



# Thermodynamik

## Zustandsänderungen

isotherm ( $dT=0$ ), isochor ( $dV=0$ )

isentrop ( $dS=0$ , konst. Entropie) adiabatisch ( $\delta Q=0$ )

reversibel  $dS_{\text{rev}}=0$

## Systeme

abgeschlossen: Grenze starr, kein Energie/Materie-Transfer

adiab. geschl. Grenze bezog. E-Trans nur mechanisch, kein Materietransfer, Wärmedurchlässig

diathermal geschl. Grenze beweg. Wärmedurchlassig

E-Trans ja, kein Materietransfer

Offen: Grenze beweg. E-, Wärme-, Materietransfer ja.

$$\text{isochor} \quad \text{isobar} \quad C = \frac{\delta Q}{\Delta T} \quad \left[ \frac{J}{K} \right]$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{konst.} & V & P \\ \hline \text{keine} & \delta Q = G_V dT & \delta Q = G_P dT \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} \text{Reaktion} & \delta Q = \Delta r U dE & \delta Q = \Delta r H dE \\ \hline \text{isotherm} & \delta Q = \Delta r U dE & \delta Q = \Delta r H dE \end{array}$$

$\Delta r H$ : R-Enthalpie, <0 exo, >0 endo  
> nur Wärme auf System gibt Wärme

Wärmekapazität von Mischungen: ideal =

geplottet Gerade, nicht-ideal klein Gerade wegen Ww

Indices: r Reaktion; f Bildung; c Verbr.; v Verd; m Schmelze; subi Sublimation; solv Solvation h Hydratierung

$$[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{K}}] \quad S_{\text{std}} \uparrow \quad dS_{\text{std}} = 0 \Leftrightarrow \text{reversibel}$$

Entropie: Aussage über Spontanität/Reversibilität

$S \uparrow$  Schmelzen/Verdampfen  $\downarrow$  Erstarren/Kondensieren

$dS \geq \delta Q/T$ ; = für reversible Prozesse

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad \Delta T \text{ klein} \rightarrow C_p \text{ konst} \quad \Leftrightarrow \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Phasenübergang:  $\Delta mS = \Delta mH/T_m \quad | \quad \Delta vS = \Delta vH/T_v$

$\hookrightarrow T$  konst. auch bei weiterer Wärmeaufnahme

$$\text{Clausius-Clapeyron} \quad \log \left( \frac{P(T_2)}{P(T_1)} \right) = \frac{\Delta vH^*}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{Reinstoff}} \\ \text{(auch für subl.)} \end{array}$$

$$p(T) = p(T_0) \exp \left( \frac{\Delta vH^*}{RT_0} \right) \cdot \exp \left( - \frac{\Delta vH^*}{RT} \right) \quad T_0 \text{ bel. Punkt im p-T-Diagr.}$$

Enthalpie:  $\Delta rH = \Delta_fH(\text{Prod.}) - \Delta_fH(\text{Edukt}) \quad \left[ \frac{J}{\text{mol}} \right]$

$$\Delta rG^\ominus = \Delta_fH^\ominus - T \Delta rS^\ominus \quad * - R \left( \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_p = \Delta rH^\ominus$$

$$\Leftrightarrow \Delta rS^\ominus = - \left( \frac{\partial \Delta rG^\ominus}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{Redox } \Delta rG^\ominus = -zFE^\ominus \quad \# \text{ betr. e}^- \text{, Faraday-Konst., Standard-Redox-Pot.}$$

$\Delta H > 0$  endotherm  $\Delta H < 0$  exotherm

$\Delta G > 0$  endergonisch  $\Delta G < 0$  exergonisch  $\Delta G = 0$  GGW

Grundgleichungen:  $dU = TdS - pdV$ ,  $dH = TdS + Vdp$ ,

$$dG = -SdT + Vdp, \quad dA = -SdT - pdV; \quad H = U + PV$$

$$U = A + TS, \quad G = H - TS, \quad A = G - PV \quad A \text{ freie E, } U \text{ innere E}$$

G Gibbsenergie, H Enthalpie, S Entropie

$$\Delta vS^\ominus = \Delta vH^\ominus(g) - \Delta vH^\ominus(l)$$

## Gleichgewicht

$$K = T!; (a_i^\ominus)^{n_i} = \exp \left( - \frac{\Delta rG^\ominus}{RT} \right)$$

Aktivitäten:  $\frac{p_i}{p_\infty}$  gasförmig;  $\frac{c_i}{c_\infty}$  gelöst, kondensiert nicht im selben Agg.zustand wie Reinstoff;

$x_i$  in Mischung selber Agg.zustand wie Reinstoff;

1 reine kondensierte Masse oder Stoff ist Lsg.-mittel ( $\text{L}(l)/\text{S}$ )

$$p^\ominus = 1 \text{ bar}, \quad c^\ominus = 1 \text{ M} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \xrightarrow{\text{IKJ!}}$$

