

# MITSCHRIEB ZU PHYSIKALISCHE CHEMIE I: THERMODYNAMIK UND KINETIK

Prof. Dr. Freyland und Prof. Dr. Kappes

Vorlesung Wintersemester 2001/2002

Letzte Aktualisierung und Verbesserung: 4. Januar 2005

Mitschrieb der Vorlesung PHYSIKALISCHE CHEMIE I  
von Herrn Prof. Dr. FREYLAND und Herrn Prof. Dr. KAPPES im Wintersemester 2001/2002  
von MARCO SCHRECK.

Dieser Mitschrieb erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Korrektheit.  
Kommentare, Fehler und Vorschläge und konstruktive Kritik bitte an [Marco.Schreck@gmx.de](mailto:Marco.Schreck@gmx.de).



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Zustandsverhalten von Materie (Speziell: Gasen)</b>	<b>5</b>
1.1 Verdünnte bzw. ideale Gase . . . . .	5
1.2 Typischer Verlauf von Potentialkurven . . . . .	7
1.2.1 Intermolekulare Wechselwirkung beim Leonard-Jones-Potential . . . . .	7
1.3 Reale Gase . . . . .	9
1.4 Zusammenfassung zu Gas, Flüssigkeit und Festkörper . . . . .	11
<b>2 Thermodynamisches Gleichgewicht</b>	<b>13</b>
2.1 Innere Energie und 1.Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	13
2.2 Thermochemie . . . . .	17
2.2.1 Der Hesse'sche Satz . . . . .	17
2.2.2 Der Kirchhoff'sche Satz . . . . .	17
2.3 BOLTZMANNverteilung und spezifische Wärme von Gasen und Festkörpern . . . . .	18
2.3.1 BOLTZMANNverteilung . . . . .	18
2.3.2 Der BOLTZMANN-e-Satz . . . . .	20
2.4 Spezifische Wärme von Festkörpern . . . . .	24
2.5 Der 2. und 3. Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	27
2.5.1 Entropie und der 2.Hauptsatz . . . . .	30
2.5.2 Statistische Interpretation der Entropie . . . . .	33
2.5.3 Entropieänderungen bei einfachen reversiblen Zustandsänderungen . . . . .	34
2.5.4 Umwandlungsentropien . . . . .	34
2.5.5 Absolutberechnung der Entropie einer Substanz und 3.Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	34
<b>3 Grundgleichungen (Mastergleichungen) der Thermodynamik</b>	<b>37</b>
3.1 Gleichgewichtskriterien . . . . .	37
3.2 Freie Energie $F = F(V, T)$ und freie Enthalpie $G = G(p, T)$ (Gibbs-Energie) . . . . .	38
3.2.1 Interpretation von $F(V, T)$ bzw. $G(p, T)$ . . . . .	39
3.2.2 Mastergleichung für die innere Energie . . . . .	39
3.2.3 Mastergleichung für $F = F(V, T)$ . . . . .	40
3.2.4 Mastergleichung für $G = G(p, T)$ . . . . .	40
3.2.5 Temperaturabhängigkeit von $G(T, p)$ bei $p = \text{const.}$ . . . . .	40
3.2.6 Druckabhängigkeit von $G(T, p)$ bei $T = \text{const.}$ . . . . .	41
3.3 Chemisches Potential . . . . .	42
3.3.1 Reine Stoffe . . . . .	42
3.3.2 Mischungen: Begriff „Chemisches Potential“ . . . . .	42
<b>4 Anwendung der chemischen Thermodynamik auf verschiedene Probleme</b>	<b>45</b>
4.1 Phasengleichgewicht reiner Stoffe . . . . .	45
4.2 Gibbs-Phasen-Regel . . . . .	49
4.3 Mischphasen in der Thermodynamik . . . . .	50
4.3.1 Partielle molare Größen . . . . .	50
4.4 Thermodynamik idealer Mischungen . . . . .	53
4.5 Phasengleichgewichte in Mischphasen allgemein . . . . .	55

4.5.1	Raoult- und Henry-Gesetz . . . . .	56
4.6	Siedediagramme . . . . .	57
4.7	Chemische Gleichgewichte, Gleichgewichtskonstante und $\Delta G^\ominus$ . . . . .	58
4.7.1	Chemische Reaktionsgleichgewichte . . . . .	59
4.7.2	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten . . . . .	60
4.7.3	Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Einige Grundlagen zur Elektrochemie</b> . . . . .	<b>63</b>
5.1	Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt . . . . .	63
5.2	Nernst-Gleichung . . . . .	64
5.3	Ionenbrücke . . . . .	65
<b>6</b>	<b>Kinetik</b> . . . . .	<b>67</b>
6.1	Grundbegriffe . . . . .	68
6.2	Geschwindigkeitsgesetze und integrierte Geschwindigkeitsgleichungen . . . . .	71
6.3	„Formalkinetik“ . . . . .	75
6.3.1	Reaktionen dritter Ordnung . . . . .	77
6.3.2	Reaktionen allgemeiner Ordnung in A . . . . .	77
6.4	Komplexe Formalkinetik . . . . .	78
6.5	Komplexe Kinetiken . . . . .	81
6.5.1	Parallelreaktionen erster Ordnung . . . . .	81
6.5.2	Mechanismen mit Energietransferschritten . . . . .	82
6.5.3	Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht . . . . .	85
6.6	Besondere Formalkinetiken . . . . .	88
6.6.1	Photochemische Kinetiken . . . . .	94
6.6.2	Jablonski-Diagramm . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Theoretische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten</b> . . . . .	<b>97</b>
7.1	Temperaturabhängigkeit von $k$ . . . . .	97
7.2	Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	100
7.2.1	MAXWELL-Ansatz . . . . .	100
7.2.2	Druck in der kinetischen Gastheorie . . . . .	102
7.2.3	Dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	104
7.2.4	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Arrhenius-Gesetz) . . . . .	104
7.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse: MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	105
7.2.6	Mittelwerte der dreidimensionalen MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	107
7.3	Berechnung der Anzahl der Stöße mit mehr als $E_{krit} (= E_a)$ . . . . .	109
7.4	Modellansätze zur Berechnung von $k$ einer bimolekularen Reaktion . . . . .	110
7.4.1	„Line-of-centers“-Modell (LOC-Modell) . . . . .	110
<b>8</b>	<b>Experimentelle Methoden zur Bestimmung von <math>k</math></b> . . . . .	<b>115</b>
8.1	Gekreuzte Molekularstrahlungsmessungen . . . . .	119
8.2	Mikroskopische Theorien zur Bestimmung von $k$ . . . . .	121
8.3	Theorie des aktivierten Komplexes . . . . .	125
8.4	Reaktionen in Flüssigkeiten . . . . .	126

# Kapitel 1

## Zustandsverhalten von Materie (Speziell: Gasen)

### 1.1 Verdünnte bzw. ideale Gase

#### Feststellung:

Materie ist allgemein aus Atomen bzw. Molekülen aufgebaut, kurz Molekeln.

#### Zentrale Frage:

Wie läßt sich die Wechselwirkung zwischen  $N$  Molekeln im Volumen  $V$ , das heißt bei vorgegebener Teilchenzahldichte  $\frac{N}{V}$  berechnen?

#### Antwort:

**Problem:** Welche Kräfte bzw. potentielle Energie herrscht vor?

#### Einschub aus Physikunterricht der Schule:

„Arbeit ist Kraft mal Weg“

Das heißt, speziell für eindimensionale Probleme:

$$K_x = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

Allgemein gilt für ein dreidimensionales System:

$$\vec{K} = (K_x, K_y, K_z) = -\left(\frac{\partial V_{x,y,z}}{\partial x}, \frac{\partial V_{x,y,z}}{\partial y}, \frac{\partial V_{x,y,z}}{\partial z}\right) = -\vec{\nabla}V(x, y, z)$$

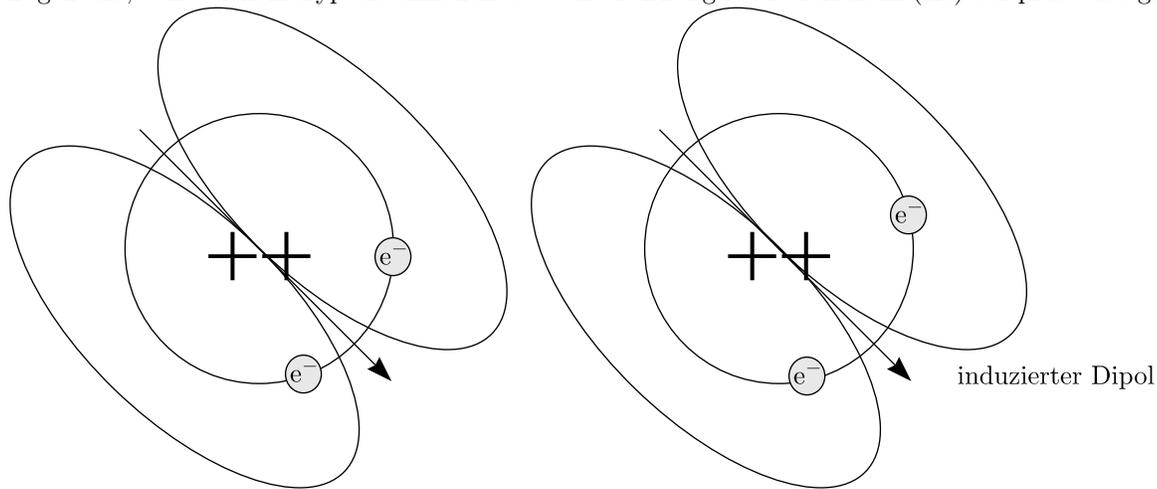
Aus der Kraft ergibt sich das Potential durch Integration:

$$V_{(x,y,z)} = -\int \vec{K}_{(x,y,z)} d\vec{x}$$

☞ Anziehende Wechselwirkung:  $K < 0$

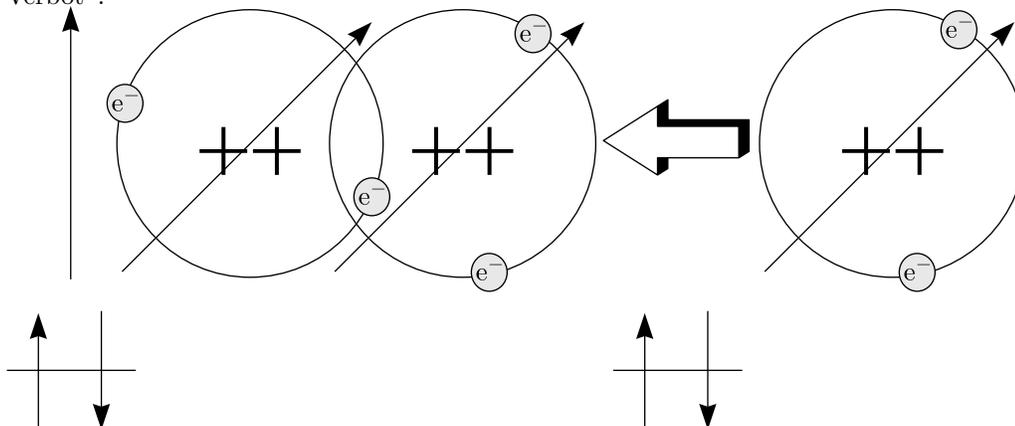
☞ Abstoßende Wechselwirkung:  $K > 0$

Wir betrachten die anziehende und abstoßende Wechselwirkung zwischen Molekülen z.B. Edelgasen (He) und fragen uns, von welchem Typ die anziehende Wechselwirkung ist. Für Helium (He) beispielsweise gilt:



Der Dipol des linken Heliumatoms induziert einen Dipol beim rechten Heliumatom. Van-der-Waals-Kräfte sind sehr wichtig bei Edelgasen und unpolaren Stoffen.

Die abstoßende Wechselwirkung ist sehr steil ansteigend mit fallendem  $R$ , bedingt durch das sogenannte „Pauli-Verbot“.

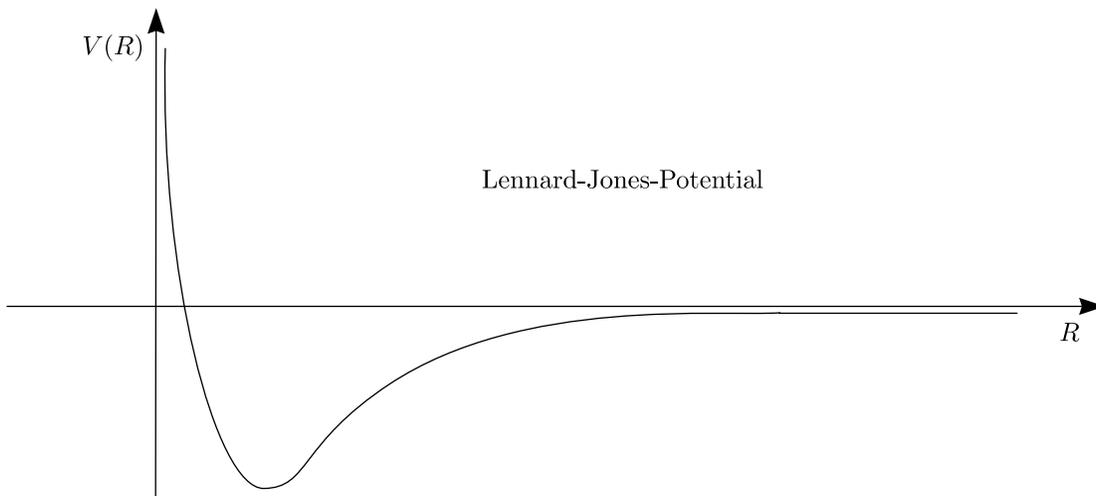


Beim Zusammenführen des rechten Heliumatoms müssen dessen Elektronen in die höheren Bahnen gehoben werden, die beim linken noch frei sind. Zuführen von Energie ist somit notwendig! Das Potential kann gut durch folgende Form angenähert werden:

$$V(R) = \eta \left( \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right)$$

Man bezeichnet dieses als **Lennard-Jones-Potential**.

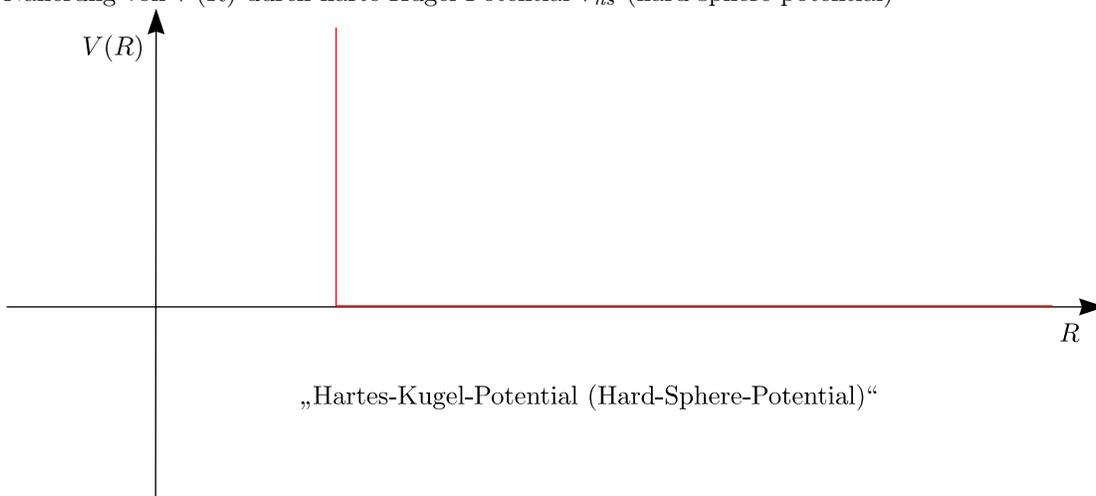
## 1.2 Typischer Verlauf von Potentialkurven



### 1.2.1 Intermolekulare Wechselwirkung beim Leonard-Jones-Potential

#### Grobe Näherung für Potentialkurve:

Näherung von  $V(R)$  durch harte Kugel Potential  $V_{hs}$  (hard sphere potential)



$$V_{hs}(R) = \begin{cases} \infty & \text{für } R < \sigma \\ 0 & \text{für } R \geq \sigma \end{cases}$$

#### Frage:

Wie ist das makroskopische Zustandsvolumen von Gasen zu beschreiben, oder mit anderen Worten  $V = V(p, T)$ ?

☞ Verdünnte Gase

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \sigma$$

☞ Ideales Gas  $\Rightarrow$  wenn zusätzliches Volumen der Molekeln gleich 0

Wir kehren nun zu dem Problem zurück, wie sich das Volumen eines Gases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur verändert. Wir suchen also die Funktion  $V = V(p, T)$ . Ein Gedankenexperiment (Fahrradpumpe) soll uns weiterhelfen:

①  $P \propto \frac{1}{V}$  wenn  $T = \text{const.}$

Wobei die Einheit des Druckes 1 bar ist und  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  mit  $1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

②  $V \propto T$  wenn  $p = \text{const.}$

Die Einheit der Temperatur ist  $(T + 273,15) \text{ K}$ ; Kelvin-Skala

③  $V \propto n$  wenn  $p, T = \text{const.}$

$n \hat{=} \text{Molzahl}$  bzw.  $\frac{V}{N} \hat{=} \text{Molares Volumen}$  bzw. Molvolumen

⇒ Résumé:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Dies ist die Zustandsgleichung idealer Gase mit der Gaskonstante  $R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  und dem molaren Volumen  $V_m = 22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$  bei 273,15 K und 1 atm. Man kann die Funktion  $V(p, T)$  folgendermaßen mittels der partiellen Ableitungen als totales Differential schreiben:

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

Läßt sich  $dV$  als totales Differential schreiben, so gibt es eine Potentialfunktion, die wegunabhängig ist. Das heißt:

$$\int dV \text{ ist wegunabhängig.}$$

**Frage:**

Unter welchen Bedingungen  $dV \hat{=} \text{ein totales Differential?}$

**Antwort:**

Es gilt der Schwarz'sche Satz, welcher angewandt auf  $V(p, T)$ , folgendermaßen lautet:

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

**Zurück zum Mikroskopischen:**

**Frage:**

Wie kann man den Druck mikroskopisch interpretieren (für ideales Gas, d.h.  $pV = nRT$ )?

**Antwort:**

Wir betrachten folgendes Modell:

①  $\left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \sigma$

② Stöße von Molekeln untereinander oder mit Wand gehorchen den klassischen Gesetzen der Mechanik d.h. Impuls- und Energieerhaltung gelten.

- ③ Die Molekeln bewegen sich regellos.

Der Impulsübertrag für eine Molekel  $i$  ergibt sich durch:

$$\Delta p_{x,i} = mv_{x,i} - (-mv_{x,i}) = 2mv_{x,i}$$

Durch Summation über  $N$  erhalten wir den Impulsübertragung auf Wand senkrecht zu  $x$  für  $N$  Molekeln: Daraus ergibt sich dann der Druck auf Wand senkrecht zu  $x$ :

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta p_{x,i}}{A \cdot \Delta t} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta p_{x,i}}{A \cdot \Delta x} \cdot \Delta x = \frac{N_A}{V_m} \cdot m \langle v_x^2 \rangle_t$$

Aufgrund der unregelmäßigen Bewegung der Molekeln können wir folgenden Zusammenhang zwischen der mittleren Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  und den jeweiligen gemittelten Komponenten  $\langle v_x \rangle$ ,  $\langle v_y \rangle$  und  $\langle v_z \rangle$  angeben:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \Rightarrow pV_m = N_A \cdot \frac{1}{3} \langle mv^2 \rangle = N_A \cdot \frac{2}{3} \cdot \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle \text{ mit } E_{kin} = \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle$$

$$p \cdot V_m = RT = N_A \frac{2}{3} \cdot E_{kin}$$

$$E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T$$

Fassen wir unsere Erkenntnisse zusammen:

- ① Zustandsgleichung für ideale, verdünnte Gase:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \text{ bzw. } pV = nRT$$

$p = p(V, T)$  ist eine Funktion von mehreren Variablen. Eine solche Funktion läßt sich anschaulich als eine Fläche im Raum darstellen. Läßt sich eine Funktion als totales Differential schreiben, so ist  $\int dV$  wegunabhängig.

- ② Frage: mikroskopische Interpretation von Größen wie z.B.  $p$  oder  $T$

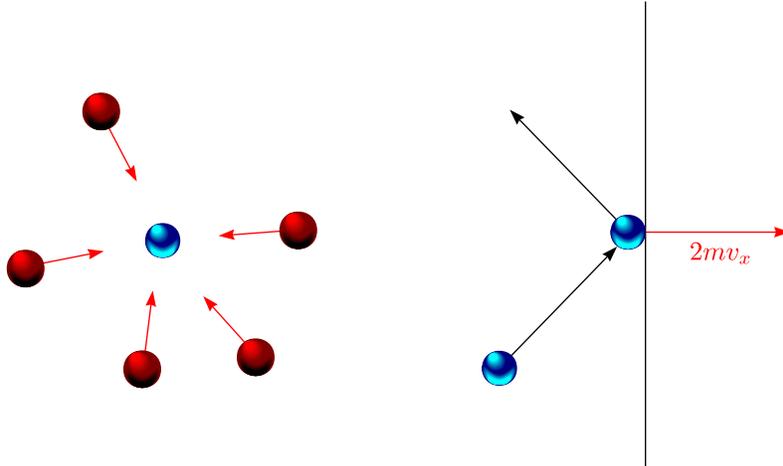
$$p = \frac{1}{V_m} \cdot N_A \cdot \frac{2}{3} \cdot \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle \text{ und } E_{kin} = \frac{3}{2} kT$$

## 1.3 Reale Gase

Ideales Gas	Reales Gas
$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \sigma$	$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \approx \sigma$

Bei einem realen Gas kann man somit das Wechselwirkungspotential **nicht** mehr vernachlässigen. Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen:

- ① Das Eigenvolumen der Molekeln ist nicht zu vernachlässigen.  
 ② Die Wechselwirkung zwischen den Molekeln ist wichtig.



Es stellt sich nun die Frage, welche Konsequenzen sich für die Zustandsgleichung ergeben. Wir betrachten hierbei die ideale Gasgleichung als Ausgangsgleichung.

① Volumenkorrektur

$$(V - V_{\text{Eigen}}) = (V - n \cdot b) \text{ mit } b \hat{=} \text{Kovolumen}$$

② Druckkorrektur

$$p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (\sim \text{Anzahldichte}^2)$$

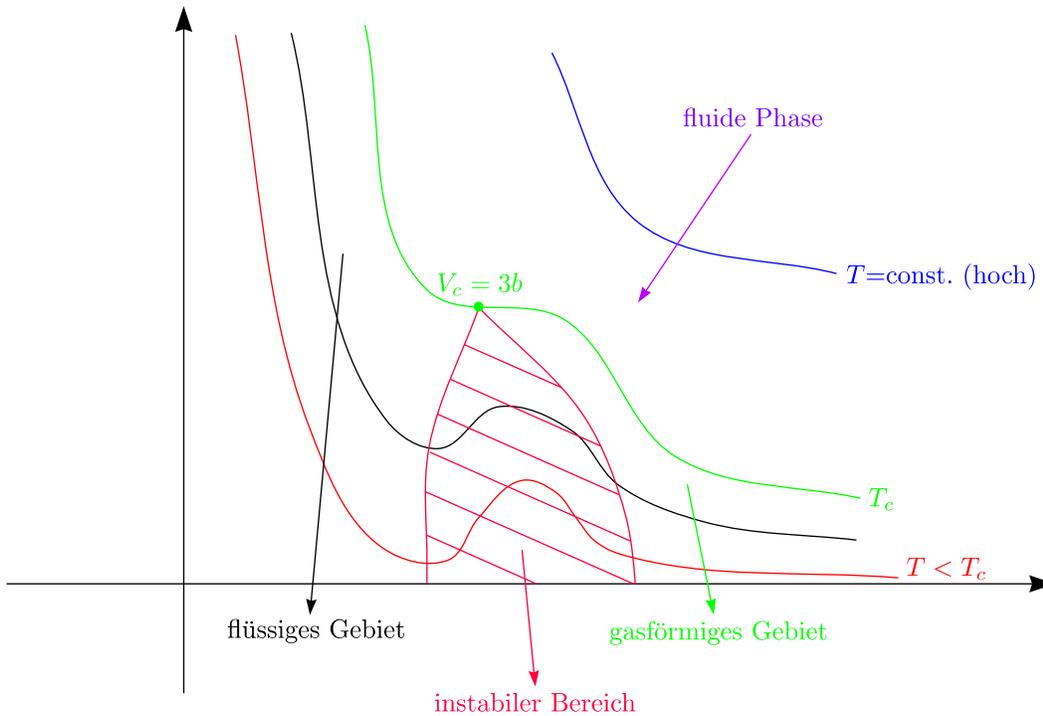
Hieraus folgt nun die sogenannte **Van-der-Waals-Zustandsgleichung** für reale Gase, d.h. bei Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkungen.

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

Oder:  $p(V, T) = \left( \frac{RT}{V_m - nb} \right) - \frac{a}{V_m^2}$

Oder:  $V_m^3 + \left( -b - \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0$

Bei der letzten Gleichung handelt es sich um ein Polynom 3. Grades. Dieses hat im allgemeinen 3 Nullstellen.



Entlang kritischer Isothermen ( $T = T_c$ ) gilt für  $V_c$ :

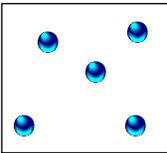
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T_c} = \infty \Rightarrow \alpha_T = \frac{1}{V_c} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

## 1.4 Zusammenfassung zu Gas, Flüssigkeit und Festkörper

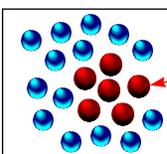
1.) Ideales Gas:



Es gilt die ideale Gasgleichung  $pV_m = RT$ .

- ① keine Korrelation (statistisch verteilt)
- ② hohe Beweglichkeit
- ③ z.B.  $V \gtrsim 10^2 \dots 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  mit  $D_N = 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ , wobei  $D$  als Diffusionskonstante bezeichnet wird

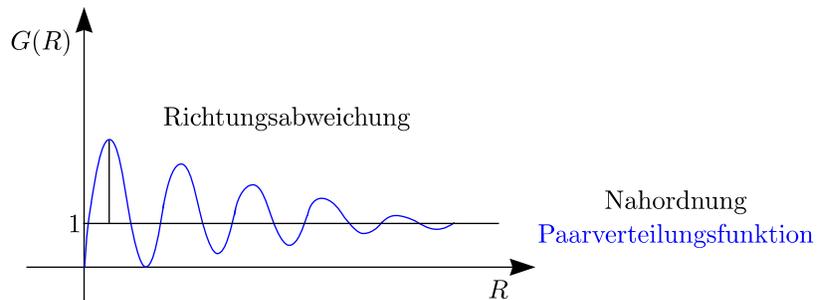
2.) Flüssigkeit:



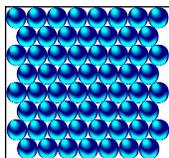
Abstand nächster Nachbarn

① Nahordnung

②  $D = 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$



3.) Festkörper:



4.) Glas:

Hierbei handelt es sich um eine **eingefrorene Flüssigkeit** mit  $D \leq 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ .

# Kapitel 2

## Thermodynamisches Gleichgewicht

### 2.1 Innere Energie und 1.Hauptsatz der Thermodynamik

#### Frage:

Was ist die Problemstellung der Thermodynamik?

#### Antwort:

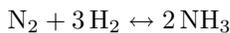
Befäßt sich mit der Beschreibung der **physikalischen** und **chemischen** Eigenschaften der makroskopischen Materie (eines **thermodynamischen Systems**) im **thermodynamischen Gleichgewicht**.

#### ① Physikalische Eigenschaften:

- ☞ Temperatur
- ☞ Druck
- ☞ Wärmeleitfähigkeit
- ☞ Dichte

#### ② Chemische Eigenschaften:

Wichtig ist hier zum Beispiel  $\text{NH}_3$ -Synthese:

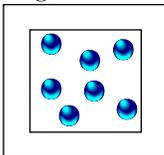


Frage: Bei welchem Druck und bei welcher Temperatur entsteht wieviel  $\text{NH}_3$ ?

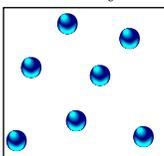
#### ③ Thermodynamisches System:

Ausschnitt der Materie unter bestimmten Randbedingungen?

- ☞ Isoliertes System: Konstantes  $V, T, N$
- ☞ Abgeschlossenes System: Konstantes  $V, N$



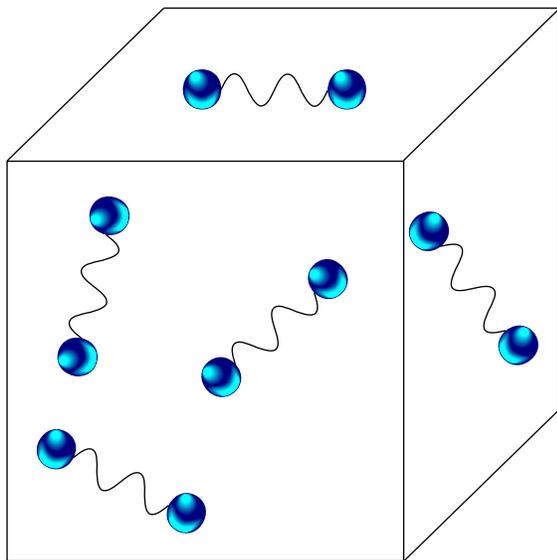
- ☞ Offenes System: Teilchen- und Energieaustausch mit Umgebung zugelassen



**Qualitatives Kriterium:**

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften sind  $T$ -unabhängig. Quantitative Kriterien werden wir später durchführen. Thermodynamische Größen bzw. Variablen sind  $p, V, T, n, \dots$ . In der Thermodynamik von zentralem Interesse sind energetische Größen, wie beispielsweise die innere Energie  $U(T, V)$ .

**Bildchen: z.B. Gas aus  $N_2$ -Molekeln:**



thermischer Kontakt führt zur Änderung von  $E_{kin}(t)$

mechanischer Kontakt, d.h.  $p \cdot V$

Eine Volumenänderung (von außen) führt hierbei zu einer Änderung von  $E_{pot}$ , also der potentiellen Energie der Molekeln.

**Zusammenfassung:**

Man kann innere Energie  $U(V, T)$

- ☞ durch thermischen Kontakt
- ☞ durch mechanischen Kontakt

ändern.

**1.Hauptsatz der Thermodynamik (Erfahrungssatz):**

Die Änderung der inneren Energie  $U$  ist äquivalent zur Änderung der Wärme  $q$  und der Arbeit  $w$ . Es gilt  $dU = dq + dw$ .

- ☞ 1.Formulierung:  $dq \hat{=}$  Wärmeänderung;  $dw \hat{=}$  Arbeit  
Speziell für ein isoliertes System gilt:  $dq = dw = 0 \Rightarrow dU = 0$
- ☞ 2.Formulierung:  $\int dU = \text{const.}$

Hierbei gilt folgende **Vorzeichenkonvention:**

☞  $dq, dw > 0$ : Positiv für System

☞  $dV > 0$ : Endotherme Prozesse

Analog gilt umgekehrt:

☞  $dq, dw < 0$ : Negativ für System

☞  $dV < 0$ : Exotherme Prozesse

**Frage:**

Was bedeutet Arbeit in der Thermodynamik?

**Mechanik:**

$$\Delta W = \int_{W_1}^{W_2} dW = \int_{x_1}^{x_2} K(x) dx \text{ für 1 Dimension}$$

$\Rightarrow \Delta W_{Gravitation}$

Hierdurch ändern sich die Abstände  $R$  zwischen den Molekeln nicht, oder mit anderen Worten:  $U$  bleibt unverändert. Diese Form der Arbeit ist also thermodynamisch uninteressant. Nur, wenn  $V$  geändert wird, erfolgt eine Änderung in innerer Energie. Folglich ist nur die  $pV$ -Arbeit (Druck-Volumenarbeit) als einzige interessant.

$$dW = -p(v, T)dV \Rightarrow \int dw = \Delta w$$

Da nur Gleichgewichtssysteme von Interesse sind, muß  $p = p(V, T)$  aus Zustandsgleichung eingesetzt werden, wie beispielsweise die  $pV$ -Arbeit bei der Expansion eines verdünnten Gases ( $T=\text{const.}$ , isotherme Expansion).

$$\Delta W = \int_{W_1}^{W_2} dW = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

**Wärmeaustausch  $dq$ ?**

Die Erfahrung zeigt, daß die Temperatur eines thermodynamischen Systems ansteigt, wenn  $dq > 0$  zugeführt wird.

$$dq \propto dT \Rightarrow dq = C \cdot dT$$

In diesem Zusammenhang läßt sich die **spezifische Wärme** definieren als:

$$C = \left( \frac{dq}{dT} \right)$$

- ①  $C$  hängt ab von Stoffmenge, d.h.  $C_m$
- ② Es macht einen Unterschied, ob  $dq$  bei  $V=\text{const.}$  oder  $p=\text{const.}$  zugeführt wird. Bei  $p=\text{const.}$  kann Teil von  $dq$  zu  $pV$ -Arbeit umgewandelt werden.

$$C_V < C_p$$

Wir führen eine genaue Berechnung von  $C_V$  durch:

$$C_{V,m} = \left( \frac{dq}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \underbrace{\left( \frac{\partial(p \cdot V)}{\partial T} \right)_V}_{=0, \text{ da } V = \text{const.}}$$

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

Wir fragen uns, wie groß die Wärmezufuhr bei  $p=\text{const.}$  ist. Dabei gehen wir vom 1.Hauptsatz aus und führen eine Integration durch:

$$dW = dq - pdV, p = \text{const.}$$

Durch **Integration** ergibt sich:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta q - p(V_2 - V_1)$$

Wir sortieren entsprechend um:

$$U_2 + pV_2 - (U_1 + pV_1) = \Delta q$$

Damit führt eine Wärmeänderung  $\Delta q$  also zu:

1. Änderung der inneren Energie:  $\Delta U$
2. Änderung des Druckes, Volumens:  $\Delta(p, V)$

Die Größe  $U + pV \equiv H(p, T)$  heißt Enthalpie und ist von besonderem Interesse für die Chemie.

**Wiederholung: 1.Hauptsatz der Thermodynamik für innere Energie  $U = U(V, T)$ :**

$dU = dq + dw$ , d.h.  $dU = 0$  für isoliertes System

$$dw \equiv -pdV$$

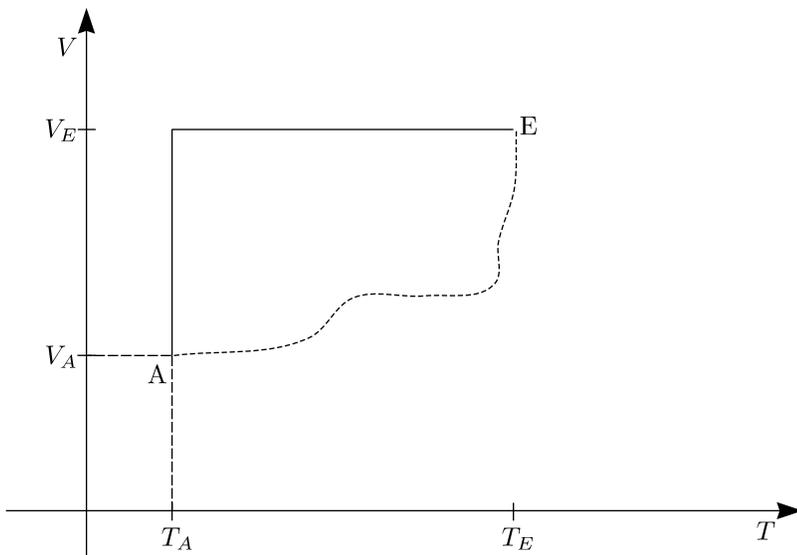
$$dq = C_V dT$$

Wir führen die Enthalpie  $H$  ein mit  $H = H(p, T) \equiv U + pV$ .

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{bzw.} \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$U, H$  sind extensive thermische Größen, wobei  $T, p$  intensive thermische Variablen sind. Weiterhin ist es sehr wichtig zu wissen, daß  $U = U(V, T)$  oder  $H = H(p, T)$  Zustandsfunktionen sind, d.h.  $dU$  läßt sich also totales Differential schreiben.

$$\Delta V = \int_A^E dV \text{ ist wegunabhängig!}$$



## 2.2 Thermochemie

Die Thermochemie befaßt sich mit Zustandsänderungen, genauer der Energieänderungen bei chemischen Reaktionen, wie beispielsweise:

- ☞ Chemische Reaktionen wie Verbrennungsreaktionen, Lösungsreaktionen, etc.
- ☞ Phasenumwandlungen

In den meisten Fällen laufen diese Reaktionen bei konstantem Druck ab.

Die interessante energetische Zustandsfunktion ist  $H = H(T, p)$ . Wir wissen bereits nach dem 1. Hauptsatz, daß sich  $U, H$  nicht absolut angebar sind, sondern nur Änderungen  $\Delta U, \Delta H$ . Infolgedessen gibt es Konventionen für Festlegung der jeweiligen „Nullpunkte“ bzw. **Standards**.

### Notation:

Wir bezeichnen die Bildungsenthalpie mit  $\Delta H_f^\ominus$ , wobei  $\ominus$  für 1 atm und in der Regel 298 K steht.

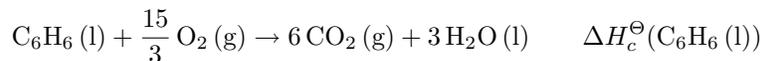
- ☞ Konvention:

$$\Delta H_f^\ominus (\text{Elemente}) \equiv 0$$

- ☞ Weitere Notation:

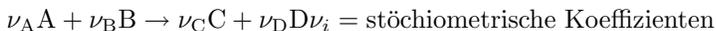
$$\Delta H_c^\ominus \equiv H \text{ für Verbrennungsreaktion (englisch. combustion).}$$

$\Delta H_c$  ist die bei vollständiger Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zu  $\text{CO}_2$  (g) und  $\text{H}_2\text{O}$  (l) freiwerdende Enthalpie, wie man bei der folgenden Reaktionsgleichung sieht:



### 2.2.1 Der Hesse'sche Satz

$H(p, T)$  ist eine Zustandsfunktion. Wir betrachten die allgemeine chemische Reaktion:



$\nu_i$  der Produkte  $> 0$

$\nu_i$  der Edukte  $< 0$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{react.}} \equiv \Delta H_\nu = \Delta H(\text{Produkte}) - \Delta H(\text{Edukte})$$

$$\text{HESSE'SCHER SATZ: } \Delta H_f^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta H_{f(i)}^\ominus$$

### 2.2.2 Der Kirchhoff'sche Satz

#### Problem:

Bekannt sei  $\Delta H_\nu^\ominus$ , wie groß ist dann  $\Delta H_\nu^\ominus (T \neq 298 \text{ K})$ ?

**Antwort:**

Es gilt:  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

$$\Rightarrow \int dH = \int C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad T_2 > T_1$$

Analog gilt für  $\Delta H$ , wobei wir ausgehen von:

$$\Delta H_\nu^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\ominus$$

Wir leiten partiell nach der Temperatur ab und erhalten unter Verwendung der Gleichung für die Wärmekapazität  $C_p$ :

$$\frac{\partial}{\partial T} (\Delta H_\nu^\ominus) = \sum_i \nu_i \frac{\partial \Delta H_{\nu_i}^\ominus}{\partial T} = \sum_i \nu_i C_{p,i}$$

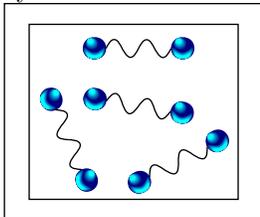
Die Umkehrabbildung der Differentiation ist die Integration, die angewandt auf obige Gleichung  $\Delta H_\nu^\ominus$  ergibt. Wir erhalten somit folgende wichtige Aussage:

$$\Delta H_\nu^\ominus(T_2) = \Delta H_\nu^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \underbrace{\sum_i \nu_i C_{p,i}}_{\Delta c_p} dT$$

## 2.3 Boltzmannverteilung und spezifische Wärme von Gasen und Festkörpern

### 2.3.1 Boltzmannverteilung

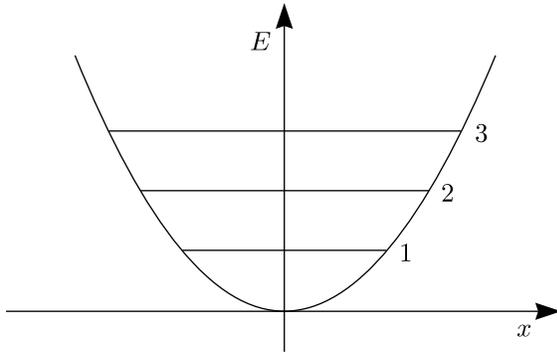
Gegeben sei ein isoliertes System (GAS, FLÜSSIGKEIT, FESTKÖRPER), d.h. die Gesamtenergie  $E$  des Systems ist konstant. Des weiteren sei das System zusammengesetzt aus Molekeln.



**Frage:**

Wie verteilen sich  $N_A$  Molekeln auf die molekularen Energiezustände, so daß  $E$  resultiert bei Energieaustausch zwischen den Molekeln?

## 2.3. BOLTZMANNVERTEILUNG UND SPEZIFISCHE WÄRME VON GASEN UND FESTKÖRPERN



Beispielsweise gäbe es einen Energiefreiheitsgrad:  $\epsilon_{\text{vib}} = h\omega \left( v + \frac{1}{2} \right)$ . Gegeben sei die makroskopische Energie  $E$ . Es stellt sich nun die Frage, wieviele Molekeln  $N_i$  die Energie  $\epsilon_i$  haben.

$$\begin{array}{ccccccc} n_1 & n_2 & n_3 & \dots & n_i & \dots \\ \epsilon_1 & \epsilon_2 & \epsilon_3 & \dots & \epsilon_i & \dots \end{array}$$

**Unter Nebenbedingung:**

$$1.) \quad N_A = \sum_i n_i$$

$$2.) \quad E = \sum_i n_i \epsilon_i$$

**Beispiel:**

$$N = 3 \text{ Molekeln}$$

$$E = 3 \cdot h\omega$$

Welche Verteilungen der 3 Molekeln auf die erlaubten Energiezustände  $\epsilon_i$  sind möglich? **Insbesondere:** Welche Verteilungen sind am häufigsten realisierbar und damit am wahrscheinlichsten?



**Konkretes Beispiel:**

$$N = 3 \text{ Molekeln}; V = \text{const.}; E = 3h\nu (= 3h\omega)$$

Die  $\epsilon_i$  sind diskrete Werte, d.h. beispielsweise für die Schwingung:  $\epsilon_{\text{vib}} = h\omega \left( v + \frac{1}{2} \right)$

Welche Verteilungen der Molekeln (3) auf  $\epsilon_i$  sind möglich? Welche Verteilung tritt am häufigsten auf und ist dann die wahrscheinlichste?

Die **Annahme** ist, daß Molekeln unterscheidbar seien:  $(a, b, c)$ .

