druckabhängigkeit der Zusammensetzung in Zweikomponentensystemen:** In der Flüssigkeit gilt der lineare Zusammenhang (Gerade im Phasendiagramm):

$$p = p_B^* = (p_A^* - p_B^*) \chi_A \quad (1.34)$$

In der Gasphase ist die Zusammensetzung ungleich der in Zusammensetzung in flüssiger Phase. Die Konzentration der flüchtigeren Komponente ist höher. Es gilt:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A} \quad (1.35)$$

Die Zusammensetzung des Gesamtsystems ist gegeben durch:

$$z_A = \frac{n_{A,l} + n_{A,g}}{n_{A,l} + n_{A,g} + n_{B,l} + n_{B,g}} \quad (1.36)$$

- **Dampfdruckdiagramm:** Auftragung des Druckes gegen die Zusammensetzung.
- **Zweiphasengebiet:** Im Zweiphasengebiet (in einem Dampfdruckdiagramm) liegen flüssige und gasförmige Phase nebeneinander vor. Es ist $P=2$, $F=1$.
- **Konnode:** Horizontale Linie die Punkte gleichen Druckes an Phasengrenzen verbindet.
- **Hebelgesetz:** Die Zusammensetzung der Mischung im Zweiphasengebiet wird durch das Hebelgesetz ermittelt. Man wählt einen Punkt im Zweiphasengebiet und legt durch diesen eine Konnode. Es ergeben sich die Länge »linkes Ende des Zweiphasengebietes - gewählter Punkt«, die wir l_α nennen und die Länge »gewählter Punkt - rechtes Ende des Zweiphasengebietes«, die wir l_β nennen. Im linken Bereich außerhalb des Zweiphasengebietes befindet sich die Phase α , im rechten Teil die Phase β . Es gilt:

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta \quad (1.37)$$

- **Siedediagramm:** Auftragung der Temperatur gegen die Zusammensetzung.
- **Azeotrop:** Bei realen Mischungen kommt es durch Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zu Abweichungen vom idealen Verhalten. Es ist z.B. im Siedediagramm ein Maximum oder ein Minimum zu sehen, in dem Siedekurve und Kondensationskurve zusammenlaufen. Dieser Punkt wird als azeotroper Punkt bezeichnet und an ihm lässt sich eine Mischung durch Destillation nicht weiter auftrennen.
- **Flüssig-Flüssig-Phasendiagramme:** Im Zweiphasengebiet sind die Flüssigkeiten nicht vollständig mischbar. Die Zusammensetzung kann über das Hebel Gesetz bestimmt werden. Es herrscht Koexistenz von zwei teilweise ineinander gelösten Flüssigkeiten. Außerhalb besteht vollständige Mischbarkeit der Flüssigkeiten und es existiert nur eine Phase.
- **Fest-Flüssig-Phasendiagramme:** Diese Diagramme sind in der Regel sehr kompliziert und wir betrachten daher nur die Fälle für die gilt $p = \text{const.}$. Da es sich hierbei um komplexe Diagramme handelt: siehe Vorlesung!

1.6 Das chemische Gleichgewicht

1.6.1 Freie Reaktionsenthalpie, Reaktionslaufzahl

- **Reaktionslaufzahl (Reaktionskoordinate):** $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$. Die Reaktionslaufzahl gibt den Ertrag einer Reaktion an. Es ist ν_i der stöchiometrische Koeffizient des Reaktionspartners i in der Reaktionsgleichung.
- **Freie Reaktionsenthalpie:** $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_R G$. Liegt das Gleichgewicht bei den Produkten, so ist $\partial G/\partial \xi < 0$. Liegt das Gleichgewicht bei den Edukten, so ist $\partial G/\partial \xi > 0$. Im Gleichgewicht ist $\partial G/\partial \xi = 0$.
- **Bedeutung der freien Reaktionsenthalpie:** Ist $\Delta_R G < 0$, so ist die Reaktion exergonisch (freiwillig ablaufend), ist $\Delta_R G > 0$, so ist die Reaktion endergonisch (nicht freiwillig ablaufend). Ist $\Delta_R G = 0$, so hat sich das chemische Gleichgewicht eingestellt und die Reaktion kommt zum Stillstand.

1.6.2 Die Gleichgewichtskonstante K

- **Definition der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante:** $K = \prod_i a_i^{\nu_i}$
- **Massenwirkungsgesetz:** Sei die Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$ gegeben, so lautet das zugehörige Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{|\nu_A|} \cdot a_B^{|\nu_B|}} \quad (1.38)$$

- **Gleichgewichtskonstante und freie Standardreaktionsenthalpie:** $\ln(K) = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}$

1.6.3 Homogene und heterogene Gleichgewichte

- **Homogene Gleichgewichte in Gasen:** $K = (p^\ominus)^{-\sum_i \nu_i} \cdot \underbrace{\prod_i p_i^{\nu_i}}_{K_x} \cdot \underbrace{\prod_i \varphi_i^{\nu_i}}_{(*)}$

mit (*) als Abweichung vom idealen Verhalten.

- **Homogene Gleichgewichte in Lösungen:** allgemein gilt $K = \underbrace{\prod_i \chi_i^{\nu_i}}_{K_x} \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i}$

- **Molarität (mol/L):** $K = (c^\ominus)^{-\sum_i \nu_i} \cdot \underbrace{\prod_i \chi_i^{\nu_i}}_{K_c} \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i}$

- **Molalität (mol/kg):**
$$K = (m^\ominus)^{-\sum_i \nu_i} \cdot \underbrace{\prod_i \chi_i^{\nu_i}}_{K_m} \cdot \prod_i \gamma_i^{\nu_i}$$
- **Heterogene Gleichgewichte:** Es liegen mehrere Phasen gleichzeitig vor. Wir definieren, dass die Aktivität von reinen festen oder flüssigen Stoffen $a_i = 1$ ist. Damit erscheinen reine Stoffe nicht mehr im Massenwirkungsgesetz.

1.6.4 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

- **van't Hoffsche Reaktionsisobare:**
$$\left(\frac{\partial \ln(K)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H}{RT^2}$$
- **van't Hoffsche Reaktionsisochore:**
$$\left(\frac{\partial \ln(K)}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_R H}{RT^2}$$
- **Bestimmung der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten:** Durch Integration der van't Hoffschen Gleichungen nach T kann die Temperaturabhängigkeit bestimmt werden.
- **Prinzip des kleinsten Zwanges (le Chatelier):** »Ein System im chemischen Gleichgewicht wick einem äußeren Zwang so aus, dass durch Einstellen der Zustandsparameter der äußere Zwang vermindert wird.«
 - exotherme Reaktion ($\Delta_R H < 0$): Durch Erhöhung von T nimmt K ab und das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung der Edukte.
 - endotherme Reaktion ($\Delta_R H > 0$): Durch Erhöhung von T nimmt K zu und das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung der Produkte.
- **Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten:**
$$\left(\frac{\partial \ln(K_x)}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_R V}{RT}$$

Wird als Beispiel eine Reaktion mit Volumenzunahme betrachtet, so verschiebt sich das Gleichgewicht bei Druckerhöhung auf Seite der Edukte, da K kleiner wird.

1.6.5 Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Bei der Bestimmung von C_i und p_i darf kein Eingriff ins Gleichgewicht erfolgen, da es sonst zu einer Verschiebung von eben diesem kommen würde. Methoden sind daher Spektroskopie, Messung der elektrischen Leitfähigkeit unter Vermeidung von Elektrolyse, Messung der Wärmeleitfähigkeit, Messung des Gesamtdruckes bei Gasreaktionen oder Einfrieren des Gleichgewichtes, da bei sinkender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt.

1.6.6 Zusammenfassung der Gleichgewichtskonstanten

- **Ideales Verhalten:** Bei idealem Verhalten gilt:

$$K_x = \prod_i \chi_i^{\nu_i}; \quad K_p = \prod_i p_i^{\nu_i}; \quad K_c = \prod_i c_i^{\nu_i}; \quad K_m = \prod_i m_i^{\nu_i}$$

- **Allgemeine druckunabhängige Gleichgewichtskonstante:** $\ln(K) = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$
- **Zusammenhang von K , K_p und K_x :**

$$- \quad K = K_x \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum_{i=1}^N \nu_i}$$

$$- \quad K = K_p \cdot (p^\ominus)^{-\sum_{i=1}^N \nu_i}$$

$$- \quad K_p = K_x \cdot (p)^{\sum_{i=1}^N \nu_i}$$

2 Elektrochemie

2.1 Grundbegriffe

2.1.1 Elektrizität

- **Coulomb-Gesetz:** $F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$
- **Elektrische Feldstärke:** $E = F/Q$
- **Elektrischer Fluss:** $\Phi = E \cdot A$; mit der Fläche A , durch die die elektrischen Feldlinien treten.
- **Elektrostatistisches Potential:** $U \equiv \varphi = \int E(r)dr = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$
- **Elektrische Arbeit:** $W = \int QdU$
- **Kapazität:** $Q = C \cdot U$

2.1.2 Begriffe der Elektrochemie

- **Elektroden:** Die positiv geladene Elektrode wird Anode genannt. Zu ihr wandern die negativ geladenen Anionen. Die negative Elektrode wird Kathode genannt. Zu ihr wandern die positiv geladenen Kationen.
- **Ladungszahl:** Die Ladungszahl z gibt an, wieviele Elementarladungen ein Ion trägt. So ist $z(\text{Na}^+) = 1$ und $z(\text{Ca}^{2+}) = 2$. Es steht Z_+ für die Ladungszahl von Kationen und z_- für die Ladungszahl von Anionen.
- **Elektrolyt:** Elektrolyte sind chemische Verbindungen, die in Lösungen in Ionen dissoziieren. Als Elektrolytlösung bezeichnet man eine Lösung aus Elektrolyt mitsamt Lösungsmittel.
- **Äquivalentkonzentrationen:** $\frac{z_+ n_i}{V} = \frac{z_- n_i}{V}$ besagt, dass Lösungen immer elektrisch neutral sein müssen.

