



Foliensammlung zur Vorlesung im SS 2005

Achtung:

Diese Zusammenstellung von einzelnen Themen und Übersichten stellt nur einen *Teil* der Vorlesung dar. Sie deckt auch Teilbereiche *nicht* vollständig ab und enthält gewiss etliche Fehler. Daher freue ich mich über jeden Hinweis. Da ich mich um innere Geschlossenheit der einzelnen Folien bemüht habe, mag die Zusammenstellung trotzdem hilfreich sein.

Dr. Sigurd Bauerecker
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Braunschweig
Hans-Sommer-Strasse 10, D-38106 Braunschweig
Tel.: 0531/391-5336, Labor: 0531/391-7307, Fax: 0531/391-7308
E-mail: s.bauerecker@tu-bs.de



Physik

Chemische
Physik

Biophysik

**Physikalische
Chemie**

Biophysikalische
Chemie (neu)

Chemie

Molekularbiologie,
Biochemie,
Physiolog. Chemie

Biologie



- **Aufbau der Materie** (Atome, Moleküle, Gase, Aerosole, Flüssigkeiten, Festkörper, Plasma, ...)
- **Spektroskopie** (Wechselwirkung Licht mit Materie)
- **Statistische Theorie** (Deutung makroskopischer Erscheinungen auf molekularer Ebene)
- **Reaktionskinetik** (Geschwindigkeit von Reaktionen)
- **Transportprozesse** (Diffusion, Wärmetransport, irreversible Prozesse, ...)
- **Elektrochemie** (Membranpotential, Nervenregung, Photosynthese, ...)
- **Grenzflächenerscheinungen** (Oberflächenspannung, Kapillarität, selektiver Stofftransport, Osmose, Monolayer, Lipiddoppelschicht, ...)



- **Ideale Gase**, ideales Gasgesetz, kinetische Gastheorie, Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, Stöße, freie Weglänge;
- **Reale Gase**, Van-der-Waals-Gleichung, Flüssigkeiten, Festkörper;
- **Erster Hauptsatz** der Thermodynamik, Innere Energie, Enthalpien, Satz von Hess;
- **Zweiter Hauptsatz**, Entropie, Freie Enthalpie, Wärmekapazitäten, Freiheitsgrade, Gleichverteilungssatz;
- **Chemische Gleichgewichte**, Phasendiagramm, Massenwirkungsgesetz;
- **Mischungen und Lösungen**, chemisches Potential, kolligative Eigenschaften;
- **Chemische Reaktionskinetik**, Reaktionsordnungen, Geschwindigkeitsgesetze, Transportprozesse;
- **Elektrochemie**, Verhalten der Elektrolyte, elektrochemische Zellen, Redoxreaktionen, Elektroden, Zellpotential, Spannungsreihe;
- **Grenzflächenerscheinungen**, Wechselwirkung Licht Materie;
- Jeweils biologisch ausgerichtete Anwendungen und Beispiele.



Stand: 2005

G. Adam, P. Läger, G. Stark:

Physikalische Chemie und Biophysik. Springer, Berlin, 4. Auflage, 2003, 640 S.

P. Atkins:

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Wiley – VCH, 3. Auflage, 2001, 881 S.

W. Bechmann, J. Schmidt:

Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler. Teubner Verlag, 1. Auflage, 2001, 303 S.

A. Blaschette:

Allgemeine Chemie I. Atome, Moleküle, Kristalle. UTB, 2. Aufl., 1993.

Allgemeine Chemie II. Chemische Reaktionen. UTB, 3. Aufl., 1993.

C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter:

Basiswissen Physikalische Chemie. Teubner Verlag, 1. Auflage, 2001, 472 S.

H.-G. Henning, W. Jugelt, G. Sauer:

Praktische Chemie. Ein Studienbuch für Mediziner und Naturwissenschaftler. Harri Deutsch, 1991, 655 S.

H. Kuchling:

Taschenbuch der Physik. Fachbuchverlag Leipzig / Carl Hanser Verlag, 18. Auflage, 2004, ca. 700 S.

W. Moore:

Grundlagen der Physikalischen Chemie. Gruyter, 1990.

H.-D. Försterling, H. Kuhn:

Moleküle und Molekülanhäufungen. Eine Einführung in die Physikalische Chemie. Springer, Heidelberg, 1983, vergriffen.