**Lösung:**

☞ 1.Fall: Jede Molekel in  $v = 1$

$$E = 0(v = 0) + 3 \cdot h\nu + 0(v = 2) + \dots = 3h\nu$$

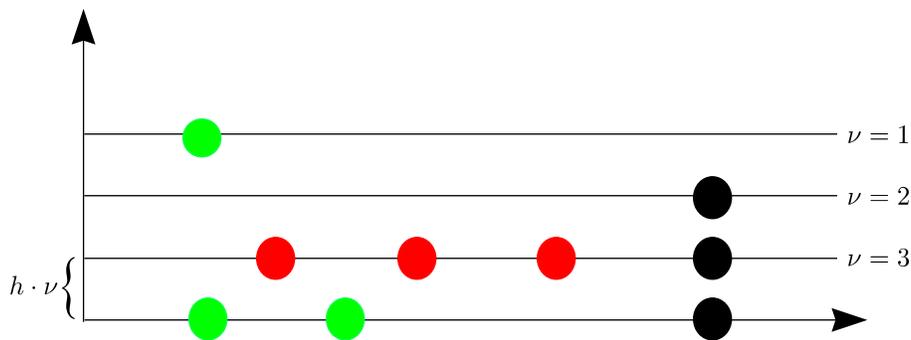
$$W(n_0[0], n_1[3], n_2[0], \dots) = 1$$

☞ 2.Fall:

$$W(n_0[2], n_1[0], n_2[0], n_3[1]) = 3$$

☞ 3.Fall:  $E = 3h\nu$

$$W(n_0 = 1, n_1 = 1, n_2 = 1, n_{n>2} \equiv 0) = |2 \cdot 3| = 6 \text{ Möglichkeiten}$$



**Zusammenfassung:**

① Größtes  $W$ , wenn verschiedene  $\epsilon_i$  besetzt werden

②  $W(n_1, n_2, \dots) = 3!$

Verallgemeinerung auf  $N_A$  Molekeln: Die Anzahl der Möglichkeiten,  $N_A$  verschiedene Objekte auf  $\epsilon_i$  zu verteilen, ist  $N_A!$ . Wenn in einem  $\epsilon_i$  (Kasten)  $n_i$  Molekeln sitzen, gilt:

$$W(n_1, n_2, n_3, \dots) = \frac{N_A!}{\prod_{k=1}^N n_k!}$$

Was ist die wahrscheinlichste Verteilung? Diejenige, bei der  $W$  als Funktion von  $N_i$  war!

**Lösung:**

Erforderlich ist die Lösung von Extremwertaufgaben mit mehreren Variablen, nämlich  $n_1, n_2, n_3, n_4, \dots, n_i$ .

$$W(n_i) = \max, \text{ wenn } n_i = \text{const.} \exp(-\epsilon, \beta)$$

**2.3.2 Der Boltzmann-e-Satz**

**Frage:**

Was bedeutet die Konstante vor der Exponentialfunktion bzw. die Konstante  $\beta$ ?

## 2.3. BOLTZMANNVERTEILUNG UND SPEZIFISCHE WÄRME VON GASEN UND FESTKÖRPERN

---

### Antwort:

☞ Zur Konstante  $\beta$ :

$\beta$  hat die Dimension von 1/Energie; genauer gilt  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

☞ Zur Konstante vor Exponentialfunktion:

Die **Nebenbedingung** ist, daß die Summe aller Molekeln  $n_i$  die Gesamtzahl der Molekeln ergeben muß:

$$\sum_i n_i = N_A$$

$$\sum_i n_i = \text{const.} \cdot \sum_{i=0} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) = N_A \Rightarrow \text{const.} = \frac{N_A}{\underbrace{\sum_{i=0} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}_{q=\text{Zustandssumme}}}$$

$$p(\epsilon_i) = \frac{n_i}{N_A} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=0} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}$$

$$\frac{n_{10^{23}}}{N_A} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_{10^{23}}}{k_B T}\right)}{q(V, T)}$$

Man kann  $p(\epsilon_i)$  nun folgendermaßen interpretieren:

- 1.) Es handelt sich um die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zustand mit  $\epsilon_i$  besetzt ist.
- 2.) Es ist der Bruchteil von Molekeln, die im Zustand mit der Energie  $\epsilon_i$  sitzen.

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right)} = \exp(-(\epsilon_j - \epsilon_i)k_B T) \equiv \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}\right)$$

### Beispiele:

Wir wollen makroskopische thermodynamische Größen (z.B.  $U(V, T)$ ,  $C_V(T)$  etc.) aus mikroskopischen Informationen zur Energiequantelung  $\epsilon_i$  mit BOLTZMANN berechnen. Wir betrachten im folgenden ein 2-Niveau-System ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ ).

### Frage:

Welchen Beitrag liefern diese beiden Energiefreiheitsgrade zu  $C_V$ ?

### Antwort:

Wir müssen  $U_m(V, T)$  berechnen.  $\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Wir berechnen nun die innere Energie mittels der uns bereits bekannten Beziehungen:

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{n_1}{N_A} \cdot \epsilon_1 + \frac{n_2}{N_A} \cdot \epsilon_2 = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right)}{q} \cdot \epsilon_1 + \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_2}{k_B T}\right)}{q} \cdot \epsilon_2 = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 \left(\exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right)\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right)}$$

$$\Delta\epsilon = (\epsilon_2 - \epsilon_1)$$

Daraus ergeben sich:

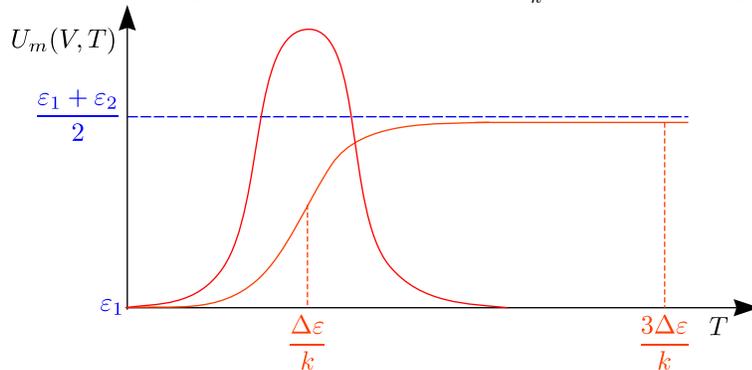
$$U_m(V, T) = N_A \langle \epsilon_i \rangle \quad \text{und} \quad C_V(T) = \frac{\partial}{\partial T} (\langle \epsilon_i \rangle)$$

Diskussion von  $U(V, T)$  und  $C_V(T)$ :

①  $T \mapsto 0: U_m(T) = N_A \epsilon_i$

②  $T \mapsto \infty: U_m(T) = N_A \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}$  (Gleichverteilung)

Das wesentliche Ergebnis ist also, daß bei  $T \gg \frac{\Delta \epsilon}{k}$  Gleichverteilung vorliegt (klassischer Grenzfall).



**Problem:**

Berechnung der spezifischen Wärme von Gasen im Grenzfall der klassischen Gleichverteilung

1.) Translation:  $\epsilon_{trans}$

$$\epsilon_{trans} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = \frac{3}{2}kT$$

3 Energiefreiheitsgrade der Translation mit  $\frac{1}{2}kT$  pro Translationsfreiheitsgrad

2.) Rotation:  $\epsilon_{rot}$

$$\epsilon_{rot} = \frac{p_{\Theta x}^2}{2I_{\Theta x}} + \frac{p_{\Theta y}^2}{2I_{\Theta y}} + \frac{p_{\Theta z}^2}{2I_{\Theta z}} \text{ wobei } I \propto \int r^2 dm$$

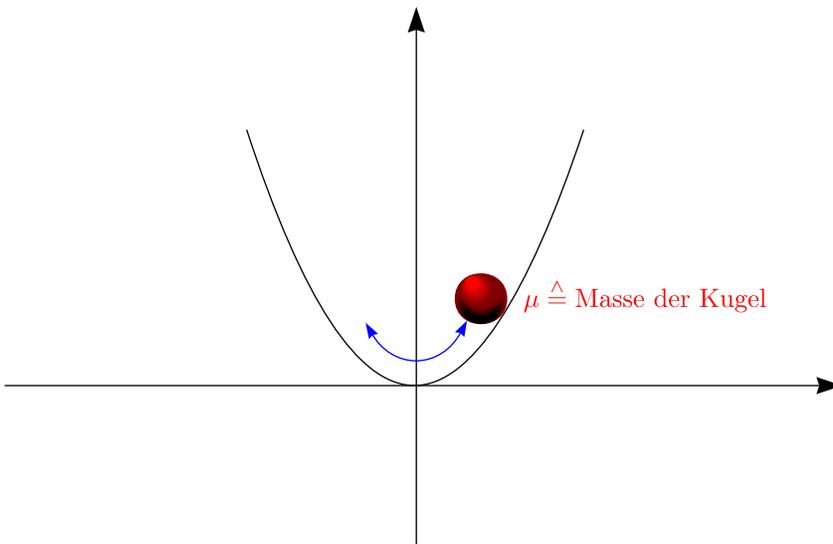
3 Energiefreiheitsgrade der Rotation mit  $\frac{1}{2}kT$  pro Translationsfreiheitsgrad

3.) Schwingung:  $\epsilon_{vib}$

$$\epsilon_{vib} = \underbrace{\frac{p^2}{2\mu}}_{\epsilon_{kin}} + \underbrace{\frac{1}{2}Dx^2}_{\epsilon_{pot}} \text{ mit } \omega = \sqrt{\frac{D}{\mu}}$$

$$\langle \epsilon_{vib} \rangle = 1kT$$

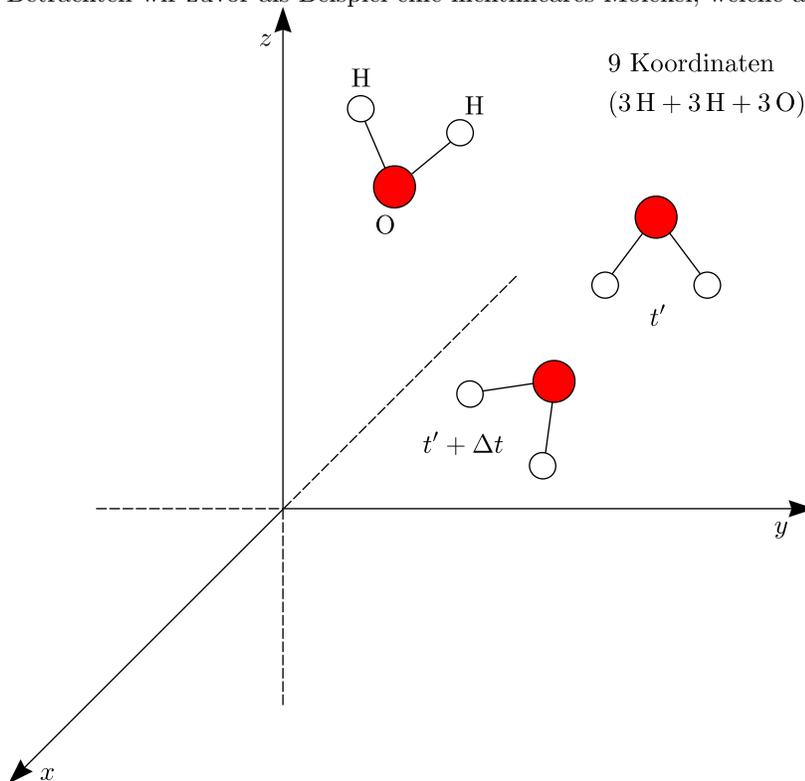
## 2.3. BOLTZMANNVERTEILUNG UND SPEZIFISCHE WÄRME VON GASEN UND FESTKÖRPERN



### Frage:

Wie viele Schwingungsfreiheitsgrade hat eine Molekel aus  $n$  Atomen (nichtlineare Molekel)?

Betrachten wir zuvor als Beispiel eine nichtlineares Molekel, welche aus drei Atomen besteht:



Gehe ins Schwerpunktskoordinatensystem:

- ☞ Separiere 3 Translationskoordinaten ab.
- ☞ Separiere 3 Rotationskoordinaten ab.
- ☞ Es bleiben 3 Angaben für Relativbewegung.

Allgemein gilt:

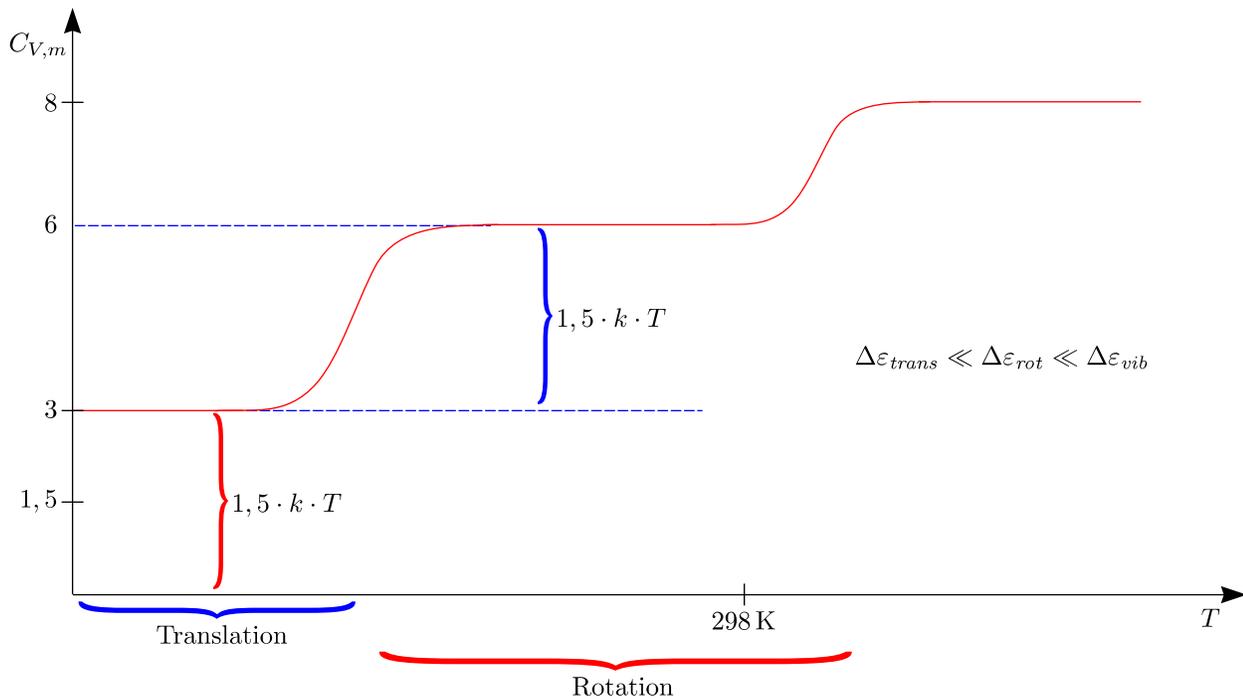
1.) Nichtlineare Molekel:

Eine nichtlineare Molekel besitzt  $(3n - 6)$  Vibrationsfreiheitsgrade.

$$U_m(T) = N_A \left( \underbrace{\frac{3}{2}kT}_{\text{trans}} + \underbrace{\frac{3}{2}kT}_{\substack{\text{rot} \\ \text{nichtlinear}}} + (3n - 6)kT \right)$$

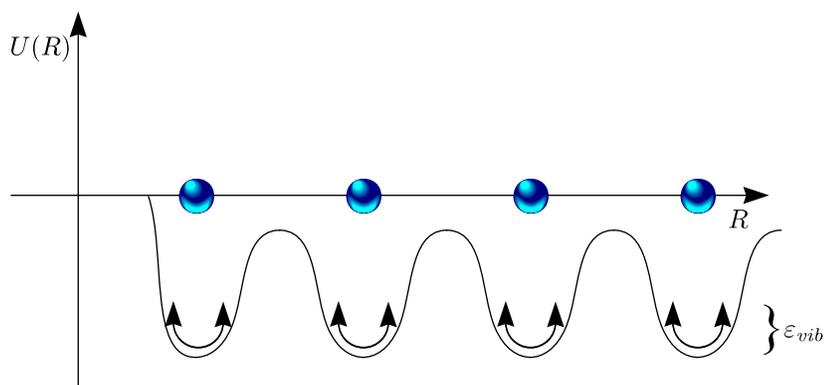
2.) Lineare Molekel:

Dagegen besitzen lineare Molekeln 3 Translationsfreiheitsgrade, 2 Rotationsfreiheitsgrade und  $(3n - 5)$  Vibrationsfreiheitsgrade.



## 2.4 Spezifische Wärme von Festkörpern

Einsteins Modell:



Modellannahmen (Einsteinmodell):

- ①  $N_A$ -atomiges Molekül, in  $(3N_A - 6)$  Vibrationsenergiefreiheitsgrade

- ② Alle Schwingungen harmonisch, d.h. alle schwingen mit einer Frequenz  $\omega_E$  und es besteht keine Kopplung zwischen Schwingungen im Kristall

**Frage:**

Wie groß ist  $U_m(T)$  bzw.  $C_V(T)$  für Einsteinkristall?

**Antwort:**

$$U_m(T) = 3N_A \langle \epsilon_{vib} \rangle = 3N_A \cdot \frac{\sum_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)} \text{ mit } \epsilon_i = i\hbar\omega$$

Hier benötigen wir den Grenzwert der **geometrische Reihe**, der sich wie folgt berechnet:

$$\sum_{i=0}^{\infty} q^i = \frac{1}{1-q} \text{ für } |q| < 1$$

Nach wenig Mathematik folgt hieraus nun für die Wärmekapazität. Dazu setzen wir im folgenden aus vereinfachenden Gründen  $\beta = \frac{1}{kT}$ . Die Schwingungszustandssumme  $q^{vib}$ , die im Nenner des Bruches steht, stellt die geometrische Reihe dar, welche folgenden Wert hat:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \exp(-i\hbar\omega_E \cdot \beta) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_E \beta)}$$

Im Zähler steht die Summe  $\sum_{i=0}^{\infty} i\hbar\omega_E \cdot \exp(i\hbar\omega_E \cdot \beta)$ , deren Wert wir nicht kennen. Leitet man jedoch die Schwingungszustandssumme  $q^{vib}$  nach  $\beta$  ab, so ergibt sich:

$$\frac{\partial \left( \sum_{i=0}^{\infty} (-i\hbar\omega_E \cdot \beta) \right)}{\partial \beta} = \sum_{i=0}^{\infty} -i\hbar\omega \cdot \exp(-i\hbar\omega_E \cdot \beta)$$

Abgesehen vom Vorzeichen stimmt die Ableitung der geometrischen Reihe, also von  $q^{vib}$ , mit der Reihe im Zähler des Bruches überein. Um nun den Reihenwert zu erhalten, leiten wir einfach den Wert der geometrischen Reihe nach  $\beta$  ab. Da diese absolut konvergent ist, ist es egal, ob man zuerst den Reihenwert bildet und dann differenziert oder umgekehrt. Also erhalten wir:

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega \cdot \beta)} \right)}{\partial \beta} = - \frac{\hbar\omega \cdot \exp(-\hbar\omega \cdot \beta)}{(1 - \exp(-\hbar\omega \cdot \beta))^2}$$

Die Schwingungsenergie berechnet sich nun aus dem Quotienten der beiden Reihen, wobei wir das zusätzliche Minuszeichen kompensieren müssen:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_{vib} \rangle &= - \frac{1}{q^{vib}} \left( \frac{\partial q^{vib}}{\partial \beta} \right) = (1 - e^{-\beta \cdot \hbar\omega_E}) \cdot \frac{\hbar\omega_E e^{-\beta \cdot \hbar\omega_E}}{(1 - e^{-\beta \cdot \hbar\omega_E})^2} = \frac{\hbar\omega_E e^{-\beta \cdot \hbar\omega_E}}{1 - e^{-\beta \cdot \hbar\omega_E}} \\ &= \frac{\hbar\omega_E e^{-\beta \cdot \hbar\omega_E}}{\frac{e^{\beta \cdot \hbar\omega_E} - 1}{e^{\beta \hbar\omega_E}}} = \frac{\hbar\omega_E e^{-\beta \cdot \hbar\omega_E}}{(e^{\beta \hbar\omega_E} - 1) \cdot e^{-\beta \cdot \hbar\omega_E}} = \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta \cdot \hbar\omega_E} - 1} \end{aligned}$$

Mit  $\beta = \frac{1}{kT}$  formen wir um zu:

$$\langle \epsilon_{vib} \rangle = \frac{\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{kT}} - 1}$$

Setzen wir nun in unsere ursprüngliche Formel  $U_m(T) = \langle \epsilon_{vib} \rangle \cdot 3N_A$  ein, so folgt:

$$U_m(T) = \frac{3N_A h \omega_E}{e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1}$$

Wir berechnen die Wärmekapazität  $C_V(T)$  als Ableitung der Inneren Energie  $U_m(T)$ :

$$\begin{aligned} C_V(T) = U'_m(T) &= -\frac{3N_A h \omega_E \cdot e^{\frac{h \omega_E}{kT}} \cdot \left(-\frac{h \omega_E}{kT^2}\right)}{\left(e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1\right)^2} = \frac{3 \frac{N_A}{k} \cdot \left(\frac{h \omega_E}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{h \omega_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1\right)^2} = \frac{3N_A k \cdot \left(\frac{h \omega_E}{kT}\right)^2 \cdot e^{\frac{h \omega_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1\right)^2} = \\ &= \frac{3R \cdot \left(\frac{h \omega_E}{kT}\right)^2 \cdot e^{\frac{h \omega_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1\right)^2} \end{aligned}$$

Den Grenzwert für  $T \mapsto \infty$  berechnen wir wie folgt:

$$\frac{3R \cdot \left(\frac{h \omega_E}{kT}\right)^2 \cdot e^{\frac{h \omega_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1\right)^2} = 3R \cdot \left( \frac{h \omega_E}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{h \omega_E}{2kT}}}{e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1} \right)^2$$

Mit dem hinteren Term führen wir eine Taylorreihenentwicklung durch:

$$e^x \approx 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

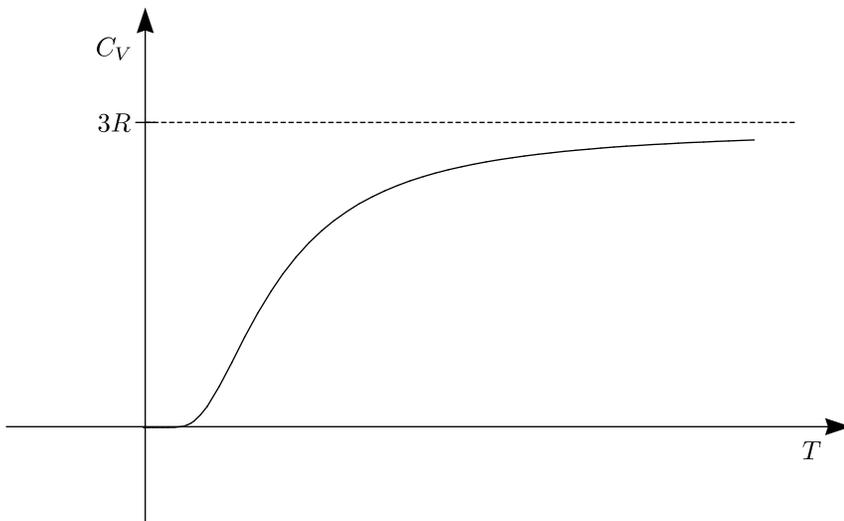
Da die Potenzen immer größer werden und  $T$  im Nenner steht, gilt für  $T \mapsto \infty$ :

$$\begin{aligned} \frac{h \omega_E}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{h \omega_E}{2kT}}}{e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1} &= \frac{h \omega_E}{kT} \cdot \left( \frac{1 + \frac{h \omega_E}{2kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h \omega_E}{2kT}\right)^2 + \dots}{\left(1 + \frac{h \omega_E}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h \omega_E}{kT}\right)^2 + \dots\right) - 1} \right) \approx \frac{h \omega_E}{kT} \cdot \left( \frac{1 + \frac{h \omega_E}{2kT}}{\left(1 + \frac{h \omega_E}{kT}\right) - 1} \right) = \\ &= \frac{h \omega_E}{kT} \cdot \left( \frac{1 + \frac{h \omega_E}{2kT}}{\frac{h \omega_E}{kT}} \right) = \frac{h \omega_E}{kT} \cdot \left( \frac{kT}{h \omega_E} + \frac{1}{2} \right) = 1 + \frac{h \omega_E}{2kT} \end{aligned}$$

$$\lim_{T \mapsto \infty} \left( 1 + \frac{h \omega_E}{2kT} \right)$$

Dann folgt daraus:

$$\lim_{T \mapsto \infty} \left( \frac{3R \cdot \left(\frac{h \omega_E}{kT}\right)^2 \cdot e^{\frac{h \omega_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{h \omega_E}{kT}} - 1\right)^2} \right) = 3R \cdot 1 = 3R$$



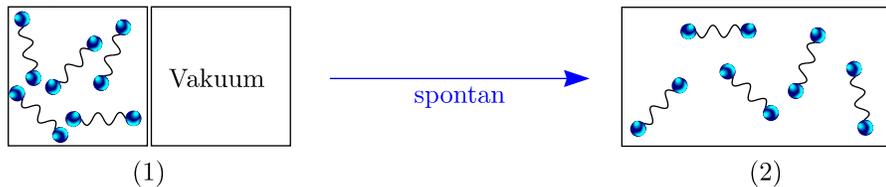
## 2.5 Der 2. und 3. Hauptsatz der Thermodynamik

### A.) Spontane Prozesse und Reaktionen

**Definitionen:** Chemische Reaktionen oder physikalische Umwandlungen, die von selbst, ohne Einwirkung von außen, ablaufen; alle spontanen Prozesse sind irreversibel, d.h. nicht durch infinitesimal kleine (z.B.  $dq$ ,  $dw$ ) Störungen umkehrbar.

#### Beispiele:

α.) „Expansion eines Gases ins Vakuum“



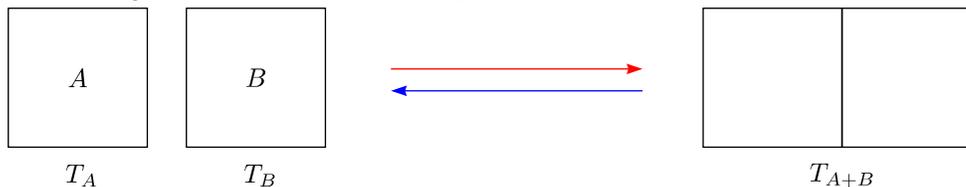
Eine Umkehrung ist nie beobachtet worden, obwohl es nicht dem 1.Hauptsatz widersprechen würde. Denn bei einem idealen Gas gilt:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0 \Rightarrow \Delta U = 0, \Delta w = 0, \Delta q = 0$$

β.) Chemische Reaktionen

- > z.B.  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- > z.B.  $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \leftrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

γ.) Wärmeausgleich zwischen zwei Festkörpern:



Eine Umkehrung wurde nicht beobachtet, obwohl sie wieder mit 1.Hauptsatz vereinbar wäre. Die Begründung ist folgende:

$$dQ_A < 0, dQ_B > 0, \text{ wobei } |dQ_A| = |dQ_B|$$

$$\Rightarrow dU_{T_{A+B}} = 0, \text{ Umkehrung: } dQ_A > 0, dQ_B < 0 \Rightarrow dU_{T_A > T_B} = 0$$

#### Zusammenfassung:

- ① Alle spontanen Prozesse laufen in bestimmter Richtung ab.
- ② Richtung ist **nicht** mit dem 1.Hauptsatz vorhersagbar, oder mit anderen Worten: 1.Hauptsatz läßt Umkehrprozesse zu.

#### Problem:

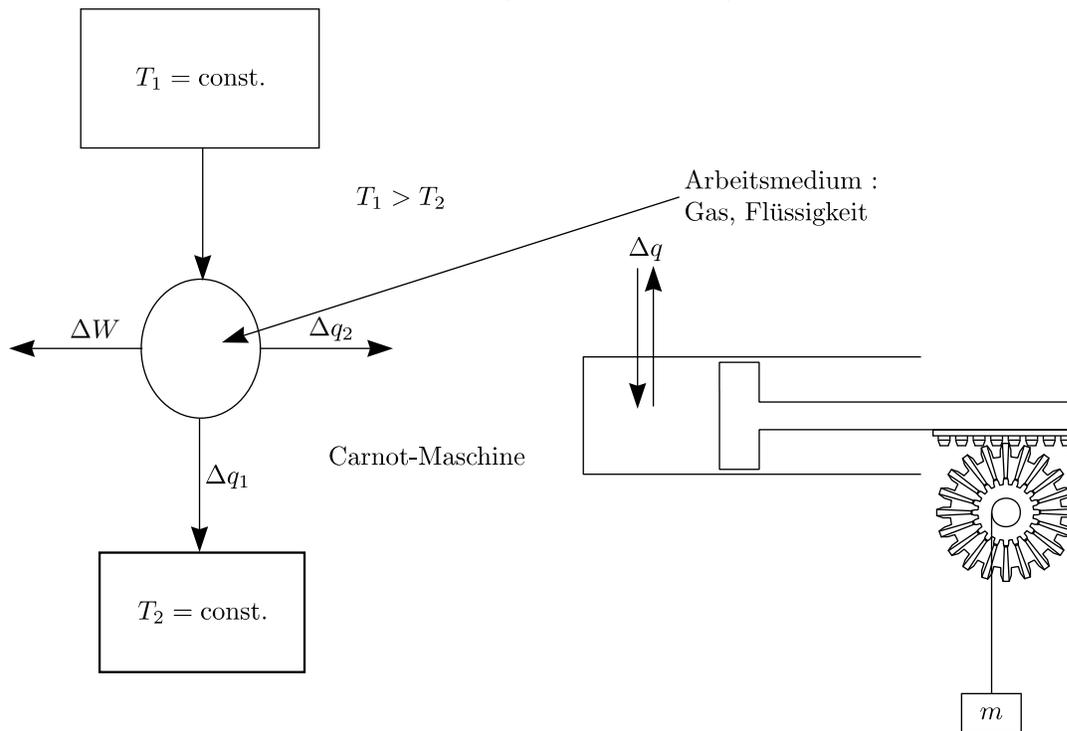
Wir müssen Zustandsfunktion  $S = S(V, T)$  finden, die Richtung spontaner Prozesse angibt. Diese Größe bezeichnen wir Entropie.

**Aufgabenstellung:**

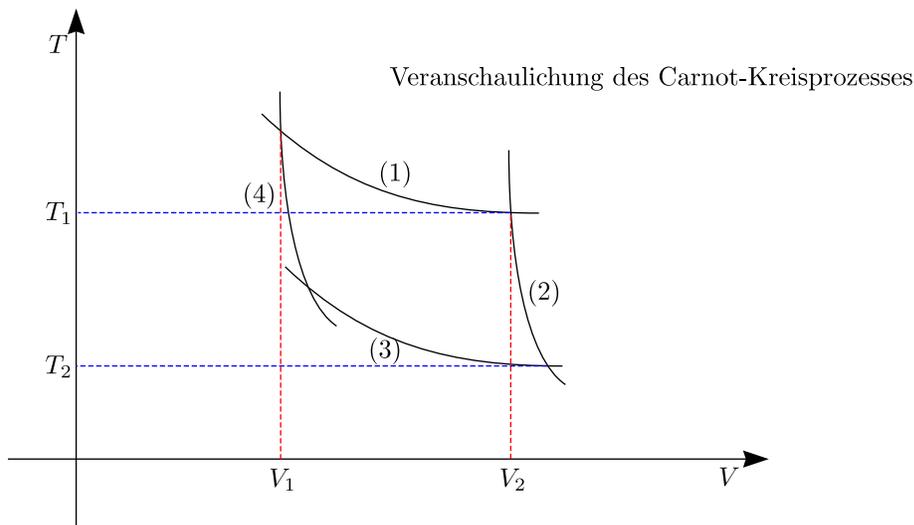
- α.) Definition von  $S$
- β.) Zustandsfunktion!
- γ.) Zusammenfassung von  $S = S(V, T)$  und z.B.  $U(V, T)$

B.) CARNOT-Kreisprozeß:

Wir betrachten eine Wärmekraftmaschine (CARNOT-Maschine):



**Carnot-Prozeß in einem  $pV$ -Diagramm:**



$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \text{Fläche unter der Kurve } (x_1 \leq x \leq x_2)$$

**Problem:**

Wie groß ist der Wirkungsgrad  $\eta$  einer CARNOT-Maschine, wobei  $\eta = \frac{|\Delta w|}{\Delta q_1}$ ?

**Lösung:**

Gas	Schritt	Reservoir: $T_1$	Reservoir: $T_2$	Arbeitssumme hierzu: ideales Gas
$\Delta q_1$ $\Delta w_1 = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ $\Delta U_1 = 0$	(1)	$-\Delta q_1$		$-nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
$\Delta q_2 = 0$ $\Delta w_2 = -nC_V(T_1 - T_2)$ $\Delta U_2 = \Delta w_2$	(2)			$-nC_V(T_1 - T_2)$
$\Delta q_3$ $\Delta w_3 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$ $\Delta U_3 = 0$	(3)		$+\Delta q_3$	$nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$
$\Delta q_4 = 0$ $\Delta w_4 = nC_V(T_1 - T_2)$ $\Delta U_4 = \Delta w_4$	(4)			$nC_V(T_1 - T_2)$

**Bilanz:**

$$\textcircled{1} \Delta U = \sum_{i=1}^4 \Delta U_i \equiv 0 = 0 - nC_V(T_1 - T_2) + 0 + nC_V(T_1 - T_2) = 0$$

Das heißt, daß  $U$  eine Zustandsfunktion ist, oder mit anderen Worten, daß das Ringintegral für einen

Umlauf gleich 0 ist:

$$\oint dU = 0$$

$$\textcircled{2} \Delta w = \sum_{i=1}^4 \Delta w_i = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nC_V(T_1 - T_2) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) + nC_V(T_1 - T_2)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \text{ (später bei Adiabatengleichung)} \Rightarrow \Delta w = -nR(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Auf der Suche nach Entropiefunktion  $S = S(V, T)$  betrachten wir den CARNOT-Kreisprozeß:

$$|\Delta w| = nR(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

**Frage:** Wie groß ist der Wirkungsgrad  $\eta$  der CARNOT-Maschine?

$$\eta \equiv \frac{|\Delta w|}{\Delta q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (T_1 > T_2)$$

**Fazit:**

CARNOT-Maschine hat immer einen Wirkungsgrad  $\eta < 100\%$ !

**Anmerkung:** Dies gilt nicht nur für ein ideales Gas als Arbeitsmedium, sondern allgemein. Man sollte sich merken, daß  $\eta$  steigt, wenn  $T_1$  erhöht wird.

**2.5.1 Entropie und der 2.Hauptsatz**

Suche Funktion  $S(V, T)$ , welche die Richtung angibt, in der spontane und damit irreversible Prozesse verlaufen.

**Lösung:**

Wir gehen vom CARNOT-Kreisprozeß aus:

$$\eta = \frac{\Delta w}{\Delta q_1} = \frac{\Delta q_1 + \Delta q_2}{\Delta q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Denn es gilt:

$$\Delta q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right); \Delta q_2 = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

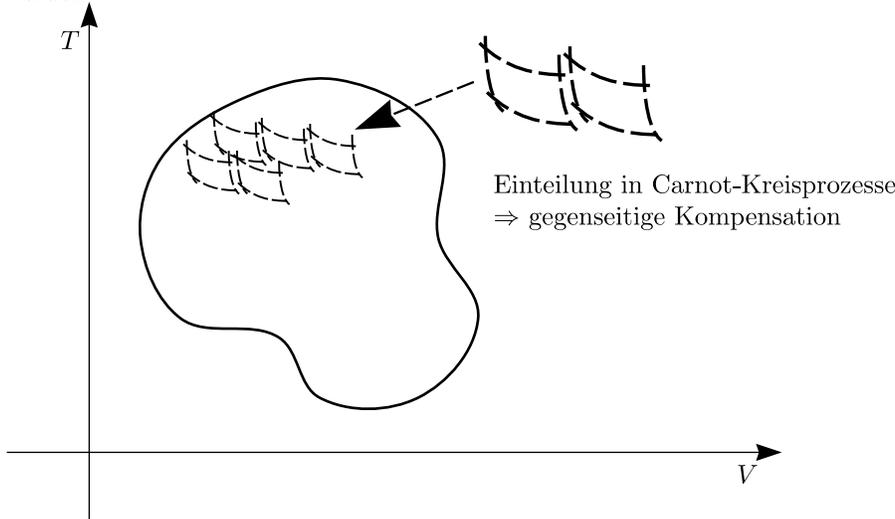
Damit gilt also:

$$1 + \frac{\Delta q_2}{\Delta q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ und } \frac{\Delta q_1}{T_1} + \frac{\Delta q_2}{T_2} = 0$$

Interpretation: Die Summe der reduzierten Wärmen  $\frac{\Delta q_i}{T_i}$  ist für reversible Kreisprozesse  $\equiv 0$ :

$$\underbrace{\sum_i \frac{\Delta q_i}{T_i}}_{rev} \equiv 0$$

Ein beliebiger reversibler Kreisprozeß kann durch infinitesimal kleine CARNOT-Kreisprozesse approximiert werden.



Daraus ergibt sich folgender Grenzwert:

$$\lim_{\Delta q_i \rightarrow 0} \sum \frac{\Delta q_1}{T_i} \equiv \oint \frac{dq_{rev}}{dT} = 0$$

## 2.5. DER 2. UND 3. HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK

Die Funktion  $\frac{dq_{rev}}{T}$  hat damit die Eigenschaften einer Zustandsfunktion. Dies führt zur thermodynamischen Definition von Entropie:

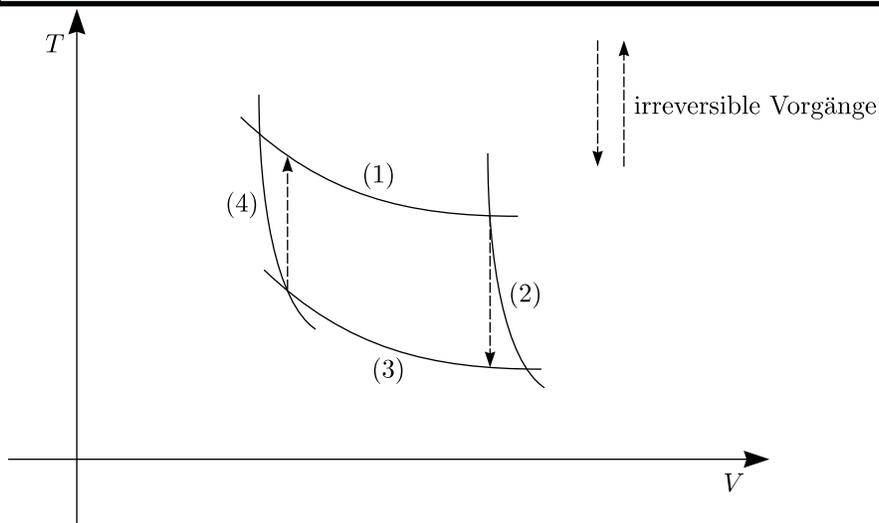
$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

**Frage:**

Gibt  $S$  auch die Richtung spontaner irreversibler Prozesse an?

**Antwort:**

Wir betrachten einen modifizierten CARNOT-Prozeß mit 2 irreversiblen Schritten (2) und (4).



Für einen Kreisprozeß mit irreversiblen Teilschritten gilt:

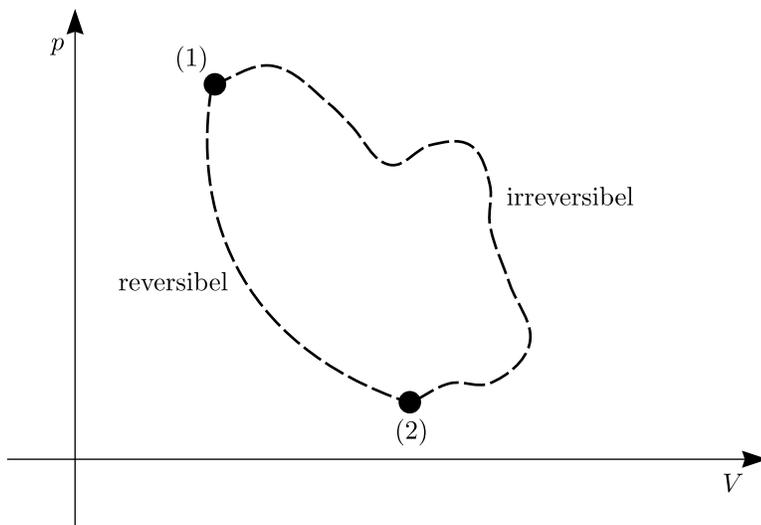
$$\sum_{\text{Kreis}} \frac{\Delta q_i}{T_i} = \underbrace{\frac{\Delta q_1}{T_1}}_{(1)} + \frac{nC_V(T_2 - T_1)}{T_2} + \underbrace{\frac{\Delta q_2}{T_2}}_{(3)} + \frac{nC_V(T_1 - T_2)}{T_1} = nC_V(T_1 - T_2) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0, \text{ wenn } T_1 > T_2$$

**Zusammenfassung:**

Wir zerlegen den irreversiblen Prozeß in infinitesimal kleine Teilschritte – analog vorher –

$$\Rightarrow \oint \underbrace{\frac{dq}{T}}_{irr} < 0$$

Wir betrachten folgenden Kreisprozeß:



Da der 1. Teilschritt irreversibel ist, gilt:

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} + \int_2^1 \frac{dq_{irr}}{T} < 0$$

In reversiblen Teilschritten resultiert:

$$\int_2^1 \frac{dq_{irr}}{T} \equiv \int_2^1 dS = S_1 - S_2 = \Delta S$$

Wir erhalten für den gesamten Kreisprozeß:

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} + \Delta S < 0 \Rightarrow S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2. \text{Hauptsatz})$$

## 2. Hauptsatz:

Zustandsänderungen in einem isolierten System haben folgende Entropieänderungen zur Folge:

- ① Wenn reversibel:  $\Delta S = 0$
- ② Wenn irreversibel:  $\Delta S > 0$

Die Entropie gibt somit die Richtung irreversibler Prozesse an. Ein solcher Prozeß liegt genau dann vor, wenn  $\Delta S > 0$  gilt. Wir fassen unsere Ergebnisse zu  $S = S(V, T)$  bzw.  $S = S(p, T)$  zusammen:

- ① Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine:

$$\eta = \frac{\Delta w}{\Delta q} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (T_1 > T_2) \Rightarrow \text{immer kleiner als 100\%}$$

- ②  $dS \equiv \frac{dq}{T}$  bei **reversibler** Zustandsänderung

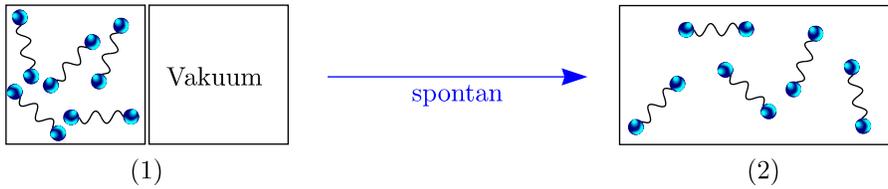
- ③  $\oint dS = 0$  d.h. Zustandsfunktion

- ④ In einem abgeschlossenen System gilt:

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 \equiv 0 \text{ für } \mathbf{reversible} \text{ Prozesse, } \Delta S = S_2 - S_1 > 0 \text{ für } \mathbf{irreversible} \text{ Prozesse}$$

## 2.5.2 Statistische Interpretation der Entropie

### Einführendes Beispiel: spontaner Prozeß



Nach dem 2.Hauptsatz gilt  $S_2 - S_1 > 0$ . Fakt ist, daß Zustand (2) ungeordneter als Zustand (1) ist. Molekeln in (2) haben mehr Möglichkeiten, sich in  $V_2$  zu verteilen, also mehr Realisierungsmöglichkeiten. Dieser Zustand ist folglich viel wahrscheinlicher!