2.2 Elektrolytlösungen

2.2.1 Die Faradayschen Gesetze

- **Aufbau:** Zwei Elektroden werden in eine Elektrolytlösung getaucht und eine Spannung wird angelegt.
- **1. Faradaysches Gesetz:** $m \sim Q = I \cdot t$. Die Masse der an den Elektroden freigesetzten Substanzen ist proportional zur geflossenen Ladung.
- **2. Faradaysches Gesetz:** $Q = \frac{m_+}{M_+} z_+ N_A e = \frac{m_-}{M_-} z_- N_A e$. Die durch gleiche Elektrizitätsmengen aus verschiedenen Stoffen abgeschiedene Masse verhält sich wie durch die Ladungszahlen dividierte Molmasse. Es ist $N_A e = F$ die Faradaykonstante. Somit folgt $\frac{m_{1,+}}{m_{2,+}} = \frac{M_{1,+}/z_{1,+}}{M_{2,+}/z_{2,+}}$

2.2.2 Molare Leitfähigkeit

- **Dissoziationsgrad:** $\alpha = \frac{n_0 - n_{\text{undissoziiert}}}{n_0}$. Die Leitfähigkeit hängt vom Dissoziationsgrad α ab. Starke Elektrolyte wie NaCl dissoziieren vollständig wohingegen schwache Elektrolyte wie Essigsäure nur teilweise dissoziieren. Es ist $n_{\text{dissoziiert}} = \alpha \cdot n_0$ und $n_{\text{undissoziiert}} = (1 - \alpha) n_0$.
- **Leitfähigkeit:** $G = \frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{A}{l}$. Die Leitfähigkeit G ist gleich dem reziproken ohmschen Widerstand der Lösung. Jede Lösung hat einen spezifischen Widerstand κ und eine Zellkonstante A/l .
- **Molare Leitfähigkeit:** $\Lambda = \frac{\kappa}{c}$. Eigentlich sollte die molare Leitfähigkeit Λ unabhängig von der Konzentration sein, was auf Grund der interionischen Wechselwirkungen allerdings nicht gegeben ist. Diese Wechselwirkungen haben eine Auswirkung auf die Beweglichkeit der Ionen und damit auch auf die Leitfähigkeit.

2.2.3 Schwache Elektrolyte

- **Dissoziation eines schwachen Elektrolyten:** Ein schwacher Elektrolyt AB dissoziiert zu A^+ und B^- . Für das Gleichgewicht folgt unter Verwendung des Dissoziationsgrades (und $c_{A^+} = c_{B^-}$):

$$K_c = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}} = \frac{c_0^2 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) c_0} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

- **Dissoziationsgrad und molare Leitfähigkeit:** $\alpha = \frac{\Lambda(c)}{\Lambda_0}$. Es ist Λ_0 die molare Grenzleitfähigkeit bei vollständiger Dissoziation d.h. bei unendlicher Verdünnung.

- **Ostwaldsches Verdünnungsgesetz:** Aus dem Gleichgewicht folgt unter Verwendung der molaren Leitfähigkeit das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz:

$$K_c = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda(c)^2}{\Lambda_0^2 (1 - \Lambda(c)/\Lambda_0)} \cdot c = \frac{\Lambda(c)^2 \cdot c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda(c))}$$

2.2.4 Starke Elektrolyte

- **Kohlrauschsches Quadratwurzelgesetz:** Für die Leitfähigkeit starker Elektrolyten gilt das Kohlrauschsche Quadratwurzelgesetz:

$$\Lambda(c) = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$$

- **Debye-Hückel Theorie:** Bei starken Elektrolyten treten in Elektrolytlösungen Wechselwirkungen zwischen den Ionen auf, sodass sich um ein zentrales Ion eine Ionenwolke aus entgegengesetzt geladenen Ionen bildet. Diese Ionenwolke hat das Potential $\varphi(r)_w$ und den Radius $1/\beta$. Folgende Annahmen werden in der Debye-Hückel Theorie gemacht:

- Starke Elektrolyte dissoziieren vollständig.
- Ionen sind Kugeln mit dem Radius a
- Die Ionen sind nicht polarisierbar.
- Es wird nur die Elektrostatik betrachtet.
- $E_{\text{Coulomb}} \ll k_B T$

- **Poisson-Gleichung:**
$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

- **Ionenstärke:**
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 c_i$$

- **Debye-Länge:**
$$\frac{1}{\beta} = \left(\frac{N_A \cdot 2c^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (I)^{\frac{1}{2}}$$

- **Potential und Ladungsdichte von Ionenwolke und Zentralatom:** Das Potential von Zentralatom und Ionenwolke setzt sich zusammen aus dem Coulombpotential des Zentralions φ_z und dem Potential der Ionenwolke φ_w :

$$\varphi(r) = \varphi_z + \varphi_w = \frac{z_i e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \left(\frac{\exp(a/\beta)}{1 + (a/\beta)} \right) \cdot \frac{\exp(-r/\beta)}{r}$$

Die Ladungsdichte ist gegeben über:

$$\rho(r) = -\frac{N_A \cdot 2e^2}{k_B \cdot T} \cdot I \cdot \varphi(r)$$

- **Interionische Wechselwirkungen:** Es können (unter anderem) folgende interionische Wechselwirkungen auftreten (entnommen aus »Scriptum zum Physikalisch Chemischen Grundpraktikum«, Sommersemester 2006, HD Dr. Michael Maskos):
 - Relaxation der Elektronenwolke: Dadurch, dass Kationen und Anionen in entgegengesetzte Richtungen wandern, kommt es zu einer asymmetrischen Verzerrung der Ionenwolke. Der Neuaufbau der symmetrischen Ionenwolke kostet zusätzliche Energie und senkt somit die Leitfähigkeit. Alternativ lässt sich dieser Effekt auch so verstehen, dass das Zentralion sich vom Schwerpunkt der Ionenwolke entfernt, wodurch eine zusätzliche Coulombkraft auftritt, die das Ion zum Schwerpunkt zurückziehen will.
 - Elektrophoretischer Effekt: Die hydrodynamische Reibung der Ionen $F_R = 6\pi\eta r v$ bei ihrer Wanderung wird dadurch verstärkt, dass ihre Hydrathüllen mit den Hydrathüllen der entgegengesetzt wandernden Ionenwolke wechselwirken. Als effektive Wanderungsgeschwindigkeit muss daher statt der Ionengeschwindigkeit v_+ die relative Geschwindigkeit $v_+ + v_-$ betrachtet werden. Dies führt aber zu einer erhöhten Reibungskraft und somit zu einer verminderten Leitfähigkeit.
- **Aktivität und Aktivitätskoeffizient:** $a_i = c_i \cdot \gamma_i$. Es ist a_i die Aktivität des Ions i und γ_i der zugehörige Aktivitätskoeffizient.
- **Mittlerer Aktivitätskoeffizient:** $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$; $\nu = \nu_+ + \nu_-$
- **Mittler Aktivität:** $a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$; $\nu = \nu_+ + \nu_-$
- **Mittlere Konzentration:** $c_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot c$; $\nu = \nu_+ + \nu_-$
- **Chemisches Potential:** Betrachtet man die Solvations-freie-Enthalpie, so kann man sich diese als »freie Arbeit« vorstellen, die notwendig ist um ein Ion in einem (beliebigen) Medium zu erzeugen abzüglich der Arbeit die nötig wäre um das gleiche Ion im Vakuum zu erzeugen. Wird dies gemessen, so erhält man quasi ein gemittelttes chemisches Potential:

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu_+ + \nu_-}$$

Mit der Definition des chemischen Potentials $\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln(a)$ folgt (siehe Vorlesung für eine detailliertere Herleitung) für den mittleren Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \cdot \left(\frac{2\epsilon_0^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{I}$$

2.3 Einzelne Ionen

2.3.1 Grenzleitfähigkeit der Ionen

- **Grenzleitfähigkeit:** Die Grenzleitfähigkeit eines Salzes $\Lambda_0 = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^-$.

- **Additivitätsgesetz:** Die Grenzleitfähigkeit einer Verbindung kann aus den Grenzleitfähigkeiten der einzelnen Ionen, aus denen sich die Verbindung zusammensetzt, bestimmt werden. So lässt sich beispielsweise Λ_0 (HAc) aus den Grenzleitfähigkeiten von NaAc, NaCl und HCl bestimmen. Grenzleitfähigkeiten (für einzelne Ionen) sind tabelliert.

2.3.2 Ionenbeweglichkeit

- **Kraftwirkungen aus ein Ion in einem elektrischen Feld:** Wird an eine Elektrolytlösung eine Spannung angelegt, so erfahren die Ionen eine elektrische Kraftwirkung $F_{el} = z \cdot eE$, der eine Reibungskraft (Stokesche Reibungskraft) $F_R = 6\pi\eta r v$ (η ist die Viskosität des Lösungsmittels, v die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions und r der Ionenradius).
- **Wanderungsgeschwindigkeit:** Sind elektrische Kraft und Reibungskraft gleich, so ergibt sich für die Wanderungsgeschwindigkeit:

$$v = \frac{ze}{6\pi\eta r} \cdot E$$

Die Driftgeschwindigkeit ist demnach proportional zur elektrischen Feldstärke.

