

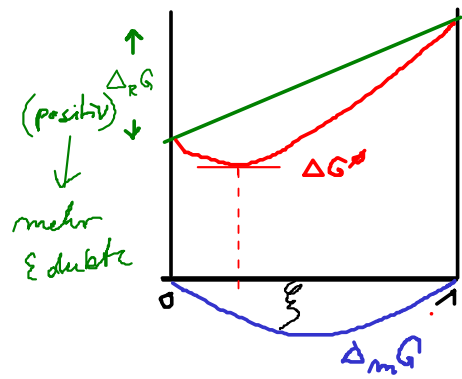
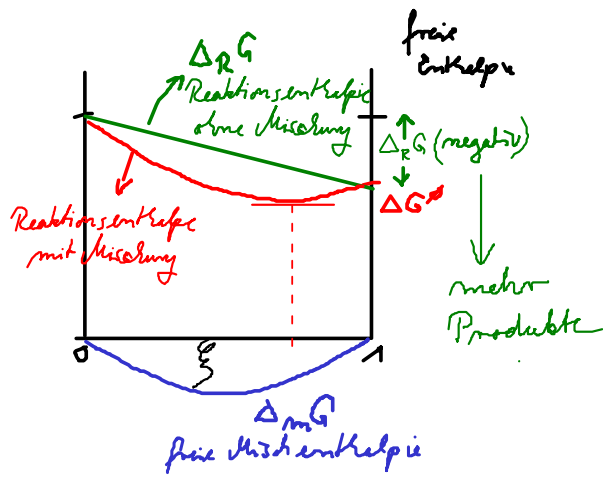
freie Standard
reaktionsenthalpie

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln k^*$$

Andere Formulierung: $\ln k^* = -\frac{\Delta_R G^\circ}{RT}$
 $\rightarrow k^* = e^{-\frac{\Delta_R G^\circ}{RT}}$

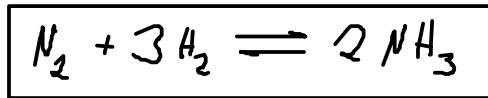
$\Delta_R G < 0$: exergon (gibt Arbeit ab): freiwillig
 $k^* > 1$ Produkte überwiegen

$\Delta_R G > 0$: endergon (Arbeit wird verbraucht): nicht freiwillig
 $k^* < 1$ Edukte überwiegen



freie Mischenthalpie bestimmt die Lage des Maximums!

Beispiel: Ammoniak synthese (Haber-Bosch Verfahren)



Massenwirkungsgesetz $k = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}$

da $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ \rightarrow $\begin{cases} p(N_2) = p_{N_2} \\ p(H_2) = p_{H_2} = 3p_{N_2} \end{cases}$

Reaktionsbeginn: Stöchiometrie $H_2 : N_2 = 3 : 1$

im GG: $\left. \begin{aligned} p_{N_2, eq} &= p_{N_2} - x \\ p_{H_2, eq} &= 3p_{N_2} - 3x \\ p_{NH_3, eq} &= 2x \end{aligned} \right\} p_{ges, eq} = 4p_{N_2} - 2x$
← Edukte

Zur Vereinfachung:
 $\hat{x} = \frac{x}{p^{\sigma}}$
 dimensionales

$$\Rightarrow k = \frac{4\hat{x}^2}{27(a_{N_2} - \hat{x})^4} \quad \text{und} \quad \frac{\hat{x}}{(a_{N_2} - \hat{x})^2} = \sqrt{\frac{27}{4}k}$$

$$\rightarrow \dots \quad \boxed{\hat{x} = a_{N_2} + \frac{1}{2K} \sqrt{\frac{a_{N_2}}{K} + \frac{1}{4K^2}}} \quad p \uparrow \Rightarrow a_{N_2} \uparrow \Rightarrow \hat{x} \uparrow$$

→ Verschiebung von \hat{x} (Verschiebung des GG) bei hohem Druck in Richtung Produkte

Grund Prinzip von Le Chatelier

Prinzip des kleinsten Zwangs: System weicht der Störung aus
 → Reaktion läuft bevorzugt ab

Haber-Bosch-Verfahren läuft bei hohem Druck ab!
 → Molekülzahl nimmt ab!