### Vermutung:

$S$  ist ein Maß für die Unordnung!

### Frage:

Was ist der Zusammenhang zwischen  $S$  und der Unordnung eines Zustandes? Oder mit anderen Worten:  $S \stackrel{?}{=} f(N)$ ?

### Lösung:

$$W_1(V_1) = \frac{1}{2} = \text{const.} \cdot V_1$$

$$W_2(V_1) = \frac{1}{4} = W_1(V_1) \cdot W_1(V_1) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

Daraus folgt  $W_N(V_1) = W_1(V_1)^N$ . Die Wahrscheinlichkeiten sind multiplikativ verknüpft. Kommen wir nun zurück zu  $f(W) \stackrel{?}{=} S$ .  $S$  ist eine extensive thermodynamische Variable, d.h.  $S_{2N} = S_N + S_N$ . Wir suchen also eine Funktion, durch die:

- ① Multiplikative Eigenschaft von  $W(V)$  berücksichtigt wird
- ② Additive Verknüpfung bei  $S$  berücksichtigt wird

Dies erfüllt gerade der Logarithmus:

$$f \equiv \ln \text{ bzw. } \log \text{ d.h. } S = k_B \ln W$$

### Frage:

Warum handelt es sich bei der Konstanten vor dem Logarithmus um die BOLTZMANNkonstante  $k_B$ ?

**Antwort:**

Wir betrachten die isotherme reversible Expansion eines idealen Gases:

$$dU = dq + dw = dq - pdV = C_V dT - pdV = 0$$

$$dq_{rev} = -dw = pdV \Rightarrow \int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{pdV}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{nR}{V} dV = R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = N_A \cdot k_B \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = k_B \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}$$

**2.5.3 Entropieänderungen bei einfachen reversiblen Zustandsänderungen**

**Beispiel: Tiefenabhängigkeit bei  $p=const.$  oder  $V=const.$**

$S$  ist Zustandsfunktion:  $dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}_{=0} dV$  (V-Variation =  $\frac{dq_{rev}}{T}$ )

Wir betrachten den Fall  $V=const.$ :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{dU - dw}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{C_V}{T}$$

Es resultiert hiermit:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{ und } dS = \frac{C_V}{T} dT$$

Daraus folgt wiederum die Beziehung:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(t)}{T} dT$$

**2.5.4 Umwandlungsentropien**

Wir betrachten einen reinen Stoff und wollen wissen, wie Phasenumwandlungen und Entropieänderung  $\Delta S$  zusammenhängen:

$$\Delta S_{trans} > 0$$

$$dS = \left( \frac{dq_{rev}}{dT} \right)_p = \frac{dH}{T} \Rightarrow \Delta S_{trans} = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}}$$

Nach der TROUTONSchen Regel gilt näherungsweise:

$$\Delta S_{evap} \approx 85 \frac{J}{mol \cdot K}$$

**2.5.5 Absolutberechnung der Entropie einer Substanz und 3.Hauptsatz der Thermodynamik**

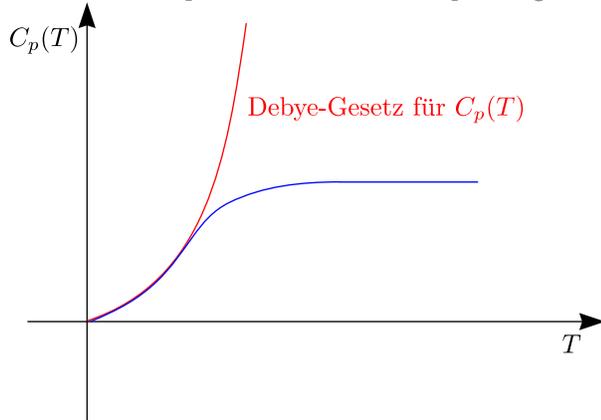
**Frage:**

Wie groß ist  $S(T)$ , ausgehend von  $T = 0 \mapsto T$  bei  $p = const.$ ?

**Antwort:**

$$S(t) = S(T = 0) + \int_0^{T_{Sm}} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{Sm}H}{T_{Sm}} + \int_{T_{Sm}}^{T_S} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_V H}{T_S} + \int_{T_S}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

Man wird sich nun fragen, wie groß die Entropie beim absoluten Nullpunkt ist:  $S(T = 0) = ?$  Dazu kühlen wir im Gedankenexperiment einen Festkörper langsam ab, so daß ein perfekter Kristall vorliegt.



**3.Hauptsatz:**

Alle **perfekten** (im inneren thermischen Gleichgewicht befindlichen) Kristalle haben dieselbe Entropie  $S(T = 0)$ , d.h.  $S \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ . Diese Aussage ist mit BOLTZMANN konsistent.



# Kapitel 3

## Grundgleichungen (Mastergleichungen) der Thermodynamik

### 3.1 Gleichgewichtskriterien

#### Wiederholung:

- ☞ 1.Hauptsatz:  $dU = dq + dw \Rightarrow$  Energieänderung im System
- ☞ 2.Hauptsatz:  $\Delta S \geq 0$  in einem isolierten System  $\Rightarrow$  Richtungsaussagen

#### Tatsache:

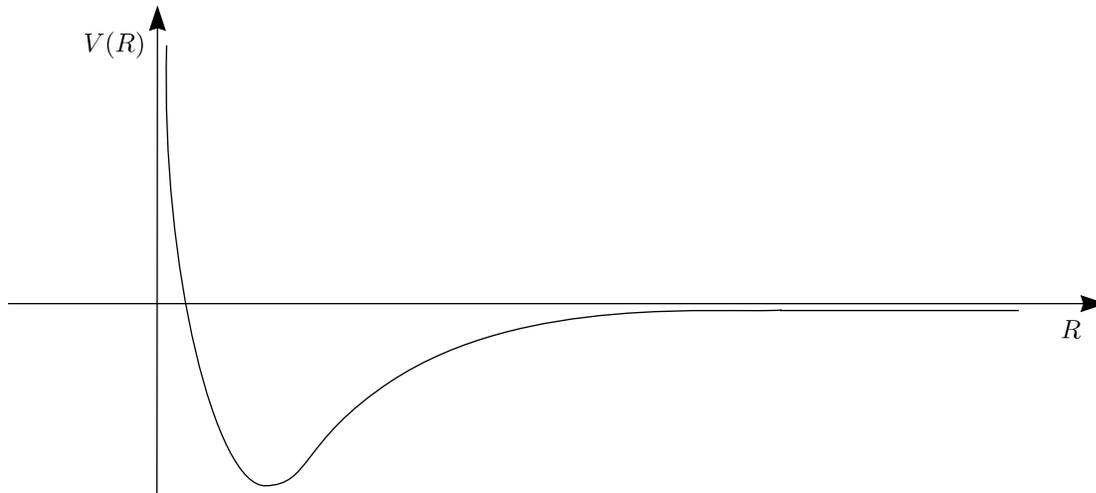
- ① Zustandsänderung (z.B. bei einer chemischen Reaktion) sind **mit Energieänderung verknüpft** (z.B.  $\Delta q < 0$  (exotherm) bzw.  $\Delta q > 0$  (endotherm))
- ② Richtungsänderung

#### Fazit:

Um Zustandsänderungen allgemein zu beschreiben, suchen wir Zustandsfunktionen, die Aussage über Energie plus Entropie beinhalten.

#### Vorbetrachtung:

- ☞ Entropie: (thermodynamisch reagierendes System) + (Umgebung  $\equiv$  Universum  $\equiv$  isoliertes System)  
Das Universum ist beliebig groß aus der Sicht des Systems, d.h. riesiges Wärmereservoir mit  $T_{Universum} \equiv \text{const.} \equiv T_{System} \equiv T$  und  $\Delta S_{Universum} > 0$  bzw.  $S_2 - S_1 > 0$  für isolierte Systeme. Die Entropie von System und Umgebung strebt einem **Maximum** zu.
- ☞ Die **Energie** strebt einem **Minimum** zu.



① Wir wollen die Aussagen (1) und (2) zusammenfassen in eine Aussage für das Extremalverhalten einer Funktion.

② Aussagen auf System **allein** konzentrieren

$\Rightarrow T_{System} = T_{Umgebung} \equiv T$ ; System mit Umgebung im Wärmeaustausch:  $dq_{System} = dq_{Umgebung}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dS_{Universum} &= dS_{System} + \frac{dq_{Umgebung}}{T} \geq 0 \\ &= dS_{System} - \frac{dq_{System}}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

Nach dem 1. und 2.Hauptsatz gilt also:

$$\boxed{dS - \frac{dq}{T} \geq 0}$$

### 3.2 Freie Energie $F = F(V, T)$ und freie Enthalpie $G = G(p, T)$ (Gibbs-Energie)

Wir betrachten einen Wärmeaustausch bei  $V = \text{const.}$  und gehen aus von  $dS - \frac{dq}{T} \geq 0$  und dem 1.Hauptsatz  $dU = dq - p dV \equiv dq$ , wobei  $p dV \equiv 0$  gilt.

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

Wir multiplizieren auf beiden Seiten mit  $-T$  und erhalten:

$$dU - T dS \leq 0 \text{ mit } T = \text{const.}$$

Wir fassen den Term auf der linken Seite als Differential zusammen:

$$\Rightarrow d(U - TS) \leq 0$$

Differential zur Energie

$$\boxed{F \equiv U - TS \text{ mit } dF \leq 0 \text{ und } \int_1^2 dF = F_2 - F_1 \leq 0}$$

### 3.2. FREIE ENERGIE $F = F(V, T)$ UND FREIE ENTHALPIE $G = G(P, T)$ (GIBBS-ENERGIE)

#### Zusammenfassung zu $F = F(V, T)$ :

- ①  $F \equiv U - TS$  d.h.  $dF \equiv dU - TdS$  bei  $T, V = \text{const.}$
- ②  $F$  ist Zustandsfunktion!
- ③  $\int_1^2 dF = F_2 - F_1 \leq 0 \Rightarrow$  Minimum im Gleichgewicht

#### Die freie Enthalpie $G = G(p, T)$ :

Wir betrachten einen Wärmeaustausch bei  $p = \text{const.}$ :

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

Auch hier multiplizieren wir mit  $-T$ , womit sich  $dH - TdS \leq 0$  ergibt. Wenn  $T = \text{const.}$  gilt, folgt daraus  $d(H - TS) \leq 0$ . Wir erhalten damit  $G = G(p, T) = H - TS$  als Zustandsfunktion mit  $dG \leq 0$ .

#### 3.2.1 Interpretation von $F(V, T)$ bzw. $G(p, T)$

##### Freie Energie $F$ :

- ☞ Isotherme reversible Zustandsänderung
- ☞  $dF = dU - TdS = dq_{rev} + dw_{mech} - TdS = dw_{mech} \equiv$  (maximale) mechanische Nutzarbeit (nach 1.Hauptsatz)

##### Freie Enthalpie $G$ :

- ☞ Für Reaktionen bei  $p, T = \text{const.}$  gibt  $\Delta G$  die maximal freiwerdende Energie (über die  $pV$ -Arbeit hinaus) an.

#### 3.2.2 Mastergleichung für die innere Energie

Die Mastergleichung für  $U$  nach 1. und 2.Hauptsatz lautet:

$$dU = dq + dw = dq_{rev} - pdV = TdS - pdV \equiv U(S, V)$$

Da  $U$  eine Zustandsfunktion ist, kann man sie als totales Differential schreiben:

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

Daraus folgt nun durch Vergleichen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \equiv T \text{ bzw. } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \equiv -p$$

Da  $U$  eine Zustandsfunktion ist, läßt sich außerdem der Schwarz'sche Satz anwenden:

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

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

Wir haben hier eine der sogenannten MAXWELL-Relationen hergeleitet. Zu  $U(V, T) \Rightarrow$  thermodynamische Zustandsgleichung:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = ? \xrightarrow{\text{Mastergleichung}} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \text{ (thermodynamische Zustandsgleichung)}$$

### 3.2.3 Mastergleichung für $F = F(V, T)$

Betrachten wir die Mastergleichung für  $F$ :

$$F = U - TS_{rev}$$

$$dF = dU - TdS - SdT = dq_{rev} - pdV - TdS - SdT$$

$$\boxed{dH = -pdV - SdT}$$

Das totale Differential von  $F$  lautet:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

Wir führen einen Koeffizientenvergleich mit der Mastergleichung durch:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \text{ und } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

Wir erhalten somit wieder eine der MAXWELLSchen Relationen:

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

### 3.2.4 Mastergleichung für $G = G(p, T)$

Betrachten wir  $G \equiv H - TS$ .

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = \\ &= dq_{rev} - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT \end{aligned}$$

$$\boxed{dG = Vdp - SdT}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

Der Koeffizientenvergleich ergibt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ und } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S}$$

Daraus erhalten wir erneut:

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

Aus  $dG \leq 0$  folgt  $G_2 - G_1 \leq 0$ . Im Gleichgewicht gilt  $dG = 0$ .

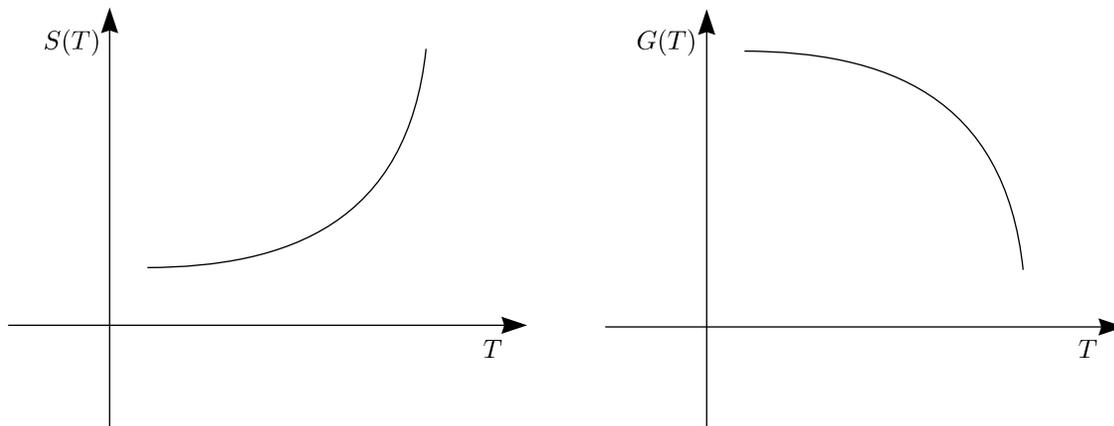
### 3.2.5 Temperaturabhängigkeit von $G(T, p)$ bei $p=\text{const.}$

1.) Qualitativ:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \text{ da } S \text{ immer } > 0$$

Wir veranschaulichen dies graphisch folgendermaßen:

**3.2. FREIE ENERGIE  $F = F(V, T)$  UND FREIE ENTHALPIE  $G = G(P, T)$   
(GIBBS-ENERGIE)**



2.) Quantitativ:

Aus  $G = H - TS$  folgt:

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

Wir betrachten:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2} G = \frac{1}{T} \cdot (-S) - \frac{1}{T^2} G = \frac{1}{T} \left(\frac{G - H}{T}\right) - \frac{1}{T^2} G = -\frac{1}{T^2} H$$

Es gilt hier also folgender Zusammenhang:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T^2} H}$$

Beispielsweise gilt für chemische Reaktionen  $\Delta G = G_2 - G_1$ :

$$\boxed{\frac{\Delta G_{\text{react}}}{T} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{react}}}{T^2} dT}$$

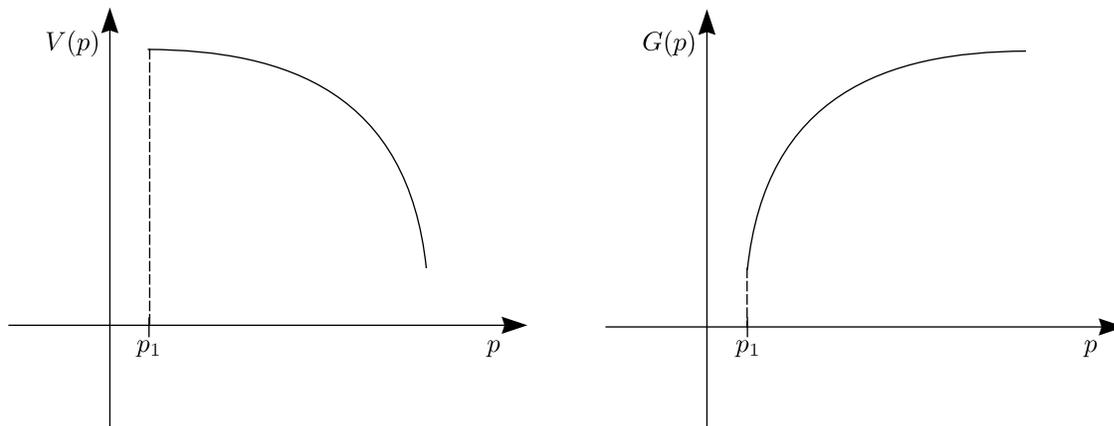
Diesen Ausdruck nennt man Gibbs-Helmholtz-Beziehung.

**3.2.6 Druckabhängigkeit von  $G(T, p)$  bei  $T = \text{const.}$**

Hier gilt:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \text{ da } V \text{ immer größer als } 0 \text{ ist.}$$

1.) Qualitativ:



2.) Quantitativ:

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V(p, T = \text{const.}) dp$$

Wir setzen die Kenntnis der Zustandsgleichung unseres Systems  $p = p(V, T)$  bzw.  $V = V(p, T)$  voraus. Beispielsweise ist für Festkörper oder Flüssigkeiten  $V$  schwach  $p$ -abhängig:

$$\Delta G \simeq V \left( \frac{p_1 + p_2}{2} \right) (p_2 - p_1)$$

Andererseits gilt für ein ideales Gas die Gasgleichung  $pV = nRT$ , woraus folgt:

$$V(p, T = \text{const.}) = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \Delta G = nRT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

Als Standardzustand wird der Zustand bei  $p = 1 \text{ atm}$  bezeichnet:

$$G_m = G_m^\ominus + RT \ln \left( \frac{p}{1 \text{ atm}} \right)$$

### 3.3 Chemisches Potential

#### 3.3.1 Reine Stoffe

Die molare freie Enthalpie  $G_m$  definieren wir als chemisches Potential  $\mu(p, T)$ . Beispielsweise gilt:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \left( \frac{p}{p_0 = 1 \text{ atm}} \right)$$

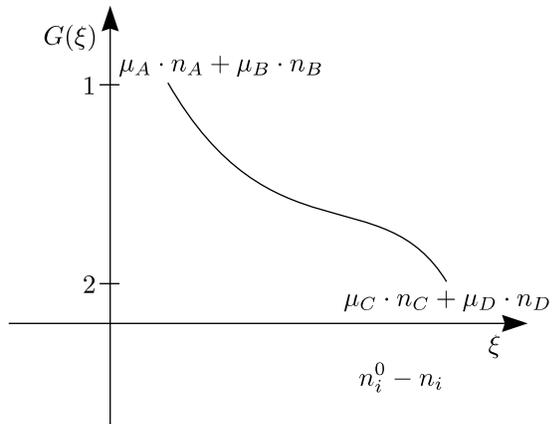
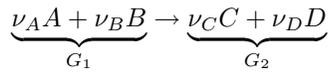
#### 3.3.2 Mischungen: Begriff „Chemisches Potential“

Wir betrachten Mehrkomponentensystem ( $k$  Komponenten mit  $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k$ ), wobei die  $n_i$  unabhängige Variablen sind. Dann wird Das System durch  $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$  richtig beschrieben:

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

Wenn  $T, p = \text{const.}$  ist, gilt:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \text{ mit } \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$$





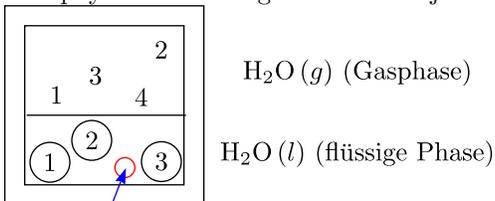
# Kapitel 4

## Anwendung der chemischen Thermodynamik auf verschiedene Probleme

### 4.1 Phasengleichgewicht reiner Stoffe

#### Der Begriff „Phase“

Die Phase ist der Teil eines thermodynamischen Systems, der bezüglich chemischer Zusammensetzung und aller physikalischen Eigenschaften in jedem Punkt gleich ist, bei beliebiger Ortsauflösung bis herab zu  $\mu\text{m}$ .



Gasbläschen

- a.) Dampf:  $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = \dots$
- b.) Flüssigkeit:  $\rho_{\textcircled{1}} = \rho_{\textcircled{2}} = \rho_{\textcircled{3}} = \dots$  oder  $\sigma_{\textcircled{1}} = \sigma_{\textcircled{2}} = \sigma_{\textcircled{3}} = \dots$

#### Frage:

Unter welchen Bedingungen herrscht thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Phasen ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ )?

#### Antwort:

Im Gleichgewicht ist  $dG = 0$  und  $dn_{(\alpha)} = -dn_{(\beta)}$ .

Daraus ergibt sich  $dG$ :

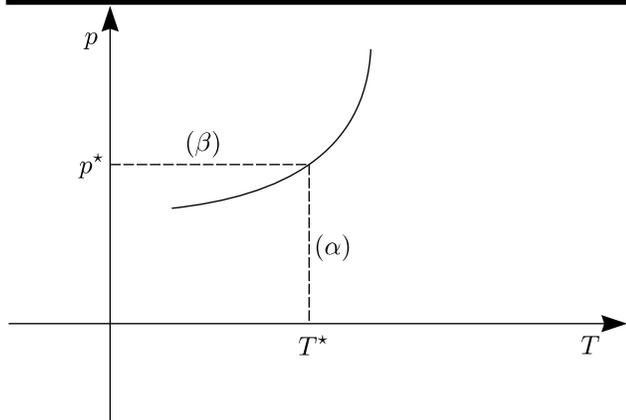
$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \text{ mit } \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \text{ und } p, T = \text{const.}$$

$$0 = \mu_\alpha \cdot dn_\alpha + \mu_\beta \cdot dn_\beta$$

Es gilt also  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ ,  $T_\alpha = T_\beta$  und  $p_\alpha = p_\beta$ . Das Gleichgewicht zweier Phasen ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) setzt Gleichheit der intensiven thermodynamischen Variablen voraus.

**Problem:**

Wie sehen die Phasengrenzkurven (Koexistenzkurven) für einfache Phasengleichgewichte (CLAPEYRON-Gleichung) aus und auch speziell dann, wenn die Phasengleichung durch eine Zustandsgleichung beschrieben wird?



Es seien  $p = p(V, T)$ ,  $V = V(p, T)$  gegeben. Wie sieht  $p(T)$  mit  $V = \text{const.}$  aus? Wie sieht außerdem die Verknüpfung mit  $\Delta S$ ,  $\Delta V$  beim Phasenübergang aus? Zu Lösung dieses Problems gehen wir von der Gleichgewichtsbedingung  $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$  aus. Es muß nun gelten:

$$\mu^{(\alpha)}(p^*, T^*) \equiv \mu^{(\beta)}(p^*, T^*)$$

Dies muß ebenso in Nachbarschaft von  $T^*, p^*$  gelten:  $d\mu^{(\alpha)} = d\mu^{(\beta)}$

$$\mu^{(T^* + \Delta T, p^* + \Delta p)} = \mu(T^*, p^*) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right) \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right) \Delta p + \dots$$

$$d\mu^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial \mu^{(\alpha)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^{(\alpha)}}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{und} \quad d\mu^{(\beta)} = \left(\frac{\partial \mu^{(\beta)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^{(\beta)}}{\partial p}\right)_T dp$$

Im Gleichgewicht gilt nach Voraussetzung  $d\mu^{(\alpha)} = d\mu^{(\beta)}$ :

$$\left(\frac{\partial \mu^{(\alpha)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^{(\alpha)}}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu^{(\beta)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^{(\beta)}}{\partial p}\right)_T dp$$

$$S^{(\alpha)} dT + V^{(\alpha)} dp = S^{(\beta)} dT + V^{(\beta)} dp$$

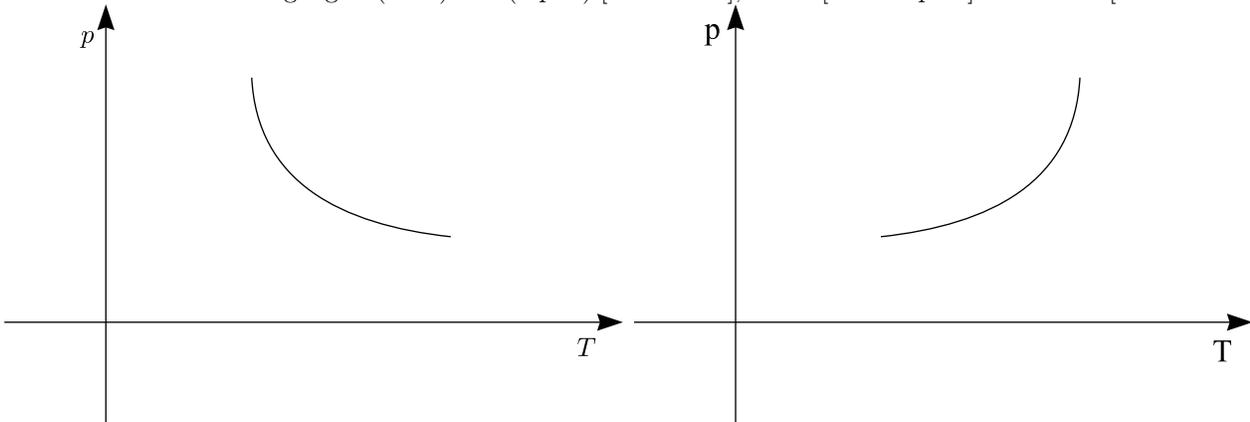
$$\underbrace{(V^{(\alpha)} - V^{(\beta)})}_{\Delta V^{(\alpha) - (\beta)}} dp = \underbrace{(S^{(\alpha)} - S^{(\beta)})}_{\Delta S^{(\alpha) - (\beta)}} dT$$

Wir erhalten die CLAPEYRONsche Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S(T, p)}{\Delta V(T, p)}$$

**Überblick über  $p$ - $T$ -Diagramme reiner Stoffe:**

Wir betrachten die Übergänge  $s$  (solid)  $\leftrightarrow$   $l$  (liquid) [Schmelzen],  $l \leftrightarrow v$  [Verdampfen] und  $s \leftrightarrow v$  [Sublimieren].



1. Übergang fest – flüssig ( $s \leftrightarrow l$ ):

Im allgemeinen gilt  $\Delta V > 0$  mit Ausnahme von  $H_2O$ , Bismut, etc., wobei  $\Delta S$  jedoch immer  $> 0$  ist.

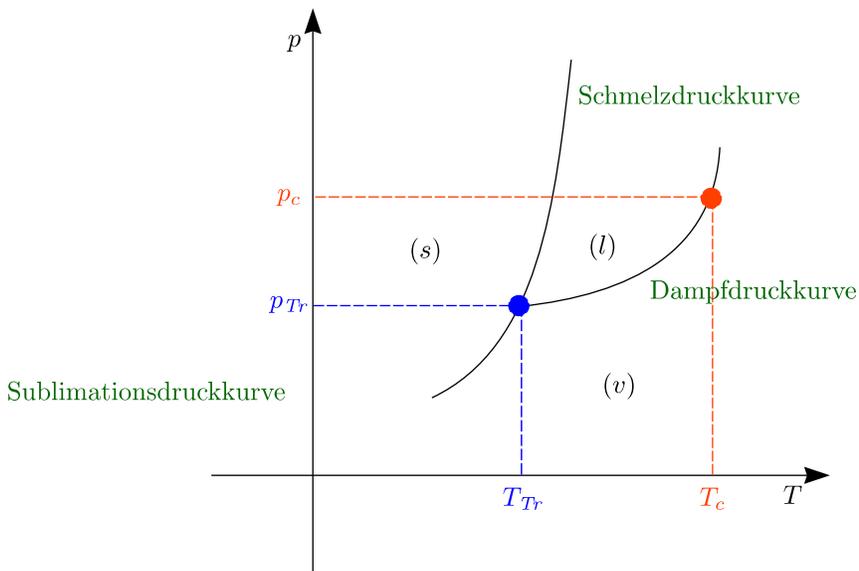
2. Übergang flüssig – gasförmig ( $l \leftrightarrow v$ ):

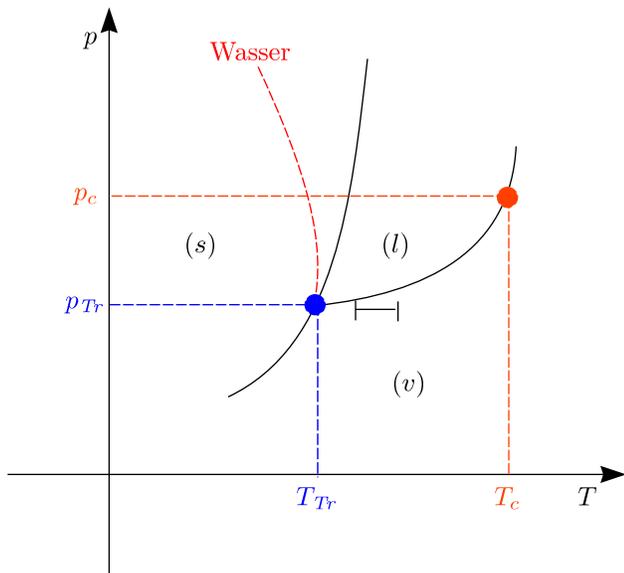
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{max} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V}$$

Im Gleichgewicht gilt  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ . Da bei Verdampfung  $\Delta H_v$  immer  $> 0$  ist, gilt außerdem  $\Delta V_{l \leftrightarrow v} \gg \Delta V_{s \leftrightarrow l}$ . Da außerdem

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{l \rightarrow v} < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{s \rightarrow l}$$

ist die Dampfdruckkurve flacher als die Schmelzdruckkurve.





$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Wenn  $\Delta H(T)$  und  $\Delta V(T)$  bekannt sind, läßt sich das ganze integrieren:

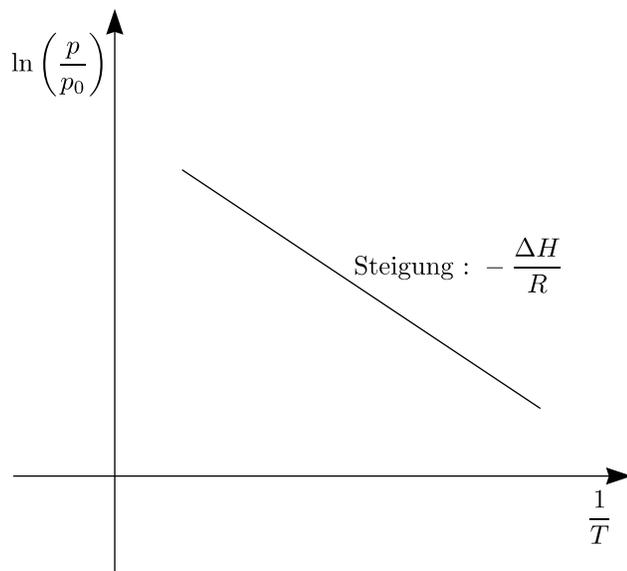
$$\int dp = \int \frac{\Delta H}{T\Delta V(T)} dT \Rightarrow p = p(T)$$

Betrachten wir hier den Grenzfall  $V_m(v) \gg V(l)$ , was beispielsweise bei idealen Gasen gilt. Deshalb nähern wir  $V_m(T)$  mit dem idealem Gasgesetz an:

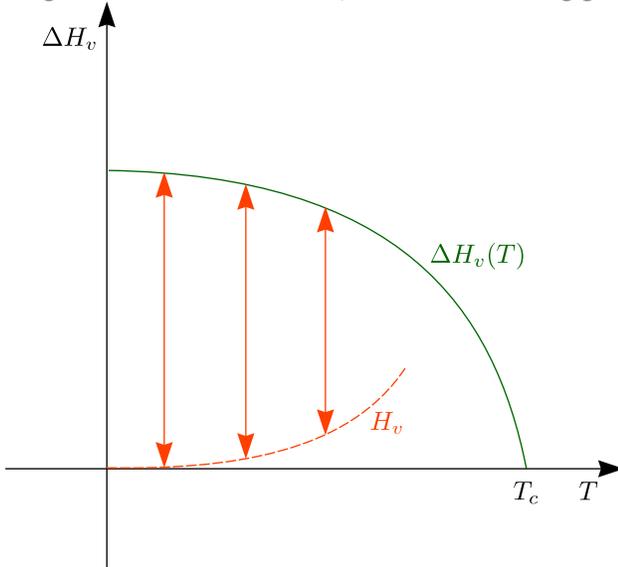
$$\frac{1}{V(T)} = \frac{p}{nRT}$$

Des weiteren nehmen wir an, daß  $\Delta H$  innerhalb des Integrationsbereichs konstant ist. Daraus folgt nun die CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung:

$$p(T) = p(T_0) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$



Wenn man  $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$  gegen  $T$  aufträgt, erhält man eine Gerade mit der Steigung  $-\frac{\Delta H}{R}$ . Die Kritik am CLAUSIUS-Diagramm ist die **Annahme**, daß  $\Delta H$  unabhängig von  $T$  ist, was aber oft nicht der Fall ist.



## 4.2 Gibbs-Phasen-Regel

	( $\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\gamma$ )
Phase	1	2	3
Freiheitsgrade	2	1 ( $T$ )	0

Die GIBBS-Phasenregel lautet:

$$F = K + 2 - p$$

### Allgemeiner Beweis:

Wir betrachten ein Mehrkomponentensystem, das aus  $K$  Komponenten besteht: Für **jede** Phase sind  $(K - 1)$  Konzentrationsangaben  $x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, \dots, x_{k-1}^{(\alpha)}$  möglich.

$$\left( K - 1, \text{ da } \sum_{i=1}^K x_i^{(\alpha)} = 1 \right)$$

Für **alle** Phasen zusammen sind deshalb  $p(K - 1) + 2$  Angaben über unabhängige Variablen möglich (unter Berücksichtigung von  $T$  und  $p$ ). Außerdem müssen im Gleichgewicht die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein:

$$\text{☛ 1.Komponente: } \mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = \mu_1^{(\gamma)} = \dots = \mu_1^{(j)}$$

$$\text{☛ 2.Komponente: } \mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} = \mu_2^{(\gamma)} = \dots = \mu_2^{(j)}$$

☛ ⋮

Dies führt zu  $K(p - 1)$  Bedingungen für  $x_i^{(j)}, p$  und  $T$ . Diese müssen von der Anzahl der Freiheitsgrad deshalb subtrahiert werden:

$$F = \underbrace{p(K - 1) + 2}_{\text{Variablen}} - \underbrace{K(p - 1)}_{\text{Bedingung}} = \boxed{K + 2 - p}$$

## 4.3 Mischphasen in der Thermodynamik

### 4.3.1 Partielle molare Größen

Frage:

Wir betrachten eine homogene Phase aus  $K$  Komponenten. Wie setzen sich die molaren thermodynamischen Größen dieses Systems aus den Beiträgen der einzelnen Komponenten zusammen?

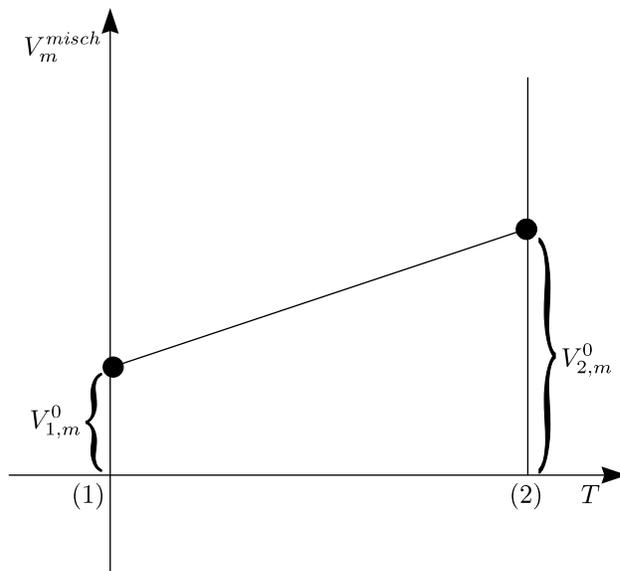
Beispiel:

Wir betrachten eine Mischung aus  $C_6H_6$  (l) +  $C_6H_5CH_3$  (l). Wir nehmen an, daß es sich um eine ideale Mischung handelt, das heißt, daß die Wechselwirkungen 1 : 1, 1 : 2, 2 : 2 gleich sein sollen.

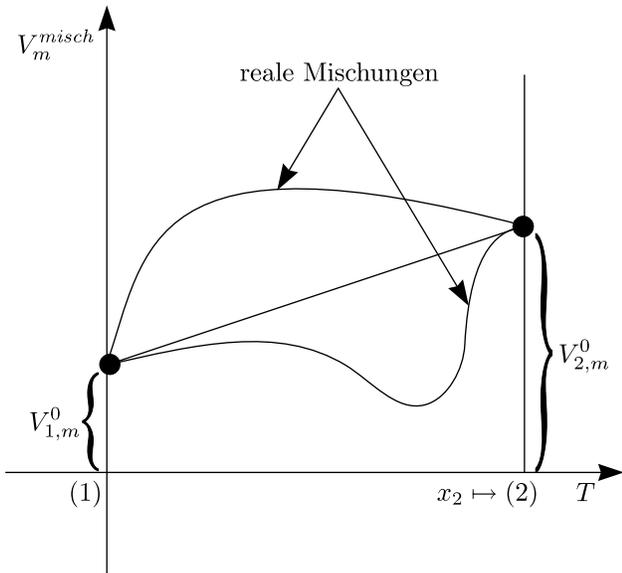
- ☞ Energetische und entropische Größen sind gleich, wenn sie sich ideal mischen.
- ☞ Mischungsvolumen

$$V = n_1 V_{1,m}^\ominus + n_2 V_{2,m}^\ominus \quad | \quad \frac{1}{n_1 + n_2}$$

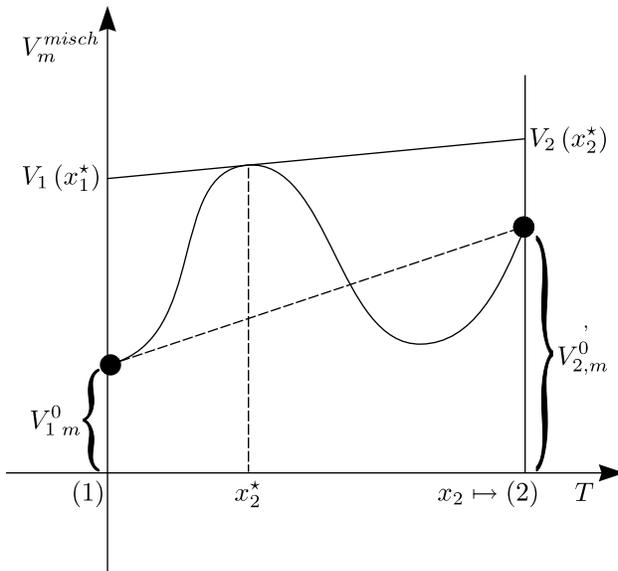
$$V_m^{Mischung} = x_1 V_{1,m}^\ominus + x_2 V_{2,m}^\ominus$$



Wir betrachten wiederum eine ideale Mischung, der welcher also die Wechselwirkungen 1-1, 1-2, 2-2 gleich sein sollen. Des weiteren sei vorausgesetzt, daß  $\sigma_{1-1}, \sigma_{1-2}, \sigma_{2-2}$  äquivalent seien.



$$V_m(x_2) = x_1 V_1^\ominus + x_2 V_2^\ominus = (1 - x_2) V_1^\ominus + x_2 V_2^\ominus$$



In realen Mischungen können die extensiven Mischungsgrößen  $Y_m \hat{=} V_m, G_m, F_m, S_m, H_m, U_m, \dots$  von idealen Werten abweichen.

**Problem:**

Wie ist  $Y_m$  aus Einzelbeiträgen der Komponenten darstellbar, speziell für binäres System aus (1) und (2)?

**Antwort:**

Wir formulieren dies beispielsweise für Volumen  $V$ .  $V$  ist eine Zustandsgröße:  $V(T, p, n_1, n_2)$ , läßt sich also als partielles Differential schreiben:

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

Da  $p$  und  $T$  konstant sind, fallen die ersten beiden Ausdrücke weg:

$$dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{n_2, T, p}}_{V_1 \text{ (partielles Volumen)}} dn_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{n_1, p, T}}_{V_2 \text{ (partielles Volumen)}} dn_2$$

Daraus ergibt sich also mit den partiellen Volumina  $V_1$  und  $V_2$ :

$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2 \quad | \cdot \frac{1}{n_1 + n_2}$$

$$V_m = V_1 x_1 + V_2 x_2$$

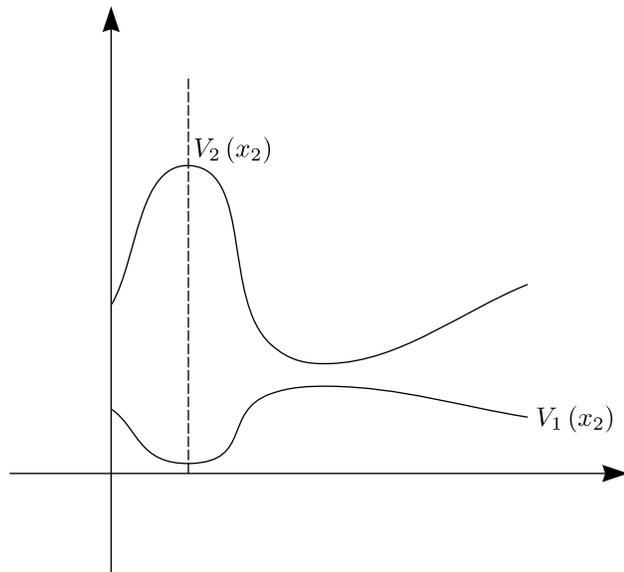
**Fazit:**

Mischungsgrößen sind allgemein aus den partiellen Größen  $Y_m = \sum_i x_i Y_i$  anzugeben.

**Frage:**

Wie ist  $Y_i$  aus der integralen Größe  $Y_m$  zu bestimmen?

**Lösung:**



Der Beweis ist einfach, aber länglich!

**Tangentenmethode:**

**Frage:**

Sind  $V_1(x_2)$  und  $V_2(x_2)$  (siehe Bild) linear unabhängig?

**Antwort:**

Nein! Die Antwort gibt die GIBBS-DUHEMSche Gleichung.