- **Ionenbeweglichkeit:** $v_+ = u_+ \cdot E$; $v_- = u_- \cdot E$. Hierbei ist u die Ionenbeweglichkeit, für die allgemein gilt:

$$u = \frac{|z| \cdot e}{6\pi\eta r}$$

- **Zusammenhang zwischen molarer Grenzleitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit:** Betrachten wir die Anzahl der Ladungen, die sich durch eine Fläche in einem bestimmten Zeitraum bewegen, so gilt:

$$I = \frac{Q}{t} = F \cdot A (\nu_+ \cdot c_+ \cdot z_+ \cdot v_+ + \nu_- \cdot c_- \cdot z_- \cdot v_-)$$

Das elektrische Feld $E = U/l$ (l ist der Abstand zwischen zwei geladenen Platten). Weiterhin ist die Leitfähigkeit $G = \kappa \cdot A/l$. Damit folgt:

$$\begin{aligned} \frac{I}{U} &= \frac{1}{R} = G = \frac{FA(\nu_+ \cdot c_+ \cdot z_+ \cdot v_+ + \nu_- \cdot c_- \cdot z_- \cdot v_-)}{U} \\ &= \frac{F(\nu_+ \cdot c_+ \cdot z_+ \cdot v_+ + \nu_- \cdot c_- \cdot z_- \cdot v_-)}{\underbrace{E}_{\kappa}} \cdot \frac{A}{l} \end{aligned}$$

Betrachten wir nur die positiven Ionen. Die Ionenbeweglichkeit $u_+ = v_+/E$. Die molare Grenzleitfähigkeit $\Lambda_0^+ = \kappa_+/c_+$. Damit folgt:

$$\kappa = \frac{F(v_+ c_+ z_+)}{E} = F u_+ c_+ z_+ \quad \Rightarrow \quad \Lambda_0^+ = u_+ (c \rightarrow 0) F z_+$$

2.3.3 Hittorfsche Überföhrungszahlen

- **Bedeutung:** Die Hittorfschen Überföhrungszahlen geben an, welcher Anteil des Stroms durch Kationen und Anionen getragen wird. Es ist t^+ der Anteil der Kationen und t^- der Anteil der Anionen. Damit gilt (I = Strom):

$$t^+ = \frac{I^+}{I^+ + I^-} \quad \text{bzw.} \quad t^- = \frac{I^-}{I^+ + I^-}$$

- **Definition der Überföhrungszahlen:** Setzt man in obige Beziehung die Definition des Stromes $I = A \cdot F \cdot v^+ \cdot c^+ \cdot z^+$ ein, so folgt

$$t^+ = \frac{u^+}{u^+ + u^-} = \frac{\nu^+ \Lambda^+}{\Lambda}$$

In der Summe muss gelten $t^+ + t^- = 1$

- **Durchföhrung:** Es wird die Wanderung farbiger Ionen beobachtet (Versuch 5.2 im PC Grundpraktikum) und das Verhöltnis der Überföhrungszahlen zueinander betrachtet.

2.3.4 Beweglichkeit von Hydroxonium- und Hydroxidionen

- **Experimenteller Befund:** Die Ionenbeweglichkeit u (H_3O^+) und u (OH^-) ist etwa 5-10 mal h6her als die Leitföhigkeit anderer monovalenter Ionen. Weiterhin ist die Leitföhigkeit von Eis gr66er als die von Wasser. Grund hierföur ist, dass sich nicht die Ionen selbst, sondern nur Ladungen bewegen m6ussen. Es findet nur ein Protonen-6bertrag auf andere Wasserionen statt. Dieser gelingt nur in der richtigen Orientierung, weshalb Eis, bedingt durch sein Kristallgitter, besser leitet als fl6ussiges Wasser.
- **Beweglichkeit anderer Ionen:** Durch Bildung von Hydrath6ullen wird die Beweglichkeit von Ionen verringert. So hat Li^+ zwar den kleinsten Ionenradius, aber die gr66te Hydrath6ulle. Daher nimmt die Beweglichkeit der Alkalimetalle in der 1. Hauptgruppe zu und der effektive Ionenradius in wässrigem Medium ab. Grund hierföur ist, dass bei kleinen Ionen die Ladung konzentrierter ist und dadurch ein gr66eres Feld erzeugt wird, was eine st6arkere Hydratation bewirkt.

2.3.5 Thermodynamik von Ionen in L6sung

- **Solvatationsenthalpie:** $\Delta_{\text{Solv}} G^{\ominus} = N_{\text{A}} \cdot \frac{(z_{\pm} e)^2}{8\pi\epsilon_0 r} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right)$. Die Solvatationsfreie Enthalpie ist die Differenz der Enthalpie um das Ion im Medium und im Vakuum zu erzeugen. Wichtig ist die Enthalpiebetrachtung um den Transfer von Ionen durch Zellmembranen zu verstehen.

2.4 Elektrochemische Zellen

2.4.1 Die Daniell-Zelle

- **Aufbau:** Die Daniell-Zelle besteht aus einer Zink und einer Kupferelektrode, die entsprechend in eine ZnSO_4 bzw. CuSO_4 Lösung getaucht sind. An der Kathode findet die Reduktion von Kupferionen statt und an der Anode die Oxidation von Zink. Es ist, da die Halbzellen gekoppelt sind, an einem angeschlossenen Amperemeter ein Stromfluß zu beobachten. Die annehmbare Spannung wird als »Klemmspannung« oder auch »Elektromotorische Kraft« E_0 bezeichnet. Beim Daniell-Element ist $E_0 = 1,1\text{V}$.
- **Anlegen einer Spannung:** Wird eine Spannung angelegt, so können folgende drei Fälle auftreten:
 - $U < E_0 \Rightarrow \Delta G < 0$: Galvanische Zelle
 - $U = E_0 \Rightarrow \Delta G = 0$: kein Stromfluss (Gleichgewichtszustand)
 - $U > E_0 \Rightarrow \Delta G > 0$: Elektrolyse

2.4.2 Elektrochemische Halbzellen

- **Nomenklatur:** Es kennzeichnet | eine Phasengrenze (z.B. zwischen einer Lösung und einer festen Elektrode) und || eine Salzbrücke.
- **Gaselektroden:** Eine inerte Metallelektrode wird mit einem Gas in einer Lösung umspült. Ein Beispiel hierfür ist die Standardwasserstoffelektrode $\text{Pt}|\text{H}_2, \text{H}^+ : \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 0,5 \text{H}_2$.
- **Redoxelektroden:** Die (inerte) Elektrode taucht in einer Lösung aus zwei Stoffen, die durch Oxidation ineinander übergehen, wie zum Beispiel $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$.
- **Metallionen-Elektroden:** Eine Metallelektrode taucht in eine Lösung ihres eigenen Salzes, wie zum Beispiel $\text{Ag}|\text{Ag}^+$.
- **Elektroden 2. Art:** Die Elektrode ist in Kontakt mit einem schwerlöslichen Salz, das wiederum in Kontakt mit dem Elektrolyten ist. Wichtige Beispiele sind die Silber-Silberchlorid Elektrode $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ und die Kalomelektrode $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$.
- **Verbindung zweier Halbzellen:** Um zwei Halbzellen zu verbinden, können diese entweder in die gleiche, räumlich nicht getrennte, Elektrolytlösung getaucht oder über eine Salzbrücke verbunden werden.

2.4.3 Elektrodenpotentiale

- **Elektrodenpotentiale:** Werden zwei Halbzellen miteinander verbunden, so ist zwischen ihnen eine Potentialdifferenz messbar. Jeder Halbzelle ist eine reversible Zellspannung zugeordnet. Als Bezugspunkt zur Messung der Halbzellenpotentiale wurde die Standardwasserstoffelektrode verwendet, deren Potential willkürlich auf Null gesetzt wird. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Halbzellen ergibt sich über $E = E_{\text{rechts}} - E_{\text{links}}$.

- **Spannungsreihe:** Die tabellierten Halbzellenpotentiale werden als Spannungsreihe bezeichnet. Generell werden in der Elektrochemie alle Reaktionen als Reduktion formuliert. Je höher (positiver) das Halbzellen Potential ist, desto stärker ist die Oxidationskraft der Halbzelle und umgekehrt ist die Reduktionskraft umso größer je kleiner (negativer) das Potential wird. Die tabellierten Halbzellenpotentiale wurden bei Standardzustand bestimmt und werden aus diesem Grund auch als Standardpotentiale E^\ominus bezeichnet.

2.4.4 Thermodynamik der elektrochemischen Zelle

- **Elektrische Arbeit:** $W_{\text{el}} = I \cdot U \cdot t = z \cdot F \cdot E$. Es sind z die Anzahl der übertragenen Elektronen und E die Zellspannung (nicht das elektrische Feld!).
- **Maximale Nicht-Volumenarbeit:** $\Delta G = -zFE$ bzw. $\Delta G^\ominus = -zFE^\ominus$
- **Thermodynamik:** Ist E^\ominus positiv, so ist ΔG^\ominus negativ und die Reaktion läuft spontan ab. Ist E^\ominus hingegen negativ, so wird ΔG^\ominus positiv und die Reaktion läuft nicht spontan ab.

2.4.5 Die Nernst-Gleichung

- **Herleitung:** Ausgehend von der Reaktion $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ kann das Massenwirkungsgesetz in folgender Form ausgestellt werden, wobei wir von dem Reaktionsquotienten Q sprechen, wenn das Gleichgewicht noch nicht eingestellt ist.:

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

Für die freie Reaktionsenthalpie ist bekannt, dass gilt

$$\Delta_{\text{R}}G = \Delta_{\text{R}}G^\ominus + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) = \Delta_{\text{R}}G^\ominus + RT \ln (Q)$$

Unter Verwendung der Definition der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G = -zFE$ folgt

$$-zFE = -zFE^\ominus + RT \cdot \ln (Q)$$

Daraus folgt die Nernstgleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln (Q)$$

- **Anmerkungen:** Folgende Punkte sind bei der Anwendung der Nernst-Gleichung zu beachten:
 1. Es ist darauf zu achten, dass der Reaktionsquotient nur eingesetzt werden darf, wenn die Nernstgleichung mit einem Minus geschrieben wird. Ansonsten ist der reziproke ($1/Q$) Reaktionsquotient zu verwenden.