N. Price, R. Dwek:

Physikalische Chemie für Biologen und Biochemiker. UTB, 1985, vergriffen.

E. Tag, W. Botsch, E. Höfling, J. Mauch:

Elektrochemie. Diesterweg, 1994, 159 S., vergriffen.

Z. Vodrazka:

Physikalische Chemie für Biologen, Mediziner, Pharmazeuten. Gruyter, 1976, vergriffen.

U. Hohm:

Einführung in die Physikalische Chemie für Biologen, Pharmazeuten etc. Vorlesungsmanuskript, <http://www.pci.tu-bs.de/aghohm/pcpb/index.html>, 2003, 81 S.

S. Bauerecker:

Zusammenstellung einzelner Gesichtspunkte der Vorlesung in Form von Folien, <http://www.tu-braunschweig.de/pci/forschung/ag/bauerecker/lehre>, 2005, ca. 40 S.



Anwendungen des idealen Gasgesetzes

- Gasvolumetrische Umrechnungen (z.B. in Analytik)
- Umrechnung auf Normalbedingungen $p = 1,013 \text{ bar}$, 0 °C (z.B. Erdgas)
- Molmassenbestimmung
- Gasthermometer
- CO_2 -Gehalt im Blut nach **VAN SLYKE** und **NEILL**



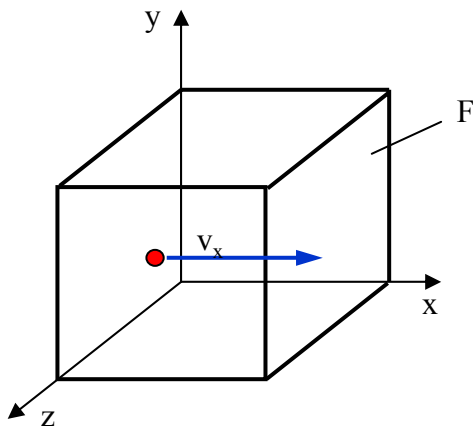
- Physiologische Umsetzung unter Beteiligung von Gasen (z.B. in **WARBURG**-Apparaturen, Gärungsreaktionen)

Kinetische Behandlung des idealen Gases

(Beispiel für **deduktive** Behandlung phys.-chem. Vorgänge)

Modell des idealen Gases:

- Moleküldurchmesser klein gegen mittleren Molekülabstand
- keine Kraftwirkungen zwischen Molekülen
- geradlinig fortschreitende Bewegung, auch bei Stößen (Wand, Moleküle), klass. Gesetze Mechanik



Mit Fläche F kommen in dt

$\frac{1}{2} \cdot N \cdot v_x \cdot dt \cdot F$ Moleküle zum Stoss.

Jedes überträgt Impuls $2 \cdot M \cdot v_x$ auf Fläche, M Molekülmasse.

Alle zusammen daher

$$dB = \sum \frac{1}{2} \cdot N \cdot v_x \cdot dt \cdot F \cdot 2 \cdot M \cdot v_x = \sum N \cdot M \cdot v_x^2 \cdot dt \cdot F$$

Einführung mittleres Geschwindigkeitsquadrat

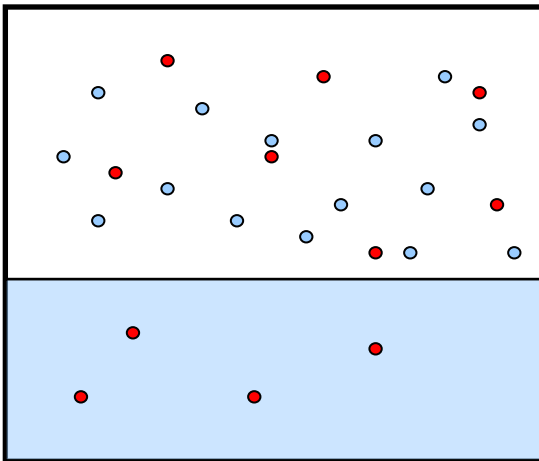
$$\Delta B = N \cdot M \cdot \overline{v_x^2} \cdot \Delta t \cdot F$$