Bsp

NH_3 -Synthese: (bei 700 K)

bei $p_{H_2} = p_{N_2} = 1 \text{ bar}$

$$k = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} = 9,3 \cdot 10^{-5}$$

da $a_i = \frac{p_i}{p^{\sigma}} \rightarrow 1 \text{ bar}$

$$\begin{aligned} \text{(bei 700 K, 1 bar)} \quad \Rightarrow \quad p_{NH_3} &= \sqrt{k \cdot p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} \\ &= \sqrt{9,3 \cdot 10^{-5} \text{ bar}} = 0,0096 \text{ bar} \end{aligned}$$

fast nur Edukte

$$\text{aber: } p_{H_2} = p_{N_2} = 100 \text{ bar} \quad p_{NH_3} = \sqrt{9,3 \cdot 10^{-5} \cdot (100)^4} \text{ bar} = 96 \text{ bar}$$

effektive Produktbildung!

Prinzip von Le Chatelier
Prinzip des kleinsten Zwangs

p, T abhängigkeit

Druckabhängigkeit von K

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln k \quad \text{freie Standarddruckreaktionsenthalpie}$$

$$\ln k = - \frac{\Delta_R G^\circ}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta_R G^\circ}{\partial p} \right)_T$$

$$= - \frac{1}{RT} (\Delta V^\circ)$$

Sei > 0

a) Reaktionen in kondensierter Phase

$$\Delta V^\circ \approx 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (\text{bei } T = T^\circ)$$

$$- \frac{1}{RT} \Delta V^\circ = 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$$

$$\Delta p = 1 \text{ bar} \rightarrow \ln k \approx 10^{-4}$$

\rightarrow vernachlässigbar

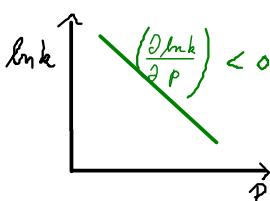
b) Reaktionen in der Gasphase

$$\Delta V^\circ \approx 10^{-2} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (\text{bei } T = T^\circ)$$

bei Volumenzunahme bei Reaktion $\Delta V^\circ > 0$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T < 0$$

dh: mit steigendem Druck wird K kleiner



\Rightarrow G_R verschiebt sich Richtung Edukte

Temperaturabhängigkeit von k

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_R G^\ddagger}{T}\right)$$

$$= \frac{\Delta_R H^\ddagger}{RT^2}$$

mit Gibbs-Helmholtz

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_R G^\ddagger}{T}\right) = -\frac{\Delta_R H^\ddagger}{T^2}$$

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

bzw $dT = -T^2 d\frac{1}{T}$

andere Schreibweise

$$\boxed{\left(\frac{d(\ln k)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p = -\frac{\Delta_R H^\ddagger}{R}}$$

van't Hoffsche Reaktionsisobare
Steigung von k als f(T) bei p = const

bzw

$$\boxed{\left(\frac{d(\ln k)}{dT}\right)_V = +\frac{\Delta_R H^\ddagger}{RT^2}}$$

van't Hoffsche Reaktionsisochore
endo/exotherme Reaktion als f(T) bei V = const

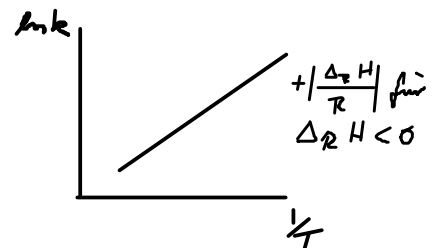
Annahme $\Delta_R H^\ddagger$ ist T-unabhängig

$$\int_{\ln k_1}^{\ln k_2} d \ln k = -\frac{1}{R} \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} \Delta_R H^\ddagger d\frac{1}{T} = -\frac{1}{R} \Delta_R H^\ddagger \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} d\frac{1}{T}$$

$$\ln k_2 = \ln k_1 - \frac{\Delta_R H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

exotherm: $\Delta_R H < 0$

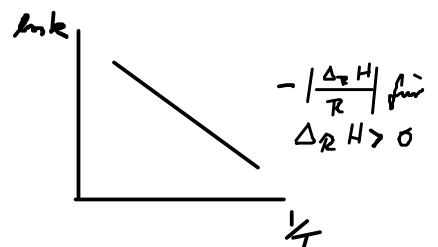
$\Rightarrow \frac{d \ln k}{d\frac{1}{T}} > 0 \Rightarrow$ Steigung nimmt zu
 $\Rightarrow \ln k / k$ wird größer mit $\frac{1}{T}$
 \Rightarrow kleiner mit T