2. Häufig findet man die Nernstgleichung in der Form, dass R , $T = 298,15\text{K}$ und F zu einem Faktor $0,059\text{V}$ zusammengefasst wurden. Hierbei ist zu beachten, dass der natürliche Logarithmus in den dekadischen umgewandelt wurde. Der Umrechnungsfaktor ist $1/\log e^1$.

- **Gleichgewicht:** Befinden wir uns im Gleichgewichtszustand, so ist die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G = -zFE = 0$. Damit ist auch das Potential $E = 0$. In diesem Fall folgt für die Nernst-Gleichung:

$$0 = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln(K)$$

2.4.6 Die Gleichgewichts-Galvanispannung einzelner Elektroden

- **Elektrochemisches Potential:** Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}$ ist definiert als:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^\ominus + RT \ln(a_i) + z_i F \varphi$$

- **Metallionenelektroden:** Ein Metallstab befindet sich in einer Lösung. Es gehen Metallionen entweder in Lösung und der Stab lädt sich negativ auf oder es scheiden sich die Metallionen als Metall ab, wodurch sich der Stab positiv auflädt. Die chemischen Potentiale des Metalles $\mu_{\text{Me}}(s)$ und der Metallionen $\mu_{\text{Me}^{z+}}(\ell)$ in Lösung sind nicht gleich, wodurch sich eine Potentialdifferenz bildet. Es ist $z_i F \varphi$ der elektrostatische Anteil d.h. die Arbeit, die notwendig ist, um ein Mol Ladung ins innere der Phase zu bringen. Im Gleichgewicht gilt $\tilde{\mu}_{\text{Me}^{z+}} = \tilde{\mu}_{\text{Me}}$. Eingesetzt ergibt sich:

$$\Delta\varphi = \varphi(s) - \varphi(\ell) = \underbrace{\frac{\mu_{\text{Me}^{z+}}^\ominus - \mu_{\text{Me}}^\ominus}{zF}}_{\Delta\varphi^\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}}\right)$$

Hierbei ist $\Delta\varphi^\ominus$ die Standardgalvanispannung. Da die Aktivität von reinen Stoffen gleich eins ist, folgt daraus somit die Nernstgleichung (für Metallionenelektroden):

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{1}{a_{\text{Me}^{z+}}}\right)$$

- **Redoxelektroden:** Es werden Elektroden zwischen zwei Spezies ausgetaucht. Sind A und B keine Reinstoffe und/oder Feststoffe, so lautet die Nernstgleichung für die Reaktion $A + ze^- \rightarrow B$, wobei $a_{e^-} = 1$ ist:

$$Q = \frac{a_B}{a_A \cdot a_{e^-}^z} = \frac{a_B}{a_A} \Rightarrow \Delta\varphi = \Delta\varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_B}{a_A}\right)$$

- **Gaselektrode:** Anstelle der Aktivität taucht in der Nernstgleichung für Gase die Fugazität auf.

- **Elektrode 2. Art:** Für die $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Ag}^+$ Elektrode ist der potentialbestimmende Schritt die Reduktion von Silber: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$. Die Nerstgleichung lautet damit:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^{\ominus} - \frac{RT}{1F} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} \right)$$

Die Silberionenaktivität kann auch durch das Löslichkeitsprodukt $k(\text{AgCl})$ beschrieben werden:

$$k(\text{AgCl}) = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad \Rightarrow \quad a_{\text{Ag}^+} = \frac{k(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Damit ergibt sich nur noch eine Abhängigkeit von den Chloridionen.

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cl}^-}}{k(\text{AgCl})} \right) = \underbrace{\Delta\varphi^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln(k(\text{AgCl}))}_{=\Delta\varphi_{\text{neu}}^{\ominus}} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-})$$

Wird deren Aktivität zum Beispiel durch festes AgCl konstant gehalten, so liefert die Elektrode ein konstantes Potential.

2.4.7 Diffusionspotential

- **Annahme:** Zwei Zellen sind durch eine Membran getrennt. Unter der Annahme, dass die Anionen schneller als die Kationen diffundieren, baut sich an der Trennwand ein Potential auf. Dieses verhindert weitere Diffusion.

2.4.8 Membranpotentiale

- **Aufbau:** Zwei Zellen sind durch eine semipermeable (erlauben die selektive Diffusion einzelner Ionen) Membran getrennt. Sind die Zellen mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen befüllt, aber vor Gleichgewichtseinstellung elektrisch neutral, so bildet sich durch Diffusion einer Ionensorte eine Potentialdifferenz aus. Es beginnen zwei Kräfte – die Diffusion und das Potential – gegeneinander zu wirken.
- **Nernstgleichung am Beispiel von KCl:** Zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen (1) und (2) aus KCl sind durch eine für Kaliumionen semipermeable Membran getrennt. Es genügt also die K^+ Ionen zu betrachten. Im Gleichgewicht gilt $\tilde{\mu}_{\text{K}^+}(1) = \tilde{\mu}_{\text{K}^+}(2)$. Damit folgt ($z = 1$):

$$\mu_{\text{K}^+}^{\ominus}(1) + RT \ln(a_{\text{K}^+}(1)) + F\varphi(1) = \mu_{\text{K}^+}^{\ominus}(2) + RT \ln(a_{\text{K}^+}(2)) + F\varphi(2)$$

Damit ergibt sich analog zu den Metallionenelektroden als Nernstgleichung:

$$\Delta\varphi = \varphi(2) - \varphi(1) = -\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a(2)}{a(1)} \right)$$

- **Donnan-Gleichgewicht:** Zwei Zellen sind durch eine für Na^+ und Cl^- semipermeable Membran getrennt. In Zelle (1) befindet sich eine Mischung aus NaCl und NaAC und in Zelle (2). Im Gleichgewicht gilt ($z = 1$) $\tilde{\mu}_{\text{Na}^+}(1) = \tilde{\mu}_{\text{Na}^+}(2)$ und $\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}(1) = \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}(2)$. Eingesetzt folgt damit für diese Ionen:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Na}^+}^{\ominus} + RT \ln(a_{\text{Na}^+}(1)) + F\varphi(1) &= \mu_{\text{Na}^+}^{\ominus} + RT \ln(a_{\text{Na}^+}(2)) + F\varphi(2) \\ \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus} + RT \ln(a_{\text{Cl}^-}(1)) + F\varphi(1) &= \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus} + RT \ln(a_{\text{Cl}^-}(2)) + F\varphi(2)\end{aligned}$$

Durch Addition ergibt sich das sogenannte Donnan-Gleichgewicht, das in biologischen Systemen von Bedeutung ist:

$$a_{\text{Na}^+}(1) \cdot a_{\text{Cl}^-}(1) = a_{\text{Na}^+}(2) \cdot a_{\text{Cl}^-}(2)$$

2.5 Anwendungen

2.5.1 Glaselektrode zur pH-Messung

- **Aufbau:** Eine Glasmembran aus SiO_2 , CaO und Na_2O wird in ein wässriges Medium eingebracht. Hierdurch werden Natriumionen durch H_3O^+ ausgetauscht. Die Glasschicht beginnt »aufzuquellen« und es bildet sich eine 5-500nm dicke Quellschicht, die als Haber-Hangard Schicht (HHS) bezeichnet wird. Es bildet sich zwischen dem wässrigen Medium (L) und der Quellschicht ein Gleichgewicht aus:

$$\mu_{\text{H}^+}^{\ominus} + RT \ln(a_{\text{H}^+}(\text{HHS})) + F\varphi(\text{HHS}) = \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} + RT \ln(a_{\text{H}^+}(\text{L})) + F\varphi(\text{L})$$

Damit folgt als Nernstgleichung:

$$\Delta\varphi = \varphi(\text{L}) - \varphi(\text{HHS}) = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{H}^+}(\text{HHS})}{a_{\text{H}^+}(\text{L})}\right)$$

- **pH-Wert Messung:** Eine oben genannte Glasmembran umschließt im Inneren eine Lösung mit bekannter H^+ -Ionenkonzentration, wodurch der pH-Wert bekannt ist. Außen wird die Glasschicht in ein wässriges Medium eingebracht. Auf beiden Seiten bildet sich somit eine HHS aus. Über die Glasmembran selbst bildet sich kein Diffusionspotential, d.h. die Ionen können die Membran nicht passieren. Die innere Lösung und die innere HHS werden mit (1), die äußere HHS und Lösung mit (2) bezeichnet. Es ergibt sich nach Nernst:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi &= \varphi(1) - \varphi(2) = \varphi(\text{L1}) - (\varphi(\text{HHS1}) - (\varphi(\text{L2}) - \varphi(\text{HHS2}))) \\ &= \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{H}^+}(\text{HHS1})}{a_{\text{H}^+}(\text{L1})}\right) - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{H}^+}(\text{HHS2})}{a_{\text{H}^+}(\text{L2})}\right) \\ &= \underbrace{\frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{H}^+}(\text{HHS1})}{a_{\text{H}^+}(\text{HHS2})}\right)}_{\text{Asymmetriepotential}} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{H}^+}(\text{L1})}{a_{\text{H}^+}(\text{L2})}\right) = \Delta\varphi_{\text{asym}} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{H}^+}(\text{L1})}{a_{\text{H}^+}(\text{L2})}\right)\end{aligned}$$

Der pH-Wert ist gegeben über:

$$-\ln(a_{\text{H}^+}) = -\ln\left(10^{\log(a_{\text{H}^+})}\right) = -\log(a_{\text{H}^+}) \cdot \ln(10) = \frac{1}{\log(e^1)} \cdot \text{pH}$$

Damit ergibt sich für die Elektrode:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{asym}} + \frac{RT}{F} \frac{1}{\log(e^1)} (\text{pH}(1) - \text{pH}(2))$$

2.5.2 Batterien

- **Alkali-Mangan Batterie:** Ein Kohlestift bildet die positive Elektrode. Er ist von einer Schicht als MnO_2 umgeben und taucht in eine Elektrolytlösung. Die Anordnung ist von einem Zn-Mantel umgeben, der als negative Elektrode dient.

