

Formelsammlung zur Vorlesung Physikalische Chemie I (Thermodynamik)

Ulrich K. Deiters

Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln

1 Symbole

M	Molmasse
N	Teilchenzahl
N_A	Avogadro-Konstante, $6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n	Stoffmenge, „Molzahl“
p	Druck
R	universelle Gaskonstante, $8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Temperatur
V	Volumen

2 Mathematik

2.1 Symbole und Definitionen

f, g Funktionen
 x, y Koordinaten

2.2 Wichtige Gleichungen

Regeln für das Differenzieren:

$$\begin{aligned}(f(x) + g(x))' &= f'(x) + g'(x) \\ (f(x)g(x))' &= f'(x)g(x) + f(x)g'(x) \\ (f(g(x)))' &= f'(g(x))g'(x)\end{aligned}\tag{1}$$

$$\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}\tag{2}$$

... gilt auch für negative oder nicht-ganzzahlige n !

$$\frac{d \exp(kx)}{dx} = k \exp(kx)\tag{3}$$

$$\frac{d \ln(x)}{dx} = \frac{1}{x}\tag{4}$$

totales Differential:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy\tag{5}$$

Schwarzscher Satz:

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \quad (6)$$

zyklische partielle Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (7)$$

homogene Funktion 1. Grades (z.B. Volumen als Funktion der Stoffmenge bei konstanten sonstigen Variablen):

$$V(\lambda n, p, T) = \lambda V(n, p, T) \quad (8)$$

3 Kinetische Gastheorie

3.1 Symbole und Definitionen

A Fläche

D Diffusionskoeffizient

F Kraft

K Wärmeleitfähigkeit

k_B Boltzmann-Konstante, $N_A k_B = R$

m Molekülmasse

t Zeit

v Geschwindigkeit

Z Kollisionsrate eines Moleküls

z Raumkoordinate, entlang der ein Transportprozess stattfindet

η (dynamische) Viskosität

λ freie Weglänge

σ Stoßdurchmesser

3.2 Wichtige Gleichungen

thermische Energie pro voll angeregtem Freiheitsgrad (im Rahmen dieser Vorlesung: Translation und Rotation von Molekülen):

$$E = \frac{1}{2} k_B T \quad (9)$$

mittlere quadratische Geschwindigkeit:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (10)$$

mittlere absolute Geschwindigkeit:

$$\bar{v} = \langle |v| \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (11)$$

mittlere freie Weglänge:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{k_B T}{p \pi \sigma^2 \sqrt{2}} \quad (12)$$

Teilchenfluß durch eine Fläche:

$$\dot{N} = \frac{1}{4} \bar{v} A \frac{N}{V} \quad (13)$$

Newtons Definition der Viskosität:

$$F = -\eta A \frac{dv}{dz} \quad (14)$$

kinetische Gastheorie:

$$\eta = \frac{1}{3} m \bar{v} \lambda \frac{N}{V} \quad (15)$$

Die Viskosität steigt mit \sqrt{T} und hängt nicht vom Druck ab.

Fourier-Gleichung der Wärmeleitung:

$$\dot{q} = K A \frac{dT}{dz} \quad (16)$$

kinetische Gastheorie:

$$K = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \frac{C_V}{V} \quad (17)$$

Die Wärmeleitfähigkeit ist unabhängig vom Druck (unter den Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie) und ist proportional zu $1/\sqrt{m}$.

1. Ficksches Gesetz der Diffusion:

$$\dot{N} = DA \frac{dN/V}{dz} \quad (18)$$

kinetische Gastheorie:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad (19)$$

Die Wärmeleitfähigkeit ist unabhängig vom Druck (unter den Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie) und ist proportional zu $1/\sqrt{m}$.

Einstein-Smoluchowski-Beziehung für die mittlere quadratische Verschiebung von Molekülen:

$$\langle z^2 \rangle = 2Dt \quad (20)$$

4 Zustandsgleichungen

4.1 Symbole und Definitionen

a, b Parameter der Van-der-Waals-Gleichung

B, C 2., 3. Virialkoeffizient

Z Kompressionsfaktor: $Z = pV_m/(RT)$

α_p isobarer Expansionskoeffizient: $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

κ_T isotherme Kompressibilität: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

4.2 Wichtige Gleichungen

ideales Gas:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V_m} \quad \text{oder} \quad Z = 1 \quad (21)$$

van der Waals:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (22)$$

Virialgleichungen:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (23)$$

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad (24)$$

Bedingungen für einen kritischen Punkt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (25)$$

5 Thermodynamische Grundlagen

5.1 Symbole und Definitionen

A Helmholtz-Energie, $A = U - TS$

G Gibbs-Energie, $G = H - TS$

H Enthalpie, $H = U + pV$

q Wärme

S Entropie

U innere Energie

w Arbeit

γ Adiabatenkoeffizient, $\gamma = C_p/C_V$

μ_{JTh} Joule-Thomson-Koeffizient, $\mu_{\text{JTh}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