**Beweis:**

Es gelte  $k = 2$ . Da  $p$  und  $T$  konstant sind, gilt  $Y = Y_1 n_1 + Y_2 n_2$ . Hierbei ist wichtig, daß die  $Y_i(x_i)$  keine Konstanten sind. Daraus folgt nun durch Differentiation:

$$dY = dY_1 n_1 + Y_1 dn_1 + dY_2 n_2 + Y_2 dn_2$$

$Y$  ist eine Zustandsfunktion, also kann man auch schreiben:

$$dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} dn_2$$

$$0 = dY_1 n_1 + dY_2 n_2$$

$$dY_1 = -\frac{x_2}{x_1} dY_2$$

Wir bilden die Grenzwerte:

$$\lim_{\Delta x_1 \rightarrow 0} \frac{\Delta Y_1}{\Delta x_1} = -\frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial Y_2}{\partial x_1}$$

$$\lim_{\Delta x_1 \rightarrow 0} \frac{\Delta Y_2}{\Delta x_1} = -\frac{x_1}{x_2} \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} \Rightarrow x_1 \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial Y_2}{\partial x_1} = 0$$

**Integrale Formulierung von Gibbs-Duhem:**

$$\frac{\partial Y_1}{\partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1} \left( \frac{\partial Y_2}{\partial x_2} \right) = -\frac{x_2}{1-x_2} \left( \frac{\partial Y_2}{\partial x_2} \right) \equiv f(x_2)$$

$$Y_1(x_2^*) = \int_0^{x_2^*} f(x_2) dx_2$$

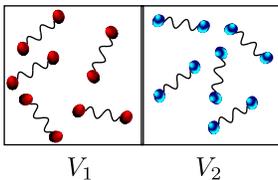
### 4.4 Thermodynamik idealer Mischungen

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta V_m = 0 \\ \Delta H_m = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{makroskopische Definition idealer Mischung}$$

Wobei  $\Delta$  beispielsweise für  $V_m$  definiert ist als:

$$\Delta V_m = V_{m,nach} - V_{m,vor} = \sum_i V_i x_i - \sum_i V_i^\ominus x_i^\ominus$$

Wie groß ist nun  $\Delta S$  zum Beispiel für zwei ideale Gase?



Wir gehen vom 1. und 2. Hauptsatz aus:

$$dU = dq - pdV = TdS - pdV$$

Wie wir schon in Kapitel 2 gesehen haben, ist für ein ideales Gas  $dU = 0$ .

$$dS = \frac{p}{T} dV = \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V}$$

Durch Integration erhalten wir:

$$S = nR \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = \boxed{nR \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)}$$

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= n_1 R \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \\ S_2 &= n_2 R \ln \left( \frac{V_2}{V_0} \right) \end{aligned} \right\} \text{vor der Mischung}$$

Nach der Mischung:  $(V_1 + V_2)$

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= n_1 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_0} \right) \\ S_2 &= n_2 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_0} \right) \end{aligned} \right\} \text{nach der Mischung}$$

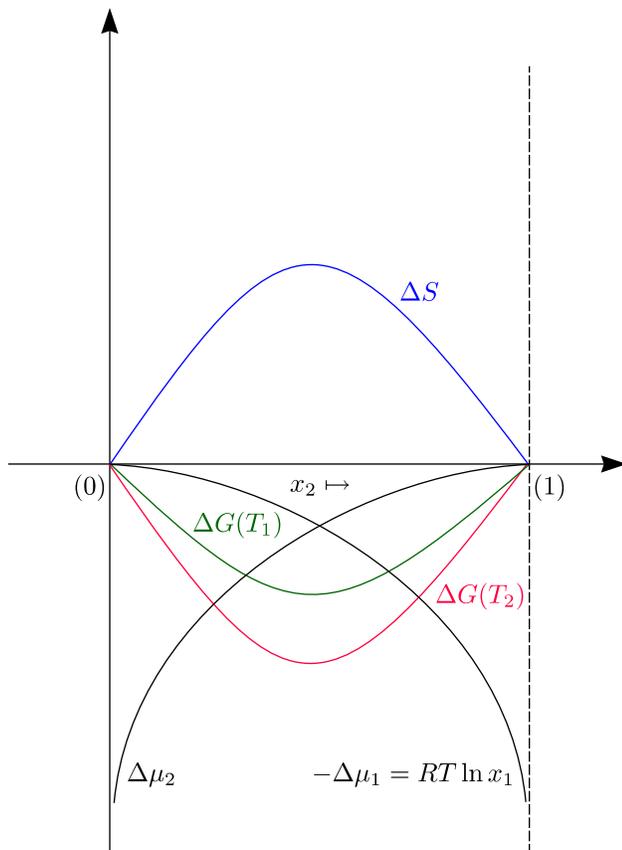
Die Entropiedifferenz berechnet sich nun durch Subtraktion der Entropien vor und nach dem Mischvorgang:

$$\Delta S = \sum_i n_i S_{i,\text{nach}} - \sum_i n_i S_{i,\text{vor}} = n_1 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Mit  $\frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_2} = \frac{1}{x_2}$  und der analogen Beziehung für  $x_1$  ergibt sich:

$$\frac{\Delta S}{n_1 + n_2} \equiv \Delta S_m = -R \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i$$

$$\boxed{\Delta G_m = RT \sum x_i \ln x_i \text{ und } \Delta \mu_i = \frac{\partial G}{\partial x_i} = RT \ln x_i}$$



**Frage:**

Wie groß ist  $\Delta V_i$  für eine ideale Mischung?

$$\Delta V_i = \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial p} \right) \equiv 0 \text{ etc.}$$

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i$$

Für  $x_i \mapsto 1$  gilt  $\mu_i \mapsto \mu_i^\ominus$ .

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$$

Dies ist die Definition für eine ideale Mischung.

**Frage:**

Wie sieht es mit realen Mischungen aus?

$$\Delta H \neq 0, \Delta V \neq 0 \rightarrow \mu_i \neq \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$$

Der Ansatz ist nun  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i + \text{Korrektur} = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$  mit dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  und der Aktivität  $a_i = x_i \gamma_i$ . Fassen wir zusammen:

- 1.) Chemisches Potential in idealer Mischung:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$$

- 2.) Chemisches Potential in realer Mischung:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

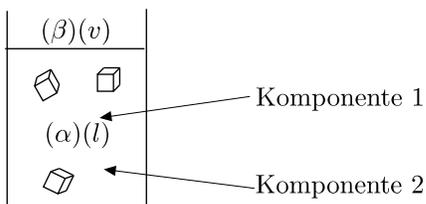
$a_i = \gamma_i x_i$  nennt man Aktivität und  $\gamma_i$  bezeichnet man als Aktivitätskoeffizient. Für eine ideale Mischung oder Lösung ist  $\gamma_i \equiv 1$ , sonst aber gilt  $\gamma_i \neq 1$ .

## 4.5 Phasengleichgewichte in Mischphasen allgemein

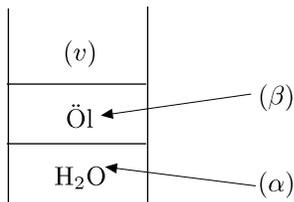
**Problemstellung:**

Wir betrachten  $k$  Komponenten 1, 2,  $i$ , ...,  $k$ , welche sich Gleichgewicht miteinander in verschiedenen Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... befinden sollen.

☞ Zum Beispiel Festkörper in Flüssigkeit



☞ Mischung zweier Flüssigkeiten



Wie sieht Zustandsdiagramm für diese Mischphasen aus?

### 4.5.1 Raoult- und Henry-Gesetz

#### Beispiel: Dampfdruck über einer Lösung ( $K = 2$ )

☞ Lösungsmittel: (1)

☞ Gelöster Stoff: (2)

(2) möge nicht (bzw. vernachlässigbar) in Dampfphase vorliegen. Die Bedingung für ein Gleichgewicht ist, daß die intensiven thermodynamischen Variablen gleich sind, also  $T^{(v)} = T^{(l)}$ ,  $p^{(v)} = p^{(l)}$  und damit:

$$\mu^{(v)}(1) = \mu^{(l)}(1)(p_1, T_1, x_1)$$

$$\mu_1^{(l)\ominus} + RT \ln a_1 = \mu_1^{(v)\ominus}$$

Es sei  $T = \text{const.}$ ; dann bilden wir das Differential:

$$d\mu_1^{(l)\ominus} + RT d \ln a_1 = d\mu_1^{(v)\ominus}$$

$$dG = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

$$V_1^{(l)} dp + RT d(\ln a_1) = V_1^{(v)} dp$$

Daraus erhalten wir:

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial p} = \frac{V_1^{(v)} - V_1^{(l)}}{RT} \approx \frac{V_1^{(v)}}{RT} \sim \frac{1}{p}$$

Durch Integration folgt schlußendlich:

$$\int_1^{a_1} d \ln a'_1 = \int_{p_1^\ominus}^{p_1} \frac{dp}{p} = \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\ominus} \right) \equiv \ln a_1 \Rightarrow a_1 = \frac{p_1}{p_1^\ominus}$$

Die Aktivität kann aus Dampfdruckerniedrigung bestimmt werden.

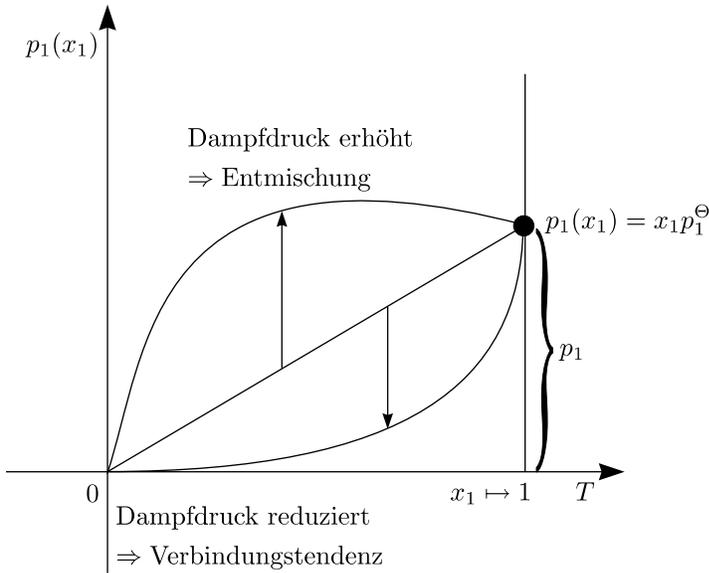
☞ Dampfdruck erhöht  $\Rightarrow$  ENTMISCHUNG

☞ Dampfdruck erniedrigt  $\Rightarrow$  VERBINDUNGSTENDENZ

Daraus folgen nun die beiden Gesetze:

☞ **RAOULTSches Gesetz:**  $p_1(x_1) = x_1 p_1^\ominus$

☞ **HENRYsches Gesetz:**  $p_1 = \text{const.} \cdot x_1$



### 4.6 Siedediagramme

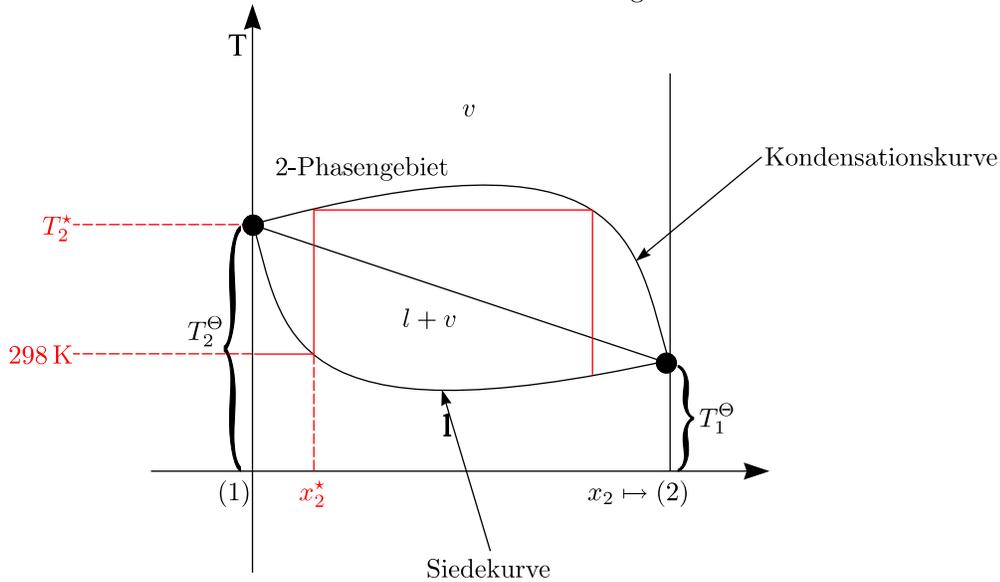
Analog wie eben gilt  $\mu_i^{(v)} = \mu_i^{(l)} = \mu_i^{(l)} + RT \ln a_i$ .

$$d(\dots) = d(\dots) = d(\dots)$$

Jetzt sei der Druck  $p$  konstant, womit sich folgendes ergibt:

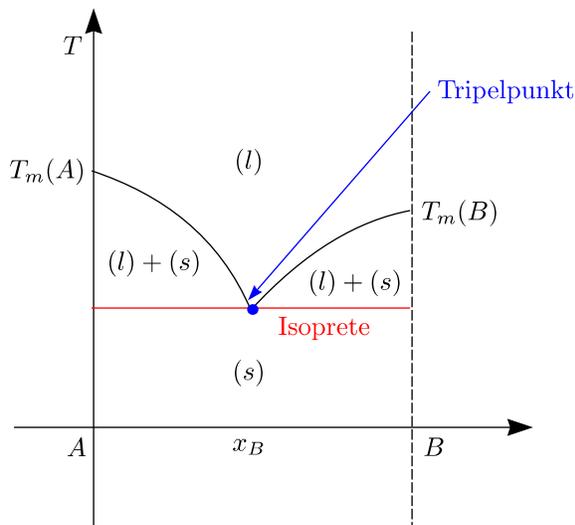
$$\ln \left( \frac{a_i^{(v)}}{a_i^{(l)}} \right) \sim \ln \left( \frac{x_i^{(v)}}{x_i^{(l)}} \right) = \frac{\Delta H_{evap}^\ominus}{R} \left( \exp \left( \frac{T_i - T_i^\ominus}{T_i T_i^\ominus} \right) \right)$$

Es handelt sich um einen nichtlinearen Zusammenhang.



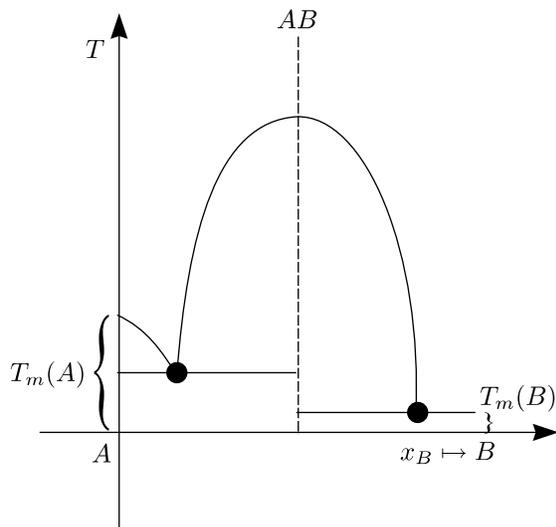
Solche Diagramme sind Grundlage der Destillation ( $\Rightarrow$  Chemie) und Zonenschmelzen ( $\Rightarrow$  Physik).

☞ Eutektika



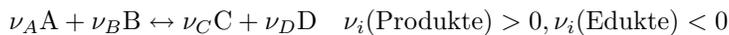
GIBBSsche Phasenregel:  $F = k + 2 - P$

☞ Phasendiagramm mit Verbindungsbildung



## 4.7 Chemische Gleichgewichte, Gleichgewichtskonstante und $\Delta G^\ominus$

Wir gehen von folgender allgemeiner chemischer Reaktion aus:



**Frage:**

Wie ist das Massenwirkungsgesetz thermodynamisch zu formulieren?

**Lösung:**

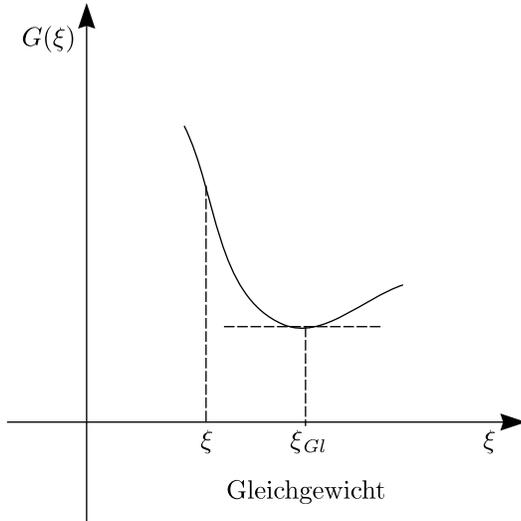
$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad \text{mit } dn_i = n_i - n_i^0 = \nu_i \cdot d\xi$$

Es gilt:

$$d\xi = -\frac{dn_A}{|\nu_A|} = -\frac{dn_B}{|\nu_B|} = -\dots$$

Für konstantes  $p$  und  $T$  erhalten wir dann:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i$$



$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \underbrace{\nu_i \mu_i^\ominus}_{\Delta G^\ominus} + \nu_i RT \ln a_i = 0$$

$$\Rightarrow \sum \Delta G^\ominus + RT \ln(a_i)^{\nu_i} = 0$$

Wir vergleiche mit  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$  und erhalten daraus:

$$K = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}}$$

$a_i$  sind hier die zuvor definierten Aktivitäten.

### 4.7.1 Chemische Reaktionsgleichgewichte

$\Delta G \leq 0$  strebt einem Minimum zu:  $dn_1 = n_i - n_i^\ominus = d\xi$ . Im Gleichgewicht gilt:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right) \equiv 0$$

Auch hier seien  $T$  und  $p$  konstant:

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i = \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B - |\nu_C| \mu_C - |\nu_D| \mu_D$$

Für eine ideale Mischung gilt  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$ , wie wir zuvor bewiesen haben. Für eine reale Mischung lassen sich die chemischen Potentiale mit den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  schreiben als  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$ . Durch Einsetzen resultiert:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum \nu_i \mu_i = \Delta G^\ominus + RT \sum \nu_i \ln a_i = \Delta G^\ominus + RT \sum \ln a_i^{\nu_i} = \\ &= \Delta G^\ominus + RT \ln \prod a_i^{\nu_i} \equiv 0 \text{ Gleichgewicht!} \end{aligned}$$

Mit dem Massenwirkungsgesetz

$$K = \prod a_i^{\nu_i}$$

läßt sich dies auch schreiben als:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

Man kann somit  $K$  aus rein thermodynamischen Funktionen  $\Delta G^\ominus$  ausrechnen.

1.) Gasreaktionen:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\ominus}$$

$$K = \prod p_i^{\nu_i} \cdot \frac{1}{p^{\sum \nu_i}}$$

$$a_i = x_i \gamma_i = \underbrace{x_i^{\nu_i}}_{K_x} \cdot \prod \gamma_i^{\nu_i}$$

2.) Heterogene Reaktionen:



Es gilt  $a_i = 1$  bei reinen festen Stoffen.

#### 4.7.2 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Wir starten von  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$ .

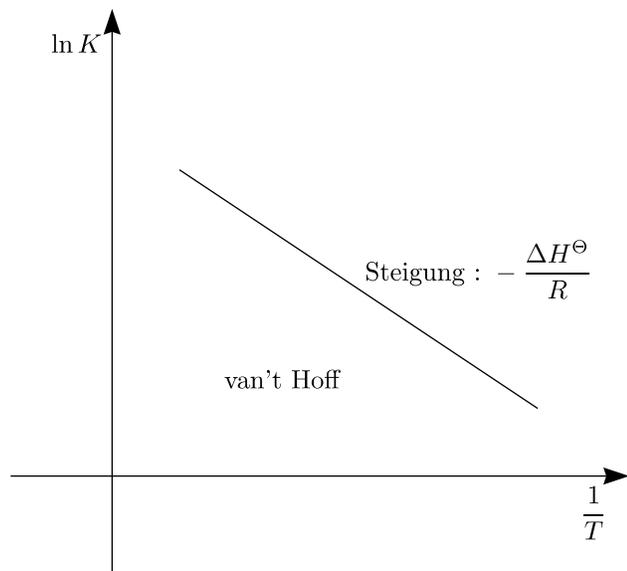
$$\frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} \text{ bzw. } \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\Delta G^\ominus}{T} \right) = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

Dies gilt nach GIBBS-HELMHOLTZ. Des weiteren benötigen wir folgenden mathematischen Zusammenhang:

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \Rightarrow dT = -T^2 d \left( \frac{1}{T} \right)$$

Damit läßt sich folgende sehr wichtige Beziehung finden:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta H^\ominus}{R}$$



### 4.7.3 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

$$\text{Da } \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, x_i} = V$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\Delta G^\ominus}{RT} \right) = \frac{1}{RT} \cdot \Delta V^\ominus$$



# Kapitel 5

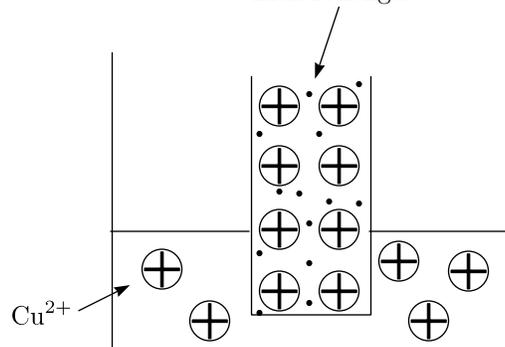
## Einige Grundlagen zur Elektrochemie

### 5.1 Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt

Wir betrachten die Grenzfläche zwischen einem Stück Metall und einem Elektrolyten:



Ein Beispiel hierfür ist ein Cu-Draht in CuSO<sub>4</sub>-Lösung.  
Elektronengas



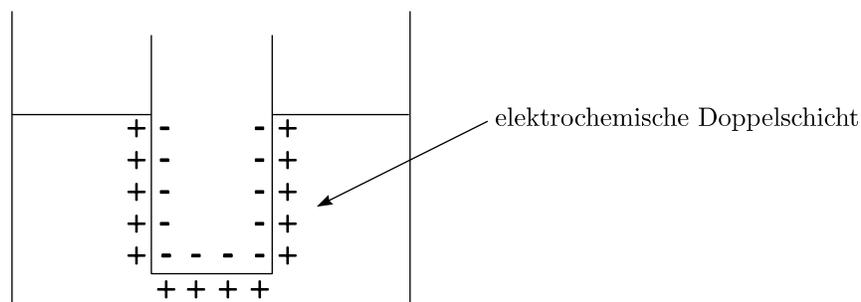
Wir stellen fest, daß  $\mu_{\text{Me}^{z+}}(\text{s}) \neq \mu_{\text{Me}^{z+}}$  gilt.

**Frage:**

Wie lautet elektrochemische Gleichgewichtsbedingung?

**Lösung:**

$$\mu_{\text{Me}^{z+}}(\text{s}) > \mu_{\text{Me}^{z+}}(\text{l})$$



Es entsteht eine elektrische Doppelschicht.

$$\Delta\varphi_i = \varphi_i(s) - \varphi_i(l)$$

$$\Rightarrow dG = dw_{el} = zF \cdot \Delta\varphi_i$$

Die elektrochemische Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\underbrace{zF\varphi_i(s) + \mu_i(s)}_{\eta_i^{(\alpha)}} = \underbrace{zF\varphi_i(l) + \mu_i(l)}_{\eta_i^{(\beta)}}$$

$$\boxed{\eta_i^{(\alpha)} = \eta_i^{(\beta)}}$$

## 5.2 Nernst-Gleichung

### Beispiel: Gleichgewichtsspannung (Galvanispannung) für Metallionelektroden:

Wie betrachten eine Halbzelle (Metall/Elektrolyt) und gehen von der Gleichgewichtsbedingung aus:

$$\eta_{Me^{z+}}^{(s)} = \eta_{Me^{z+}}^{(l)}$$

Mit  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$  folgt nun:

$$\mu_{Me^{z+}}^{\ominus(s)} + RT \ln a_{Me^{z+}}^{(s)} + zF\varphi^{(s)} = \mu_{Me^{z+}}^{\ominus(l)} + RT \ln a_{Me^{z+}}^{(l)} + zF\varphi^{(l)} \quad \left( F = 96487 \frac{C}{mol} \right)$$

Durch sortieren der Summanden erhalten wir:

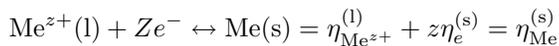
$$\Rightarrow \Delta\varphi = \varphi^{(s)} - \varphi^{(l)} = \frac{1}{zF} \cdot \left( \mu_{Me^{z+}}^{\ominus(l)} - \mu_{Me^{z+}}^{\ominus(s)} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{Me^{z+}}^{(l)}}{a_{Me^{z+}}^{(s)}} \right)$$

Dies ist Galvanispannung für eine Halbzelle. Die Aktivität  $a_{Me^{z+}}^{(s)}$  des festen Metalles ist näherungsweise 1 und somit ergibt sich die NERNST-Gleichung:

$$\boxed{\Delta\varphi_{(0)} = \Delta\varphi^\ominus + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{Me^{z+}}^{(l)}}$$

$$\frac{RT}{z} \ln 10 = \frac{0,059 V}{z}$$

Eine andere Darstellung dafür ist:



Nach kurzer Rechnung folgt somit:

$$\boxed{\Delta\varphi_{(0)} = \Delta\varphi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}^{(l)}}$$

### Verallgemeinerung:

Für eine chemische Reaktion der Form  $S_{ox} + ne^- \leftrightarrow S_{red}$  gilt die NERNST-Gleichung:

$$\Delta\varphi_{(0)} = \Delta\varphi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

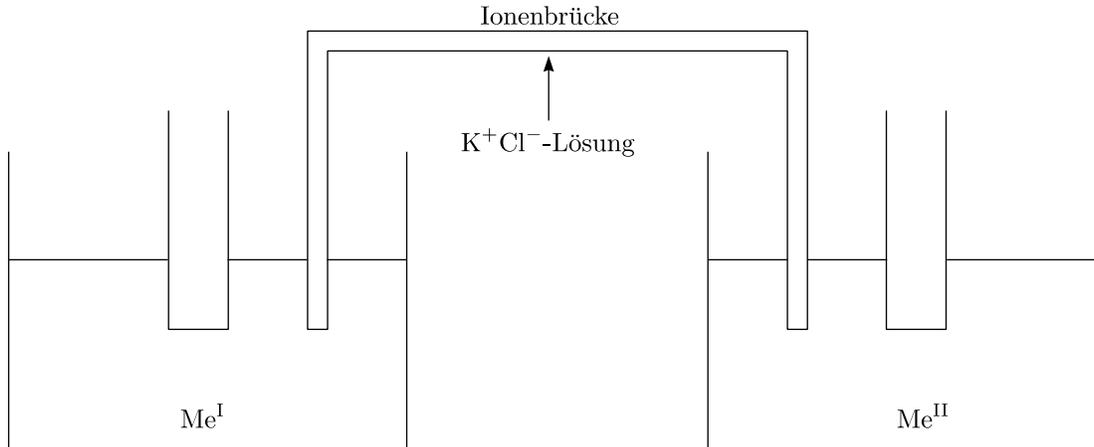
Wir haben bisher nur Halbzellen betrachtet:

**Problem:**

Die Messung von  $\Delta\varphi$  erfordert „2 Strippen“.

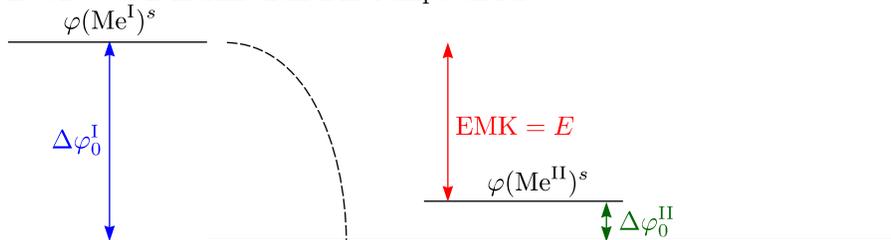
**Lösung:**

Wir schalten 2 Halbzellen zu einer EMK-Zelle zusammen.

**5.3 Ionenbrücke**

$$\mu(\text{K}^+) \simeq \mu(\text{Cl}^-)$$

Es bildet sich hiermit kein Differenzpotential!



$$\text{EMK} = \Delta\varphi_{(0)}(\text{I}) - \Delta\varphi_{(0)}(\text{II}) = \overbrace{\Delta\varphi_{\text{I}}^{\ominus} - \Delta\varphi_{\text{II}}^{\ominus}}^{E^{\ominus}} + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{\text{Me(I)}}(1)}{a_{\text{Me(II)}}(1)} \right)$$

$$zFE^{\ominus} = -\Delta G^{\ominus}$$

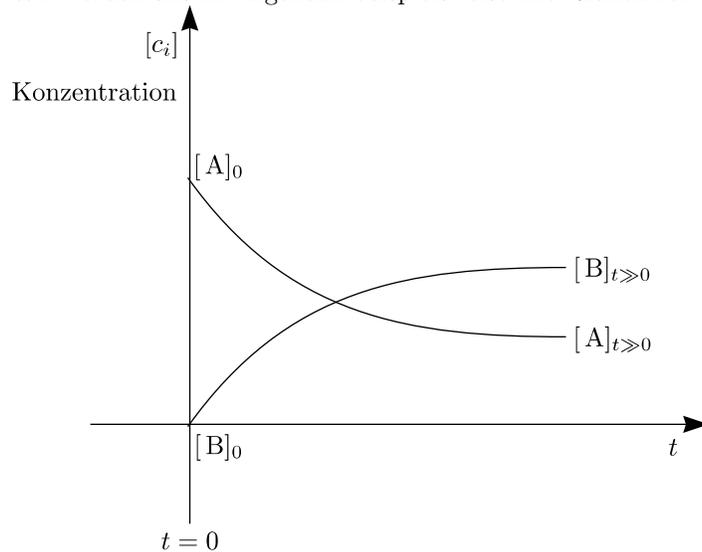


# Kapitel 6

## Kinetik

$$\Delta G_r^\ominus = -RT \ln K$$

Wir werden uns im folgenden beispielsweise mit Reaktionen der Form  $A+B \leftrightarrow C+D$  oder  $A \leftrightarrow B$  beschäftigen.



### Gliederung:

- ☞ Grundbegriffe
- ☞ Geschwindigkeitsgesetze
- ☞ Reaktionsmechanismen
- ☞ Spezielle Kinetiken
  - \* Oberflächen-Adsorption
  - \* Kettenreaktionen
  - \* Photochemie
  - \* Enzymkinetik
- ☞ Kinetische Gastheorie
- ☞  $T$ -Abhängigkeit von  $K$

- ☞ Theorien zur Berechnung von  $K$ : Theorie des aktivierten (Stoß)komplexes
- ☞ Transport von Energie, Masse
- ☞ Reaktionen in komplizierten Phasen

**Frage:**

Was beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der sich Reaktionsgleichgewichte einstellen?

**Antwort:**

Dies ist abhängig von der Reaktion (zum Beispiel: Stoßrate (Anzahl der Stöße pro Zeit und Volumen)) und dem Mechanismus (zum Beispiel: Rückreaktion wichtig oder nicht).

## 6.1 Grundbegriffe

① Reaktionskinetik:

- ☞ Mechanismus
- ☞ Parametrisierung (=mathematische Formulierung der Zeitabhängigkeiten)

② Zeitskalen: SI-Einheit Sekunde [s]

1 Sekunde entspricht 9 192 631 720 Schwingungen der elektromagnetischen Strahlung, die bei einem Hyperfeinübergang von Cs emittiert wird. Zeitskalen in der Chemie sind:

Zeit	Ereignis
$6 \cdot 10^{17}$ s	Alter des Universums
$5 \cdot 10^3$ s	diese Vorlesung
$10^{-4}$ s	schnellste enzymkatalytische Reaktionen
$10^{-12}$ s	Zeitskalen von Schwingungen in Molekülen
$10^{-16}$ s	schnellste chemisch relevante Prozesse

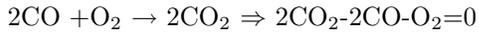
Zahl	Bezeichnung
$10^{12}$	tera
$10^6$	mega
$10^{-3}$	milli
$10^{-6}$	micro
$10^{-9}$	nano
$10^{-12}$	piko
$10^{-15}$	femto
$10^{-18}$	okto

③ Stöchiometrisch: Gleichungen für Reaktionen

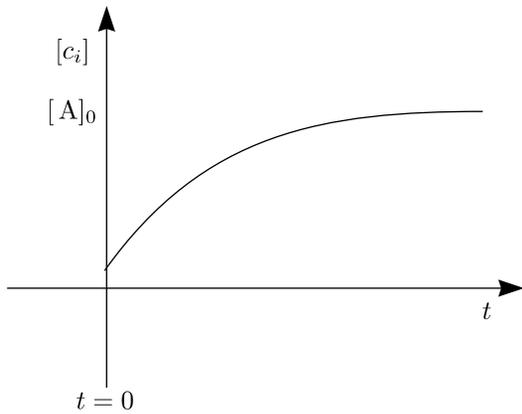
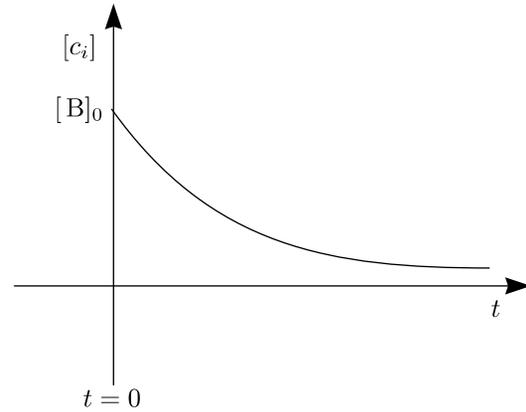
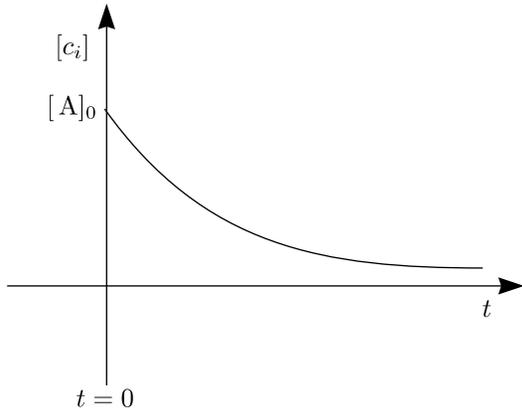
$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

$\nu_i \hat{=}$  stöchiometrische Koeffizienten (Edukte (Reaktanden): negativ, Produkte: positiv)

$B_i \hat{=}$  chemische Spezies

**Beispiel:**④ **Reaktionsablauf:** Phänomenologie → Parametrisierung

Beispielsweise ist dies eine Reaktion der Form  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ .



$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\text{B}]}{dt} \text{ sind negativ.}$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} > 0$$

$$[\text{A}] = f(t), [\text{B}] = g(t)$$

$$[\text{P}] = h(t)$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{P}]}{dt}$$

**Historische Nebenbemerkung:**

Die erste kinetische Messung wurde im Rahmen der Rohrzuckerinversion  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  von WILHELMI im Jahre 1850 durchgeführt.

$$n_{\text{Rohrzucker}}(t) = n(t=0) \cdot \exp(-tK)$$

$K$  ist hierbei die sogenannte Geschwindigkeitskonstante.

$$\frac{dn(t)}{dt} = n(t=0)(-K) \cdot \exp(-Kt) = -Kn(t)$$

Wir dividieren durch  $V$  und erhalten:

$$\frac{d[n]}{dt} = -K[n]^1$$

Dies ist ein Beispiel für ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

⑤ Reaktionsgeschwindigkeit: formelle Definition

Wir führen die Reaktionslaufzahl ein, welche die Änderung der Anteile der Edukte und Produkte einer chemischen Reaktion entlang eines Reaktionsweges beschreibt:

$$d\xi = \nu_i^{-1} dn_i$$

$\xi$  nimmt nur Werte zwischen 0 und 1 an.

$$d\xi = \nu_i^{-1} dn_j = \nu_k^{-1} dn_k = \dots$$

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich damit schreiben als:

$$r_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dn_i}{dt}$$

Für homogene Reaktionen ist nützlich:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \Rightarrow r_V = \frac{1}{V} r_\xi = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \left( \hat{=} r_i^{-1} \frac{d[i]}{dt} \right)$$

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dc_j}{dt}$$

Die Integration führt zu  $c_i(t)$ .

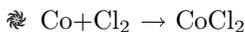
⑥ Beispiele von Konzentrationsabhängigkeiten homogener Reaktionen

Es gilt immer:

$$r_V = f\{[B_1], [B_2], [B_3], \dots, [B_i]\} \text{ für } \sum_i \nu_i B_i = 0$$

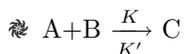
$f\{[B_1], [B_2], [B_3], \dots, [B_i]\}$  hängt vom Mechanismus ab und **nicht** von stöchiometrischen Koeffizienten in  $\sum_i \nu_i B_i = 0$ .

Beispiele:

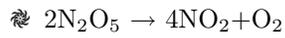


$$\frac{-d[\text{Co}]}{dt} = K[\text{Co}]^1[\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}$$

Die Ordnung in Co ist 1, die Ordnung in Cl<sub>2</sub> ist 0,5 und die Gesamtordnung beträgt 1,5.



$$\frac{-d[\text{A}]}{dt} = \frac{K[\text{A}][\text{B}]}{[\text{B}] + K'[\text{C}]}$$



$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = K[\text{N}_2\text{O}_5]^1$$

⑦ Häufige Form von Geschwindigkeitsgesetzen

$$r_V = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt} = K[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}$$

Für  $B_i \hat{=}$  Edukte,  $m_i \hat{=}$  Reaktionsordnungen,  $\sum_i m_i \hat{=}$  Gesamtordnung

$K$  haben  $\sum_i m_i$ -abhängige Einheiten.

⑧ Dimension der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $k$ ):

(Gesamt)Ordnung 1  $\rightarrow \text{Dim}\{k_1\} = \text{s}^{-1}$

(Gesamt)Ordnung 2  $\rightarrow \text{Dim}\{k_2\} = \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$  usw. für höhere

⑨ Elementarreaktionen

Man unterscheidet diese nach Molekularität:

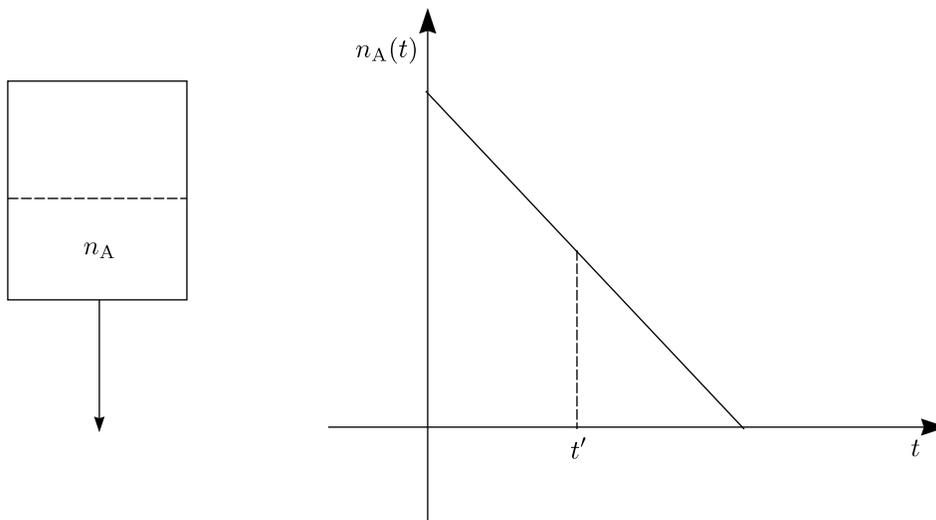
$\textcircled{R}$  Monomolekular: zum Beispiel  $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$  (Gasphase, hochverdünnt), ( $\text{A} \rightarrow \text{B}$ )

$\textcircled{R}$  Bimolekular: zum Beispiel  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$  (Gasphase, hochverdünnt), ( $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ )

$\textcircled{R}$  Trimolekular: Dreierstöße (umstritten!)

## 6.2 Geschwindigkeitsgesetze und integrierte Geschwindigkeitsgleichungen

① Reaktion 0-ter Ordnung



$$-\frac{dn_A}{dt} = k_0 n_A^0 = k_0$$

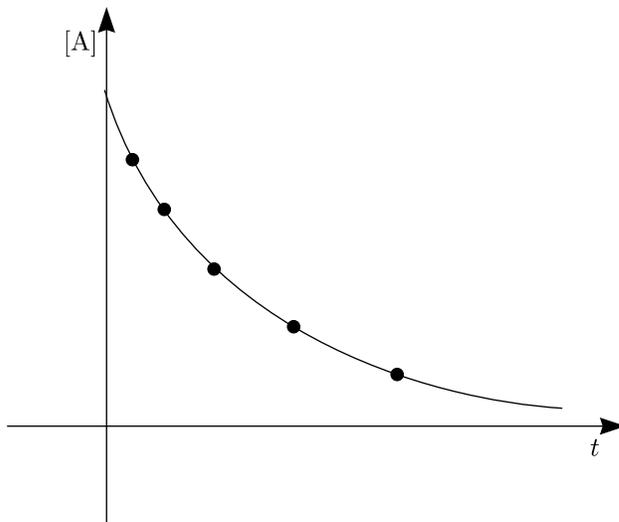
$$-dn_A = k_0 dt$$

$$- \int_{n_A(t=0)}^{n_A(t)} dn_A = k_0 \int dt$$

$$-n_A(t') + n_A(t=0) = k_0 t'$$

$$n_A(t') = n_A(t=0) - k_0 t'$$

② Reaktion erster Ordnung  $A \xrightarrow{k_1} B$



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^1$$

Dies ist eine Differentialgleichung 1. Ordnung, die wir durch Trennung der Veränderlichen lösen:

$$\frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt$$

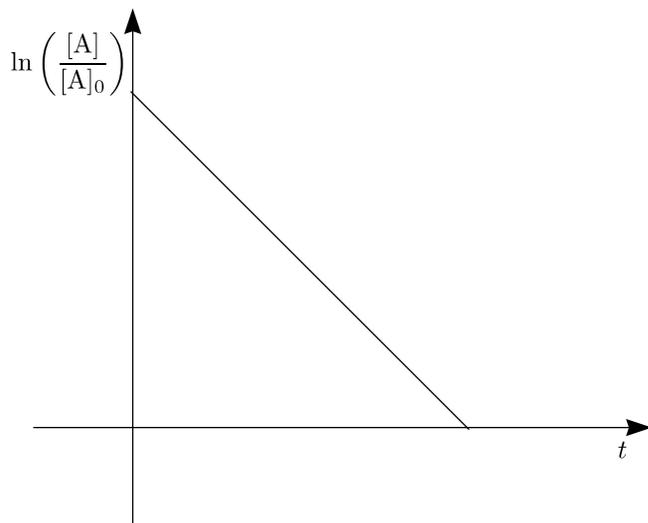
Nun werden beide Seiten integriert und wir erhalten:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_{t=0}^t dt$$

Indem wir jetzt beide Seiten exponieren und nach  $[A]$  auflösen, erhalten wir:

$$\ln \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right) = -k_1 t$$

$$[A(t)] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$



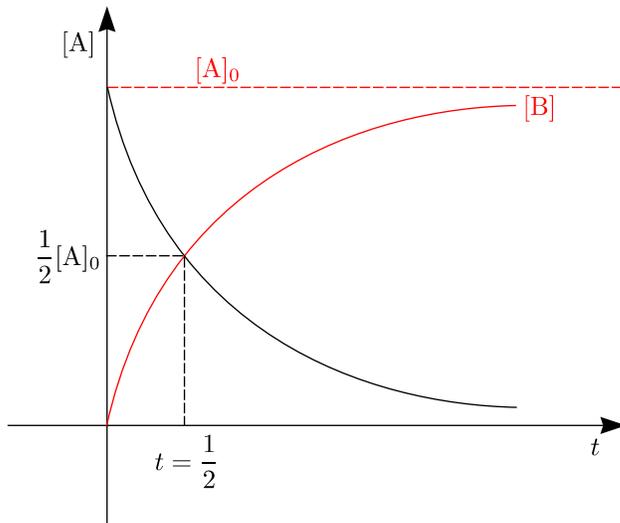
Die Dimension von  $k_1$  ist  $\frac{1}{s}$ . Wir erhalten dann für die Halbwertszeit  $t_{1/2}$ :

$$\frac{1}{2} = \exp(-k_1 t_{1/2})$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} (\ln 2) \approx \frac{0,693}{k_1}$$

Die **mittlere Lebensdauer** ist  $\tau \rightarrow [A] = [A]e^{-1} = [A] \exp(-k\tau)$ .