- Oxidation: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Reduktion: $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{MnOOH} + 2\text{OH}^-$
- Elektrolyt: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{OH}^- \rightarrow \underbrace{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2}_{\text{inaktiv}} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Gesamtreaktion: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnOOH} + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

- **Blei-Schwefelsäure-Batterie (Bleiakkumulator):** Eine Pb-Elektrode und eine PbO_2 -Elektrode tauchen in H_2SO_4 . Im Folgenden läuft der Entladevorgang nach rechts und der Ladevorgang nach Links ab.

- Oxidation (Anode): $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
- Reduktion (Kathode): $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Gesamtreaktion: $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

- **Nickel-Metallhydrid Akkumulator:** Es ist M eine Metalllegierung aus V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co und Fe.

- Oxidation: $\text{MH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- Reduktion: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$
- Gesamtreaktion: $\text{NiOOH} + \text{MH} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{M}$

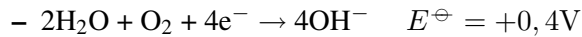
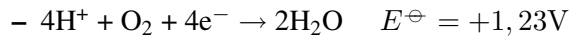
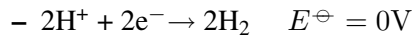
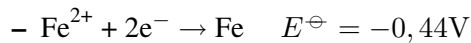
- **Lithiumionen Akkumulator:** Eine Lithiumverbindung gibt Elektronen ab und bildet hierbei Lithiumionen. Diese Lithiumionen bilden mit dem breitgestellten Kohlenstoff Interkalationsverbindungen (Einlagerungsverbindungen, siehe Anorganische Chemie von Erwin Riedel).

- Oxidation: $\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-n}\text{CoO}_2 + n\text{e}^- + n\text{Li}^+ \quad (0 \leq n \leq 1)$
- Reduktion: $n\text{Li}^+ + \text{C} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CLi}_n$
- Gesamtreaktion: $\text{LiCoO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{Li}_{1-n}\text{CoO}_2 + \text{CLi}_n$

- **Brennstoffzellen:** In einer Brennstoffzelle wird durch die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser Energie gewonnen.

2.5.3 Korrosion

- **Rosten von Eisen:** In wässrigem Medium finden folgende Reaktionen mit Eisen statt:



Da alle genannten Reaktionen in wässrigem Medium ein positiveres Redoxpotential haben als die Zersetzung von elementarem Eisen, wird Eisen in Wasser immer oxidiert.

- **Korrosionsschutz:** Um Eisen (oder andere Metalle) zu schützen, wird es (zum Beispiel) mit Zink ($E^\ominus = -0,76\text{V}$) oder Magnesium ($E^\ominus = -2,36\text{V}$), d.h. mit einem Metall mit niedrigerem Redoxpotential überzogen. Das »unedlere« Metall wird nun zuerst oxidiert. Selbst wenn sich, zum Beispiel durch einen Kratzer in der Schutzschicht, Eisenionen bilden, so werden diese sofort unter Bildung von Zinkionen reduziert. Werden hingegen edlere Materialien verwendet, so schützen diese zwar auch das Eisen, sorgen aber bei einer Veröretzung der Schutzschicht dafür, dass Eisen zugunsten des edleren Metalles oxidiert wird. Der Korrosionsschutz begünstigt in diesem Fall die Korrosion und schützt nicht mehr.
- **Opferanoden:** Bei großen Gegenständen werden Opferanoden verwendet. Dies sind unedlere Stoffe, die mit dem zuschützenden Gegenstand verbunden werden und, wie der Gegenstand, in Kontakt mit der Umwelt sind. Anwendungsgebiete sind zum Beispiel Pipelines, Brücken und Schiffe bei denen das Überziehen mit einer Schutzschicht unwirtschaftlich ist.

- →

- →

2.5.4 Schmelzflusselektrolyse

Wurde von Professor Gutmann nicht behandelt. Siehe Anorganische Chemie von Erwin Riedel oder Physikalische Chemie von P.W. Atkins.

3 Kinetik

A Anhänge

A.1 Kreisprozesse

Hinweis: Auf das Setzen des Δ -Zeichen vor die einzelnen Größen wird im Folgenden verzichtet.

A.1.1 Herleitung: Adiabatengleichung

Vor der Diskussion der Kreisprozesse sind noch einige Beziehungen herzuleiten. Betrachte wir zunächst Adiabaten. Für die innere Energie gilt $dU = TdS - pdV$. Da bei Adiabaten $\delta Q = 0$ gilt ist auch $dS = 0$ und somit folgt $dU = -pdV$. Weiterhin gilt $dU = C_V dT$. Setzen wir beide Definitionen für dU gleich und für $p = nRT/V$ ein, so folgt:

$$-\frac{nRT}{V}dV = C_V dT \quad \Rightarrow \quad -nR \frac{1}{V}dV = C_V \frac{1}{T}dT \quad (\text{A.1})$$

Durch Integration erhält man:

$$-nR \cdot \ln \left(\frac{V_A}{V_E} \right) = C_V \cdot \ln \left(\frac{T_A}{T_E} \right) \quad (\text{A.2})$$

Umstellen führt zu:

$$-\ln \left(\frac{V_A}{V_E} \right) = + \ln \left(\frac{V_E}{V_A} \right) = \underbrace{\frac{C_V}{nR}}_c \cdot \ln \left(\frac{T_A}{T_E} \right) = \ln \left(\frac{T_A}{T_E} \right)^c \quad (\text{A.3})$$

Durch Entfernen der Logarithmen erhalten wir schließlich die Beziehung:

$$\left(\frac{V_E}{V_A} \right) = \left(\frac{T_A}{T_E} \right)^c \quad \Rightarrow \quad V_A T_A^c = V_E T_E^c \quad (\text{A.4})$$

Wenden wir dies nun auf die Adiabaten an, die uns in den Kreisprozessen begegnen werden: Es laufen die Adiabaten von $1 \rightarrow 2$ und von $3 \rightarrow 4$. Damit gilt:

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c \quad \text{und} \quad V_3 T_3^c = V_4 T_4^c \quad (\text{A.5})$$

Für $V_1 = V_4$ und $V_2 = V_3$ ergibt sich:

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right) = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c, \quad \left(\frac{T_4}{T_1} \right)^c = \left(\frac{V_3}{V_4} \right) = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^c \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \quad (\text{A.6})$$

Setzen wir hierfür die ideale Gasgleichung in der Form $T = pV/(nR)$ ein, so erhalten wir:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \quad (\text{A.7})$$

Diese beiden Erkenntnisse werden im Folgenden bei den einzelnen Kreisprozessen dazu verwendet werden die erhaltenen Beziehungen zu vereinfachen.

Mit Hilfe der Beziehung (A.4) lässt sich nunmehr die Adiabatengleichung herleiten:

$$\frac{T_A}{T_E} = \frac{p_A V_A / (nR)}{p_E V_E / (nR)} = \frac{p_A V_A}{p_E V_E} = \left(\frac{V_E}{V_A} \right)^{1/c} \Rightarrow p_A V_A^{1+1/c} = p_E V_E^{1+1/c} \quad (\text{A.8})$$

Sei nun $1 + 1/c = \gamma$ der Adiabatenkoeffizient und es gilt für ideale Gase $C_p - C_V = nR$:

$$1 + \frac{1}{c} = \gamma = 1 + \frac{nR}{C_V} = \frac{C_V + nR}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} \quad (\text{A.9})$$

Damit erhalten wir die Adiabatengleichung:

$$p \cdot V^\gamma = \text{const.} \quad \text{mit } \gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (\text{A.10})$$

A.1.2 Herleitung: Isobare Volumenarbeit

Weiter wollen wir zeigen, dass für die isobare Volumenarbeit gilt $W_{12} = -p(V_2 - V_1) = (C_V - C_p)(T_2 - T_1)$:

$$W = - \int p dV \quad \text{für } p = \text{const.} : \quad W_{12} = -p(V_2 - V_1) \quad (\text{A.11})$$

Da $p = \text{const.}$ gilt (unter Verwendung von $pV = nRT$) auch:

$$p_1 = \text{const.} = p_2 \Rightarrow \frac{T_1 R}{V_1} = \frac{T_2 R}{V_2} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{A.12})$$

Wir können daher in (A.11) p durch die ideale Gasgleichung ersetzen. Hierbei ist es egal, ob für die Temperatur T_1 oder T_2 eingesetzt wird. Dies kann durch Gleichung (A.12) überprüft werden. Es folgt aus Gleichung (A.11) durch Einsetzen von $p = T_2 \cdot R/V_2$:

$$W_{12} = - \frac{RT_2}{V_2} (V_2 - V_1) = - \frac{RT_2}{V_2} \cdot V_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \quad (\text{A.13})$$

Durch Einsetzen von $T_1/T_2 = V_1/V_2$ folgt:

$$-R \left(T_2 - \frac{T_1}{T_2} \cdot T_2 \right) = -R(T_2 - T_1) \quad (\text{A.14})$$

Da für ideale Gase $C_p - C_V = R$ gilt, erhalten wir damit aus Gleichung (A.15) schließlich:

$$W_{12} = - (C_p - C_V) (T_2 - T_1) = (C_V - C_p) (T_2 - T_1) \quad (\text{A.15})$$