Ideale Gasgleichung  $pV = nRT = Nk_B T \quad \xrightarrow{\frac{p}{T} = \text{konst.}}$

$$\ln \left( \frac{K(T_1)}{K(T_2)} \right) = \frac{\Delta rH^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \begin{array}{l} \text{Ann.: } \Delta rH^\ominus \text{ konst.} \\ \text{(Nernst Hoff)} \end{array}$$

Bsp. für K  $\Delta G < 0 \rightarrow K > 1 \quad \Delta G > 0 \rightarrow K < 1$

$$\text{Br}_2(l) = \text{Br}_2(g) \quad \frac{p_{\text{Br}_2}}{p^\ominus}$$

$$\text{Na}(s) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(g) = \text{NaCl}(s) \quad (p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus)^{-1/2}$$

$$\text{C}(s) + \text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g) \quad p_{\text{CO}_2}/p_{\text{O}_2}$$

$$\text{NaCl}(s) = \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \quad (\text{CNa}^+/\text{C}^\ominus) \cdot (\text{CCl}^-/\text{C}^\ominus)$$

$$\text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}^+(aq) + \text{HCO}_3^-(aq) \quad \left( \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)^{-1} \left( \frac{\text{CH}_3^+}{\text{C}^\ominus} \right) \left( \frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{C}^\ominus} \right)$$

Reaktionsquotient  $Q = T!; a_i^\ominus(s)^{n_i} \quad Q(S_{\text{eq}}) = K$

Le Chatelier GGW beeinflussen

T ↑ exotherm → mehr Edukte, endotherm → mehr Produkte

p ↑ GGW dort, wo weniger Teilchen sind

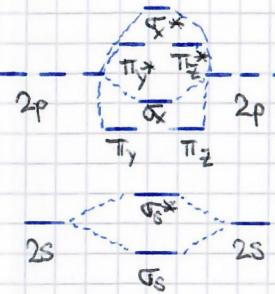
Für mehr Prod. → mehr Edukte dazu / Prod. wegnahme

Für mehr Edukte → mehr Produkt dazu / Edukt wegnahme

## Molekülorbitale

(Valenzelektronen!)

## Hanuklear

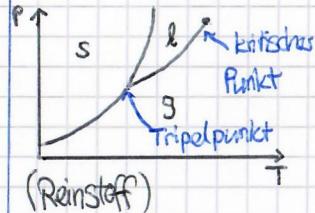


Typ A ( $B, C_N$ )

Typ B ( $O_F$ )

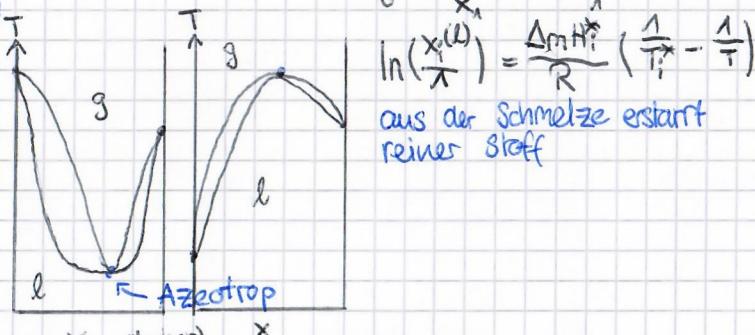
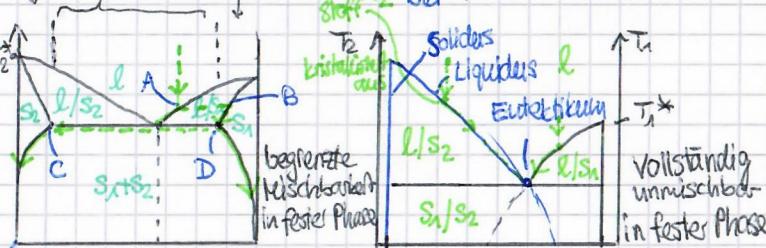
Heteronuklear: Häufig Typ A<sup>(NO)</sup>, je elektronegativer, desto tiefer Energie der Orbitale

$$b = \frac{e^- - e^{*-}}{2}$$



wie Linsendiagramm

$$\ln\left(\frac{x_i(t)}{x_i(s)}\right) =$$



## Siedegleichgewicht (nicht ideal)

→ Ab A kristallisieren Mischkristalle von 1 mit Zusammensetzung bei B heraus. Bei zunehmender Kälte wird flüssiger reicher an 2, ebenso die Mischkristalle. Beim Eutektikum kristallisiert bei konst. T Mischkristalle von 1 mit ZS C und Mischk. Sorte 2 mit ZS D, flüssige Phase verschwindet. Bei weiterer Abk. werden Mischphasen je solcher am gross vorhandener Typ (wird reiner).