## 6.2. GESCHWINDIGKEITSGESETZE UND INTEGRIERTE GESCHWINDIGKEITSGLEICHUNGEN



$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A]$$

$$[A]_t = [A](-k_1 t) = [A] - [B]$$

Wir nehmen an, daß  $[B]_0 = 0$  gilt.

$$[B] = [A]_0(1 - (-k_1 t)) = [B]_0(1 - (-k_1 t))$$

### ③ Reaktion erster Ordnung mit Rückreaktion erster Ordnung $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$

Ein Beispiel hierfür ist die Isomerisierung.  $k_A$  und  $k_B$  sind Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A] - k_B[B]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_A[A] - k_B[B]$$

Via Massenerhalt

$$\frac{d([A] + [B])}{dt} = 0 \Leftrightarrow [A] + [B] = \text{const.}$$

läßt sich diese Differentialgleichung noch vereinfachen:

$$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 = [A]_\infty + [B]_\infty$$

$$[B] = [A]_0 + [B]_0 - [A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] + k_B[A]_0 + k_B[B]_0 - k_B[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k(k_A + k_B) \left[ [A] - \frac{k_B}{(k_A + k_B)} ([A]_0 + [B]_0) \right]$$

Es gilt:

$$\frac{d([A] - \text{const.})}{dt} = \frac{d[A]}{dt}$$

$$\frac{d([A] - \text{const.})}{dt} = -(k_A + k_B) ([A] - \text{const.})$$

$$\frac{dx}{dt} = -(k_A + k_B)x$$

Nach Integration folgt  $\ln x = -(k_A + k_B)t + C$ .

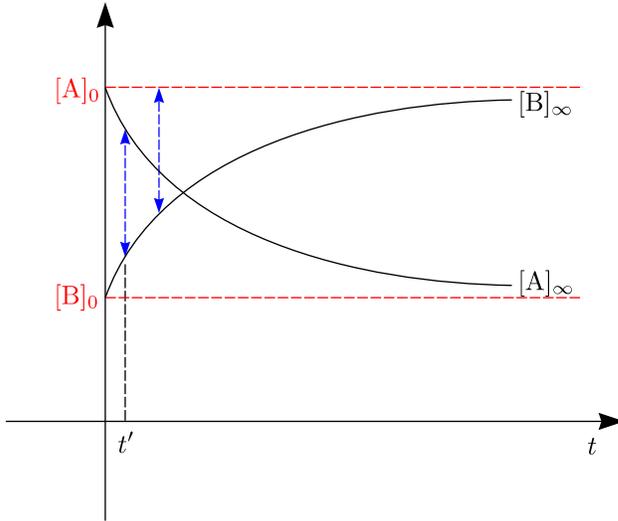
$$x = C \exp(-(k_A + k_B)t)$$

$$[A] - \frac{k_B}{k_A + k_B} ([A]_0 + [B]_0) = C \exp(-(k_A + k_B)t)$$

Einsetzen von  $t = 0$  ergibt:

$$C = [A]_0 - \frac{k_B}{k_A + k_B} ([A]_0 + [B]_0)$$

$$[A(t)] = \left( [A]_0 - \frac{k_B}{k_A + k_B} ([A]_0 + [B]_0) \right) \exp(-(k_A + k_B)t) + \frac{k_B}{k_A + k_B} ([A]_0 + [B]_0)$$



$$[A] - [A]_\infty = [B]_\infty - [B]$$

Daraus ergibt sich:

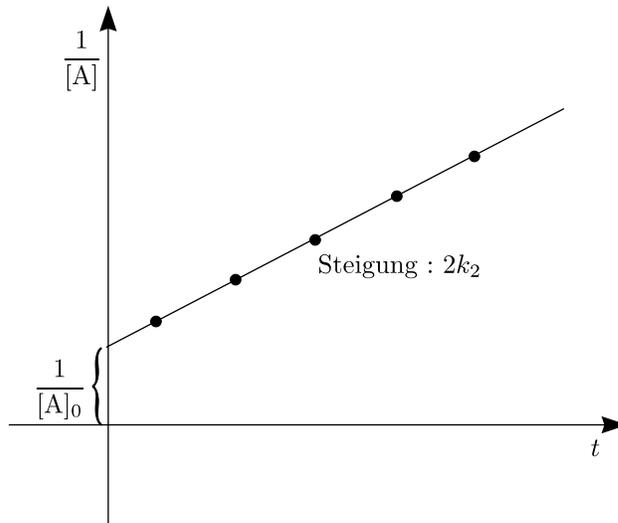
$$([A]_0 - [A]_\infty) \exp(-(k_B + k_A)t) = ([B]_\infty - [B]_0) \exp(-(k_B + k_A)t)$$

Bei  $t = \infty$  gilt:

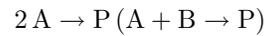
$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{[B]}{dt} = 0 \text{ und } K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] + k_B[B] \Rightarrow k_A[A]_\infty = k_B[B]_\infty$$

④ Reaktion zweiter Ordnung in A - keine Rückreaktion



Betrachten wir die Reaktion:



$$-\frac{1}{2} \left( \frac{d[A]}{dt} \right) = k_2[A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k_2 \int_0^t dt$$

$$-\left( \frac{1}{[A(t)]} - \frac{1}{[A]_0} \right) = -2k_2t$$

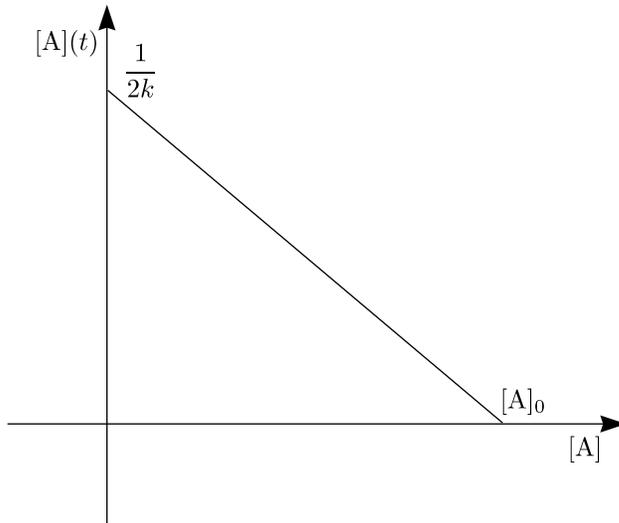
$$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + 2k_2t$$

$$\frac{1}{[A(t_{1/2})]} = \frac{1}{[A]_0} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt_{1/2}$$

Damit erhalten wir folgende Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2[A]_0}$$

Es handelt es um eine Reaktion 2. Ordnung. Die Halbwertszeit ist abhängig von der Anfangskonzentration. Eine manchmal nützliche Darstellung ist:



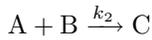
Diese Darstellung basiert auf:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[B]} = 2kt$$

Wir multiplizieren mit  $\frac{[A]}{2k}$  und erhalten:

$$\boxed{\frac{1}{2k} - \frac{[A]}{2k[A]_0} = [A]t}$$

⑤ Reaktionen mit Gesamtordnung 2: erster Ordnung in A → B



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B] = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k_2 \int_0^t dt$$

Zur Integration müssen wir eine Partialbruchzerlegung durchführen:

$$\frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} \left( \ln \left( \frac{[A]_0 - x}{[A]_0} \right) - \ln \left( \frac{[B]_0 - x}{[B]_0} \right) \right) = k_2 t$$

$$\boxed{\left( \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \right) \ln \left( \frac{[B]_0[A]_0}{[A]_0[B]} \right) = k_2 t}$$

Diese Gleichung gilt jedoch nicht für  $[A]_0 = [B]_0$ . Wenn  $[B]_0 \gg [A]_0$  und  $x \ll [B]_0$  ist, ist folgende Näherung nützlich:

$$[B] \simeq [B]_0 \rightarrow [A] \simeq [A]_0 \exp \left( \underbrace{-k_2[B]_0 t}_{k_2'} \right)$$

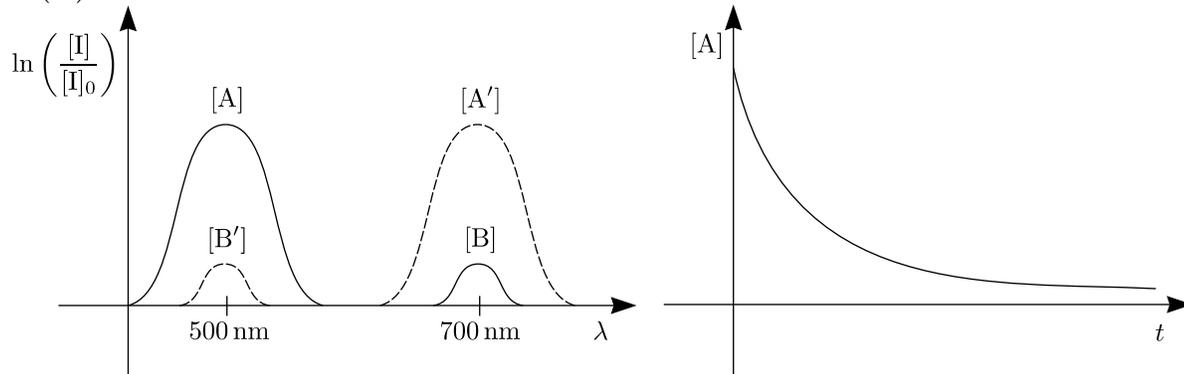
Es handelt sich also um eine Kinetik pseudo-erster Ordnung.

6.3 „Formalkinetik“

Betrachten wir die Reaktion  $A \rightarrow B$ .



$I$  ist die Intensität des Lichtes, welche durch die Reaktionszelle transmittiert: Hierbei gilt die Proportionalität  $\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) \propto c$ .



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$$

① Reaktion erster Ordnung (ohne Rückreaktion)

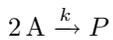
$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

$$[B] = [A]_0 (1 - \exp(-kt)) \text{ für } [B]_0 = 0$$

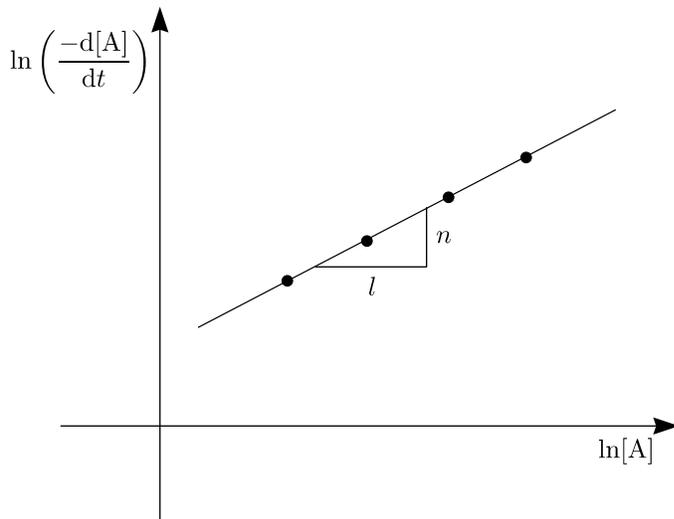
② A  $\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$  B (jeweils erster Ordnung)

$$k = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_2}$$

③ Reaktion zweiter Ordnung in [A]



$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$$



### 6.3.1 Reaktionen dritter Ordnung



$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

Nach Integration ergibt sich:

$$-\frac{1}{2} \left( \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = 3kt$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 6kt} \quad (3.\text{Ordnung in A})$$



$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$$

$$\frac{1}{[A]_0 - 2[B]_0} \left( \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} \right) + \frac{1}{[A]_0 - 2[B]_0)^2} \cdot \ln \left( \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right) = kt$$

### 6.3.2 Reaktionen allgemeiner Ordnung in A

**Nebenbemerkung:** Keine Literaturbeispiele bis jetzt in Chemie mit höherer Gesamtordnung als 3



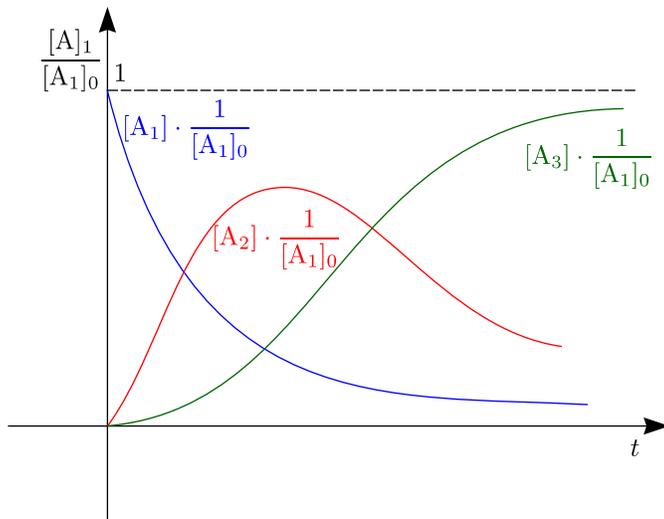
$$-\frac{1}{n} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = n(n-1)kt}$$

$\textcircled{R}$  Methoden zur Bestimmung der Ordnung für einfache Reaktionen der Ordnung  $n$  in  $[A]$

\* VAN'T HOFF-Verfahren

$$\ln \left( \frac{-d[A]}{dt} \right) = \ln n + \ln k + n \ln[A]$$



\* Halbwertszeitverfahren

$$\text{Au\ss}er \text{ f\"ur } n = 1 \left( t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0,693}{k} \right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{k(n-1)[A]^{n-1}}$$

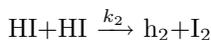
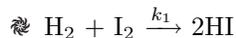
$$\ln t_{\frac{1}{2}} = \ln \left( \frac{(2^{n-1} - 1)}{k(n-1)} \right) - (n-1) \ln[A]_0$$

**6.4 Komplexe Formalkinetik**

① Aufstellung von Geschwindigkeitsgleichungen (bei gekoppelten Reaktionen)

Hierbei ist folgendes Rezept anwendbar:

- ☞ Reaktionsschema (Aufstellen aller Einzelreaktionen)
- ☞ Differentialgleichung aufstellen f\"ur jede beteiligte chemische Spezies
- ☞ Differentialgleichungen \"uberpr\"ufen, ob St\"ochiometrie und Massenbilanz stimmen
- ☞ L\"osen: Konzentrationen als  $f_i(t)$

**Beispiel:**

☞ Wir rechnen weiter:

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2k_1[\text{I}_2][\text{H}_2] - 2k_2[\text{HI}]^2$$

$$r_v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B]_i}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

☞ Quasistationarit\"atsprinzip

Dabei handelt es sich um ein N\"aherungsverfahren, das n\"utzlich f\"ur L\"osung der Differentialgleichungen bei gekoppelten Reaktionen ist. Man kann es auf Systeme anwenden, bei denen folgendes gilt:

- Sehr reaktive Zwischenprodukte  $[A_i]$
- $[A_i]$  sehr klein

**Formelles Beispiel: Folgereaktion erster Ordnung**

Wir l\"osen das Problem exakt:

$$\triangleright \frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1] \rightarrow [A_1] = [A_1]_0 \exp(-k_1 t) \quad (*)$$

$$\triangleright \frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2]$$

$$\triangleright \frac{d[A_3]}{dt} = k_2[A_2]$$

Wir setzen (\*) in die zweite Gleichung ein und erhalten somit:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A_1]_0 \exp(-k_1 t) - k_2[A_2]$$

⇒ Lösung für diese Differentialgleichung über Integralfaktoren (STEINFELD (Chemische Kinetik), MC-QUAIRE)

$$[A_2] = \frac{k_1[A_1]_0}{(k_2 - k_1)} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t))$$

Aus der Massenbilanz folgt:

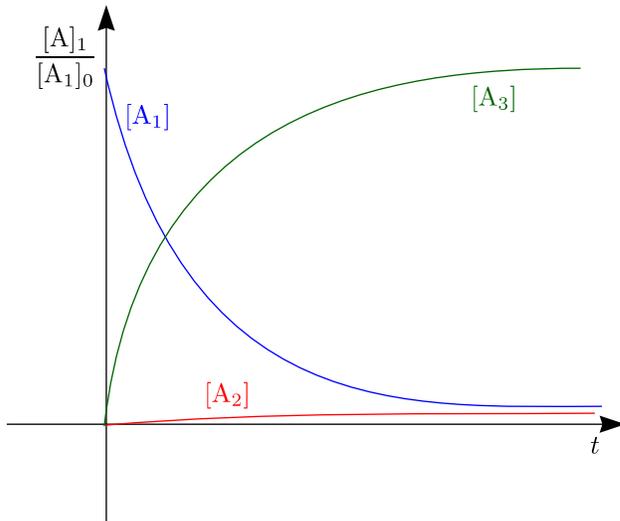
$$[A_1]_0 = [A_1] + [A_2] + [A_3]$$

$$[A_3] = [A_1]_0 \left( 1 - \frac{k_2 \exp(-k_2 t)}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 \exp(-k_2 t)}{(k_2 - k_1)} \right)$$

Wir betrachten nun im folgenden 2 Fallbeispiele:

### Beispiel 1:

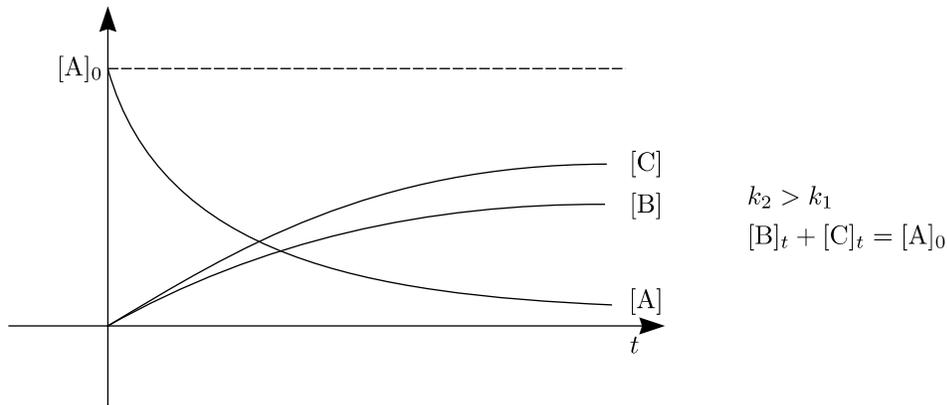
$$k_1 = 1, k_2 = 0,1 \frac{1}{s}, \frac{k_1}{k_2} = 10$$



Dies ist kein guter Fall für Quasistationaritätsprinzip.

### Beispiel 2:

$$k_1 = 1, k_2 = 100 \frac{1}{s}, \frac{k_1}{k_2} = 0,01$$



Hier ist  $[A_2]$  sehr klein.

$$\frac{d[A_2]}{dt} \sim 0$$

Wir wenden das Quasistationaritätsprinzip an:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] \sim 0$$

Quasistationarität ist anwendbar für  $t_2 \gg t_1$ .

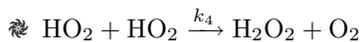
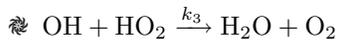
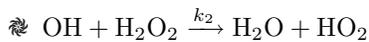
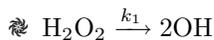
$$[A_2] \sim \frac{k_1}{k_2}[A_1] = \frac{k_1}{k_2}[A_1] \exp(-k_1 t)$$

$$[A_3] = [A_1]_0 - [A_1] - \underbrace{[A_2]}_{\sim 0} \sim [A_1] (1 - \exp(-k_1 t))$$

Hierbei handelt es sich um einen guten Quasistationaritätsfall. Dies gilt allgemein für diesen Mechanismus.

### Weiteres Beispiel:

Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$



$$[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)?$$

Wir erhalten folgende Differentialgleichungen:

$$\text{a.) } \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_4[\text{HO}_2]^2$$

$$\text{b.) } \frac{d[\text{OH}]}{dt} = 2k_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3[\text{OH}][\text{HO}_2]$$

$$\text{c.) } \frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = k_2[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3[\text{OH}][\text{HO}_2] - 2k_4[\text{HO}_2]^2 \Rightarrow \text{Anwendung des Quasistationaritätsprinzip}$$

Wir ziehen c.) von b.) ab:

$$2k_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3[\text{OH}][\text{HO}_2]$$

Vereinfachend gilt:

$$-k_2[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_4[\text{HO}_2]^2 = -k_1[\text{H}_2\text{O}_2]$$

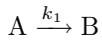
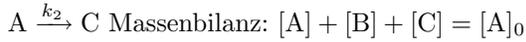
Und es ergibt sich somit:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -2k_1[\text{H}_2\text{O}_2] \rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \exp(-2k_1 t)$$

## 6.5 Komplexe Kinetiken

### 6.5.1 Parallelreaktionen erster Ordnung

#### ① Ohne Rückreaktion



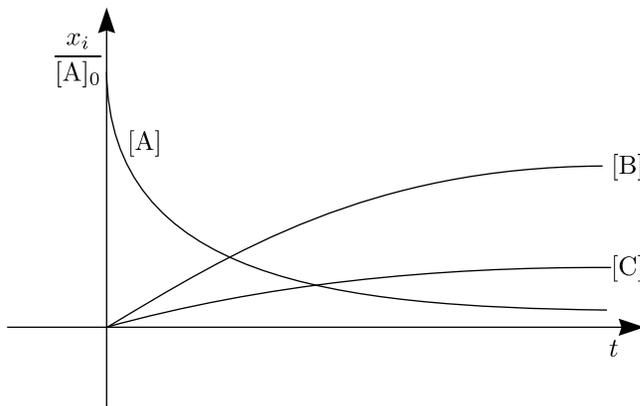
$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}] + k_2[\text{A}] = (k_1 + k_2)[\text{A}] \rightarrow [\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] = k_1[\text{A}]_0 \exp(-(k_1 + k_2)t) \xrightarrow{\text{Integration}} [\text{B}] = \frac{-k_1[\text{A}]_0}{(k_1 + k_2)} \exp(-(k_1 + k_2)t) + C \text{ für } [\text{B}]_0 = 0$$

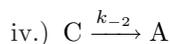
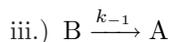
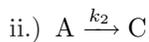
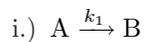
$$\Rightarrow [\text{B}] = \frac{k_1[\text{A}]_0}{(k_1 + k_2)} (1 - \exp(-(k_1 + k_2)t))$$

Des weiteren gilt  $[\text{C}]_0 = 0$ , womit folgt:

$$[\text{C}] = \frac{k_2[\text{A}]_0}{(k_1 + k_2)} (1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)) \Rightarrow \frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2}$$



#### ② Mit Rückreaktion



$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] + k_{-2}[C] - k_2[A]$$

Wir erwarten Gleichgewicht bei großem  $t$ :

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t=\infty} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{t=\infty} = \left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{t=\infty} = 0$$

Aus der Differentialgleichung folgt bei  $t = \infty$ :

$$-k_1[A]_{\infty} + k_{-1}[B]_{\infty} + k_{-2}[C]_{\infty} - k_2[A]_{\infty} = 0 \text{ usw.}$$

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1$$

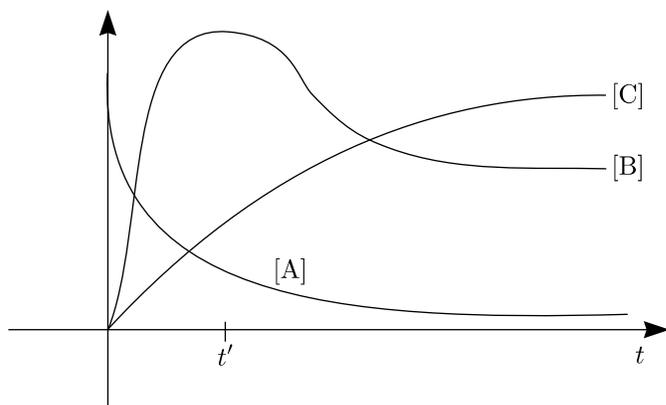
$$\frac{[C]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K_2$$

$$[A]_{\infty} = \frac{[A]_0}{1 + K_1 + K_2}, [B]_{\infty} = \frac{K_1[A]_0}{1 + K_1 + K_2}, [C]_{\infty} = \frac{K_2[A]_0}{1 + K_1 + K_2}$$

### Beispiel:

$$k_1 = 1 \frac{1}{s}, k_{-1} = 0,01 \frac{1}{s}, k_2 = 0,1 \frac{1}{s}, k_{-2} = 0,005 \frac{1}{s}$$

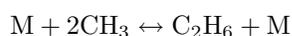
(Explizite  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  siehe Textbücher)



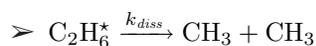
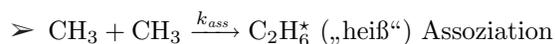
☞ „Kinetische Kontrolle“

☞ „Thermodynamische Kontrolle“

### 6.5.2 Mechanismen mit Energietransferschritten



Diese Reaktion besteht aus folgenden Elementarreaktionen:





Dies ergibt wiederum folgende Differentialgleichung:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = -k_A[\text{CH}_3]^2 + k_D[\text{C}_2\text{H}_6^*]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6^*]}{dt} = k_A[\text{CH}_3]^2 - k_D[\text{C}_2\text{H}_6^*] - k_S[\text{M}][\text{C}_2\text{H}_6^*]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_S[\text{M}][\text{C}_2\text{H}_6^*]$$

Aus der Massenbilanz folgt:

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} + \frac{2d[\text{C}_2\text{H}_6^*]}{dt} + \frac{2d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = 0$$

Wir nehmen an, daß Quasistationarität für  $\text{C}_2\text{H}_6^*$  gilt:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6^*]}{dt} \sim 0$$

Eine weitere Annahme ist, daß wir  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6^*$  vernachlässigen können.

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = \frac{-2d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt}$$

$$0 = k_A[\text{CH}_3]^2 - k_D[\text{C}_2\text{H}_6^*] - k_S[\text{M}][\text{C}_2\text{H}_6^*] \rightarrow [\text{C}_2\text{H}_6^*] = \frac{k_A[\text{CH}_3]^2}{k_D + k_S[\text{M}]}$$

Über a.) ersetzen wir  $[\text{C}_2\text{H}_6^*]$  und erhalten schließlich:

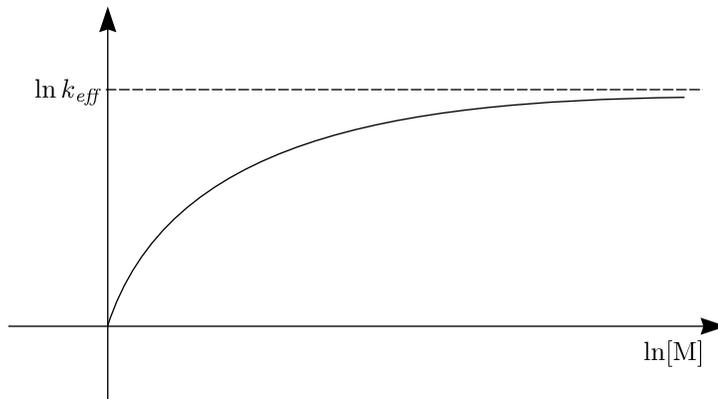
$$\boxed{\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = \frac{-2k_A[\text{CH}_3]^2 k_S[\text{M}]}{k_D + k_S[\text{M}]} = -2 \left( \frac{k_A k_S[\text{M}]}{k_D + k_S[\text{M}]} \right) [\text{CH}_3]^2}$$

### Grenzfallbetrachtung:

$$\textcircled{1} [\text{M}] \mapsto \infty$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_A k_S}{k_D[\text{M}] + k_S} \rightarrow \lim_{[\text{M}] \rightarrow \infty} k_{\text{eff}} = k_A$$

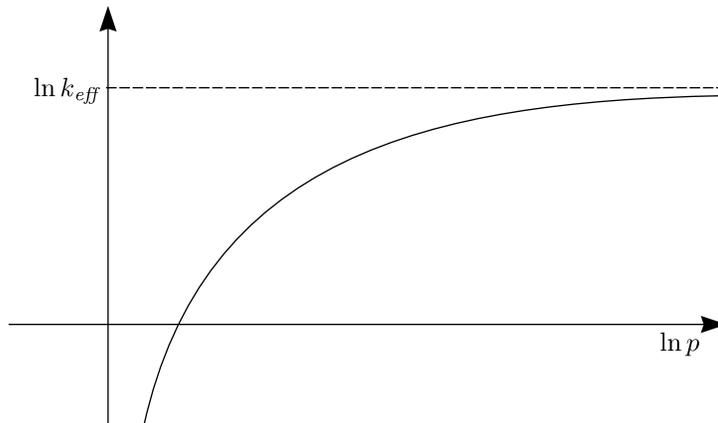
$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} \sim -2k_A[\text{CH}_3]^2$$



②  $[M] \mapsto 0$

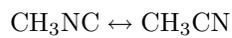
$$k_S[M] \ll k_D$$

$$\lim k_{eff} = \frac{k_A k_S [M]}{k_D} \rightarrow \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = \frac{-2k_A k_S [M][\text{CH}_3]^2}{k_D}$$



② Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus für „unimolekularen“ Zerfall

**Beispiel:**



$\text{CH}_3\text{NC}$  = Methylisocyanat,  $\text{CH}_3\text{CN}$  = Acetonitril

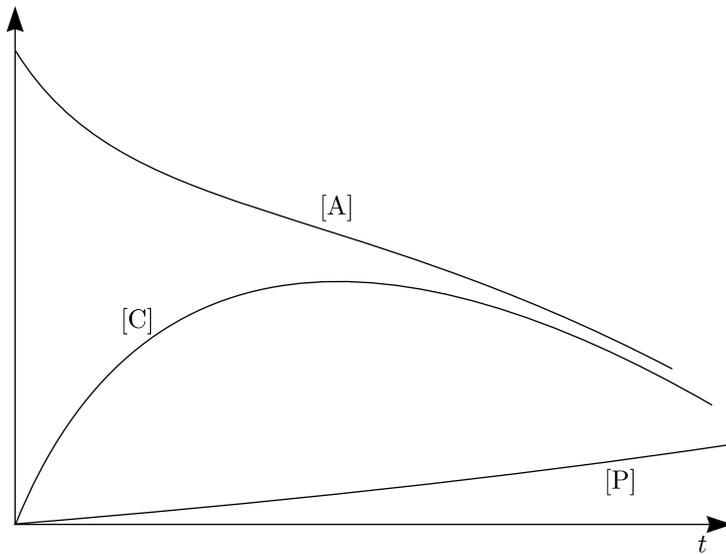
1.  $\text{CH}_3\text{NC} + \text{CH}_3\text{NC} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\text{NC}^* + \text{CH}_3\text{NC}$  (Aktivierung)
2.  $\text{CH}_3\text{NC}^* + \text{CH}_3\text{NC} \xrightarrow{k_2} \text{CH}_3\text{NC} + \text{CH}_3\text{NC}$
3.  $\text{CH}_3\text{NC}^* \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3\text{NC}$

Experimentell gilt:

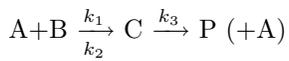
$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CN}]}{dt} = k_{eff} [\text{CH}_3\text{NC}]$$

Beobachtet wird die Abhängigkeit des  $k_{eff}$  von  $p_{\text{CH}_3\text{NC}}$ . Es liegt Quasistationarität in  $\text{CH}_3\text{NC}^*$  vor.

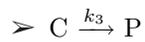
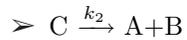
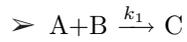
$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CN}]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [\text{CH}_3\text{NC}]^2}{k_3 + k_2 [\text{CH}_3\text{NC}]}$$



### 6.5.3 Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht



a.) Fall 1:



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C] - k_3[C]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[C]$$

Aus der Massenbilanz ergibt sich:

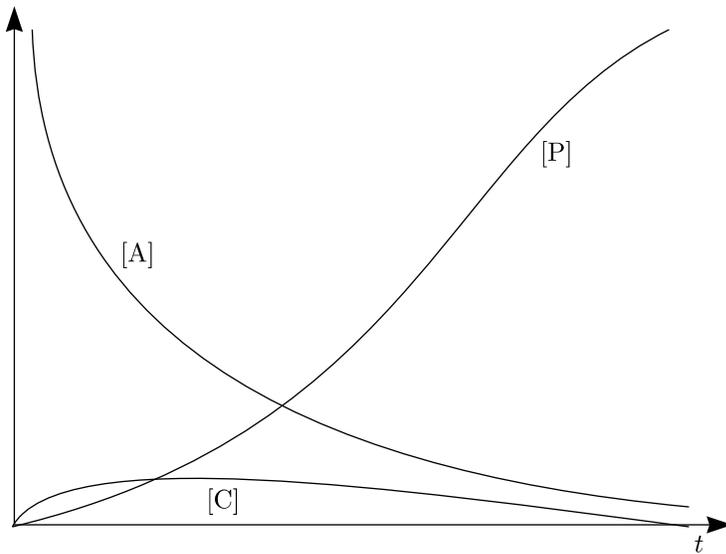
$$[B] + [C] + [P] = \text{const.}$$

Ist  $k_3$  klein relativ zu  $k_1$  und  $k_2$ , so können wir definieren:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \simeq \frac{[C]}{[A][B]}$$

$$[C] \simeq K[A][B]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 K[A][B] = \frac{k_3 k_1}{k_2} [A][B] \text{ (vorgelagertes Gleichgewicht!)}$$



b.) Größeres  $k_3$ :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C] - k_3[C]$$

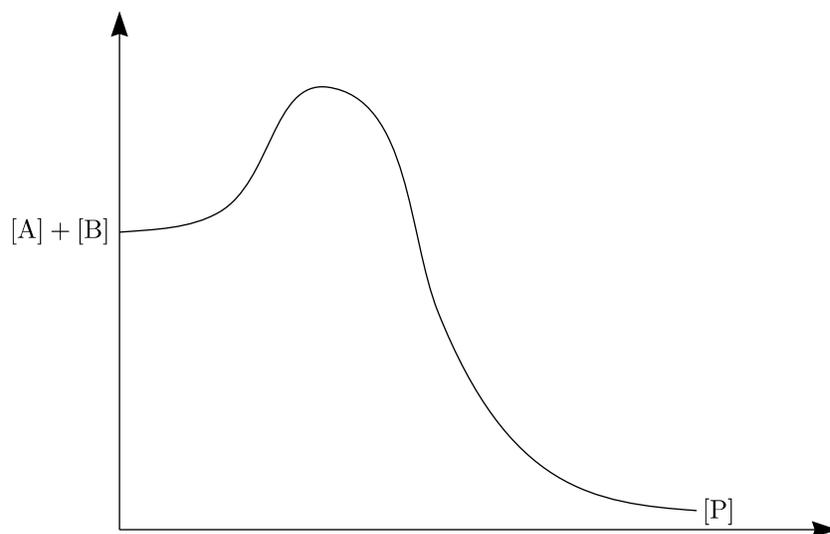
Wir wenden das Quasistationaritätsprinzip an:

$$\frac{d[C]}{dt} \simeq 0$$

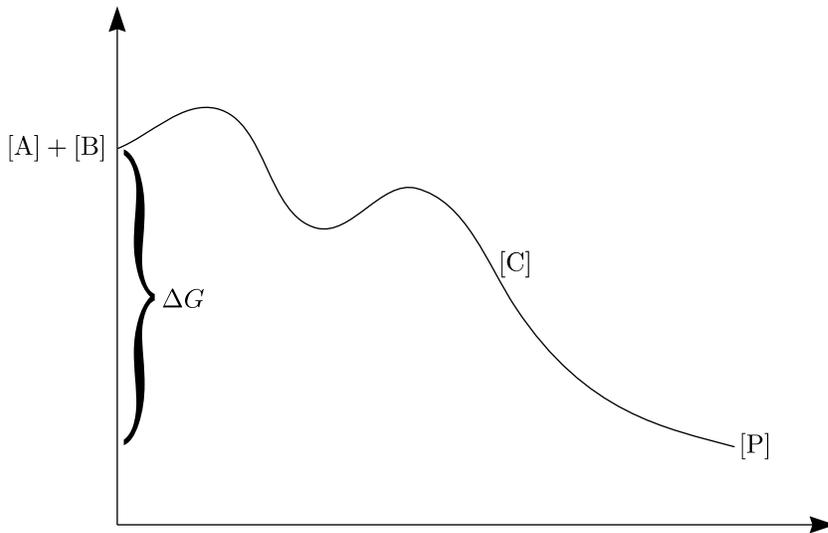
Es ergibt sich hieraus:

$$[C] = \frac{k_1[A][B]}{k_1 + k_3}$$

$$\frac{d[P]}{dt} \simeq \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A][B]$$



c.) Nebenbemerkungen zu Katalysatoren:



Im folgenden sei E das Enzym ( $\hat{=}$  A), S das Substrat ( $\hat{=}$  B), P das Produkt ( $\hat{=}$  P) und ES schließlich der Enzym-Substrat-Komplex ( $\hat{=}$  C).

- i.)  $E + S \xrightarrow{k_a} ES$
- ii.)  $ES \xrightarrow{k'_a} E + S$
- iii.)  $ES \xrightarrow{k_b} P + E$
- iv.)  $P + E \xrightarrow{k'_b} ES$  (vernachlässigbar)

Durch die Massenbilanz ergibt sich:

- i.)  $[ES] + [S] + [P] = [S]_0$
- ii.)  $[E] + [ES] = [E]_0$

$$[ES] \ll [E] \ll [S]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} \simeq 0 = k_a[E][S] - k'_a[ES]_{QS} - k_b[ES]_{QS}$$

$$[ES]_{QS} = \frac{k_a[E][S]}{k'_a + k_b} \text{ aus Massenbilanz: } [E] = [E]_0 - [ES] \Rightarrow [ES]_{QS} = \frac{k_a[E]_0[S]}{k'_a + k_b + k_a[S]}$$

Wir definieren die sogenannte MICHAELIS-Konstante (mit der Einheit Konzentration):

$$\frac{k_b + k'_a}{k_a} = K_m$$

Damit erhalten wir:

$$[ES]_{QS} = \frac{k_a[E]_0[S]}{k'_a + k_b + k_a[S]} = \frac{[E]_0[S]}{\left(\frac{k'_a + k_b}{k_a}\right) + [S]} = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]} \frac{d[P]}{dt} = k_b[ES] \simeq \frac{k_b[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen:

- 1.) Für [S] klein (im Vergleich zu  $K_m$ )

$$\frac{d[P]}{dt} \simeq \frac{k_b[E]_0[S]}{K_m} \propto [S] \text{ Kinetik erster Ordnung in [S]}$$

2.) Bei  $[S]$  groß  $\Rightarrow \frac{d[P]}{dt} \simeq k_b[E]_0 \Rightarrow$  **Sättigungskinetik**

3.)  $\frac{d[P]}{dt} = r, r_{max} = k_b[E]_0$

$$\frac{r_{max}}{2} = \frac{k_b[E]_0}{2} = \frac{k_b[E]_0[S]r_{max}}{K_m + [S]r_{max}}$$

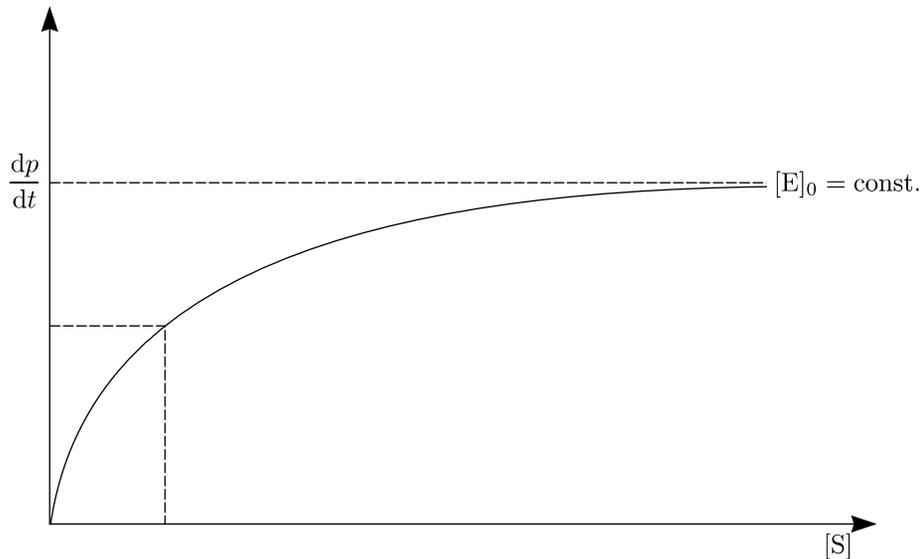
$$K_m + [S]r_{max} = 2[S]r_{max}$$

$$K_m = [S]r_{max}$$

4.) Weitere Reaktionsgeschwindigkeiten

Man kann  $r$  als  $f([E]_0, [S])$  auftragen (Eadie-Hofste Auftragung), woraus sich dann  $k_b$  und  $K_m$  bestimmen läßt.

$$\frac{r}{[E]_0[S]} = \frac{k_b}{K_m + [S]} \text{ subtrahieren und addieren von } \frac{r}{[E]_0 K_m} \hat{=} \frac{k_b E_0 [S]}{(K_m + [S])[E]_0 K_m} = \frac{k_b}{K_m} - \frac{r}{[E]_0 K_m}$$



5.)  $P + E \xrightarrow{k'_b} ES$  sei nicht mehr vernachlässigbar. Was passiert?