A.1.3 Carnot Kreisprozess

Schritt 1: Isotherme Kompression von $1 \rightarrow 2$, $dT = 0$

Schritt 2: Adiabatische Kompression von $2 \rightarrow 3$, $\delta Q = 0$

Schritt 3: Isotherme Expansion von $3 \rightarrow 4$, $dT = 0$

Schritt 4: Adiabatische Expansion von $4 \rightarrow 1$, $\delta Q = 0$

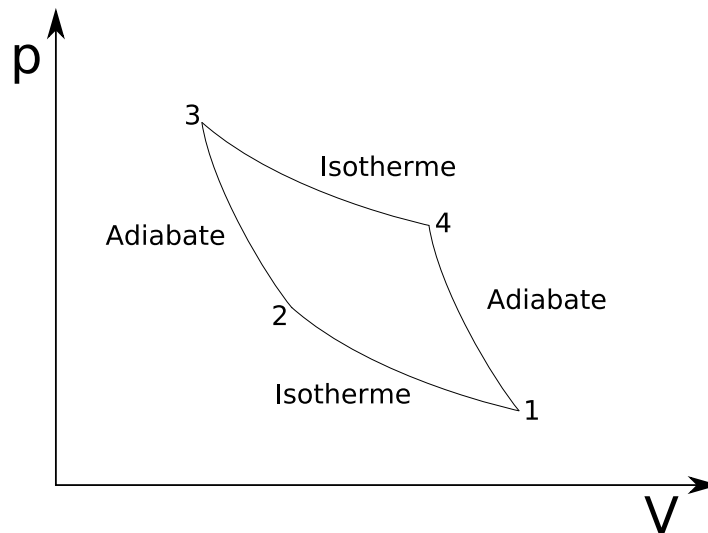


Abbildung A.1: Carnot Kreisprozess im pV-Diagramm

Wärmemenge Q

- isotherme Kompression: $Q_{12} = -W_{12} = +nRT_1 \cdot \ln(V_2/V_1)$ mit $T_1 = T_2$
- adiabatische Kompression: $Q_{23} = 0$
- isotherme Expansion: $Q_{34} = -W_{34} = +nRT_3 \cdot \ln(V_4/V_3)$ mit $T_3 = T_4$
- adiabatische Expansion: $Q_{41} = 0$
- Gesamt: $Q_{\text{gesamt}} = nRT_1 \ln(V_2/V_1) + nRT_3 \ln(V_4/V_3) = nR \cdot \ln(V_2/V_1) (T_1 - T_3)$

Arbeit W

- isotherme Kompression: $W_{12} = -Q_{12} = -nRT_1 \cdot \ln(V_2/V_1)$ mit $T_1 = T_2$
- adiabatische Kompression: $W_{23} = U_{23} = C_V \cdot (T_3 - T_2)$
- isotherme Expansion: $W_{34} = -Q_{34} = -nRT_3 \cdot \ln(V_4/V_3)$ mit $T_3 = T_4$
- adiabatische Expansion: $W_{41} = U_{41} = C_V \cdot (T_1 - T_4)$

- Gesamt: $W_{\text{gesamt}} = -nRT_1 \ln(V_2/V_1) - nRT_3 \ln(V_4/V_3) + \underbrace{C_V (T_3 - T_2 + T_1 - T_4)}_{=0, \text{denn } T_1=T_2, T_3=T_4} = nR \cdot \ln(V_2/V_1) (T_1 - T_3)$

Innere Energie U

- isotherme Kompression: $U_{12} = 0$
- adiabatische Kompression: $U_{23} = W_{23} = C_V \cdot (T_3 - T_2)$
- isotherme Expansion: $U_{34} = 0$
- adiabatische Expansion: $U_{41} = W_{41} = C_V \cdot (T_1 - T_4)$
- Gesamt: $U_{\text{gesamt}} = \underbrace{C_V (T_3 - T_2 + T_1 - T_4)}_{=0, \text{denn } T_1=T_2, T_3=T_4} = 0$. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da der 1. Hauptsatz erfüllt sein muss.

Entropie S

- isotherme Kompression: $S_{12} = nR \ln(V_2/V_1)$
- adiabatische Kompression: $S_{23} = 0$
- isotherme Expansion: $S_{34} = nR \ln(V_4/V_3)$
- adiabatische Expansion: $S_{41} = 0$
- Gesamt: $S_{\text{gesamt}} = nR \ln(V_2/V_1) + nR \ln(V_4/V_3) = nR \ln(V_2/V_1) - nR \ln(V_2/V_1)$. Dies war zu erwarten, da alle Teilschritte des Carnot Prozesses absolut reversibel sind und die Entropieänderung bei reversiblen Prozessen null sein muss.

Wirkungsgrad η

Allgemein ist der Wirkungsgrad η der Quotient aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärmemenge. Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \eta &:= \frac{-W_{\text{gesamt}}}{Q_{\text{warm}}} \\
 &= \frac{nR \cdot \ln(V_2/V_1) (T_1 - T_3)}{+nRT_3 \cdot \ln(V_4/V_3)} = \frac{-nR \cdot \ln(V_1/V_2) (T_{\text{kalt}} - T_{\text{warm}})}{+nRT_{\text{warm}} \cdot \ln(V_1/V_2)} \quad (\text{A.16}) \\
 &= 1 - \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}
 \end{aligned}$$

A.1.4 Stirling Kreisprozess

Schritt 1: Isotherme Kompression von $1 \rightarrow 2$, $dT = 0$

Schritt 2: isochore Druckerhöhung von $2 \rightarrow 3$, $dV = 0$

Schritt 3: Isotherme Expansion von $3 \rightarrow 4$, $dT = 0$

Schritt 4: isochore Druckerniedrigung von $4 \rightarrow 1$, $dV = 0$

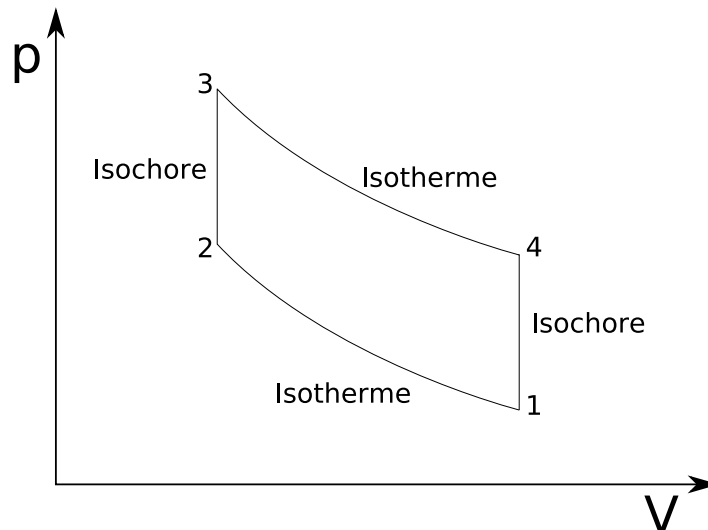


Abbildung A.2: Stirling Kreisprozess im pV-Diagramm

Wärmemenge Q

- isotherme Kompression: $Q_{12} = -W_{12} = nRT_1 \ln(V_2/V_1)$ mit $T_1 = T_2$
- isochore Druckerhöhung: $Q_{23} = U_{23} = C_V (T_3 - T_2)$
- isotherme Expansion: $Q_{34} = -W_{34} = nRT_3 \ln(V_4/V_3)$ mit $T_3 = T_4$
- isochore Druckerniedrigung: $Q_{41} = U_{41} = C_V (T_1 - T_4)$
- Gesamt: $Q_{\text{gesamt}} = nRT_1 \ln(V_2/V_1) + nRT_3 \ln(V_4/V_3) + \underbrace{C_V (T_3 - T_2 + T_1 - T_4)}_{=0, \text{ denn } T_1=T_2, T_3=T_4} = nR \cdot \ln(V_2/V_1) (T_1 - T_3)$

Arbeit W

- isotherme Kompression: $W_{12} = -Q_{12} = -nRT_1 \ln(V_2/V_1)$ mit $T_1 = T_2$
- isochore Druckerhöhung: $W_{23} = 0$
- isotherme Expansion: $W_{34} = -Q_{34} = -nRT_3 \ln(V_4/V_3)$ mit $T_3 = T_4$

- isochore Druckerniedrigung: $W_{41} = 0$
- Gesamt: $W_{\text{gesamt}} = -nRT_1 \ln(V_2/V_1) - nRT_3 \ln(V_4/V_3) = -nR \ln(V_2/V_1) (T_1 - T_3)$

Innere Energie U

- isotherme Kompression: $U_{12} = 0$
- isochore Druckerhöhung: $U_{23} = Q_{23} = C_V (T_3 - T_2)$
- isotherme Expansion: $U_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $U_{41} = Q_{41} = C_V (T_1 - T_4)$
- Gesamt: $U_{\text{gesamt}} = \underbrace{C_V (T_3 - T_2 + T_1 - T_4)}_{=0, \text{ denn } T_1=T_2, T_3=T_4} = 0$ (1. Hauptsatz erfüllt)

Entropie S

- isotherme Kompression: $S_{12} = nR \ln(V_2/V_1)$
- isochore Druckerhöhung: $S_{23} = C_V \ln(T_3/T_2)$
- isotherme Expansion: $S_{34} = nR \ln(V_4/V_3)$
- isochore Druckerniedrigung: $S_{41} = C_V \ln(T_1/T_4)$
- Gesamt: $S_{\text{gesamt}} = \underbrace{nR \ln(V_2 \cdot V_4 / (V_1 \cdot V_3))}_{=0, \text{ denn } V_1=V_4, V_2=V_3} + \underbrace{C_V \ln(T_1 \cdot T_3 / (T_2 \cdot T_4))}_{=0, \text{ denn } T_1=T_2, T_3=T_4} = 0$

Wirkungsgrad η

Allgemein ist der Wirkungsgrad η der Quotient aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärmemenge. Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \eta &:= \frac{-W_{\text{gesamt}}}{Q_{\text{warm}}} \\
 &= - \frac{-nR \cdot \ln(V_2/V_1) (T_1 - T_3)}{nRT_3 \ln(V_4/V_3)} \quad \text{mit } V_1 = V_4, V_2 = V_3 \\
 &= \frac{+nR \cdot \ln(V_2/V_1) (T_{\text{kalt}} - T_{\text{warm}})}{nRT_{\text{warm}} \ln(V_1/V_2)} = \frac{-nR \cdot \ln(V_2/V_1) (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}})}{-nRT_{\text{warm}} \ln(V_2/V_1)} \\
 &= 1 - \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