T-Erhöhung verschiebt GG zu Edukten

endotherrn $\Delta_R H > 0$

T-Erhöhung verschiebt GG zu Produkten



Elektrochemie

Elektrolytlösung: Auflösen von Ionenkristallen in H_2O

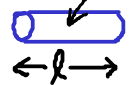
≙ Mischphasen (wie zuvor) aber großer Unterschied zu id/reakt. Lösung: pos + neg Ionen → dominierende VU ist Coulombkraft → langreichweitig ($\sim \frac{1}{r}$). Somit schon bei geringen Konzentrationen Abweichung vom id. Verhalten

Ionen in Lösung → Stromleitung

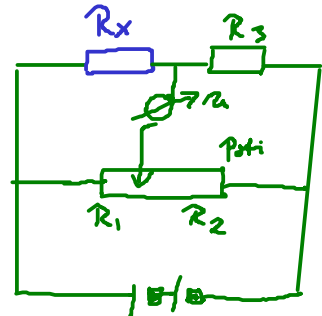
relevante Größe: Leitfähigkeit $\sim \frac{1}{\text{spez. Widerstand}}$
 $K \sim \frac{1}{\rho}$

Bestimmung, z.B. Wheatstone-Brücke

Elektrolytlösung

A  $R = \rho \cdot \frac{l}{A}$
 $= \frac{1}{K} \cdot \frac{l}{A} \rightarrow K = \frac{l}{R \cdot A}$

Stromlos bei $R_x = \frac{R_1 \cdot R_3}{R_2}$

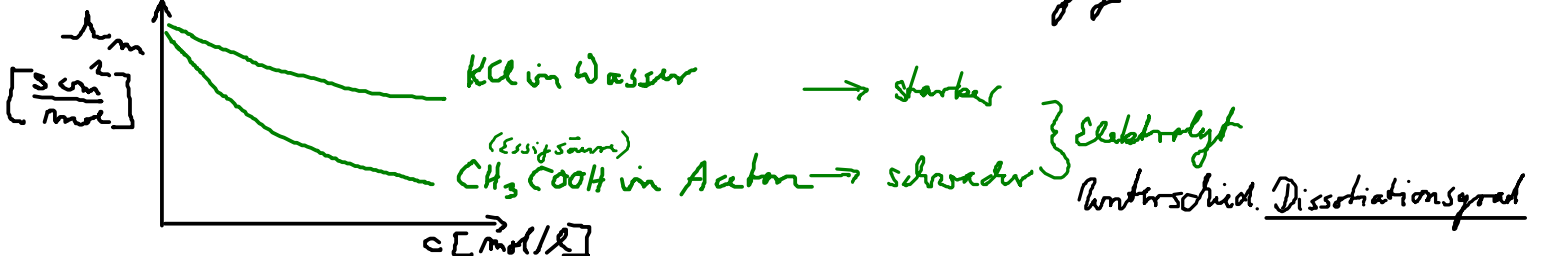


Problem: K ist konzentrationsabhängig mehr Ionen → größerer K

↳ molare Leitfähigkeit (äquivalente Leitfähigkeit)

$$\Lambda_m = \frac{K}{c}$$

Aber: Λ_m noch immer konzentrationsabhängig



Starke / Schwache Elektrolyte

Starke Elektrolyte: Salze, starke Säuren (HCl)

Schwache Elektrolyte: Schwache Brønsted Säuren, organ. Säuren
Ammoniaklösung

Starker (vollständig dissoziierter) Elektrolyt:

$$\Lambda_m(c) = \Lambda_m^0 - a \sqrt{c}$$

Kohlrauschs Quadratwurzelgesetz
(experimentell)

↳ Grenzleitfähigkeit für ∞ Verdünnung