

Formelsammlung zur Vorlesung „Chemische Thermodynamik – Physikalische Chemie I“

Physikalische Konstanten und Umrechnungsfaktoren:

Allgemeine Gaskonstante	$R = 8,31451 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	$k = 1,38066\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Avogadro-Zahl	$N_A = 6,02214\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1,6022\cdot 10^{-19} \text{ C}$
Faraday-Konstante	$F = N_A\cdot e = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$	
$1 \text{ u} = 1,66054\cdot 10^{-27} \text{ kg}$	

Zustandsgleichungen:

Ideales Gasgesetz: $pV = nRT$

Van-der-Waals-Gleichung: $\left(p + \frac{a\cdot n^2}{V^2}\right)\cdot(V - n\cdot b) = n\cdot R\cdot T$

a, b: Van-der-Waals-Konstanten

Virialgleichung: $Z \equiv \frac{pV_m}{R\cdot T} = 1 + B_p\cdot p + C_p\cdot p^2 + \dots$

$$Z \equiv \frac{pV_m}{R\cdot T} = 1 + B_V\cdot \frac{1}{V_m} + C_V\cdot \frac{1}{V_m^2} + \dots$$

V_m : Molvolumen; Z: Kompressionsfaktor

B_p bzw. B_V : zweiter Virialkoeffizient

C_p bzw. C_V : dritter Virialkoeffizient

Stoffparameter:

Wärmekapazität bei konst. Volumen: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Wärmekapazität bei konst. Druck: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

Für ideale Gase gilt: $C_p - C_V = nR$

Für einatomige Gase mit annähernd idealem Verhalten gilt: $C_V = \frac{3}{2} nR$

Für zweiatomige Gase mit annähernd idealem Verhalten gilt: $C_V = \frac{5}{2} nR$

Volumenarbeit:

Arbeit w , die bei Volumenänderung ($V_1 \rightarrow V_2$) am System geleistet wird: $w = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$

Adiabatengleichung:

$$pV^\gamma = \text{const.}, \text{ mit } \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Für einatomige Gase mit annähernd idealem Verhalten gilt: $\gamma = \frac{5}{3}$

Für zweiatomige Gase mit annähernd idealem Verhalten gilt: $\gamma = \frac{7}{5}$

Carnot-Wirkungsgrad:

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = \frac{T_w - T_k}{T_w}$$

Kirchhoffsches Gesetz (Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298K} + \int_{298K}^T \Delta C_p dT \quad \text{wobei } \Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,m}^i$$

mit: $C_{p,m}^i \equiv$ molare Wärmekapazität der Komponente i bei konst. Druck

$\nu_i \equiv$ vorzeichenbehafteter stöchiometrischer Koeffizient (Molzahl) der Komponente i :

$\nu_i > 0$ für Produkte

$\nu_i < 0$ für Edukte

Mischungsentropie für ideale Gase und Lösungen:

$$\Delta S_{\text{Misch}} = -R \cdot \sum_i x_i \ln x_i$$

mit: $x_i \equiv$ Molenbruch der Komponente i in der Mischung

Freie Enthalpie (G) und chemisches Potential (μ)

Chemisches Potential μ_i der Komponente i in einer Mischung:
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}$$

wobei $G = \sum_i n_i \mu_i$ die freie Enthalpie der Mischung ist (mit: $n_i \equiv$ Molmenge der Komponente i)

Van't Hoffsche Reaktionsisobare

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta_R H_T^\ominus}{RT^2}$$

bzw.
$$\frac{d \ln K_a}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_R H_T^\ominus}{R}$$

Phasenübergänge

Clapeyron-Gleichung (allg. gültig für Reinsubstanzen):
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

mit: $p \equiv$ Dampfdruck

Clausius-Clapeyron-Gleichung (Näherung für Verdampfen):
$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{verd}}{R}$$

Regel von Trouton und Pictet für nichtassoziiierende Flüssigkeiten:

$$\Delta S_{verd} = \frac{\Delta H_{verd}}{T_s} \approx 85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Gibbsche Phasenregel

$$F = C - P + 2$$

mit: $F \equiv$ Zahl der Freiheitsgrade

$C \equiv$ Zahl der Komponenten

$P \equiv$ Zahl der Phasen

Binäre flüssige Mischungen

Ideale Mischungen: $p_A = x_A \cdot p_A^*$

mit: $p_A \equiv$ Partial-Dampfdruck der Komponente A über der Mischung

$p_A^* \equiv$ Dampfdruck der Komponente A über reinem A

Grenzgesetze für reale verdünnte Lösungen, wobei: A =Lösungsmittel, B =gelöster Stoff,
 $x_B \ll x_A$:

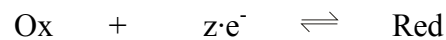
Raoultsches Gesetz für $x_A \rightarrow 1$: $p_A = x_A \cdot p_A^*$

Henrysches Gesetz für $x_B \rightarrow 0$: $p_B = x_B \cdot K_B$

mit: $K_B \equiv$ stoffspezifische Henry-Konstante; $K_B \neq p_B^*$

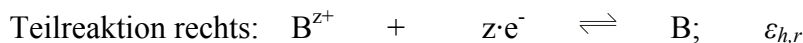
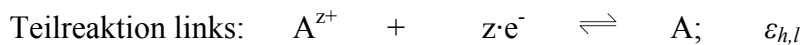
Elektrochemie

IUPAC-Konvention: Halbzellen-Reaktionen werden stets als Reduktion geschrieben:



$$\varepsilon_h = \varepsilon^\ominus + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Kombination zweier Halbzellen:



EMK der ganzen Zelle (Nernst'sche Gleichung):

$$E = \varepsilon_{h,r} - \varepsilon_{h,l} = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_A \cdot a_{B^{z+}}}{a_{A^{z+}} \cdot a_B} \right) = E^\ominus + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \log \left(\frac{a_A \cdot a_{B^{z+}}}{a_{A^{z+}} \cdot a_B} \right)$$

$$\text{für } T=298 \text{ K gilt: } \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} = 0,059 \text{ Volt}$$

Kinetische Gastheorie

$m \equiv$ Molekülmasse; $M \equiv$ Molmasse; $N \equiv$ Teilchenzahl

1. mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

2. „mittleres Geschwindigkeitsquadrat“ $\langle v^2 \rangle$:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

3. Wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w :

$$v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

4. Stoßzahl (Anzahl der Stöße pro Zeit- und Volumeneinheit) bei einer Teilchensorte:

$$Z_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \langle v \rangle \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

mit: $\sigma \equiv$ Stoßquerschnitt, Wirkungsquerschnitt

5. Stoßzahl bei zwei Teilchensorten:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \langle v_{rel} \rangle \cdot \frac{N_A \cdot N_B}{V^2}$$

wobei:

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}$$

mit: $\mu \equiv$ reduzierte Masse

6. Mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sigma} \frac{V}{N}$$