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{QS} = \frac{k_a k_b [S][E]_0 - k'_a k'_b [P][E]_0}{k'_a + k_b + k_a [S] + k_b [P]} \Rightarrow \text{Selbst-Iodierung}$$

$$K_s = \frac{k'_a + k_b}{k_a}, K_p = \frac{k'_a + k_b}{k'_b}, K = \frac{[P]_\infty}{S_\infty} = \frac{k_a k_b}{k'_a k'_b}$$

$$\frac{K_b [E]_0 \left(1 - \frac{[P]}{[S]K}\right)}{1 + \left(\frac{K_s}{[S]}\right) + \left(\frac{K_s [P]}{K_r [S]}\right)}$$

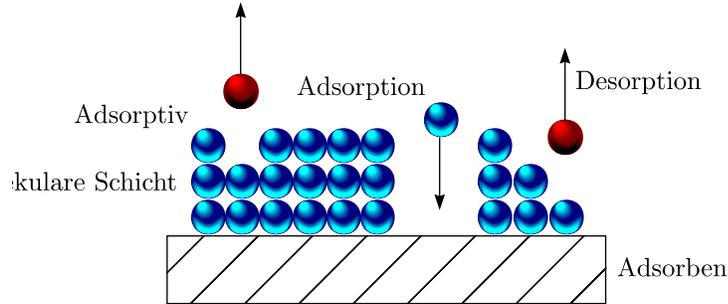
## 6.6 Besondere Formalkinetiken

1. Reaktionen an Grenzflächen: Adsorption eines Gases an Festkörperoberfläche (z.B. Au(111)+Xe)

In der Theorie der Kinetik wird mit Adsorption der Vorgang bezeichnet, wenn Gase an der Oberfläche von Feststoffen haften bleiben. Hierbei wird der Feststoff, auf dessen Oberfläche sich die Gasteilchen festsetzen, **Adsorptiv** genannt. Das Gas, welches adsorbiert wird, heißt **Adsorbent**. Dieser Prozeß kann auf verschiedene Art und Weise von statten gehen:

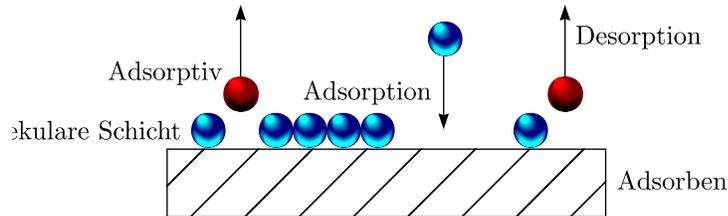
(a) Physikalische Adsorption (Physisorption):

Sie wird durch Van-der-Waals-Kräfte hervorgerufen. Es handelt sich dabei nur um zwischenmolekulare Kräfte. Die Teilchen werden nicht chemisch gebunden, sondern lagern sich aufgrund dieser schwachen Anziehungskräfte an der Oberfläche an. Die Energie, welche hier frei wird, befindet sich in der Größenordnung der Verdampfungswärme. Bei der physikalischen Adsorption kann eine Schicht entstehen, die aus mehreren Moleküllagen besteht.



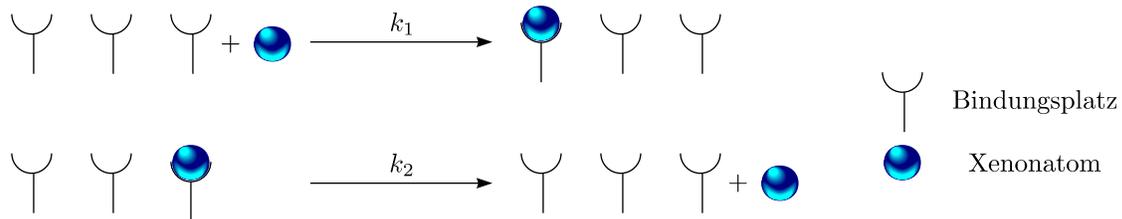
(b) Chemische Adsorption (Chemisorption):

Anders als die physikalische Adsorption, entstehen bei der chemischen Adsorption Bindungen zwischen den Gasteilchen und den Teilchen an der Oberfläche des Festkörpers. Es ist daher einsichtig, dass es sich hierbei um eine chemische Reaktion handelt, bei der größere Energien frei werden, als bei der Physisorption. Es bildet sich jedoch nur eine einmolekulare Schicht aus.



Wir können uns die Adsorption bildlich folgendermaßen vorstellen:

Mechanismus:



Die Adsorption ist vom Partialdruck der Gasphase und der Anzahl der freien Plätze auf dem Adsorbent abhängig. Wir betrachten den Prozeß mathematisch und führen die folgenden Größen ein:

$$\theta \hat{=} \text{Bedeckung} = \frac{\text{Anzahl besetzter Adsorptionsplätze}}{\text{Anzahl der Adsorptionsplätze}} = \frac{n}{n_\infty}$$

$0 \mapsto 1 \Rightarrow$  eine Monolage

$\theta$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 0 der Wert ist, welcher dafür steht, daß die Oberfläche noch ungedeckt ist. Der Wert 1 bedeutet, daß die maximale Anzahl von besetzten Plätzen erreicht ist. Die zeitliche Änderung von  $\theta$  ist die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Anzahl der zu besetzenden Plätze ändert. Sie setzt sich aus 2 Anteilen zusammen:

(a) Geschwindigkeit der Adsorption:

Diese ist proportional zum Anteil der freien Plätze  $1 - \theta$  und zum Druck  $p$  der Gasphase. Daher können wir mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  schreiben:

$$v_a = k_1 \cdot (1 - \theta) \cdot p_{Xe}$$

(b) Geschwindigkeit der Desorption:

Dies ist der Vorgang, der entgegengesetzt der Adsorption stattfindet. Dessen Geschwindigkeit ist nur proportional zur Anzahl der besetzten Plätze:

$$v_d = k_2 \cdot \theta$$

Durch Addition der beiden Geschwindigkeiten, ergibt sich die gesamte Änderung an besetzten Plätzen  $\theta$ :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(1 - \theta)p_{Xe} - k_2\theta$$

Im Gleichgewicht ( $t \mapsto \infty$ ) ist diese Geschwindigkeit gleich 0 und wir erhalten:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0$$

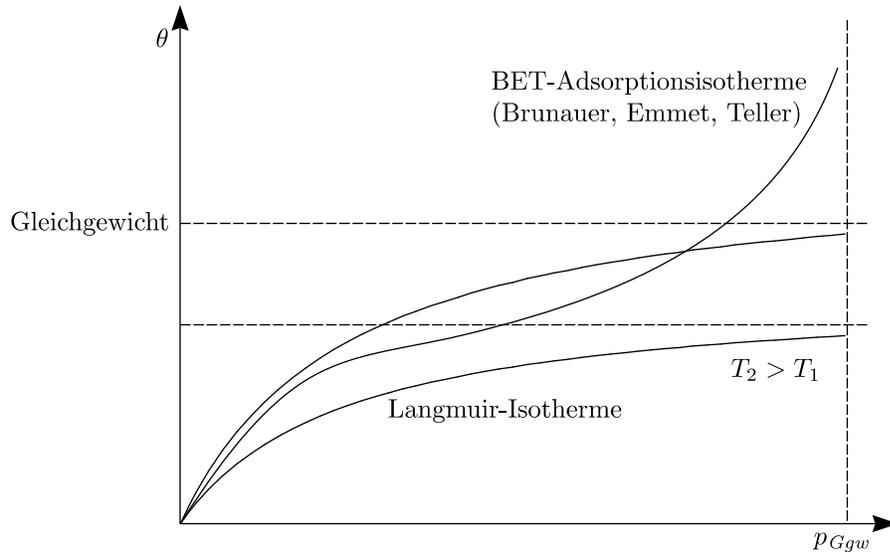
$$k_1(1 - \theta)p_{Xe} - k_2\theta = 0$$

$$k_1p_{Xe} - k_1p_{Xe}\theta = k_2\theta$$

$$k_1p_{Xe} = \theta(k_1p_{Xe} + k_2)$$

$$\frac{n}{n_\infty} = \theta_{Ggw} = \frac{k_1p_{Xe}}{k_1p_{Xe} + k_2} = \frac{Kp_{Xe}}{1 + Kp_{Xe}} \text{ mit } K = \frac{k_1}{k_2}$$

Dies ist die Gleichung für die sogenannte LANGMUIR-Isotherme, welche eine Annäherung an die Realität darstellt. Es kann aber auch passieren, daß die Kurve der Adsorption nicht asymptotisch gegen einen bestimmten Grenzwert abfällt, wie das bei der LANGMUIR-Isotherme der Fall ist, sondern daß sie nach einiger Zeit sehr stark ansteigt. Dieser Vergleich macht folgendes Schaubild klar:

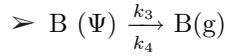
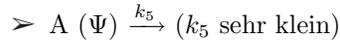
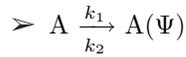


2. Gasadsorption: Ansatz nach LANGMUIR:

Dieser Ansatz ist eine Annäherung an die Realität.

3. Heterogene Katalyse an Metalloberflächen: A(g)





Wir kommen auf folgende **Differentialgleichungen**:

i.)  $\frac{d\theta_A}{dt} \sim 0 = k_1(1 - \theta_A - \theta_B)p_A - k_2\theta_A(-k_5\theta_A) \quad (*)$

$\theta_A \hat{=}$  Bedeckung an A

$\theta_B \hat{=}$  Bedeckung an B

ii.)  $\frac{d\theta_B}{dt} \sim 0 = k_3(1 - \theta_A - \theta_B)p_B - k_4\theta_B(+k_5\theta_A)$

Nach Umformung ergibt sich:

$$\frac{k_1 p_A}{k_1 p_B} = \frac{k_2 \theta_A}{k_4 \theta - B} \Rightarrow \theta_B = \frac{k_2 \theta_A k_3 p_B}{k_4 k_1 p_A}$$

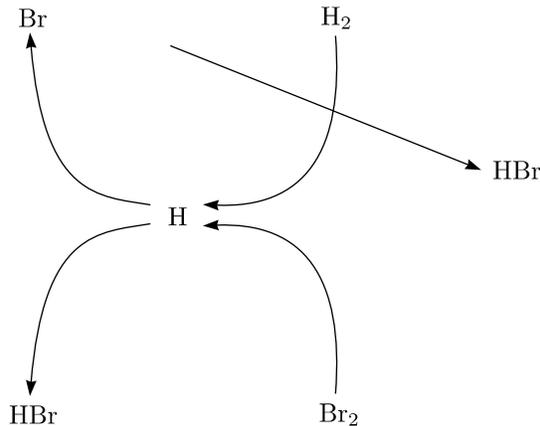
$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, K_A = \frac{k_1}{k_2}, K_B = \frac{k_3}{k_4}$$

$$-\frac{d\theta_A}{dt} = k_3 \theta_A$$

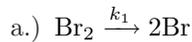
$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{k_5 K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, \text{ durch Berücksichtigung der Oberfläche: } -\frac{dn_A}{dt} = \frac{k_5 K_A p_A S}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

S ist Oberfläche in Einheiten von Anzahl der Adsorptionsplätze.

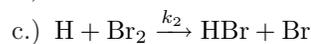
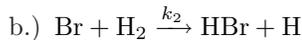
4. Kettenreaktionen



☞ Kettenreaktion ohne Verzweigung (Stöchiometrie:  $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$ )



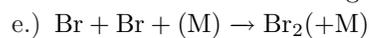
Teilschritt der Initiierung



b.) und c.) sind die Kettenwachstumsschritte der Kettenreaktion.



Teilschritt der Inhibierung



Teilschritt des Kettenabbruchs;  $Br, H \hat{=}$  Kettenträger

**Differentialgleichungen:**

1.)  $\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2 \simeq 0$   
Wir nehmen Quasistationarität an.

2.)  $\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \simeq 0$

Addition von (1) und (2) ergibt:

$$[\text{Br}] = \left( \frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Aus (2) und [Br] ergibt sich nach Umformung:

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left( \frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

Wir substituieren [H] und [Br] und formen um:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k''[\text{HBr}]}, \quad k' = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad k'' = \frac{k_4}{k_3}$$

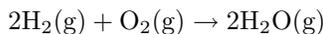
Aus der Massenbilanz ergibt sich wiederum:

$$2 \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{Br}]}{dt} - \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

Und hieraus folgt:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = - \left( 2 + \frac{1}{2} \left( \frac{k_1}{k_5[\text{Br}]} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{-1}$$

☛ Kettenreaktion mit Verzweigung

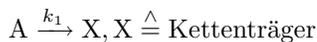


\* Mechanismus:

- $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$  Initiierung
  - $\text{H}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$
  - $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
  - $\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{OH}$
  - $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$
- } Kettenreaktion
- } Kettenverzweigung
- $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  Kettenabbruch

Dies ist eine formelle Behandlung von Kettenreaktion mit Verzweigung: A → C).

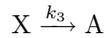
\* Mechanismus:



\* Verzweigung:



\* Abbruch:



$$\Rightarrow \frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - \underbrace{k_2[B][X] + \alpha K - 2[X][B]}_{k_2(\alpha-1)[B][X]} - k_3[X]$$

Wir nehmen an, daß das Quasistationaritätsprinzip gilt:

$$[X] \approx \frac{k_1[A]}{k_3 - k_2(\alpha - 1)[B]}$$

$$\Rightarrow \lambda \triangleq k_3 - k_2(\alpha - 1)[B]$$

$$[X] \approx \frac{k_1[A]}{k_3 - k_2(\alpha - 1)[B]} = \frac{k_1[A]}{\lambda}$$

Zunächst ist Quasistationarität nur sinnvoll, wenn  $k_3 > k_2(\alpha - 1)[B]$ . Wir führen eine Grenzwertbetrachtung für  $\lambda$  durch. Die exakte Lösung der Differentialgleichung für  $[X]_0 = 0$ ;  $[A]$  und  $[B]$  im Überschuß ist:

$$[X]_t = \frac{k_a[A]}{k_3 - k_2(\alpha - 1)[B]} (1 - \exp(-(k_3 - k_2(\alpha - 1)[B])t)) = \frac{k_1[A]}{\lambda} (1 - \exp(-2t))$$

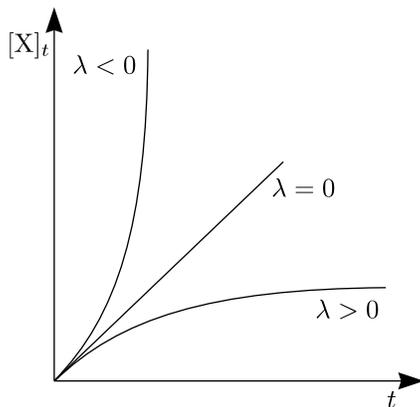
\* Fallunterscheidung:

a.)  $\lambda > 0$ : Analog zu Kettenreaktion ohne Verzweigung

b.)  $\lambda < 0$ :  $[X]_t = \frac{k_1[A]}{|\lambda|} (\exp(|\lambda|t) - 1) \Rightarrow$  divergiert.

Eine Kettenexplosion ist die Folge.

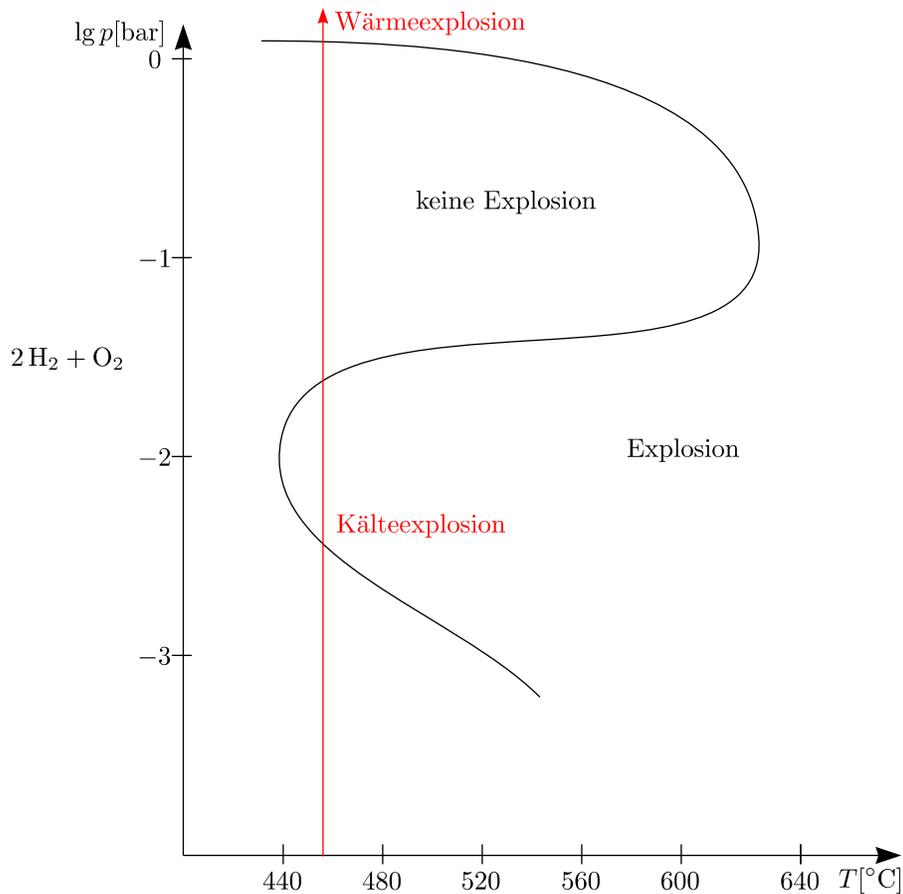
c.)  $\lambda = 0$ : Über l'Hospital-Regel erhält man  $[X]_t = k_1[A]t$ .



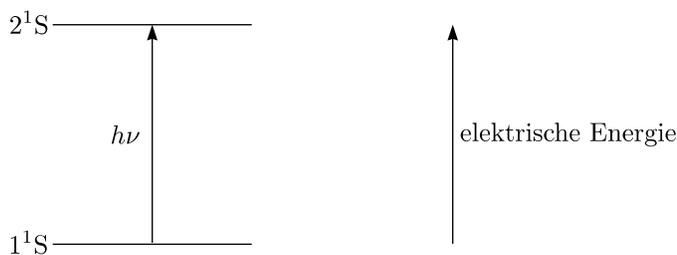
**Wirklichkeit:**

Systeme mit Kettenverzweigungsmechanismen können Kettenexplosion ( $\lambda < 0$ ) **und** Wärmeexplosion (hängt zusammen mit Abführung von  $\Delta H_r$  (Wärmeleitung)) aufweisen.

$$k = f(T), k(T_2) > k(T_1) \text{ für } T_2 > T_1$$



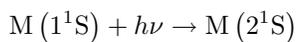
### 6.6.1 Photochemische Kinetiken



$$I_a = \frac{d[1^1\text{S} - 2^1\text{S}]}{dt}$$

#### Absorption:

Ein Elektron wird vom Grundzustand auf ein höheres Orbital angehoben. Die dazu notwendige Energie wird der einfallenden Strahlung, also der elektromagnetischen Welle, „entnommen“. Die zugehörige Frequenz fehlt im Spektrum.



#### Fluoreszenz:

Vom Schwingungsgrundzustand eines angeregten Zustands fällt das Elektron in beliebige Schwingungszustände des Grundzustands zurück. Der Elektronenspin bleibt dabei erhalten. Die Energiedifferenz wird als Licht emit-

tiert.



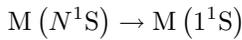
Die charakteristische Zeitkonstante, die Zeitspanne bis, gemessen ab der Anregung des Elektrons, Fluoreszenz beobachtet wird liegt bei etwa  $10^{-10} - 10^{-6}$  s.

**Strahlungslose Übergänge:**

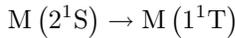
Bei diesen Übergängen wird die freiwerdende Energie nicht als Licht emittiert, sondern in andere Energieformen (meist Wärme) umgewandelt.

1.) Internal conversion

Der Spin wird beibehalten, lediglich das Niveau wird gewechselt



2.) Intersystem crossing



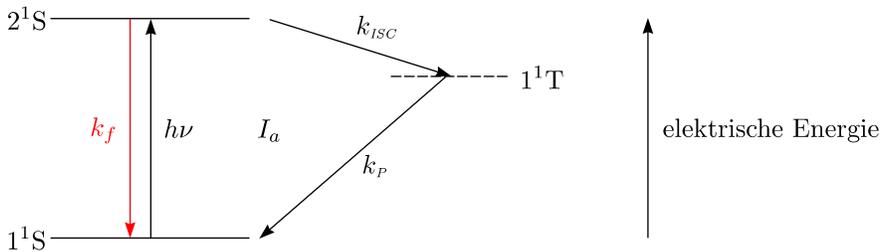
Unter Spinumkehr wird von einem Singulett-Zustand in einen Triplett-Zustand gewechselt

**Phosphoreszenz:**

Ausgehend von einem angeregten Triplett-Zustand fällt das Elektron unter Spinumkehr in den Grundzustand zurück. Weil Vorgänge mit Spinumkehr eigentlich verboten sind (was aber nur bedeutet, daß sie sehr, sehr unwahrscheinlich sind) ist die Zeitkonstante größer als  $10^{-4}$  s (bis zu mehreren Stunden oder sogar Tagen).



**6.6.2 Jablonski-Diagramm**



$$k_F \hat{=} \text{Fluoreszenz} \left( 10^6 - 10^9 \frac{1}{s} \right); k_{ISC} \hat{=} \text{Intersystem Kreuzung}; k_P \hat{=} \text{Phosphoreszenz} \left( 10^{-2} - 10^4 \frac{1}{s} \right)$$

- |  |   |
|--|---|
| $M(1^1S) + \text{Energieeinheiten} \xrightarrow{h\nu} M(2^1S)$ | 1.) $I_a$ Photonenabsorption                                      |
| $M(2^1S) \xrightarrow{k_F} M(1^1S) + h\nu$                     | 2.) $\underbrace{k_F [2^1S]}_{\text{Photonenersatz}}$ Fluoreszenz |
| $M(2^1S) \xrightarrow{k_{ISC}} M(1^1T)$                        | 3.) Intersystem Crossing  |
| $M(1^1T) + R \xrightarrow{k_R} M(1^1S)$                        | 4.) Bimolekulare Reaktion der Triplet-Zustände                    |
| $M(1^1T) \xrightarrow{k_P} M(1^1S) + h\nu'$                    | 5.) Phosphoreszenz  |

$$\frac{d[2^1S]}{dt} = I_a - k_F [2^1S] - k_{ISC} [2^1S] \simeq 0 \text{ Quasistationarität}$$

$$\Rightarrow I_a = k_F [2^1S] + k_{ISC} [2^1S] (\alpha)$$

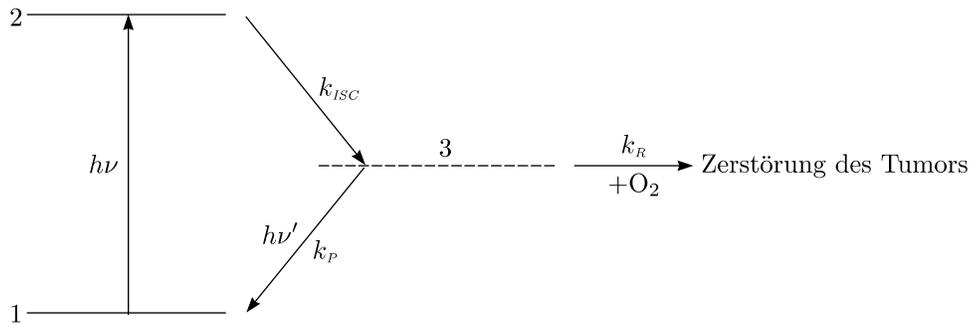
Es gilt auch Quasistationarität hinsichtlich:

$$[1^1T] : k_{ISC} [2^1S] = k_P [1^1T] + k_R [R] [1^1T] (\beta)$$

Nun folgt aus  $(\alpha)$  und  $(\beta)$ :

$$[1^1T] = \frac{k_{ISC} I_a}{(k_F + k_{ISC})(k_P + k_R[R])}$$

**Anwendung in der Krebstherapie:**

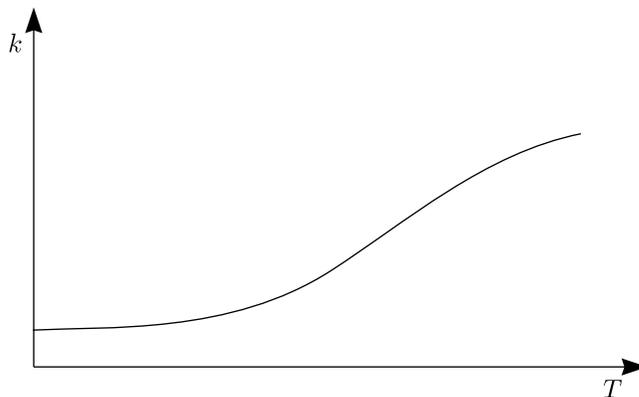
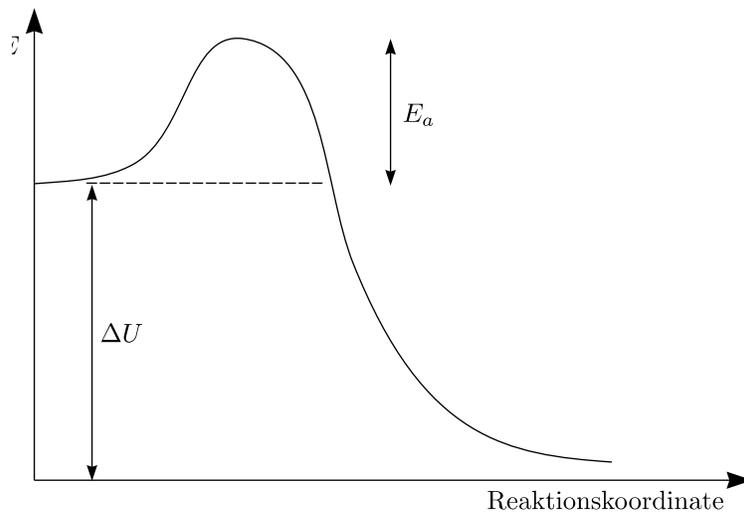


# Kapitel 7

## Theoretische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

### 7.1 Temperaturabhängigkeit von $k$

1. Arrhenius-Gesetz:  $k \sim A \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ ,  $A \hat{=}$  Präexponentialfaktor,  $E_0 \hat{=}$  Aktivierungsenergie



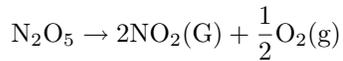
$R \hat{=}$  Gaskonstante  
 $T \hat{=}$  Temperatur in Kelvin

- a.)  $k$  steigt mit zunehmender Temperatur
- b.) Arrhenius gilt näherungsweise über relativ strengen Temperaturbereich für unimolekulare **und** bimolekulare Reaktionen.

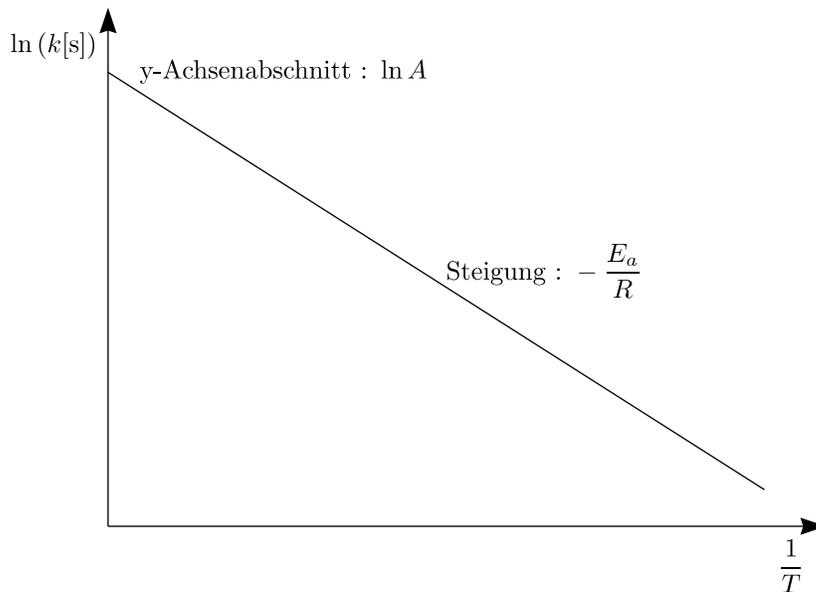
- c.)  $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  ist einheitslos;  $A$  enthält „ordnungsabhängige“ Einheiten  
 d.) Realität besser beschreibbar (über gewissen Temperaturbereich) durch:  $k = aT^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$   
 e.) Arrhenius-Analyse von Meßwerten

**Beispiele:**

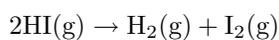
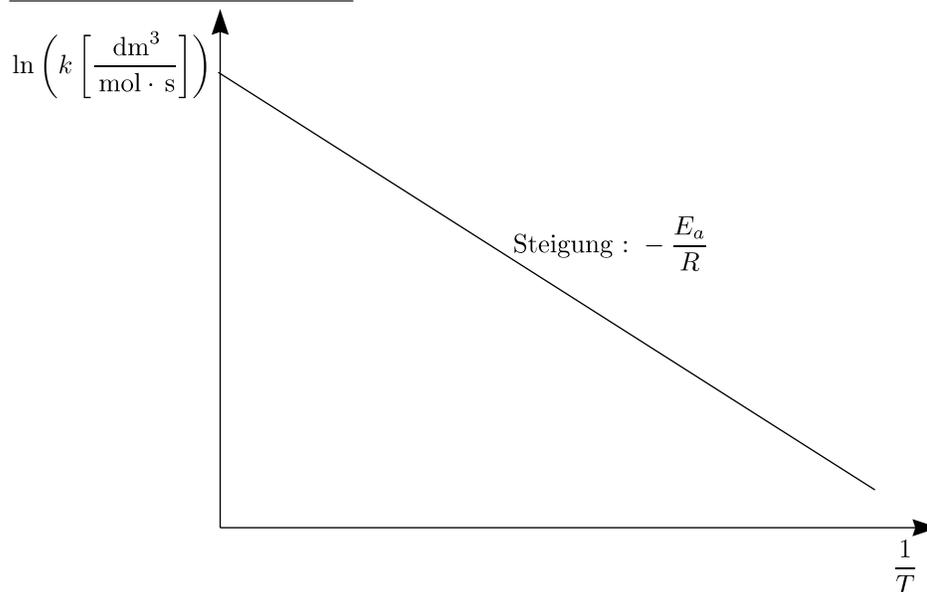
☞ Gesamtordnung 1:



Gesamtordnung 1 hinsichtlich  $[\text{N}_2\text{O}_5]$



☞ Analog für Gesamtordnung 2:



Frage:Was steckt in  $k$  molekular?

Unser Ziel ist es nun, ein Verständnis für **bimolekulare** und unimolekulare Teilschritte zu entwickeln.

2. Modellansätze zur Beschreibung von  $k(T)$  für bimolekulare Gasphasenreaktiona.) Qualitatives Bild:

☞ A+B, Stoßzahl: Wie oft stoßen A mit B pro Zeit und Volumen zusammen?

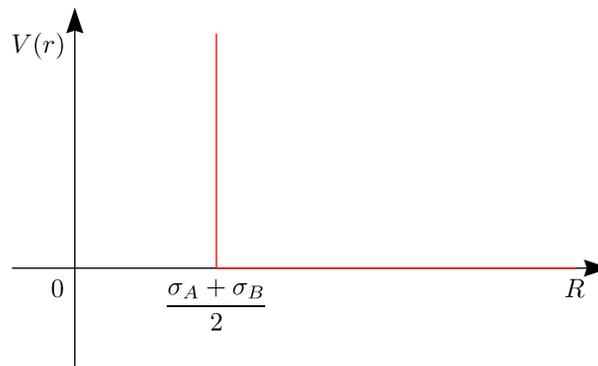
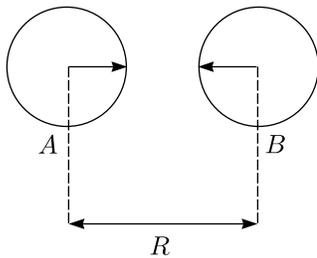
☞ Welcher Prozentsatz dieser Stöße führt zu Produkten?

b.) Quantitatives Bild:

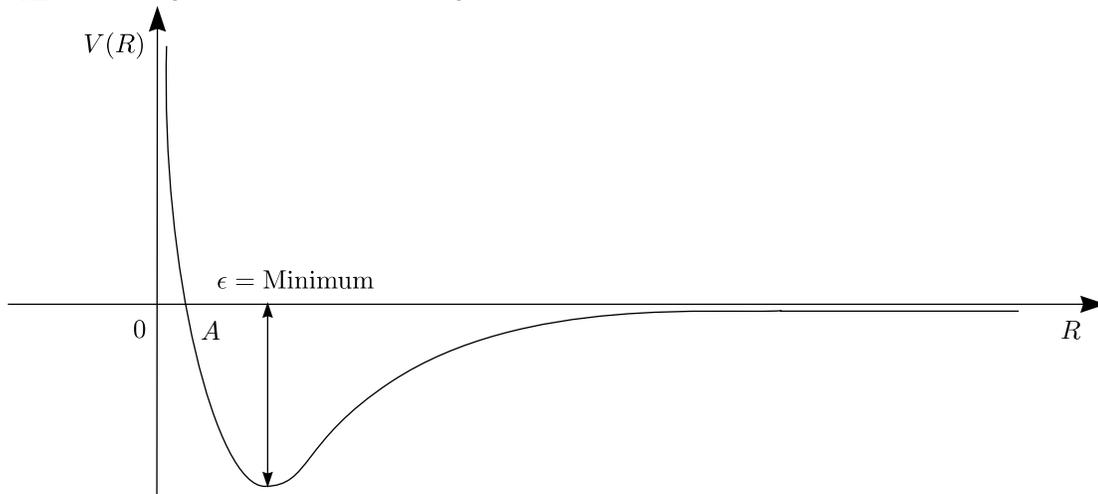
☞ Stoßzahl mit mittlerer Relativgeschwindigkeit ( $|\bar{v}_{rel}|$ )

☞ Ansatz: Harte Kugeln

$$\frac{\sigma_A}{2} = \frac{\sigma_B}{2} = \text{Radius}$$



$V_{AB}$  ist das sogenannte Wechselwirkungspotential.



$$V(R) = 4\epsilon \left( \left( \frac{A}{R} \right)^{12} - \left( \frac{A}{R} \right)^6 \right)$$

$\sigma_A \hat{=}$  Durchmesser von A (entsprechend  $\sigma_B$ )

$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \hat{=}$  Stoßradius

**Bild:**

A bewegt sich mit  $\bar{v}_{rel}$ , B sei stationär. Nur die B's werden gestoßen, die sich mit ihrem Schwerpunkt in einem Zylinder mit Durchmesser  $2\sigma_{AB}$  befinden. In der Zeiteinheit  $\Delta t$  durchschreitet A das Volumen  $\Delta V = \pi\sigma_{AB}^2 |\bar{v}_{rel}| \Delta t$ . Die Anzahl der Teilchen B in  $\Delta V$  ist  $n_B = [B]N_{AV}\Delta V$  mit der Avogadro'schen Zahl  $N_{AV}$ . Die Anzahl der Stöße mit B pro Zeiteinheit (Stoßzahl) berechnet sich nun folgendermaßen:

$$\frac{n_B}{\Delta t} \xrightarrow{\text{Definition}} Z_{AB}^* = [B]N_{AV}\pi\sigma_{AB}^2 |\bar{v}_{rel}| [s^{-1}]$$

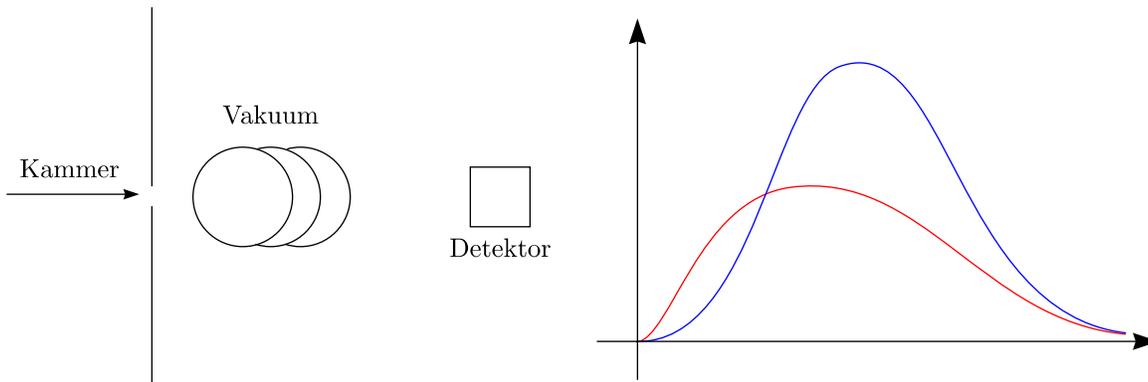
$\Rightarrow Z_{AB}^*$  bezieht sich auf ein Teilchen A.

$$\Rightarrow Z_{ges} = Z_{AB}^* N_{AV} [A] \Delta V = \pi\sigma_{AB}^2 |\bar{v}_{rel}| N_{AV}^2 [A][B] \Delta V$$

Wir berechnen die Anzahl der Stöße pro Zeit und Volumeneinheit:

$$\frac{Z_{ges}}{\Delta V} = \pi\sigma_{AB}^2 |\bar{v}_{rel}| N_{AV}^2 [A][B]$$

## 7.2 Geschwindigkeitsverteilung



☞ Qualitativ:

Wahrscheinlichkeit  $N_A, [v, v + dv]$

$$f(v) dv = F(v, v + dv) = \frac{dv}{N_a}$$

☞ Quantitativ:

Wie groß ist  $F(v)$ ?

$$\vec{v} = v_x \cdot \vec{i} + v_y \cdot \vec{j} + v_z \cdot \vec{k}$$

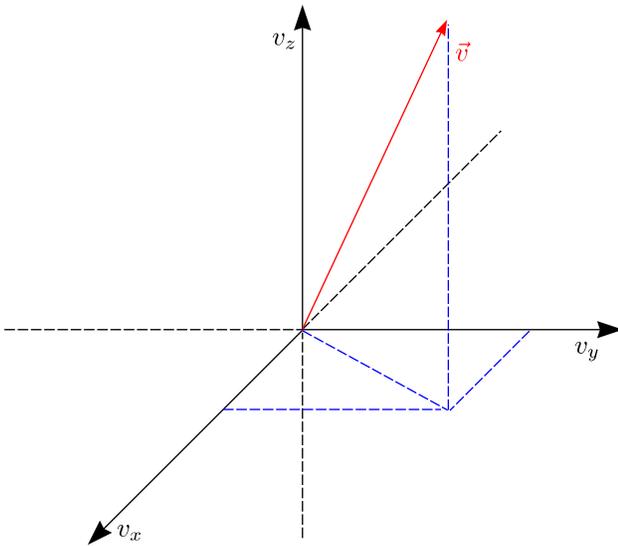
### 7.2.1 Maxwell-Ansatz

Die **Wahrscheinlichkeitsdichte**  $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen pro Einheitsvolumen in Geschwindigkeitsraum  $[v_x, v_x + dv_x], [v_y, v_y + dv_y], [v_z, v_z + dv_z]$  zu finden. Die **Wahrscheinlichkeit** erhält man dann durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeitsdichte mit dem Volumenelement  $dv_x dv_y dv_z$ :

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Schließlich läßt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit durch Integration über alle möglichen Geschwindigkeiten finden; diese muß gerade den Wert 1 haben:

$$1 = \int_{v_x=-\infty}^{\infty} \int_{v_y=-\infty}^{\infty} \int_{v_z=-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \int_{v=-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) d\vec{v}$$



Die MAXWELL-Annahme ist nun, daß  $f(v_x)$ ,  $f(v_y)$  und  $f(v_z)$  **nicht** gekoppelt sind, da das Gas isotrop ist. Diese lassen sich also separat betrachten. Wir nehmen an, daß sich  $f(\vec{v})$  somit als Produkt dreier unabhängiger Funktionen bezüglich einer einzigen Geschwindigkeitskomponente schreiben läßt:

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

$$\vec{v} \cdot \vec{v} = |v|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

Dann wenden wir den Logarithmus auf obige Gleichung an:

$$\ln f(\vec{v}) = \ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)$$

Wir leiten die Funktion nach  $v_x$  ab und erhalten:

$$\left( \frac{\partial \ln(\vec{v})}{\partial v_x} \right)_{v_y, v_z} = \frac{d \ln f(v_x)}{d v_x} + \underbrace{\frac{d \ln(v_y)}{d v_x}}_{=0}$$

$$\left( \frac{\partial \ln f(\vec{v})}{\partial v_x} \right)_{v_y, v_z} = \frac{d \ln(\vec{v})}{d v} \cdot \left( \frac{d v}{d v_x} \right)_{v_y, v_z}$$

Mit  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  ergibt sich nun:

$$\left( \frac{d v}{d v_x} \right)_{v_y, v_z} = \frac{1}{2} \frac{2 v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}$$

$$\left( \frac{\partial \ln f(\vec{v})}{\partial v_x} \right)_{v_y, v_z} = \frac{d \ln(\vec{v})}{d v} \cdot \left( \frac{d v}{d v_x} \right)_{v_y, v_z} = \frac{d \ln f(\vec{v})}{d v} \cdot \frac{v_x}{v}$$

Wir multiplizieren das ganze mit  $\frac{1}{v_x}$  durch:

$$\frac{d \ln f(\vec{v})}{v d v} = \frac{d \ln f(v_x)}{v_x d v_x} = \frac{d \ln f(v_y)}{v_y d v_y} = \frac{d \ln f(v_z)}{v_z d v_z} \stackrel{!}{=} \text{const.} \stackrel{\Delta}{=} -2\gamma$$

$$\frac{d \ln f(v_i)}{v_i d v_i} = -2\gamma$$

Durch Integration dieser Differentialgleichung erhalten wir:

$$f(v_i) = A \cdot \exp(-\gamma v_x^2)$$

Des weiteren werten wir die **Normierungsbedingung** aus:

$$\int_{v_i=-\infty}^{\infty} f(v_i) dv_i = 1 = A \cdot \int_{v_i=-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma v_i^2) dv_i = A \cdot 2 \cdot \int_0^{\infty} \exp(-\gamma v_i^2) dv_i$$

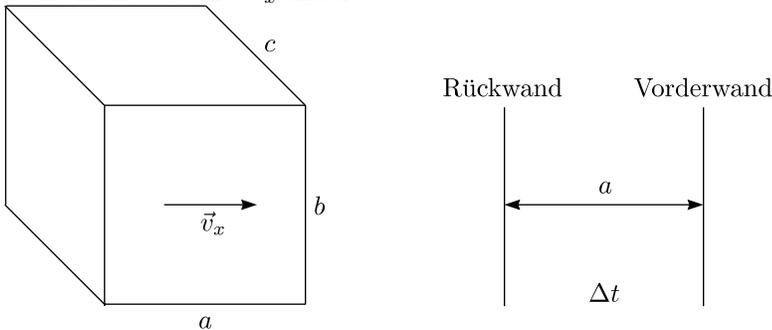
$$2A \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4\gamma}} = 1$$

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \cdot \exp(-\gamma v_x^2)$$

Dies funktioniert auch analog für  $v_x$  und  $v_z$ .

### 7.2.2 Druck in der kinetischen Gastheorie

Wir nehmen an, daß die Komponenten  $v_y$  und  $v_z$  gleich 0 sind und daß sich außerdem die Geschwindigkeit  $v_x$  nach einem Stoß in  $-v_x$  ändert.



