

# Formelsammlung Thermodynamik

Physikalische Chemie 3

Werner Schwalbach (schwalbach@chemie-mainz.de)

- **Kinetische Energie pro Freiheitsgrad:**  $\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} f k_B T$
  - **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung:**  $f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{M}{2RT} v^2\right)$   
Je höher die Temperatur  $T$  desto schmaler ist die Kurve und desto höher ist das Maximum.  
Gilt analog für die Molmasse  $M$ .
  - **Kompressionsfaktor:**  $z = \frac{pV_m}{RT}$   
p klein:  $z \approx 1$  = ideales Verhalten, p groß:  $z > 1$  = Gas nur schwer zu komprimieren.
  - **Virialgleichung:**  $pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right)$
  - **van-der-Waals Gleichung:**  $p = \frac{nRT}{RT} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2$
  - **Ausdehnungskoeffizient:**  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}$
  - **Spannungskoeffizient:**  $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$
  - **Isotherme Kompressibilität:**  $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}$
  - **Isothermer Drosseloeffekt:**  $\varepsilon = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
  - **Joule Thomson-Koeffizient:**  $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\varepsilon}{C_p}$  (id. Gas:  $\mu = 0$ )
  - **Inversionstemperatur:**  $T_i = \frac{2a}{RT}$
  - **Innerer Druck:**  $\Pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$
  - **Wärmekapazitäten:**  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ ;  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$
  - **Pictet Trouton-Regel:**  $\frac{\Delta_v H}{T_s} \approx 88 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- 
- **Chemisches Potential:**  $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{i \neq j}}$

- **Gibbssche Fundamentalgleichung:**  $dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$
- **Reine Phasen:** Für reine Phasen gilt  $\mu = G_m$
- **Chemisches Potential realer Substanzen:**  $\mu = \mu^N + RT \ln(\vartheta)$   
für Gase:  $\vartheta = f/p^\ominus$  mit der Fugazität  $f = \varphi \cdot p$  ( $\varphi$  = Fugazitätskoeffizient);  
für Lösungen:  $\vartheta = a/c^\ominus$  mit der Aktivität  $a = \gamma p$  ( $\gamma$  = Fugazitätskoeffizient)

- 
- **Freie Mischungsenthalpie:**  $\Delta_m G = G_{\text{nachher}} - G_{\text{vorher}} = nRT (\chi_A \ln(\chi_A) + \chi_B \ln(\chi_B))$   
Herleitbar über das chemische Potential. Siehe Vorlesung.
  - **Freie Mischungsentropie:**  $\Delta_m S = -nR (\chi_A \ln(\chi_A) + \chi_B \ln(\chi_B))$
  - **Partielles Molvolumen:**  $V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}}$
  - **Spezialfall der Gibbs-Duhem-Beziehung:**  $\sum_{i=1}^N n_i dV_i = 0$
  - **Dalton'sches Gesetz:**  $p_{\text{gesamt}} = \sum_{i=1}^N p_i$
  - **Raoult'sches Gesetz:**  $p_A = \chi_A \cdot p_A^*$
  - **Henry'sches Gesetz:**  $p_B = \chi_B \cdot K_B$   
Es ist  $K_B$  eine empirische Konstante.
  - **Molenbruch der Dampfphase bei Mischungen:**  $y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{\chi_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) \chi_A}$
  - **Gefrierpunktniedrigung:**  $\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_f H_m} \cdot \chi_B = K_k \cdot m_B$   
mit  $K_k$  als kryoskopische Konstante
  - **Siedepunkterhöhung:**  $\Delta T_v = \frac{R(T_v^*)^2}{\Delta_v H_m} \cdot \chi_B = K_e \cdot m_B$   
mit  $K_e$  als ebullioskopische Konstante
  - **Clausius-Clapeyronsche Gleichung:**  $\frac{dp}{dT_v} = \frac{\Delta_v S_m}{\Delta_v V_m} = \frac{\Delta_v H_m}{T \cdot \Delta_v V_m}$   
Für  $V_m$  kann  $pV_m = RT$  eingesetzt werden. Umstellen und integrieren!
  - **Gibbssche Phasenregel:**  $F = C - P + 2$   
F = Freiheitsgrade, C = Komponenten, P = Anzahl der Phasen
  - **Hebelgesetz:**  $n_\alpha \cdot l_\alpha = n_\beta \cdot l_\beta$

- **Reaktionsgleichungen:**  $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$   
 $\nu_i$  (Produkte)  $> 0$ ,  $\nu_i$  (Edukte)  $< 0$ .  $\nu_i$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten,  $A_i$  die Stoffe.
- **Reaktionslaufzahl:**  $d\xi_i = dn_i/\nu_i$
- **Freie Enthalpie und Reaktionslaufzahl:**  $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)$   
 $\Delta_r G < 0$  exergonisch,  $\Delta_r G = 0$  Gleichgewicht,  $\Delta_r G > 0$  endergonisch.
- **van't Hoffsche Reaktionsisobare/isochore:**  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_i = \frac{\Delta_r H}{RT}$   
Es ist  $i$  entweder der Druck  $p$  oder das Volumen  $V$ . Durch Integration kann  $G$  bestimmt werden.
- **Chemisches Potential und freie Enthalpie:** Es gilt (scheinbar):  

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(a) \quad \equiv \quad G = G^\ominus + RT \ln(a)$$
- **Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der freien Enthalpie:**  $\ln(K) = -\frac{\Delta_r G}{RT}$

## Formelsammlung Elektrochemie

Physikalische Chemie 3

Werner Schwalbach (schwalbach@chemie-mainz.de)

- **Leitfähigkeit:**  $G = 1/R = \kappa \cdot A/l$ .  
Mit  $A/l$  als Zellkonstanten,  $R$  als ohmschen Widerstand und  $\kappa$  als spezifische Leitfähigkeit.
  - **Molare Leitfähigkeit:**  $\Lambda = \kappa/c$
  - **Dissoziationsgrad**  $\alpha = \Lambda(c)/\Lambda_0$ . ( $\Lambda_0 =$  bei unendlicher Verdünnung).
  - **Säurekonstante:**  $K_c = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda(c)^2 \cdot c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda(c))}$
  - **Ionenstärke**  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 c_i$
  - **Ionenbeweglichkeit:**  $u = \frac{|z|e}{6\pi\eta r}$
  - **Wanderungsgeschwindigkeit:**  $v_{\pm} = u_{\pm} \cdot E$
  - **molare Grenzleitfähigkeit:**  $\Lambda_0^{\pm} = u^{\pm}(c \rightarrow 0)F$
  - **Hittorfsche Überführungszahlen:**  $t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\nu^+ \Lambda^+}{\Lambda}$
- 
- **Freie Enthalpie:**  $\Delta_r G = -zFE$
  - **Nernstsche Gleichung:**  $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)$
  - **Elektrochemisches Potential:**  $\tilde{\mu} = \mu_i + z_i F \varphi = \mu^\ominus + RT \ln(a_i) + z_i F \varphi$