A.1.5 Diesel Kreisprozess

Schritt 1: Adiabatische Kompression von $1 \rightarrow 2$, $\delta Q = 0$

Schritt 2: Isobare Expansion von $2 \rightarrow 3$, $dp = 0$

Schritt 3: Adiabatische Expansion von $3 \rightarrow 4$, $\delta Q = 0$

Schritt 4: Isochore Druckerniedrigung von $4 \rightarrow 1$, $dV = 0$

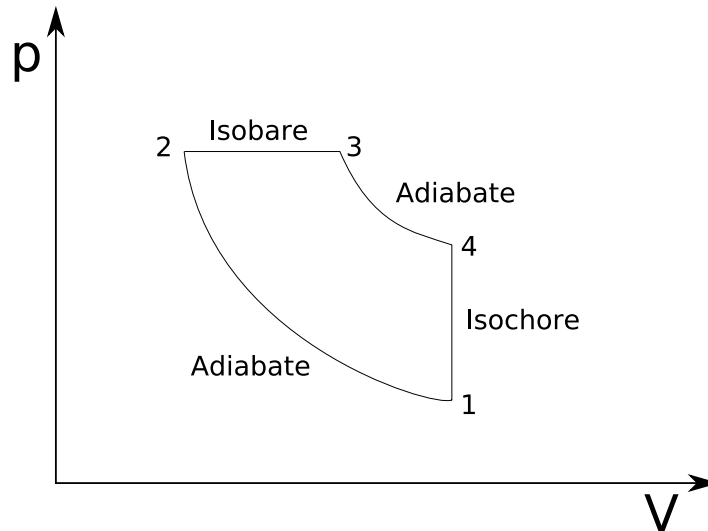


Abbildung A.3: Diesel Kreisprozess im pV-Diagramm

Wärmemenge Q

- adiabatische Kompression: $Q_{12} = 0$
- isobare Expansion: $Q_{23} = C_p (T_3 - T_2)$
- adiabatische Expansion: $Q_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $Q_{41} = C_V (T_1 - T_4)$
- Gesamt: $Q_{\text{gesamt}} = C_p (T_3 - T_2) + C_V (T_1 - T_4)$

Arbeit W

- adiabatische Kompression: $W_{12} = C_V (T_2 - T_1)$
- isobare Expansion: $W_{23} = -p (V_3 - V_2) = (C_p - C_V) (T_3 - T_2)$
- adiabatische Expansion: $W_{34} = C_V (T_4 - T_3)$
- isochore Druckerniedrigung: $W_{41} = 0$

- Gesamt: $W_{\text{gesamt}} = C_V (T_2 - T_1) + C_V (T_3 - T_2) - C_p (T_3 - T_2) + C_V (T_4 - T_3)$
 $= C_V (T_4 - T_1) - C_p (T_3 - T_2)$

Innere Energie U

- adiabatische Kompression: $U_{12} = W_{12} = C_V (T_2 - T_1)$
- isobare Expansion: $U_{23} = C_V (T_3 - T_2)$
- adiabatische Expansion: $U_{34} = W_{34} = C_V (T_4 - T_3)$
- isochore Druckerniedrigung: $U_{41} = C_V (T_1 - T_4)$
- Gesamt: $U_{\text{gesamt}} = C_V (T_2 - T_1 + T_3 - T_2 + T_4 - T_3 + T_1 - T_4) = 0$ (1. Hauptsatz erfüllt)

Entropie S

- adiabatische Kompression: $S_{12} = 0$
- isobare Expansion: $S_{23} = C_p \ln (T_2/T_1)$
- adiabatische Expansion: $S_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $S_{41} = C_V \ln (T_1/T_4)$
- Gesamt: $S_{\text{gesamt}} = C_p \ln (T_2/T_1) + C_V \ln (T_1/T_4)$

Wirkungsgrad η

Allgemein ist der Wirkungsgrad η der Quotient aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärmemenge. Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \eta &:= \frac{-W_{\text{gesamt}}}{Q_{\text{warm}}} \\
 &= - \frac{C_V (T_4 - T_1) - C_p (T_3 - T_2)}{C_p (T_3 - T_2)} \\
 &= 1 - \frac{C_V}{C_p} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}
 \end{aligned} \tag{A.18}$$

A.1.6 Otto Kreisprozess

Schritt 1: Adiabatische Kompression von $1 \rightarrow 2$, $\delta Q = 0$

Schritt 2: Isochore Druckverminderung von $2 \rightarrow 3$, $dV = 0$

Schritt 3: Adiabatische Expansion von $3 \rightarrow 4$, $\delta Q = 0$

Schritt 4: Isochore Druckerhöhung von $4 \rightarrow 1$, $dV = 0$

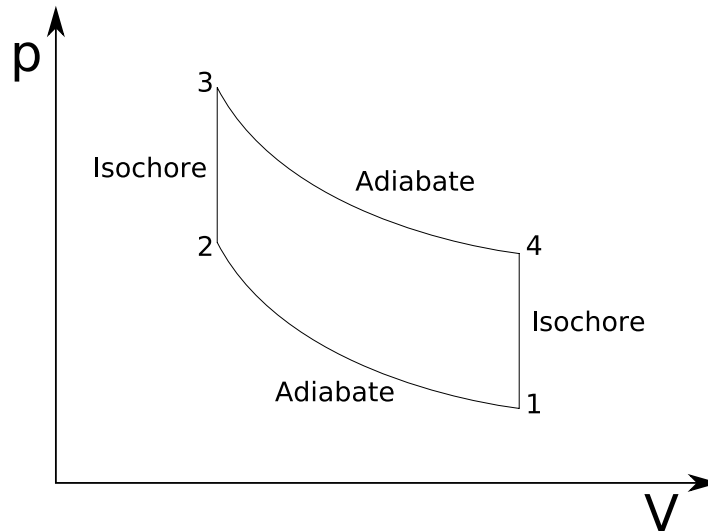


Abbildung A.4: Otto Kreisprozess im pV-Diagramm

Wärmemenge Q

- adiabatische Kompression: $Q_{12} = 0$
- isochore Druckerhöhung: $Q_{23} = C_V (T_3 - T_2)$
- adiabatische Expansion: $Q_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $Q_{41} = C_V (T_1 - T_4)$
- Gesamt: $Q_{\text{gesamt}} = C_V (T_3 - T_2 + T_1 - T_4)$

Arbeit W

- adiabatische Kompression: $W_{12} = C_V (T_2 - T_1)$
- isochore Druckerhöhung: $W_{23} = 0$
- adiabatische Expansion: $W_{34} = C_V (T_4 - T_3)$
- isochore Druckerniedrigung: $W_{41} = 0$
- Gesamt: $W_{\text{gesamt}} = C_V (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)$

Innere Energie U

- adiabatische Kompression: $U_{12} = W_{12} = C_V (T_2 - T_1)$
- isochore Druckerhöhung: $U_{23} = Q_{23} = C_V (T_3 - T_2)$
- adiabatische Expansion: $U_{34} = W_{34} = C_V (T_4 - T_3)$
- isochore Druckerniedrigung: $U_{41} = Q_{41} = C_V (T_1 - T_4)$
- Gesamt: $U_{\text{gesamt}} = C_V (T_2 - T_1 + T_3 - T_2 + T_4 - T_3 + T_1 - T_4) = 0$ (1. HS erfüllt)

Entropie S

- adiabatische Kompression: $S_{12} = 0$
- isochore Druckerhöhung: $S_{23} = C_V \ln (T_3/T_2)$
- adiabatische Expansion: $S_{34} = 0$
- isochore Druckerniedrigung: $S_{41} = C_V \ln (T_1/T_4)$
- Gesamt: $S_{\text{gesamt}} = C_V (\ln (T_3/T_2) + \ln (T_1/T_4)) = C_V \ln \left(\frac{T_3 \cdot T_1}{T_2 \cdot T_4} \right)$

Wirkungsgrad η

Allgemein ist der Wirkungsgrad η der Quotient aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärmemenge. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \eta &:= \frac{-W_{\text{gesamt}}}{Q_{\text{warm}}} \\ &= \frac{-C_V (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)}{C_V (T_3 - T_2)} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Beziehung (A.6) in (A.19) eingesetzt liefert:

$$\eta = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 + \frac{T_1 - T_3/T_2}{T_4/T_1 - T_2} = 1 + \frac{T_1 (1 - T_3/T_2)}{T_2 (T_3/T_2 - 1)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{A.20})$$

Da T_2 der kalten Temperatur und T_1 der warmen Temperatur entspricht, ist der $\eta_{\text{Otto}} < \eta_{\text{Carnot}}$ und der 2. Hauptsatz erfüllt.