Der übertragene Impuls berechnet sich dann durch  $\Delta p = \Delta(v_x) = 2mv_x$ . Wir berechnen außerdem die Kraft als zeitliche Impulsänderung:

$$\frac{\Delta(mv_x)}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\frac{2a}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{a} = F$$

Wir dividieren  $F$  durch die Fläche  $b \cdot c$ , womit der Druck resultiert:

$$p = \frac{F}{b \cdot c} \Leftrightarrow p = \frac{mv_x^2}{a \cdot b \cdot c}$$

Der Druck, den ein Teilchen  $i$  erzeugt, lautet  $p_i = \frac{mv_{ix}^2}{V}$ . Durch Summation über alle Teilchen  $N$  erhalten wir den Gesamtdruck:

$$p = \sum_{i=1}^N p_i = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{V} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

Mit der mittleren quadratischen Geschwindigkeit

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

läßt sich dies schreiben als:

$$p = \frac{m}{V} \cdot N \langle v_{ix}^2 \rangle, pV = m \cdot N \cdot \langle v_{ix}^2 \rangle$$

Es gilt, da es sich um ein isotropes Gas handelt und somit der Betrag der Geschwindigkeit unabhängig von der Richtung ist:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

$$pV = \frac{1}{3} m \cdot N \cdot \langle v^2 \rangle$$

Das ideale Gasgesetz lautet, wie wir wissen  $pV = nRT$ ;

$$nRT = \frac{1}{3} m \frac{N}{N_A} \cdot N_A \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} m \cdot n \cdot N_A \cdot \langle v^2 \rangle$$

Damit gilt für die mittlere quadratische Geschwindigkeit, wobei  $M$  die Molmasse ist:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{m \cdot N_A} = \frac{3RT}{M}$$

Allgemein gilt für den Mittelwert eine Funktion  $g(x)$ :

$$\langle g(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \cdot f(x) dx$$

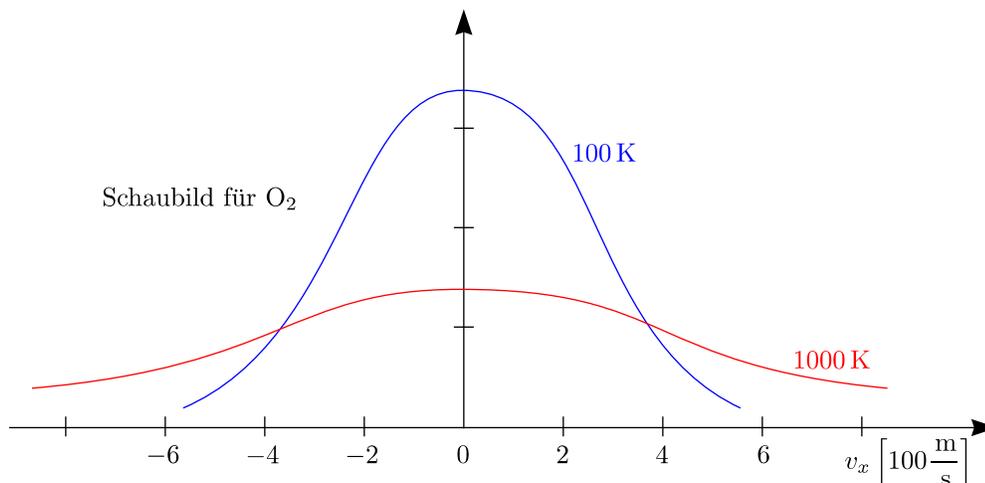
Wir wenden dies auf unser Problem an:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x, f(v_x) = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \exp(-\gamma v_x^2)$$

$$\frac{RT}{M} = \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \cdot \exp(-\gamma v_x^2) \cdot v_x^2 \cdot dv_x = 2 \cdot \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} v_x^2 \cdot \exp(-\gamma v_x^2) = 2 \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \frac{1}{4\gamma} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = \frac{1}{2\gamma}$$

Damit erhalten wir die eindimensionale MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung:

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot \exp\left(-\frac{Mv_x^2}{2RT}\right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi RT}} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2RT}\right)$$



### 7.2.3 Dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung

Erinnern wir uns daran, daß man  $f(v)$  als Produkt aus  $f(v_x)$ ,  $f(v_y)$  und  $f(v_z)$  schreiben kann:

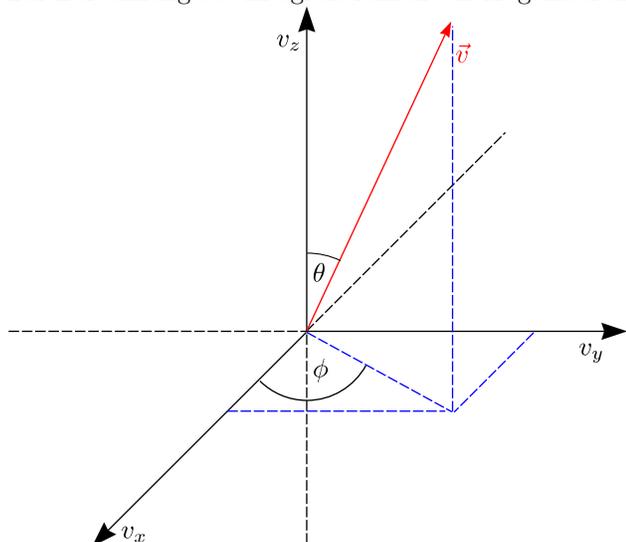
$$f(v) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{m}{2RT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) =$$

$$= \boxed{\left(\frac{m}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2RT}\right)}$$

Für uns ist die Wahrscheinlichkeitsdichte von Teilchen mit einem **Betrag** der Geschwindigkeit zwischen  $v$  und  $v + dv$ , die **unabhängig** von der Richtung ist, interessant:

$$\int_{v=0}^{\infty} F(v) dv = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

Zur Berechnung des Integrals führen wir Kugelkoordinaten ein:



$$x = r \cdot \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \cdot \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta$$

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=-\pi}^{\pi} f(v_x, v_y, v_z) v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$$

Die Lösung ist:

$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kt}\right)$$

### 7.2.4 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Arrhenius-Gesetz)

Die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion hängt nach dem Arrhenius-Gesetz exponentiell von der Temperatur ab:

$$k = A(T) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

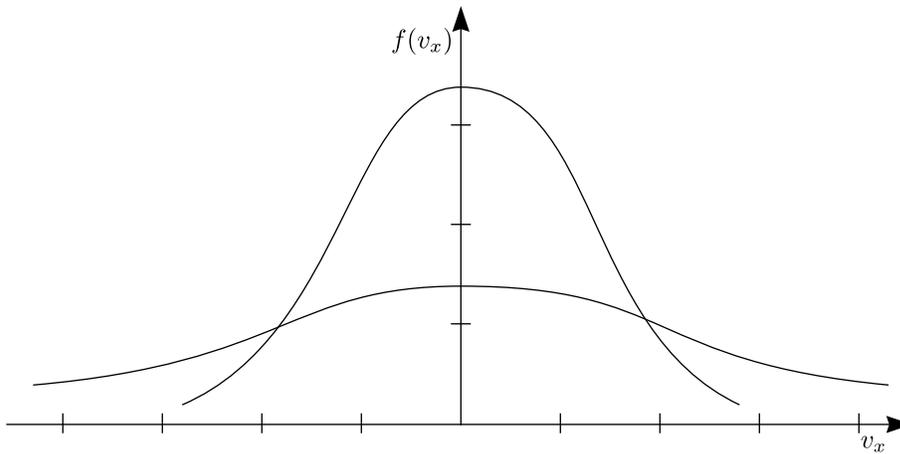
**Exponentialfunktion**  $\hat{=}$  Harmonisches Ensemble

$$k_{max}^{bimolekular} \propto \pi \sigma_{AB}^2 |v_{rel}|$$

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right)$$

### 7.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse: Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

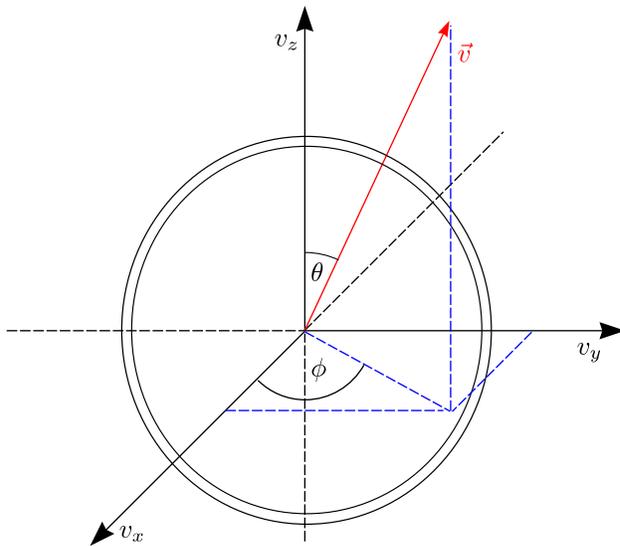
- ☞ Maximum bei  $v_x = 0$
- ☞ Das Integral über  $f(v_x) dv_x$  von  $v_x = -\infty$  bis  $v_x = \infty$   $\hat{=}$  muß den Wert 1 ergeben.
- ☞ Die Herleitung von  $F(v)$  bedeutet Koordinatentransformation (kartesische Koordinaten  $\mapsto$  Kugelkoordinaten)



$$F(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

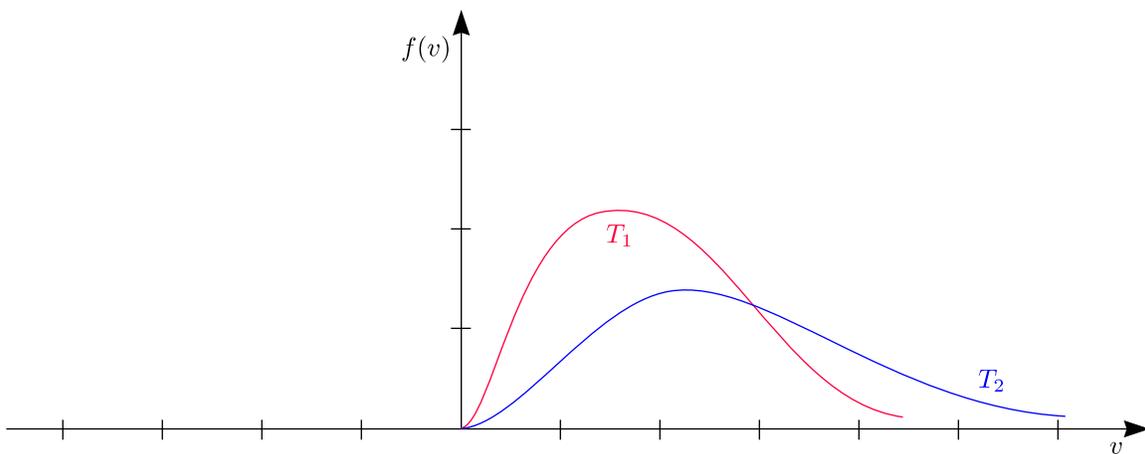
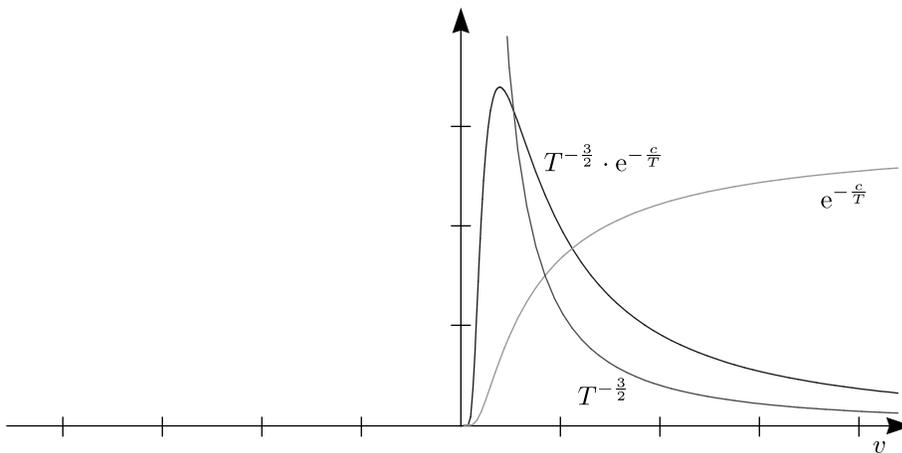
Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu finden mit  $v$  zwischen  $v$  und  $v+dv$  (irgendwo gerichtet im Raum), berechnet sich folgendermaßen:

$$T_2 > T_1 : \int_0^{\infty} F(v) dv = 1$$

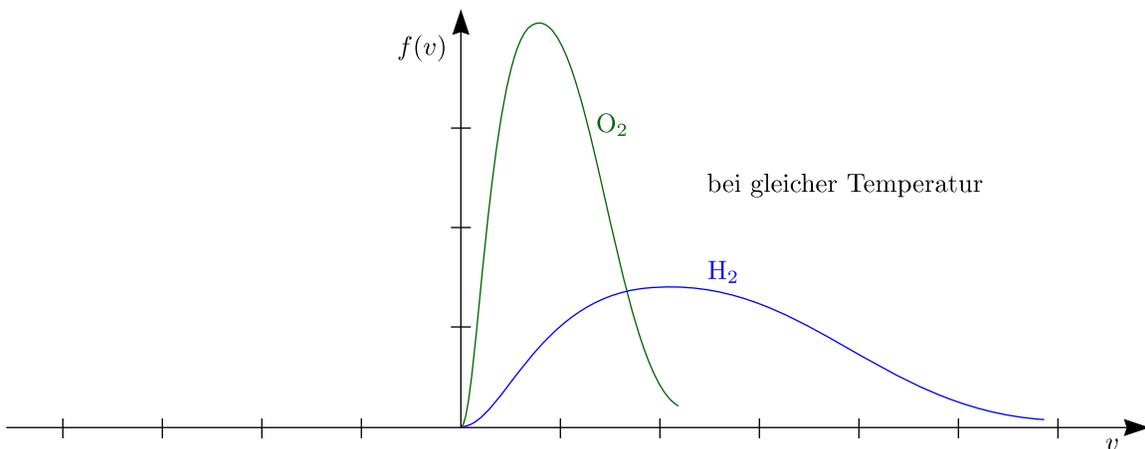


1.  $p$  ist in  $F(v)$  nicht vorhanden
2.  $T$ -Abhängigkeit:  $T^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{c}{T}\right)$
3. Verteilungsfunktion ist massenabhängig

Das Schaubild zeigt das Aussehen der Verteilungsfunktion bei zwei verschiedenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ .



Das folgende Schaubild zeigt die Verteilungsfunktion für zwei verschiedene Gase, nämlich für Sauerstoff und Wasserstoff.



Wir suchen jetzt eine Verteilungsfunktion der Relativgeschwindigkeiten bei Stoß zwischen A und B.

### 7.2.6 Mittelwerte der dreidimensionalen Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

a.) Wahrscheinlichste Geschwindigkeit

Diese erhält man als Extremwert durch Ableiten der Geschwindigkeitsverteilung und Nullsetzen:

$$\left(\frac{dF(v)}{dv}\right)_{\text{bei } v(F_{max})} = 0 \Rightarrow v(F_{max}) = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$m$  ist hierbei die Teilchenmasse und  $M$  die molare Masse.

b.) Mittlere Geschwindigkeit:

Diese berechnet sich durch Integration:

$$\langle v \rangle = \bar{v} = \int_0^{\infty} vF(v) dv$$

( $\bar{v}$  ist hier kein Vektor!)

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = \begin{cases} \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2k-1)\pi}{2^{k-1} a^{\frac{k+1}{2}}} & \text{für } n \text{ geradzahlig } \hat{=} 2k \\ \frac{k!}{2a^{k+1}} & \text{für } n \text{ ungeradzahlig } \hat{=} 2k \end{cases}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} = 1,13v(F_{max})$$

c.) Mittleres Geschwindigkeitsquadrat:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \frac{3RT}{M}$$

$$(\langle v^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} = 1,09 \langle v \rangle = 1,23v(F_{max})$$

**Beispiele:**

Es sei  $T = 273 \text{ K}$ :

Gas	$\langle v \rangle \left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
H <sub>2</sub>	1692
He	1204
N <sub>2</sub>	454
Hg	170

$$|\bar{v}_k| = \left[ (v_x^A - v_x^B)^2 + (v_y^A - v_y^B)^2 + (v_z^A - v_z^B)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Es gilt  $k^{\text{bimolekular}} \propto |v_{rel}| \cdot |v_{rel}|$  kann durch folgendes zunächst furchterregendes Integral berechnet werden:

$$|v_{rel}| = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\bar{v}_R| f(v_x^A v_y^A v_z^A) f(v_x^B v_y^B v_z^B) dv_x^A dv_y^A dv_z^A dv_x^B dv_y^B dv_z^B$$

Die genaue Lösung findet sich in MOORE/HUMMEL: Physical Chemistry.

$$|v_{rel}| = \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$\mu_{AB}$  ist hierbei die reduzierte Masse der beiden Teilchen:

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \Rightarrow \boxed{k_{max}^{2. Ordnung} = N_{AV} \pi \sigma_{AB}^2 \left( \frac{3kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

Wir haben jetzt in unserer Formel eine  $T$ -Abhängigkeit aber noch kein  $\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ .

### 7.3 Berechnung der Anzahl der Stöße mit mehr als $E_{krit}(= E_a)$

Aus der **Verteilungsfunktion** kann man  $f(v_R)$  herleiten. Für die Anzahl der Stöße mit  $v_R$  zwischen  $v_R$  und  $v_R + dv_R$  (auf Volumen gerichtet) erhält man:

$$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + 2k_2 t$$

$$d\left(\frac{Z_{ges}}{\Delta V}\right) = \pi \sigma_{AB}^2 N_{AV}^2 [A][B] \left(\frac{\mu_{AB}}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_R^2}{2kT}\right) v_R^3 dv_R = \pi \sigma_{AB}^2 N_{AV}^2 (v_R f(v_R) dv_R) [A][B]$$

Wir nehmen jetzt kritische Stoßenergie  $E_{krit}$  an (jeder Stoß mit dieser Energie und darüber reagiert), d.h. wir integrieren von  $d\left(\frac{Z_{ges}}{\Delta V}\right)$  ab  $v_{krit}^R$  bis  $v^R = +\infty$ . Hierzu benötigen wir die Berechnung des folgenden Integrals:

$$\boxed{\int x^3 \exp(ax^2) dx}$$

Dazu führen wir folgende Substitution durch:

$$x^2 = u, \frac{du}{dx} = 2x \Rightarrow du = 2x dx$$

$$\begin{aligned} \int x^3 \exp(ax^2) dx &= \int u x \exp(au) \cdot \frac{du}{2x} = \frac{1}{2} \int u \exp(au) du = \frac{1}{2} \left( \left[ \frac{u}{a} \exp(au) \right] - \int \frac{1}{a} \exp(au) du \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{u}{a} \exp(au) - \frac{1}{a^2} \exp(au) \right) = \frac{1}{2a} \left( u \exp(au) - \frac{1}{a} \exp(au) \right) = \frac{1}{2a} \exp(au) \left( u - \frac{1}{a} \right) \end{aligned}$$

Rücksubstitution durch  $x$  ergibt:

$$\frac{1}{2a} \exp(au) \left( u - \frac{1}{a} \right) = \frac{1}{2a} \exp(ax^2) \left( x^2 - \frac{1}{a} \right)$$

Ausklammern von  $-\frac{1}{a}$  ergibt:

$$\frac{1}{2a} \exp(ax^2) \cdot \left( -\frac{1}{a} \right) \cdot [1 - x^2 \cdot a] = -\frac{1}{2a^2} \exp(ax^2) (1 - x^2 \cdot a)$$

Einsetzen der Grenzen ergibt:

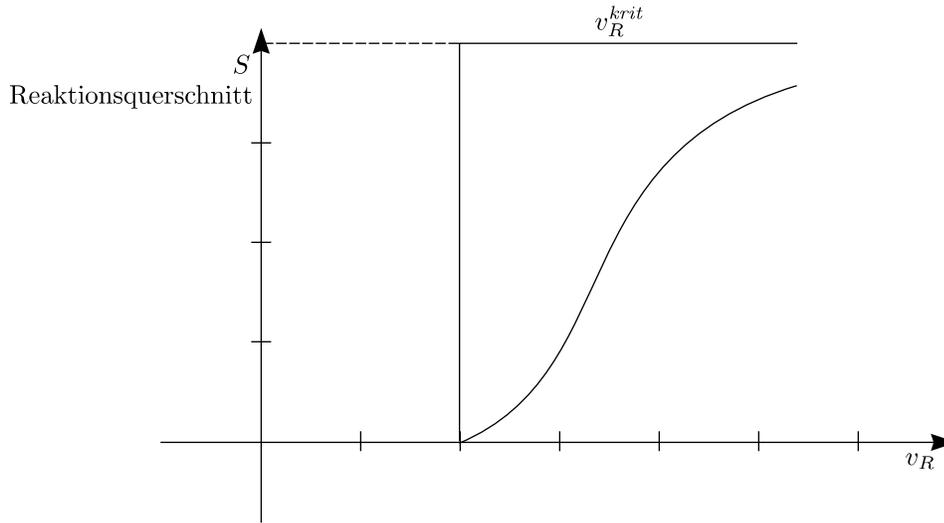
$$\int_{v_{krit}}^{\infty} x^3 \exp(ax^2) = \left[ \frac{1}{2a} \exp(ax^2) \cdot \left( -\frac{1}{a} \right) \cdot [1 - x^2 \cdot a] \right]_{v_{krit}}^{\infty} = \frac{1}{2a^2} \exp(av_{krit}^2) (1 - v_{krit}^2 \cdot a)$$

Mit  $a = -\frac{\mu_{AB}}{2kT}$  und den jeweiligen Vorfaktoren erhält man nun für die Geschwindigkeitskonstante:

$$\begin{aligned} k_{E_{krit}}^{bimolekular} &= \pi \sigma_{AB}^2 N_{AV} \left(\frac{\mu_{AB}}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{4k^2 T^2}{\mu_{AB}^2} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_{krit}^2}{2kT}\right) \left(1 + \frac{\mu_{AB} v_{krit}^2}{2kT}\right) = \\ &= \pi \sigma_{AB}^2 N_{AV} \cdot \frac{2\sqrt{2} k^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}}}{\mu_{AB}^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_{krit}^2}{2kT}\right) \left(1 + \frac{\mu_{AB} v_{krit}^2}{2kT}\right) = \\ &= \pi \sigma_{AB}^2 N_{AV} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{krit}}{kT}\right) \left(1 + \frac{E_{krit}^R}{kT}\right) \end{aligned}$$

$$k_{E_{krit}}^{bimolekular} = \pi \sigma_{AB}^2 N_{AV} \left( \frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{E_{krit}^R}{kT} \right) \exp \left( -\frac{E_{krit}}{kT} \right)$$

- ☞ Vielfach immer noch gegenüber Experiment Probleme (Gasordnungen falsch)
- ☞ Vorhersagen sind zu hoch



## 7.4 Modellansätze zur Berechnung von $k$ einer bimolekularen Reaktion

$$k_{max}^{bimolekular} = N_{AV} \pi \sigma_{AB} |v_{rel}| = N_{AV} \pi \sigma_{AB}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{mit } \mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

- ☞ In der Regel zu groß und keine  $\exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$ -Abhängigkeit
- ☞ Unbekannte Schwellenergie  $E_{krit}$

$$k_{E_{krit}}^{bimolekular} = \pi \sigma_{AB}^2 N_{AV} \left( \frac{8kT}{\mu_{AB} \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{E_{krit}}{kT} \right) \exp \left( -\frac{E_{krit}}{kT} \right)$$

### 7.4.1 „Line-of-centers“-Modell (LOC-Modell)

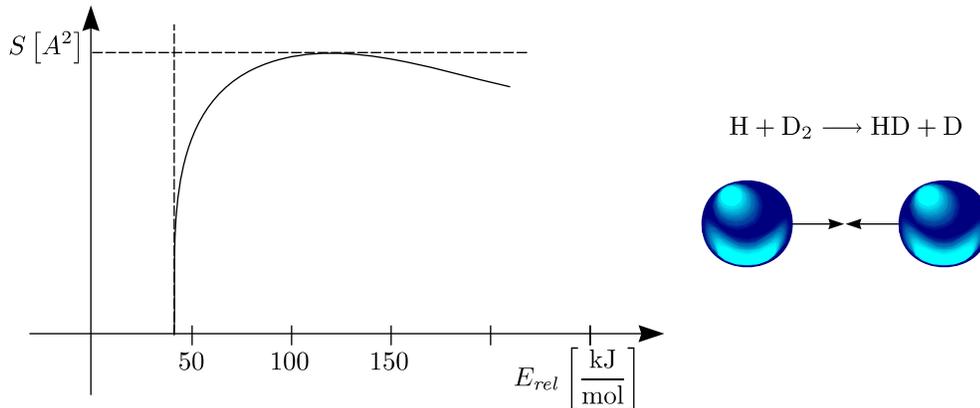
Für einen reaktiven Stoß zwischen zwei Teilchen, muß die kinetische Energie bezogen auf die Verbindungslinie der Mittelpunkte der beiden Teilchen („line-of-centers“) eine bestimmte Aktivierungsenergie überschreiten:

$$\frac{1}{2} \mu (\langle \vec{\epsilon}, \vec{v} - \vec{w} \rangle)^2 > E_{krit}$$

$\vec{\epsilon}$  ist ein Vektor, welcher auf der Verbindungslinie liegt.  $\vec{v}$  und  $\vec{w}$  sind die Geschwindigkeiten der beiden Teilchen. Im folgenden Schaubild ist der Reaktionsquerschnitt in Abhängigkeit von der relativen Energie der Teilchen aufgetragen:

## 7.4. MODELLANSÄTZE ZUR BERECHNUNG VON $k$ EINER BIMOLEKULAREN REAKTION

Reaktionsquerschnitt



Das „Line of centers“-Modell beschreibt die allmählich ansteigende Schwelle:

$$S = \begin{cases} 0 & \text{für } E_{rel} < E_{krit} \\ \pi \sigma_{AB}^2 \left(1 - \frac{E_{krit}}{E_{rel}}\right) & \text{für } E_{rel} \geq E_{krit} \end{cases}$$

Daraus folgt dann:

$$k_{LOC}^{bimolekular} = \underbrace{N_{AV} \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\mu_{AB}\pi}\right)^{\frac{1}{2}}}_{\text{vergleiche mit } A'} \exp\left(-\frac{E_{krit}}{kT}\right)$$

Reaktion	$E_a(\text{exp}) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$	$A(\text{exp}) \left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}\cdot\text{s}}\right]$	$A'$
$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$	10,5	$7,0 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^{10}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	180	$1,20 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^{11}$

Auch die „verfeinerte Stoßtheorie“ stimmt nicht quantitativ. Beim LOC-Modell ist meist  $k_{LOC}$  zu groß, gelegentlich aber auch zu klein.

### 1. Systemspezifische Gründe für Abweichungen

Was ist falsch?

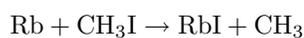
- ☞ LOC-Modell ist nicht exakt; keine Berücksichtigung von intermolekularen Wechselwirkungen
- ☞ Wie groß sind die  $\sigma_{AB}$ -Werte?
- ☞ Wie groß ist  $E_{krit}$ ?

Die Abweichungen stellt man durch den sogenannten Korrekturfaktor  $P$  dar:

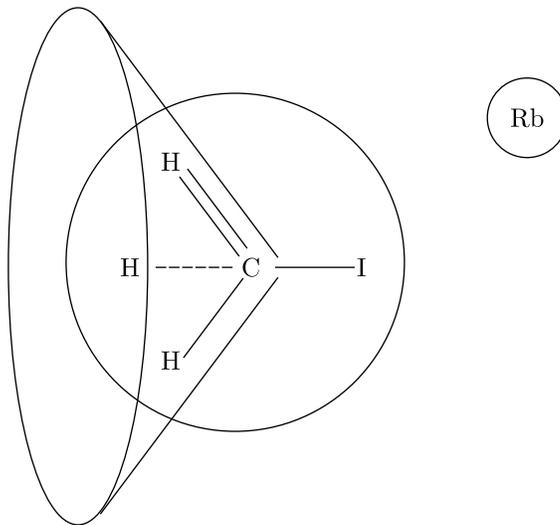
$$P = \frac{k_{exp}}{k_{LOC}}$$

#### a.) Orientierungsabhängige Reaktionsquerschnitte

**Beispiel:**

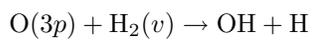
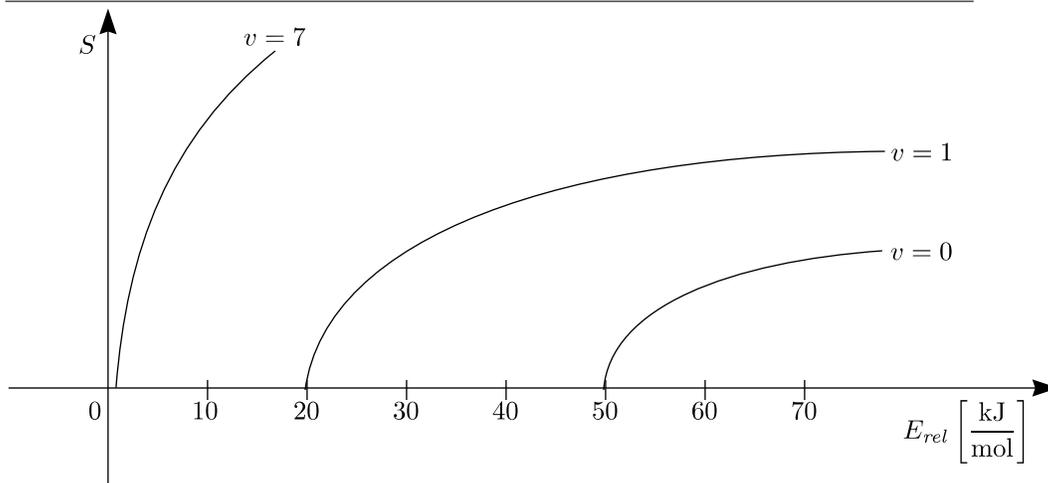


Hier gilt  $P < 1$ .



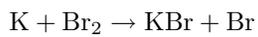
keine Reaktion in diesem Ausschlussvolumen

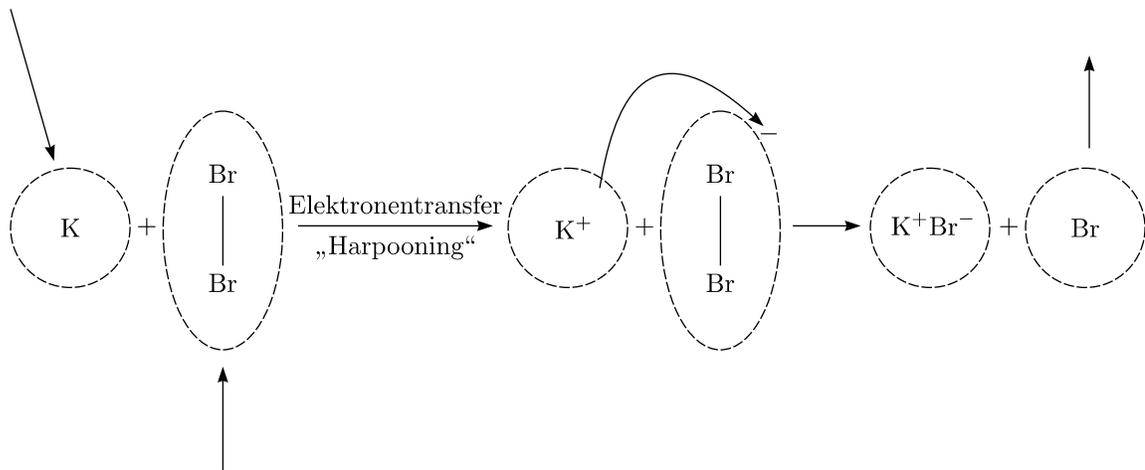
b.) Nichtlineare Abhängigkeiten von Rotations- bzw. Schwingungsanregung der Edukte



$v$  ist die Schwingungsquantenzahl, wobei  $E_{vib} \propto v$  gilt.

c.) Unterschätzung von  $\sigma_{AB}$  wegen Elektronentransfer ( $P > 1$ )





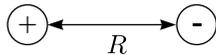
Es findet eine Elektronenabgabe und Elektronenaufnahme statt:

- 1.)  $K \rightarrow K^+ + e^-$
- 2.)  $Br_2 + e^- \rightarrow Br_2^-$

Durch thermodynamische und energetische Betrachtungsweisen kommt man auf folgende Ergebnisse.

- a.) **Elektronenaffinität:**  $(-\Delta U_r)_{EA} = 2,6 \text{ eV}$
- b.) **Ionisierungsenergie:**  $(\Delta U_r)_{IE} = 4,34 \text{ eV}$

Bei welchem Abstand ist Elektronentransfer energetisch günstig?



Die **Coulombwechselwirkung** berechnet sich durch:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \Rightarrow 14,4 \text{ eV}$$

$\epsilon_0$  ist die Vakuum-Permittivität:  $8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$  und  $e$  die Elementarladung:  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Dann können wir daraus den günstigsten Abstand  $R_{\text{Harpoon}}$  bestimmen, indem wir als Energie die Differenz zwischen Ionisierungsanteil und Elektronenaffinität einsetzen:

$$R_{\text{Harpoon}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (U_{IE} - U_{EA})}$$

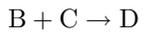
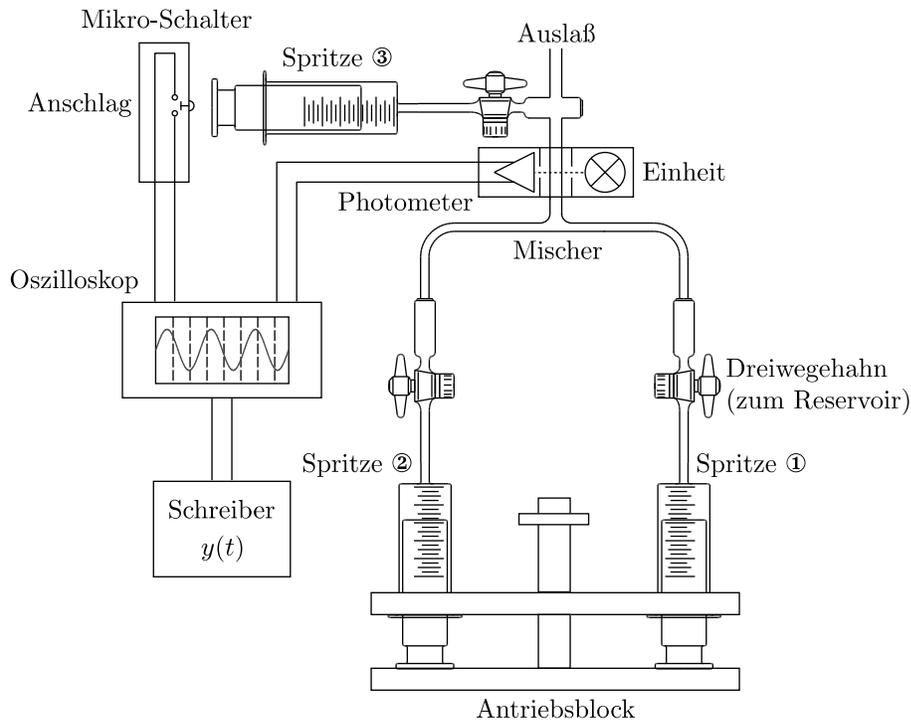
Es gilt  $R_{\text{Harpoon}} > \sigma_{AB}$ , wie man aus Teilchengrößenbestimmung bei reinen Stoffen feststellt.

#### Unterscheidung zwischen $k$ (Harmonisches „Ensemble“) und $k$ (zustandsspezifisch):

$\alpha.$ )  $k(T)$ : Probleme:

- ☞ Homogene Durchmischung muß schneller ablaufen als Reaktion
- ☞ Reaktionswärme muß schnell abgeführt werden (Thermostatisierung)
- ☞ Nachweis der Reaktionspartner mit geringer Empfindlichkeit
- ☞ Gute Zeitmessung

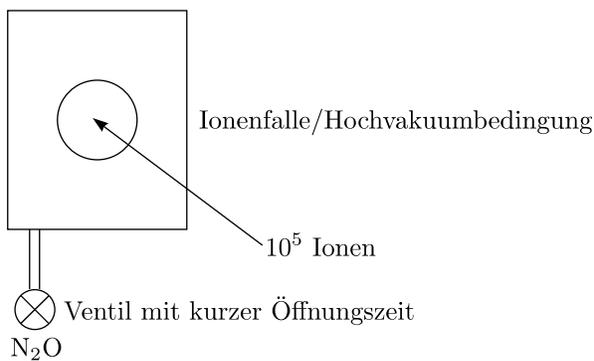
Deshalb wird zur Untersuchung von im Millisekundenbereich ablaufenden chemischen Reaktionen die Stopped-Flow-Methode verwendet. Dabei werden die Reaktanden sehr schnell durchmischelt, indem man sie in den Reaktionsraum über ein T-förmiges Rohr einspritzt. Danach wird der Detektor ausgelöst und es folgt eine photometrische Messung, die auf einem Oszilloskop dargestellt und mit einem Schreiber aufgezeichnet wird.



Faktor:  $\lambda, A(t) \Rightarrow \text{Absorption} \propto c$

b.) Auf dem Weg von  $k(T)$  zu  $k(\text{zustandsspezifisch})$

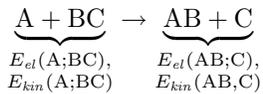
- $\text{Fe}^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}^* + \text{N}_2$
- $\text{FeO}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{CO}_2$
- $\text{FeO}^{+(*)} + \text{Ar} \rightarrow \text{FeO}^+ + \text{Ar}$



# Kapitel 8

## Experimentelle Methoden zur Bestimmung von $k$

Wir haben im Kapitel zuvor versucht, eine Funktion herzuleiten, welche  $k(T)$  beschreibt. Nun wollen wir uns mit experimentellen Methoden zur Bestimmung von  $k$  (zustandsspezifisches  $k$ ) beschäftigen.



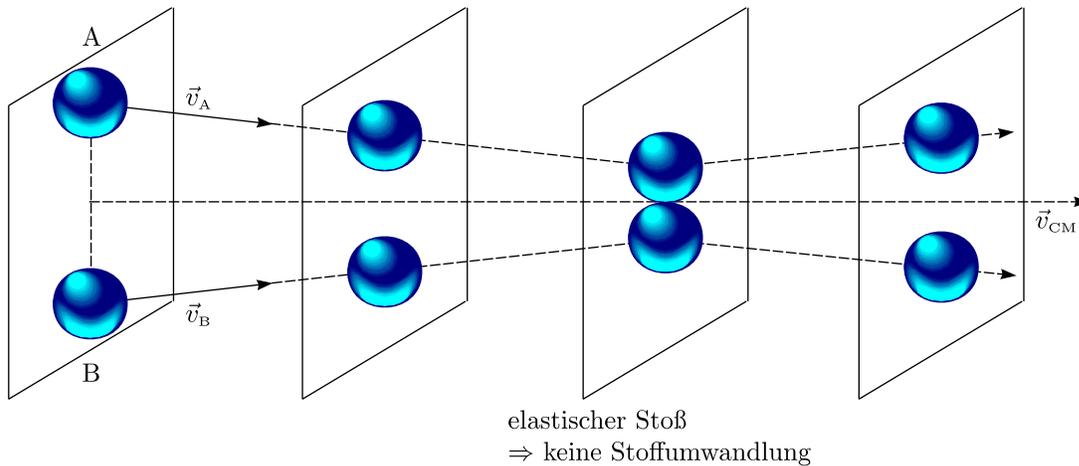
Uns interessiert  $\Delta U_r$  dieser Reaktion. Es gibt folgende Energiefreiheitsgrade:

Energie vor Reaktion	Energie nach Reaktion
$E_{el}(A; BC)$	$E_{el}(AB; C)$
$E_{kin}(A; BC)$	$E_{kin}(AB; C)$
$E_{rot}(A; BC)$	$E_{rot}(AB; C)$
$E_{vib}(A; BC)$	$E_{kin}(AB; C)$

$$k(E_{el}^{Ed}, E_{kin}^{Ed}, E_{vib}^{Ed}, E_{rot}^{Ed} || E_{el}^{Prod}, E_{kin}^{Prod}, E_{vib}^{Prod}, E_{rot}^{Prod})$$

### Randbedingungen: Energieerhalt, Impulserhalt

a.) Zum Verständnis: Transformation von Labor- in Schwerpunktskoordinaten



$\vec{u}_A, \vec{u}_B$  und  $\vec{u}_{CM}$  sind die Geschwindigkeitsvektoren im Laborsystem,  $\vec{r}_A$  und  $\vec{r}_B$  die Positionen der Teilchen im Laborsystem. Für den Relativabstand  $\vec{r}$  gilt  $\vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$ .

☞ Position des Schwerpunkts:

$$M = m_A + m_B$$

$$\vec{R} = \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B}{M}$$

$$\vec{v}_{CM} = \frac{d\vec{R}}{dt} = \frac{m_A \vec{u}_A + m_B \vec{u}_B}{M}$$

☞ Gesamte kinetische Energie:

Wir stellen die Gesamtenergie für beide Teilchen auf:

$$E(\vec{r}_1, \dot{\vec{r}}_1, \vec{r}_2, \dot{\vec{r}}_2) = \frac{m_1}{2} \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\vec{r}}_2^2 + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

Nun führen wir folgende Transformationen durch:

$$\vec{r}_1 = a\vec{r} + b\vec{R}, \vec{r}_2 = c\vec{r} + d\vec{R} \Leftrightarrow \dot{\vec{r}}_1 = a\dot{\vec{r}} + b\dot{\vec{R}}, \dot{\vec{r}}_2 = c\dot{\vec{r}} + d\dot{\vec{R}}$$

$\vec{R} \hat{=}$  Schwerpunktsbewegung

$\vec{r} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \hat{=}$  Relativbewegung

$$\begin{aligned} E &= \frac{m_1}{2} (a\dot{\vec{r}} + b\dot{\vec{R}})^2 + \frac{m_2}{2} (c\dot{\vec{r}} + d\dot{\vec{R}})^2 + U(|(a-c)\vec{r} + (b-d)\vec{R}|) = \\ &= \frac{m_1}{2} (a^2\dot{\vec{r}}^2 + 2 \cdot a \cdot b \cdot \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}} + b^2\dot{\vec{R}}^2) + \frac{m_2}{2} (c^2\dot{\vec{r}}^2 + 2 \cdot c \cdot d \cdot \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}} + d^2\dot{\vec{R}}^2) + U(|(a-c)\vec{r} + (b-d)\vec{R}|) = \\ &= \dot{\vec{r}}^2 \left( \frac{m_1 a^2}{2} + \frac{m_2 c^2}{2} \right) + \dot{\vec{R}}^2 \left( \frac{m_1 b^2}{2} + \frac{m_2 d^2}{2} \right) + \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}} \cdot (m_1 ab + m_2 cd) + U(|(a-c)\vec{r} + (b-d)\vec{R}|) \end{aligned}$$

Wir wollen die Energie in einen Relativanteil und einen Schwerpunktsanteil aufspalten,  $\vec{R}$  und  $\vec{r}$  sollen nur noch getrennt auftreten:

$$\dot{\vec{r}}^2 \left( \frac{m_1 a^2}{2} + \frac{m_2 c^2}{2} \right) + \dot{\vec{R}}^2 \left( \frac{m_1 b^2}{2} + \frac{m_2 d^2}{2} \right) + \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}} \cdot \underbrace{(m_1 ab + m_2 cd)}_0 + U \left( \underbrace{|(a-c)\vec{r} + (b-d)\vec{R}|}_{\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}} \right)$$

Damit kann man folgende Gleichungen aufstellen, und unter Koeffizientenvergleich lösen:

1.) Gleichung 1:

$$\underbrace{(a-c)}_1 \vec{r} + \underbrace{(b-d)}_0 \vec{R} = \vec{r}$$

Heraus gibt sich  $a - c = 1$  und  $b - d = 0 \Leftrightarrow b = d$ .