Druck p definiert als

$$p = K / F = 1/F \cdot \Delta B / \Delta t = N \cdot M \cdot \overline{v_x^2}$$

Dalton'sches Gesetz

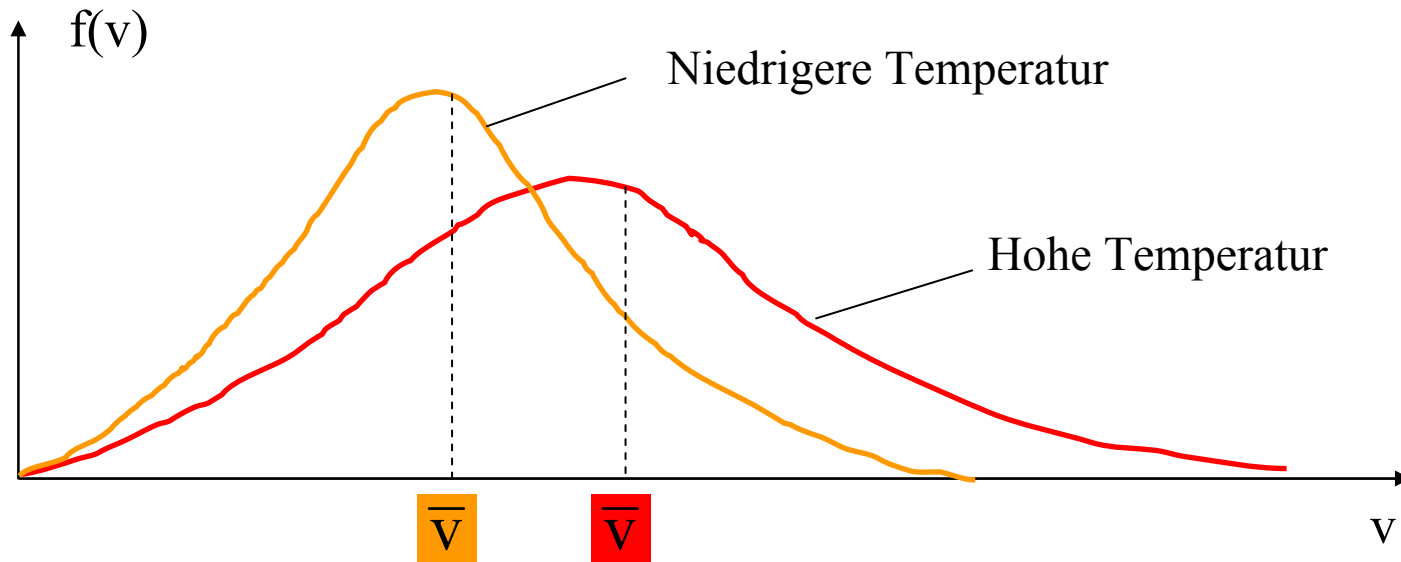
Der Gesamtdruck des Gasgemisches ist gleich der Summe der Partialdrücke, d.h., Summe der Drücke der einzelnen Gase.



Die Dampfbildung über einer verdunstenden Flüssigkeit wird durch Anwesenheit anderer Dämpfe/Gase nicht beeinflusst. Der entstehende Dampfdruck heißt **Partialdruck**.

Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle

- fortwährende Stöße zwischen den Molekülen
- laufende Änderung von Richtung und Geschwindigkeit
- als Geschwindigkeit können alle Beträge und Richtungen vorkommen (Extreme sind selten)
- im thermischen Gleichgewicht stellt sich eine konst. Verteilungsfunktion $f(v)$ ein: die **MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung**





VAN-DER-WAALS-Gleichung (1873):