A.1.7 Joule Kreisprozess

Schritt 1: Isobare Kompression von $1 \rightarrow 2$, $dp = 0$

Schritt 2: Adiabatische Kompression von $2 \rightarrow 3$, $\delta Q = 0$

Schritt 3: Isobare Expansion von $3 \rightarrow 4$, $dp = 0$

Schritt 4: Adiabatische Expansion von $4 \rightarrow 1$, $\delta Q = 0$

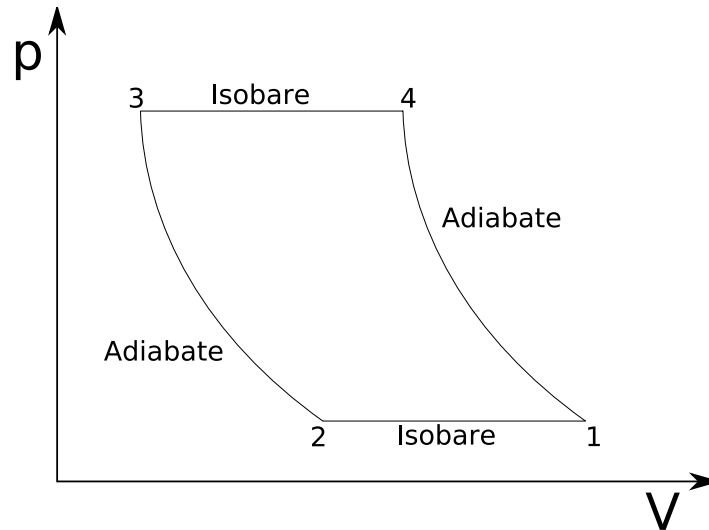


Abbildung A.5: Joule Kreisprozess im pV-Diagramm

Wärmemenge Q

- isobare Kompression: $Q_{12} = C_p (T_2 - T_1)$
- adiabatische Kompression: $Q_{23} = 0$
- isobare Expansion: $Q_{34} = C_p (T_4 - T_3)$
- adiabatische Expansion: $Q_{41} = 0$
- Gesamt: $Q_{\text{gesamt}} = C_p (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)$

Arbeit W

- isobare Kompression: $W_{12} = (C_V - C_p) (T_2 - T_1)$
- adiabatische Kompression: $W_{23} = U_{23} = C_V \cdot (T_3 - T_2)$
- isobare Expansion: $W_{34} = (C_V - C_p) (T_4 - T_3)$
- adiabatische Expansion: $W_{41} = U_{41} = C_V \cdot (T_1 - T_4)$

- Gesamt:
$$W_{\text{gesamt}} = C_V (T_2 - T_1) - C_p (T_2 - T_1) + C_V (T_3 - T_2) + C_V (T_4 - T_3) - C_p (T_4 - T_3) + C_V (T_1 - T_4)$$

$$= C_V \underbrace{(T_2 - T_1 + T_3 - T_2 + T_4 - T_3 + T_1 - T_4)}_{=0} - C_p (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)$$

$$= -C_p (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)$$

Innere Energie U

- isobare Kompression: $U_{12} = C_V (T_2 - T_1)$
- adiabatische Kompression: $U_{23} = W_{23} = C_V (T_3 - T_2)$
- isobare Expansion: $U_{34} = C_V (T_3 - T_4)$
- adiabatische Expansion: $U_{41} = W_{41} = C_V (T_1 - T_4)$
- Gesamt: $U_{\text{gesamt}} = C_V \underbrace{(T_2 - T_1 + T_3 - T_2 + T_3 - T_4 + T_1 - T_4)}_{=0} = 0$ (1. HS erfüllt)

Entropie S

- isobare Kompression: $S_{12} = C_p \ln (T_2/T_1)$
- adiabatische Kompression: $S_{23} = 0$
- isobare Expansion: $S_{34} = C_p \ln (T_4/T_3)$
- adiabatische Expansion: $S_{41} = 0$
- Gesamt: $S_{\text{gesamt}} = C_p \ln (T_2 \cdot T_4 / (T_1 \cdot T_3))$

Wirkungsgrad η

Allgemein ist der Wirkungsgrad η der Quotient aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärmemenge. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \eta &:= \frac{-W_{\text{gesamt}}}{Q_{\text{warm}}} \\ &= -\frac{-C_p (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)}{C_p (T_4 - T_3)} = 1 + \frac{T_2 - T_1}{T_4 - T_3} = 1 - \frac{T_1 - T_2}{T_4 - T_3} \\ &= 1 - \frac{T_1 (1 - T_2/T_1)}{T_4 (1 - T_3/T_4)} \quad \text{mit} \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \\ &= 1 - \frac{T_1}{T_4} = 1 - \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}} \end{aligned} \tag{A.21}$$

Prozess	Isotherm	Isobar	Isochor	Adiabatisch
Konstant	$pV = \text{const.}, T = \text{const.}$	$V/T = \text{const.}, p = \text{const.}$	$p/T = \text{const.}, V = \text{const.}$	$\Delta Q = 0,$ $S = \text{const.}$
Innere Energie $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = C_V \cdot \Delta T$	$\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ $= \Delta Q$	$\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ $= \Delta W$
Wärmezufuhr $\Delta Q = C \cdot \Delta T$	$\Delta Q = -\Delta W$	$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T$	$\Delta Q = C_V \cdot \Delta T$	$\Delta Q = 0$
Arbeit $\Delta W = -\int p \, dV$	$\Delta W = -mRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$\Delta W = -p_{\text{ex}} \cdot (V_2 - V_1)$	$\Delta W = 0$	$\Delta W = \Delta U$
Entropie $\Delta Q = T \cdot \Delta S$	$\Delta S = mR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$\Delta S = C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$	$\Delta S = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$	$\Delta S = 0$

A.2 Thermodynamisches Viereck

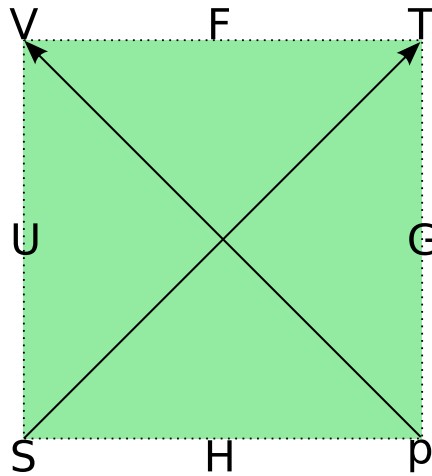


Abbildung A.6: Das thermodynamische Viereck

A.2.1 Ableitung von Zustandsvariablen

1. Wähle eine Größe auf den Seiten des Vierecks.
2. Teile Sie durch eine der Größen auf den nebenstehenden Ecken.
3. Wandere entlang des Pfeiles zur nächsten Größe. Diese erhält ein positives Vorzeichen, wenn entlang der Pfeilrichtung gewandert wird und ein negatives Vorzeichen, wenn gegen die Pfeilrichtung gewandert wird. Diese Größe ist das Ergebnis des Quotienten aus Schritt 1 und 2.
4. Die letzte Größe auf der Seite, von der die beiden in Schritt 1 und 2 erhaltenen stammen, wird konstant gehalten.

Ein Beispiel:

1. Wähle H .
2. Teile durch p .
3. Wandere entlang der Pfeilrichtung und erhalte V .
4. Auf der Seite mit H und p verbleibt S .
5. Als Gleichung ergibt sich damit: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = +V$

Es ergibt sich damit:

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

A.2.2 Ableitung des Maxwellischen Gleichungen

1. Wähle eine Größe auf einer Ecke und teile Sie durch eine Größe auf einer benachbarten Ecke. Wandere noch eine Ecke weiter und halte diese Größe konstant.
2. Suche die Ecke, die parallel zur ersten Ecke aus Schritt 1 liegt und laufe von dieser aus in die gleiche Richtung wie in Schritt 1 zur nächsten Ecke. Gehe noch eine Ecke weiter und halte diese Größe konstant
3. Wichtig: Zähle die Anzahl der Pfeilspitzen auf dem Weg. Bei einer Spitze setze ein Plus als Vorzeichen, bei zwei Spitzen setze ein Minus als Vorzeichen.

Ein Beispiel:

1. Wähle V , teile durch S und halte p konstant.
2. Parallel zu V liegt T . Wandere ebenfalls nach unten und teile T damit durch p . Auf der folgenden Ecke ist S . Halte S somit konstant.
3. Als Gleichung ergibt sich damit: $+ \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$

Es ergibt sich damit:

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

A.2.3 Ableitung von differentiellen Beziehungen

1. Rechte Seite der Gleichung: Wähle eine Größe auf einer der Seiten und setze vor sie ein d .
2. Linke Seite, erster Summand: Gehe gegen den Uhrzeigersinn zur nächsten Ecke und setze vor die erhaltene Größe ein d .
3. Wandere entlang des Pfeiles zur nächsten Größe. Setze vor diese ein positives Vorzeichen, wenn entlang der Pfeilrichtung gewandert wird und ein negatives Vorzeichen, wenn gegen die Pfeilrichtung gewandert wird. Multipliziere die Größe aus Schritt zwei damit. Dies ist der erste Summand.
4. Linke Seite, zweiter Summand: Springe im Uhrzeigersinn zur nächsten Ecke.
5. Wandere entlang des Pfeiles zur nächsten Größe. Setze vor diese ein positives Vorzeichen, wenn entlang der Pfeilrichtung gewandert wird und ein negatives Vorzeichen, wenn gegen die Pfeilrichtung gewandert wird. Setze vor die Größe ein d und multipliziere mit der Größe aus Schritt 3. Dies ist der zweite Summand
6. Ziehe den zweiten Summanden vom ersten ab.

Ein Beispiel:

1. Wähle G und erhalte somit dG .
2. Die nächste Ecke gegen den Uhrzeigersinn ist T . Erhalte somit dT .
3. Wandere gegen die Pfeilrichtung und erhalte somit $-S$. Mit der Größe aus Schritt 2 ergibt als erster Summand $-SdT$.
4. Die nächste Ecke im Uhrzeigersinn von S aus ist V .
5. Wandere entgegen der Pfeilrichtung und erhalte $-p$ und damit $-dp$. Mit der Größe aus Schritt 3 ergibt sich als zweiter Summand $-Vdp$
6. Ziehe vom ersten Summanden den zweiten ab: $-SdT - (-Vdp)$.
7. Als Gesamtgleichung folgt damit: $dG = -SdT + Vdp$.

Es ergibt sich damit:

- Freie Energie: $dF = -pdV - SdT$
- Freie Enthalpie: $dG = -SdT + Vdp$
- Enthalpie: $dH = Vdp + TdS$
- Innere Energie: $dU = TdS - pdV$