2.) Gleichung 2:

$$m_1 ab + m_2 cd = 0$$

Hieraus folgt:

$$m_1 ab + m_2 cd = 0$$

$$m_1 ab + m_2 cb = 0$$

$$b(m_1 a + m_2 c) = 0 \Leftrightarrow b = 0 \vee m_1 a + m_2 c = 0$$

$b = 0$  ist sinnlos, da sonst die Funktion  $R$  herausfallen würde:

$$m_1 a + m_2 c = 0$$

$$a = -\frac{cm_2}{m_1}$$

Eingesetzt in die erste Folgerung von Gleichung 1 ergibt:

$$-\frac{cm_2}{m_1} - c = 1$$

$$-c \left( \frac{m_2 + m_1}{m_1} \right) = 1$$

$$c = -\frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

$$a = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

Um die Bedingungen zu erfüllen kann  $b$  nun eigentlich jede beliebige Zahl (außer 0) sein. Als mathematisch einfachsten Fall bietet sich 1 an.

$$b = d = 1$$

$$\vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{r}$$

$$\vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{r}$$

Die Gesamtenergie kann man somit in zwei Teile aufspalten:

- > Teil, der zur Schwerpunktsbewegung gehört
- > Der zur Relativbewegung gehörende Teil

$$E = E_{SP} + E_{rel}$$

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m_1 \dot{r}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{r}_2^2 + U(|\vec{r}|) = \\ &= \frac{1}{2} m_1 \left( \dot{\vec{R}} + \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \dot{\vec{r}} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left( \dot{\vec{R}} - \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \dot{\vec{r}} \right)^2 + U(|\vec{r}|) = \\ &= \frac{m_1}{2} \left( \dot{\vec{R}}^2 + 2 \cdot \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}} \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) + \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \dot{\vec{r}}^2 \right) + \\ &\quad + \frac{m_2}{2} \left( \dot{\vec{R}}^2 - 2 \cdot \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}} \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) + \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \dot{\vec{r}}^2 \right) + U(|\vec{r}|) = \\ &= \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}}^2 + \frac{1}{2} \left[ m_2 \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 + m_1 \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \right] \dot{\vec{r}}^2 + U(|\vec{r}|) = \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}}^2}_{E_{SP}} + \underbrace{\frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2 + U(|\vec{r}|)}_{E_{rel}} \end{aligned}$$

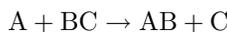
Für zwei freie Teilchen A und B, d.h. ohne Potential  $U(|\vec{r}|)$  ergibt sich für die Gesamtenergie:

$$E_{ges} = \frac{1}{2} m_A \vec{u}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \vec{u}_B^2 = \frac{1}{2} M \vec{u}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \vec{u}_r^2 \quad \text{mit } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$\vec{u}_r = |\vec{u}_A - \vec{u}_B|$$

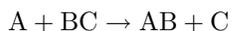
☞ Energieerhalt bei Reaktion:

$$E_{int}^{Ed} + \left( \frac{1}{2} \mu u_r^2 \right)^{Ed} = E_{int}^{Prod} + \Delta_r U^{Ed+Prod} + \left( \frac{1}{2} \mu' u_r'^2 \right)^{Prod}$$

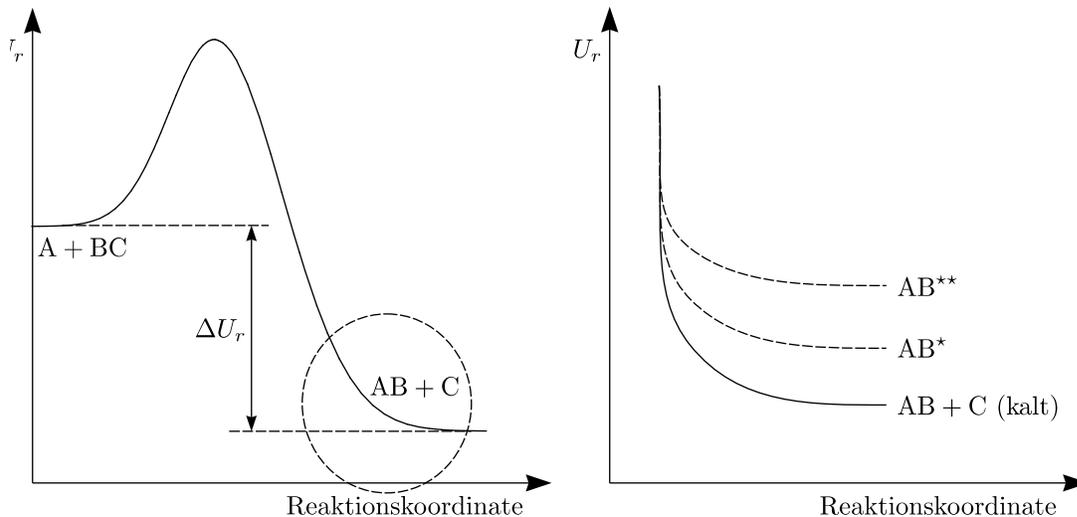


b.) Wie groß ist die freigesetzte kinetische Energie?

**Beispiel:**

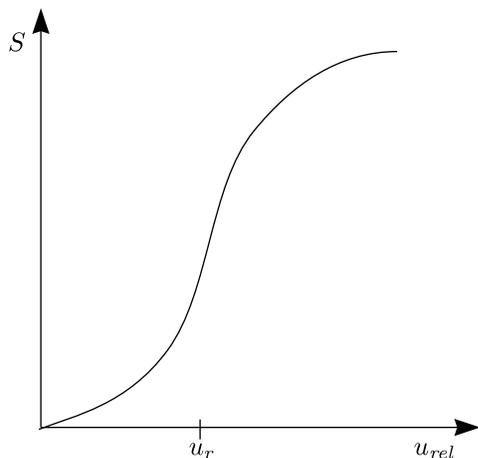


$A, B, C \hat{=}$  Atome,  $AB, BC \hat{=}$  Zusatzatome,  $\Delta U_r$  ist negativ



$$\Delta U_r \simeq E_{el}^{Ed} - E_{el}^{Prod} \quad (T = 0 \text{ K})$$

Es gibt Methoden zur Bestimmung von  $u'_r$  als  $f(u_r)$ : Was sagen die Postulate aus?



threshold  $\hat{=}$  Schwelle (kritisch)

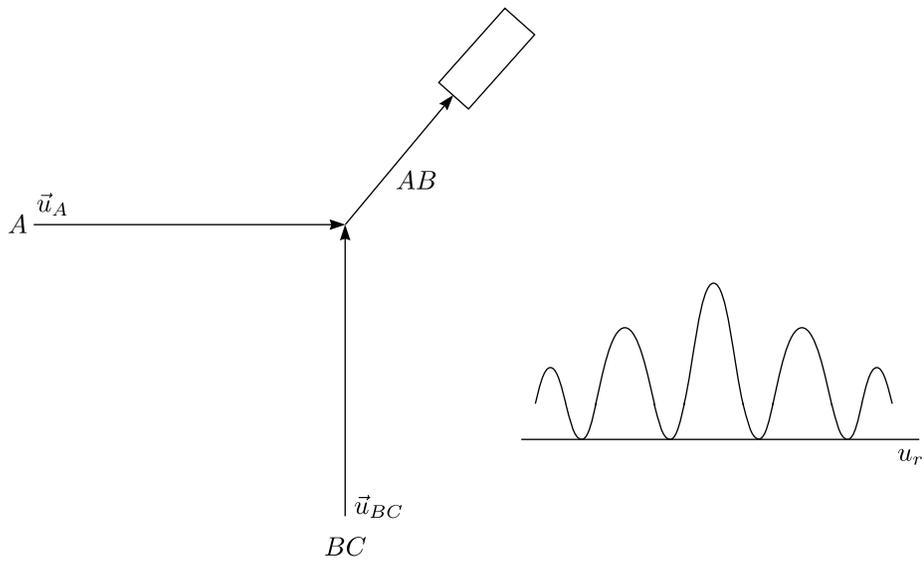
**Zwei Grenzfälle:**

a.) Gesamtes  $\Delta U_R$  wird in Translationsenergie umgewandelt (wenig Rotations- und Schwingungsanregung).

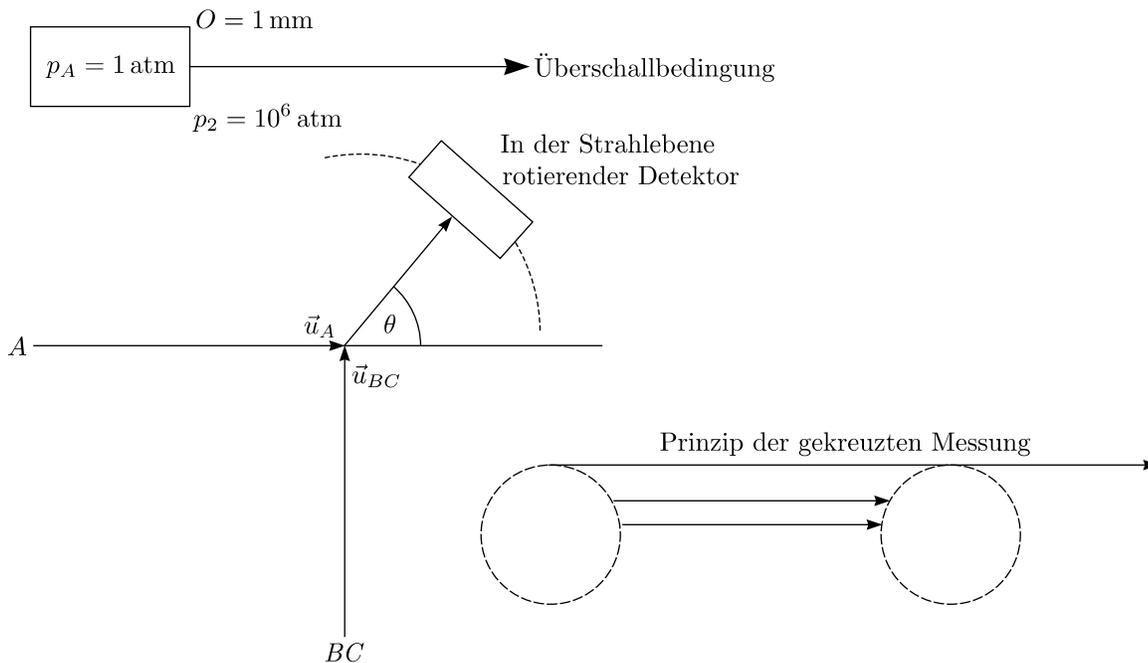
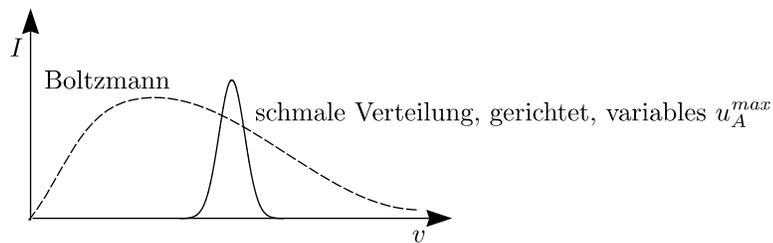
$$u'_r \rightarrow \Delta U_R (T = 0 \text{ K})$$

$u_r$  muß dazu bekannt sein.

b.)  $\Delta U_R$  wird bei  $E_{int}^{Prod}$  ( $AB^*$ ) vollständig partitioniert in Schwingungen und Rotationen. Die Messung von  $u'_r$  wäre nicht besonders aussagekräftig.



### 8.1 Gekreuzte Molekularstrahlmessungen

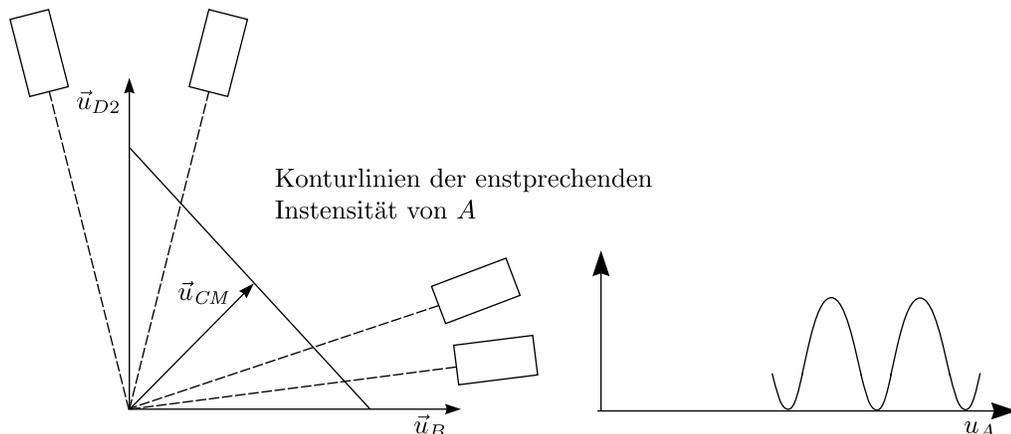


**Nachweis von:**

- a.) Teilchenersatz

- b.) Intensität
- c.) Geschwindigkeit

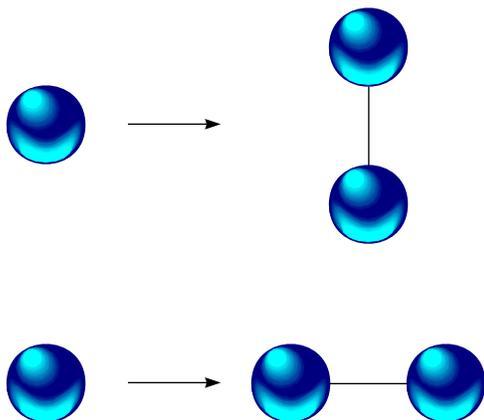
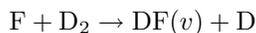
**Zum Verständnis: Newton-Diagramm für elastischen Atomstoß ( $A + B \xrightarrow{\text{stößt}} A + B$ )**



Wir nehmen an, daß  $m_A = m_B$  gilt und betrachten beispielsweise die Reaktion  $F + \underbrace{D_2}_{r=0} \rightarrow DF + D$ .

**Experimentelle Methoden zur Bestimmung von  $k$ :**

- 1.  $k$  (mikroskopisch/zustandsspezifisch)
- c.) Gekreuzte Molekularstrahlen



Nur kollineare Stöße führen zu einer Reaktion, unabhängig davon, was für eine Schwingungsanregung man bekommt.



**Bestimmung** von Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung des Produktes DF bei festgehaltener Relativgeschwindigkeit:

1. Parametrisierung der Energieumverteilung (wie heiß oder schnell ist das DF?)
2. Vielfachbestimmung von  $\Delta U_R$
3. Einblicke in molekularen Reaktionsmechanismus (über Symmetrie der Winkelverteilung) besonders bei „direkten“ Reaktion  
 $\Rightarrow$  Ablaufzeit ist viel schneller als Rotationsperioden der beteiligten Moleküle

## 8.2 Mikroskopische Theorien zur Bestimmung von $k$

Bisher haben wir versucht,  $k^{bimolekular}$  via der kinetischen Gastheorie herzuleiten. Jetzt wollen wir uns näher mit der Theorie des aktivierten Komplexes beschäftigen (läßt sich anwenden für  $k^{bimolekular}$  **und**  $k^{unimolekular}$ ). Das Problem hier ist jedoch, daß uns wichtiges Detailwissen fehlt.

☞  $E_{krit}$  in Bezug auf Orientierung  $\hat{=}$  Potentialhyperflächen

☞ Abhängigkeit von Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden  $\hat{=}$  Quantenmechanik und Potentialflächen

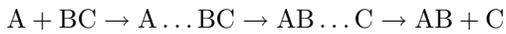
### Frage:

Gibt es eine schlaue Näherung um mikroskopische Freiheitsgrade mitzunehmen ohne sämtliches Detailwissen?

### Antwort:

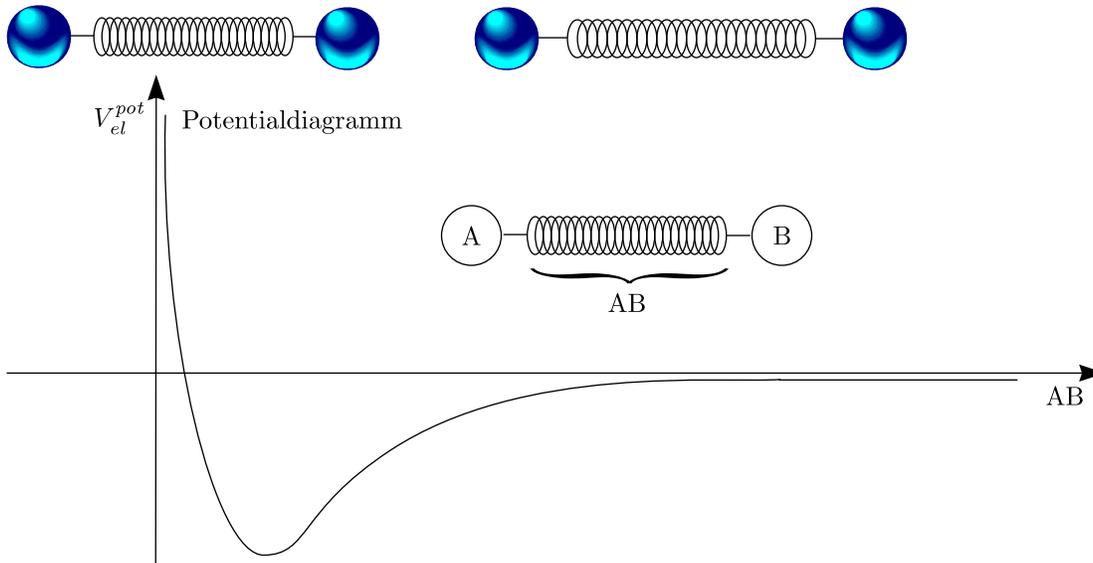
Für  $k(T)$  gibt es die Theorie des aktivierten Stoßkomplexes (via statistischer Thermodynamik). Was ist ein aktivierter Stoßkomplex? Die Antwort erlangen wir über die Betrachtung von Potential(hyper)flächen.

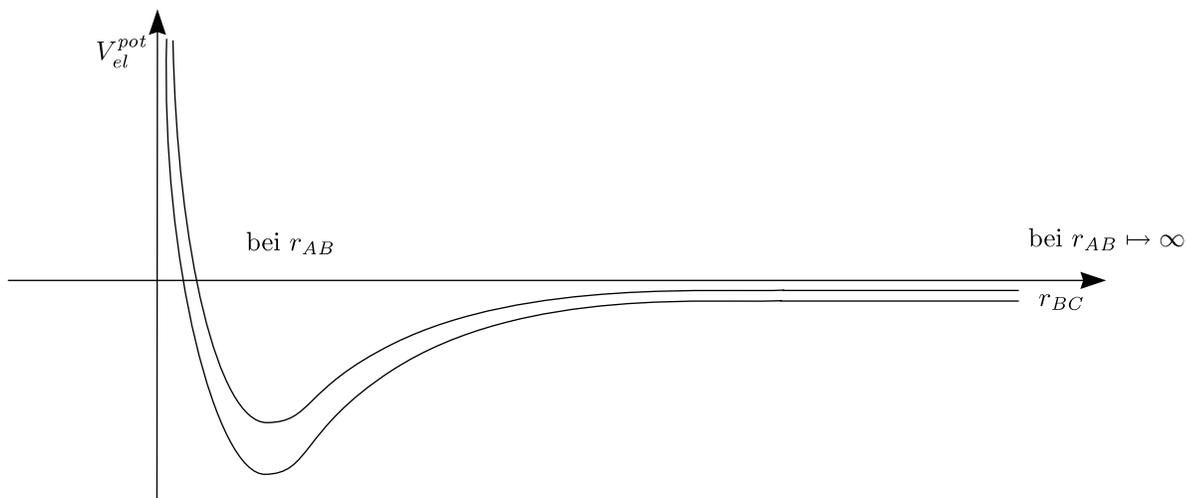
### Beispiel:



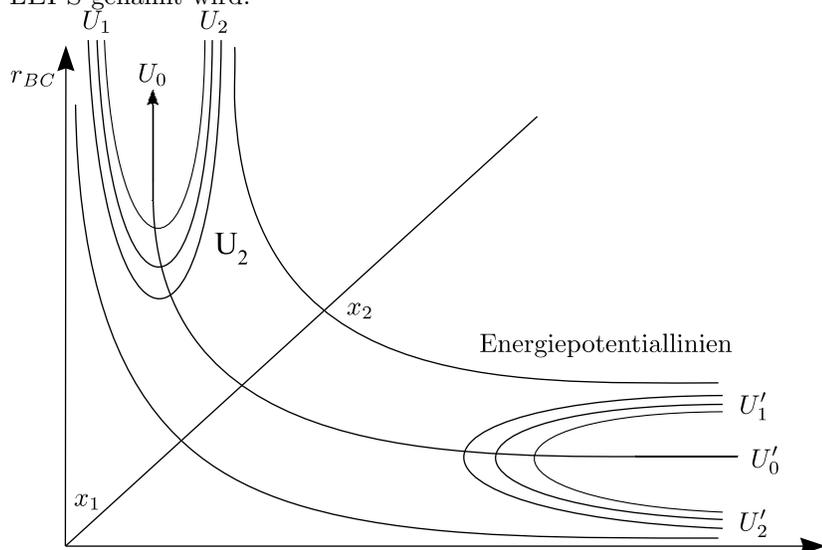
Wir nehmen an, daß nur kolineare Stöße zum Produkt führen.

### Beispiel: Potentielle Energie in zweiatomigen Molekülen:





Klassisch findet bei der Schwingung eine Umwandlung von potentieller in kinetischer Energie statt. Für eine chemische Reaktion ist  $U_{el}^{pot}$  bei festgehaltenem  $r_{BC}$  und variablem  $r_{AB}$  relevant. M.LONDON, H.EYRING, JOHN C.POLANYI und S.SATO haben eine Potentialhyperfläche vorgeschlagen, die nach ihren Entwicklern LEPS genannt wird.



$$U_2 > U_1 > U_0$$

$$U'_2 > U'_1 > U'_0$$

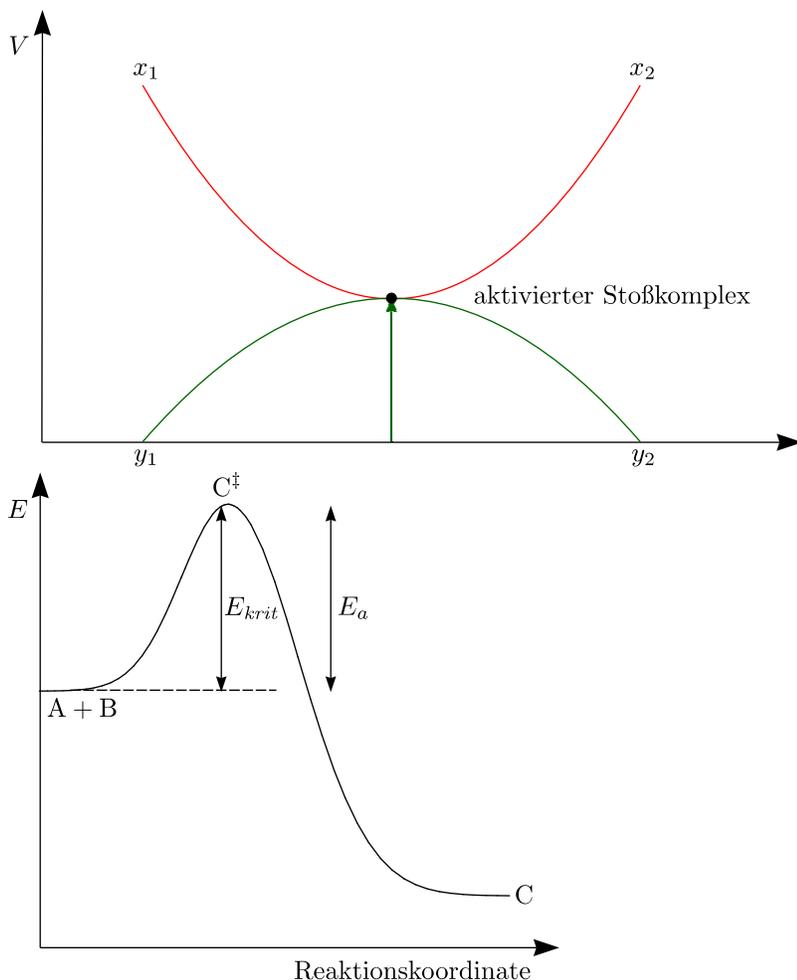
Mathematisch sieht das Potential folgendermaßen aus:

$$V = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} \pm \sqrt{\frac{1}{2} \left( (J_{AB} - J_{BC})^2 + (J_{BC} - J_{AC})^2 + (J_{AC} - J_{AB})^2 \right)}$$

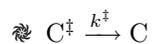
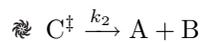
Wobei gilt:

$$Q_{xy} = D_{xy} \frac{(3 + S_{xy}) \exp(-2\beta_{xy}(R_{xy} - R_{xy}^0)) - (2 + 6S_{xy}) \exp(-\beta_{xy}(R_{xy} - R_{xy}^0))}{4(1 + S_{xy})}$$

$$J_{xy} = D_{xy} \frac{(1 + 3S_{xy}) \exp(-2\beta_{xy}(R_{xy} - R_{xy}^0)) - (6 + 2S_{xy}) \exp(-\beta_{xy}(R_{xy} - R_{xy}^0))}{4(1 + S_{xy})}$$

**Vereinfachte Reaktion:**

2.Ordnung gemessen bei C:  $\frac{d[C]}{dt} = k[A][B]$

**Mechanismus:**

a.) 1. Annahme:

Es handelt sich um eine Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht

**Differentialgleichungen:**

Betrachten wir folgendes Beispiel:

$$\frac{d[C]}{dt} = k^\ddagger [C]^\ddagger$$

Wichtig ist die Massenbilanz:

$$[B] + [C^\ddagger] + [C] = \text{const.}$$

$$\frac{K_p}{c^0} = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2}$$

$k_1, k_2$  besitzen die Einheit  $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  und  $K_p$  ist eine einheitslose Gleichgewichtskonstante.

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k^\ddagger k_1}{k_2} [A][B] = k^{\text{bimolekular}} [A][B]$$

Mit der idealen Gasgleichung  $pV = nRT$  erhält man:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

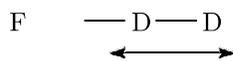
$$k^{\text{bimolekular}} = \frac{k^\ddagger K_p}{c^0} = k^\ddagger \left( \frac{RT}{p^0} \right) K_p$$

$K_p$  läßt sich prinzipiell bei Kenntnis der Struktur des Übergangszustandes thermodynamisch berechnen (Statistische Thermodynamik).

b.) 2. Annahme:

Die Geschwindigkeit, mit der AB durch Übergangszustand läuft, hängt zusammen mit Frequenz der charakteristischen Schwingung.

**Bild:**



Wir stellen uns vor, daß  $k^\ddagger$  der Schwingungsfrequenz  $\nu$  im Stoßkomplex entspricht.

$$k^{\text{bimolekular}} = \nu \left( \frac{RT}{p^0} \right) K_p$$

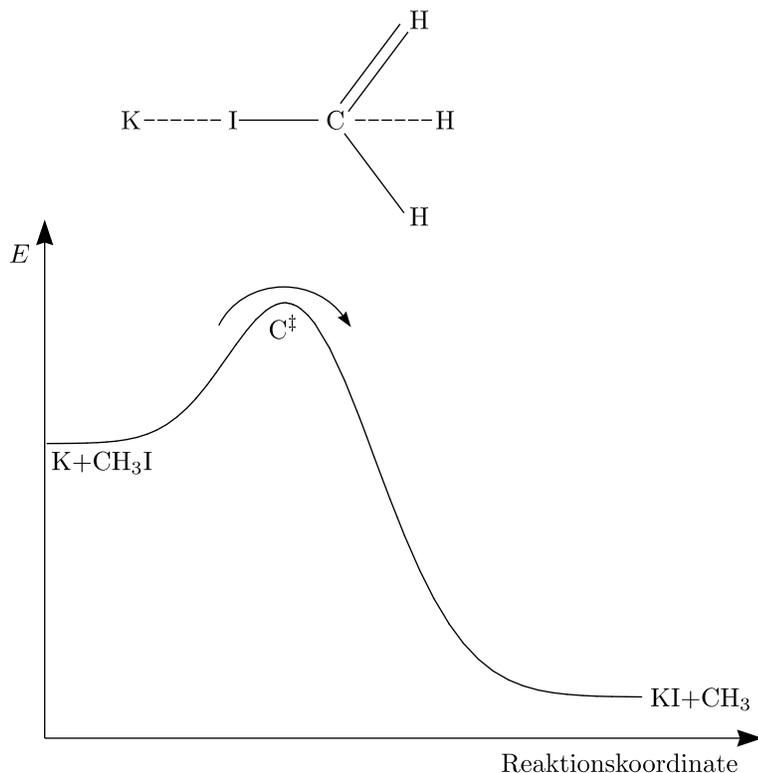
Notwendig für die Berechnung ist:

- ☞ Alle energetischen Freiheitsgrade des Übergangszustandes (mit Geometrie)
- ☞ Bestimmung der Frequenz, die zu Zerfall in Richtung C führt

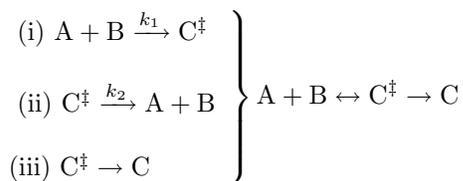
$$k^{\text{bimolekular}} = \frac{RT}{h} \left( \frac{q'(C^\ddagger)}{\left( \frac{q(A)}{\nu} \right) \left( \frac{q(B)}{\nu} \right)} \right) \exp \left( - \frac{\Delta E_A^\ddagger}{k_B T} \right)$$

$q$  ist die molekulare Zustandssumme für jeweilige Spezies,  $h$  das Plank'sche Wirkungsquantum und  $k_B \hat{=} \frac{R}{N_{AV}}$  die BOLTZMANN-Konstante.

## 8.3 Theorie des aktivierten Komplexes

**Annahmen:**

1. Molekularer Mechanismus

2. Geometrie des Stoßkomplexes bekannt (d.h. bekannt ist, welche Relativorientierung reagiert). Geschwindigkeit, mit der  $C^\ddagger$  in Richtung  $C$  durchlaufen wird, hängt von charakteristischer Schwingungsfrequenz  $\nu$  ab.

$$k^{\text{bimolekular}} = \nu \left( \frac{RT}{p^0} \right) K_p$$

 $K_p$  läßt sich über (statistische) Thermodynamik (Zustandssummen (siehe Einsteinmodell)) bestimmen:

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{q}$$

 $g_i$  ist hierbei der Entartungsfaktor. Die Energie  $\varepsilon_i$  ist gegeben durch  $\varepsilon_i = h\nu \cdot v$ , wobei mit  $v$  die Schwingungsquantenzahl ist ( $v = 0, \dots, \infty$ ) und  $q$  die entsprechende Zustandssumme.

$$q = \sum_i q_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

Analog läßt sich für Reaktionsgemisch ein Ausdruck für  $G_l$  ( $l \hat{=}$  alle beteiligten Substanzen) herleiten. Oben wird die Kenntnis sämtlicher energetischer Freiheitsgrade benötigt. Über  $\Delta G$  aus der statistischen Thermodynamik kommt man zu einem Ausdruck für  $K_p$ :

$$K_p = \left( \frac{p^0}{k_B T} \right) \left( \frac{\frac{q(C^\ddagger)}{\nu}}{\frac{q(A)}{\nu} \frac{q(B)}{\nu}} \right) \exp \left( -\frac{E^\ddagger}{k_B T} \right)$$

$q(C^\ddagger)$ ,  $q(A)$  und  $q(B)$  sind die jeweiligen molekularen Zustandssummen.

$$q(C^\ddagger) = q_{el}(C^\ddagger) q_{vib}(C^\ddagger) q_{rot}(C^\ddagger) q_{trans}(C^\ddagger)$$

Die Annahme 2 führt dann zu:

$$q(C^\ddagger) = q'(C^\ddagger) \frac{k_B T}{h \nu}$$

Wir nehmen aus Zustandssumme die aktive Schwingung heraus.

$$k^{bimolekular} = \frac{RT}{h} \left( \frac{\frac{q'(C^\ddagger)}{\nu}}{\frac{q(A)}{\nu} \frac{q(B)}{\nu}} \right) \exp \left( -\frac{E^\ddagger}{k_B T} \right)$$

Dies ist allgemein formulierbar für unimolekulare ( $n = 1$ ) und bimolekulare ( $n = 2$ ) Reaktionen:

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} K^\ddagger$$

$$k^{bimolekular} = \frac{RT}{h} \left( \frac{\frac{q'(C^\ddagger)}{\nu}}{\frac{q(A)}{\nu} \frac{q(B)}{\nu}} \right) \exp \left( -\frac{E^\ddagger}{k_B T} \right) = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \left( \frac{RT}{p^0} \right) K^\ddagger$$

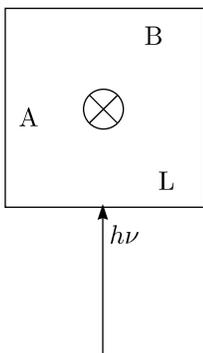
Die Aussage ist also folgende:

$$k^{bimolekular} = f \left( \underbrace{((\text{Zustandssumme}(A, B, C^\ddagger))}_A \right) \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

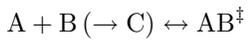
### Beispiel:

	$A_{exp} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$A_{TAK}$
$D + H_2 \rightarrow HD + H$	$5 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{13}$
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	$3 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14}$
$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	$1 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$

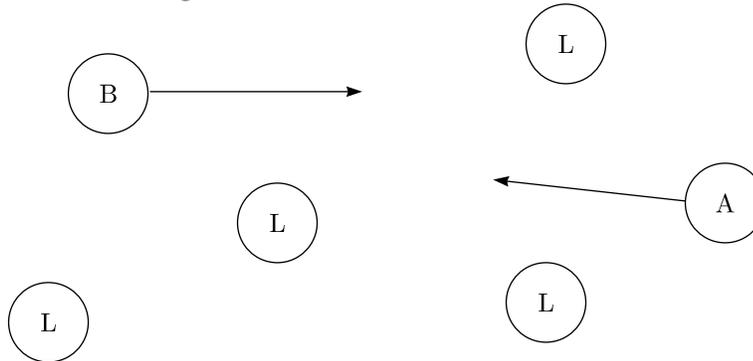
## 8.4 Reaktionen in Flüssigkeiten



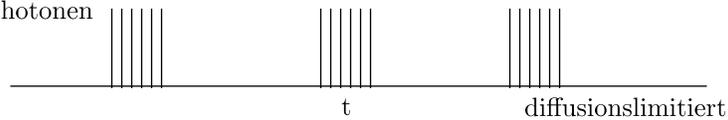
$L \hat{=}$  Lösungsmittel



Nur bei Vorhandensein von  $HB^\ddagger$  gibt es Fluoreszenz.

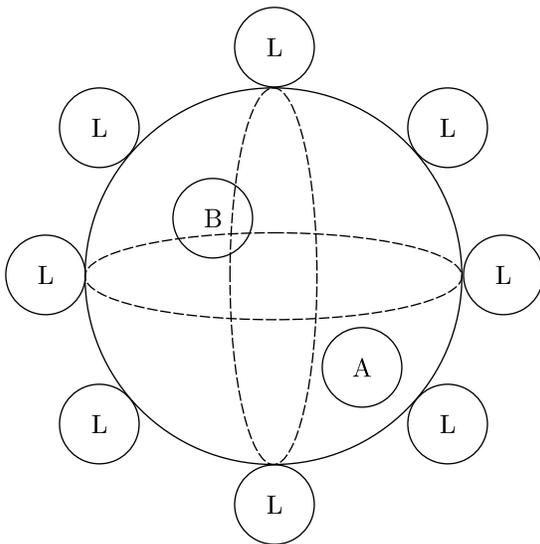


in 200 mm Durchmesser Lichtfläche  
emittierte Fluoreszenzphotonen



a.) Was bedeutet diffusionslimitiert? Formalkinetik

- Hin-Diffusion:  $A + B \xrightarrow{k_1} \{AB\}$
- Weg-Diffusion:  $\{AB\} \xrightarrow{k_{-1}} A + B$
- Reaktiver Stoß in Solvathülle:  $\{AB\} \xrightarrow{k_2} P$



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[\{AB\}]$$

Wir nehmen wieder das Quasistationaritätsprinzip an:

$$\frac{d[\{AB\}]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[\{AB\}] - k_{-1}[\{AB\}] \simeq 0$$

$$[\{AB\}] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_{-1}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[AB] = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} [A][B]$$

Es gibt zwei verschiedene Grenzfälle:

- 1.)  $k_2 \gg k_1, k_{-1}$  in exakter Beziehung

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A][B]$$

Der Vorgang ist diffusionslimitiert.

- 2.)  $k_2 \ll k_{-1} \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$ :

$$\frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A][B] = \frac{d[P]}{dt}$$

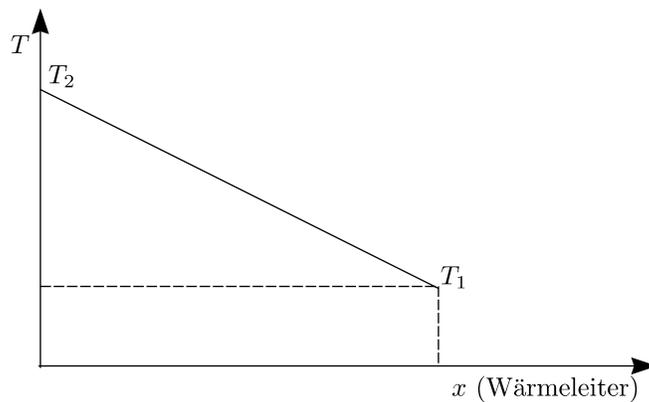
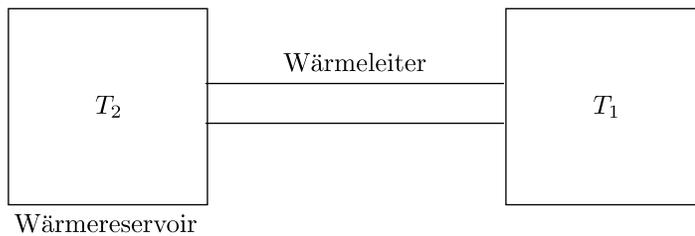
Es handelt sich um eine aktivierungs-kontrollierte Reaktion.

b.) Transportprozesse

Das Ziel ist,  $k_1^{Diffusion}$  zu verstehen. Es gibt in der Chemie folgende wesentliche Transportvorgänge:

Energietransport	⇒	Wärmeleitung	}	Thermodynamische Begründung
Stoßtransport	⇒	Diffusion		
Impulstransport	⇒	Viskosität		
Ionentransport	⇒	Ionenmobilität		

1. Wärmeleitung:



**Gedankenexperiment:**

$T_2 > T_1$  und  $T_2/T_1$  sollen konstant bleiben. Die Querschnittsfläche des Wärmeleiters sei  $A$ . Der Energiefluß, also  $j(\text{Energie}) = \frac{\Delta Q}{A\Delta t}$  ist proportional zu  $-\frac{\partial T}{\partial x}$ . Es gilt also:

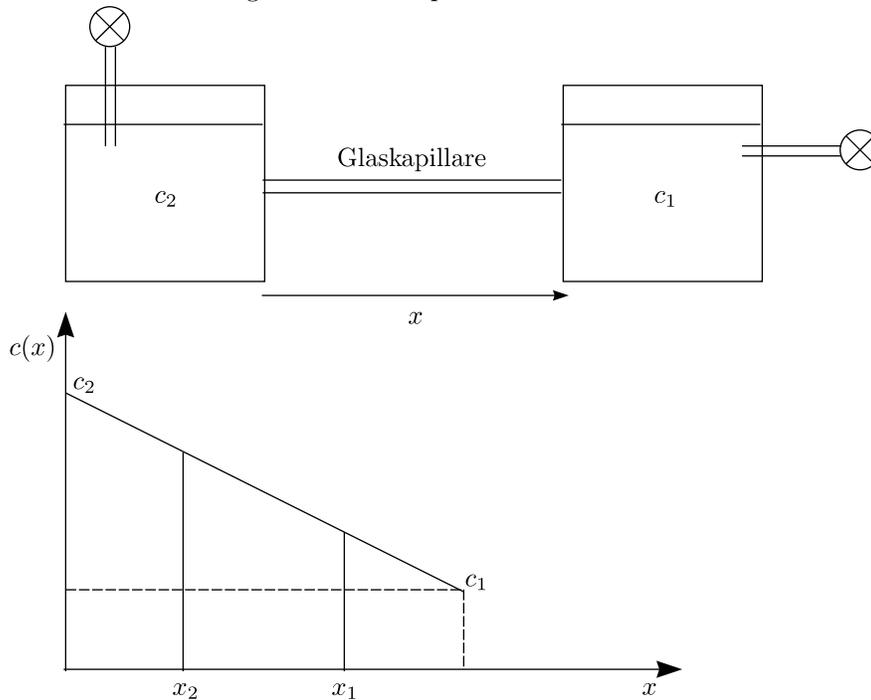
$$j(\text{Energie}) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, [j] = \frac{\text{J}}{\text{cm} \cdot \text{K} \cdot \text{s}}$$

$\lambda$  bezeichnet man also Wärmeleitungskoeffizient.

$$\frac{\partial T}{\partial x} \hat{=} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{y,z} \text{ bei großen Wärmeleitern hinsichtlich } x$$

2. Massentransport über Diffusion

Für führen ein analoges Gedankenexperiment durch:



Es sei  $c_2 > c_1$  (zeitinvariabel). Bei stationären Bedingungen gilt:

$$\frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} = \frac{\partial c}{\partial x} = \text{const.}$$

Der Teilchenstrom ist gegeben durch:

$$j(\text{Teilchen}) = \frac{\Delta n}{A\Delta t} \propto -\frac{\partial c}{\partial x}$$

Wir erhalten für die stationäre Diffusionsgleichung:

$$j(\text{Teilchen}) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \text{ mit } [D] = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$\Delta n$  ist die Molzahländerung und  $D$  der stoff- und lösungsmittelabhängige Diffusionskoeffizient.

☞ Typische Werte in Flüssigkeiten:  $10^{-4} - 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

☞ Typische Werte für Festkörper:  $10^{-2} - 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

3. Diffusion als zeitabhängiger Transport