π_T innerer Druck

5.2 Wichtige Gleichungen

1. Hauptsatz (für den Fall, daß nur Volumenarbeit auftritt):

$$dU = dq + dw = dq - p dV \quad (26)$$

Entropie (auf der Grundlage von *reversibel* ausgetauschter Wärme):

$$dS = \frac{dq}{T} \quad (27)$$

2. Hauptsatz: $dS \geq 0$ oder $S \rightarrow \max$ in einem abgeschlossenen System

3. Hauptsatz: $S = 0$ für jede perfekt kristallisierte reine Verbindung bei $T = 0$ K

totales Differential der inneren Energie:

$$dU = C_V dT + \pi_T dV \quad (28)$$

oder mit natürlichen Variablen:

$$dU = T dS - p dV \quad (29)$$

totales Differential der Enthalpie:

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (30)$$

oder mit natürlichen Variablen:

$$dH = T dS + V dp \quad (31)$$

totales Differential der Helmholtz-Energie:

$$dA = -S dT - p dV \quad (32)$$

für isotherm-isochores Systeme $A \rightarrow \min$

totales Differential der Gibbs-Energie:

$$dG = -S dT + V dp \quad (33)$$

für isotherm-isobare Systeme $G \rightarrow \min$

Gibbs-Helmholtz-Beziehung:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (34)$$

isotherme Kompression eines idealen Gases:

$$\begin{aligned} \Delta w &= - \int_{V_0}^{V_1} p dV = -RT \ln \frac{V_1}{V_0} \\ \Delta q &= -\Delta w \quad \Delta U = 0 \end{aligned} \quad (35)$$

adiabatische Kompression eines idealen Gases:

$$\begin{aligned} \Delta q &= 0 \\ \Delta U &= \Delta w = C_V(T_1 - T_0) \\ p_0 V_0^\gamma &= p_1 V_1^\gamma \\ T_0 V_0^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (36)$$

Wärmekapazität idealer Gase:

$$C_{pm} = C_{Vm} + R \quad (37)$$

einatomige Moleküle: $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$

lineare Moleküle: $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$

nichtlineare Moleküle: $C_{Vm} = \frac{6}{2}R$

(unter Vernachlässigung von Schwingungsanregungen)

Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine, die zwischen den Temperaturniveaus T_0 und T_1 arbeitet:

$$\eta = \frac{T_1 - T_0}{T_1} \quad (38)$$

6 Chemische Thermodynamik

6.1 Symbole und Definitionen

a_i Aktivität der Komponente i , $a_i = \gamma_i x_i$

N Zahl der Komponenten einer Mischung

p_i Partialdruck der Komponente i , $p_i = x_i p$ (Daltonsches Gesetz)

x_i Molenbruch der Komponente i

γ_i Aktivitätskoeffizient der Komponente i

ν_i stöchiometrischer Faktor der Komponente i

6.2 Wichtige Gleichungen

Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropie:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i \nu_i H_{m,i} \quad (39)$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_i \nu_i S_{m,i} \quad (40)$$

Für die Enthalpien der Komponenten sind die Bildungsenthalpien zu verwenden, wenn man sie hat (Standarddruck vorausgesetzt):

$$H_{m,i}(T, p^\ominus) = \Delta_f H_{m,i}^\ominus(T) \quad (41)$$

Andernfalls kann man mit der Kirchhoffschen Regel von T^\ominus auf T umrechnen:

$$H_{m,i}(T, p^\ominus) = \Delta_f H_{m,i}^\ominus(T^\ominus) + \int_{T^\ominus}^T C_{pm,i} dT \quad (42)$$

Wenn zwischen T^\ominus und T Phasenübergänge durchlaufen werden, ist deren Enthalpie hinzuzurechnen!

Für die $S_{m,i}$ können wahlweise Bildungsentropien (analog zu Gl. (41) oder absolute Entropien verwendet werden. Die Umrechnung auf andere Temperaturen geschieht mittels:

$$S_{m,i}(T, p^\ominus) = S_{m,i}^\ominus(T^\ominus) + \int_{T^\ominus}^T \frac{C_{pm,i}}{T} dT \quad (43)$$

Mischungsentropie:

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (44)$$

chemisches Potential:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{k \neq i}} \quad (45)$$

Fundamentalgleichung der chemischen Thermodynamik:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (46)$$

Spezialfall: reine Substanz:

$$\mu_i = G_m \quad (47)$$

Spezialfall: Mischung idealer Gase:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (48)$$

Spezialfall: flüssige Mischung:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad (49)$$

ideale flüssige Mischung: $\gamma_i = 1$

Bedingung für chemisches Gleichgewicht unter isotherm-isobaren Bedingungen:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (50)$$

Spezialfall: Mischung idealer Gase:

$$\prod_i \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} \right) = K \quad (51)$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \quad (52)$$

Spezialfall: flüssige Mischung:

$$\prod_i (a_i)^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} \right) = K \quad (53)$$

„Reaktionsisotherme“ von van't Hoff:

$$\frac{\partial K}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial K}{\partial T^{-1}} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \quad (54)$$

7 Phasengleichgewichte

7.1 Symbole und Definitionen

c_i^M Molalität der Substanz i , Masse i je Kilogramm Lösungsmittel

K_H Henry-Konstante

p_i Partialdruck der Komponente i

p_i^σ Dampfdruck der reinen Komponente i

γ_i Aktivitätskoeffizient der Komponente i

7.2 Wichtige Gleichungen

Gibbssche Phasenregel (k Komponenten, p koexistierende Phasen, r Nebenbedingungen, f Freiheitsgrade:

$$f = k - p + 2 - r \quad (55)$$

Bedingung für Phasengleichgewicht:

$$\begin{aligned} \mu_i' &= \mu_i'' = \mu_i''' = \dots, i = 1 \dots N \\ p' &= p'' = p''' = \dots \\ T' &= T'' = T''' = \dots \end{aligned} \quad (56)$$

für Reinstoffe

Phasenübergangsenthalpie und -entropie:

$$\Delta_{\text{tr}}S_{\text{m}} = \frac{\Delta_{\text{tr}}H_{\text{m}}}{T} \quad (57)$$

Regel von Trouton: $\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}}(T_{\text{b}}) \approx 90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (für unpolare oder schwach polare Flüssigkeiten bei ihrer Standard-Siedetemperatur)

Clapeyron-Gleichung:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{tr}} = \frac{\Delta_{\text{tr}}H_{\text{m}}}{T\Delta_{\text{tr}}V_{\text{m}}} \quad (58)$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung (nur für Sublimations- und Dampfdruckkurven weit weg vom kritischen Punkt!):

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{\Delta_{\text{tr}}H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (59)$$

für Mischungen:

Raoult'sches Gesetz (Siedegleichgewicht, gut für $x_i^{\text{l}} \rightarrow 1$):

$$p_i = x_i^{\text{l}}p_i^{\sigma} \quad \text{verallgemeinert: } p_i = \gamma_i x_i^{\text{l}}p_i^{\sigma} \quad (60)$$

Henry'sches Gesetz (Siedegleichgewicht, Gaslöslichkeit, gut für $x_i^{\text{l}} \rightarrow 0$)

$$p_i = K_{\text{H},i}x_i^{\text{l}} \quad (61)$$

Ebullioskopie, Kryoskopie (C_1 : ebullioskopische bzw. kryoskopische Konstante des Lösungsmittels):

$$\Delta T = C_1 c_2^{\text{M}} \quad (62)$$

„Hebelgesetz“ für Phasengewichte (Gesamt-Molenbruch x_1^{T}):

$$n'(x_1^{\text{T}} - x_1') = n''(x_1'' - x_1^{\text{T}}) \quad (63)$$

osmotischer Druck der Komponente 2 im Lösungsmittel 1:

$$\Pi_{\text{m},1} = n_2 RT \quad (64)$$

8 Oberflächeneffekte

8.1 Symbole und Definitionen

c Konzentration, $c = n/V$

n_i^σ Stoffmenge i in einer Grenzschicht

r Krümmungsradius, Tropfenradius

Γ_i Adsorption der Komponente i an der Oberfläche, $\Gamma_i = n_i^\sigma/\sigma$

γ Oberflächenspannung

ρ Massendichte, „spezifisches Gewicht“

σ Oberfläche

θ Bedeckungsgrad, $\theta = n_{\text{ads}}/n_{r\text{maxs,max}}$

8.2 Wichtige Gleichungen

Fundamentalgleichung:

$$dA = -S dT - p dV + \gamma d\sigma \quad (65)$$

Laplace-Gleichung (Druck über gekrümmten Phasengrenzflächen):

$$p = p_0 + \frac{2\gamma}{r} \quad (66)$$

Dampfdruck über gekrümmten Phasengrenzflächen (Kelvin-Gleichung):

$$p = p^* \exp\left(\pm \frac{2V_m^l \gamma}{rRT}\right) \quad (67)$$

„+“ gilt für Nebel (Flüssigkeitströpfchen in Gas), „-“ für Schaum (Gasbläschen in Flüssigkeit).
Steighöhe in einer Kapillare:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \quad (68)$$

Gibbs-Gleichung:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (69)$$

Einfluß einer oberflächenaktiven Substanz „s“ auf die Oberflächenspannung:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_s}\right) = - \frac{RT\Gamma_s}{c_s} \quad (70)$$

Langmuir-Adsorptionsisotherme:

$$\theta = \frac{pK}{1 + pK} \quad (71)$$