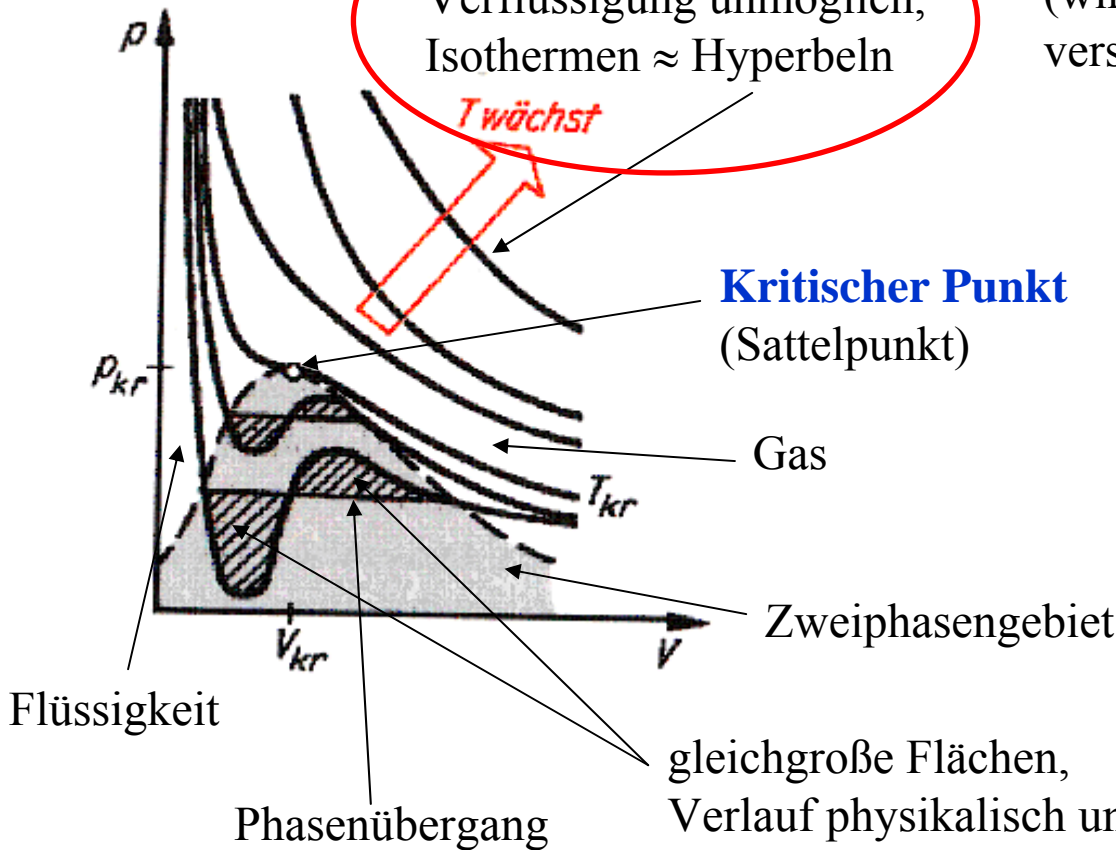
$$(p + a/V^2) (V - b) = RT$$

pV – Diagramm

Bereich ideales Gas,
Verflüssigung unmöglich,
Isothermen \approx Hyperbeln

Anziehungsterm
(wirkt wie druck-
verstärkend)

Abstoßungsterm
(Zusammenhang mit
effektivem Eigenvolumen
der Teilchen)



a, b, Van-der-Waals-Konstanten,
müssen empirisch bestimmt
werden, z.B. aus kritischen
Daten:

$$T_{kr} = 8a / 27bR,$$

$$p_{kr} = a / 27b^2,$$

$$V_{kr} = 3b.$$



| Bezeichnung | Bereich (mbar) | Anwendungen, Bedeutung |
|------------------------|---------------------|---|
| Ultrahochvakuum | $< 10^{-7}$ | Wissenschaftliche Forschung, Weltraumsimulation |
| Hochvakuum | $10^{-7} - 10^{-4}$ | Molekulardestillation, Hochvakuumsublimation, Hochvakuum-Schmelzen und Gießen |
| Feinvakuum | $10^{-4} - 1$ | Gefriertrocknung, Sublimative Reinigung, Glühlampenherstellung |
| Grobovakuum | $1 - 10^3$ | Konservierung („Einkochen“), Vakuumverpackung, Destillation unter vermind. Druck Himalaja (8,85 km \Rightarrow 320 mbar) |
| Normaldruck | um 10^3 | Luftdruck auf Meereshöhe, Sprühtrocknung |
| Hochdruck | $10^4 - 10^6$ | Synthesen (z.B. NH_3), Hochdruckgasextraktion (z.B. Entkoffeinierung, Aromen), Untertagespeicherung von Gasen |
| Höchstdruck | $10^6 - 10^9$ | Geologische Prozesse, Diamantsynthese |



System

- Komplexes Gebilde, kann feste, flüssige Stoffe, Gase enthalten
- Teil der Welt, vom Rest der Welt (**Umgebung**) abgegrenzt
- Materieaustausch Energieaustausch mit Umgebung möglich:
 - nein nein **abgeschlossenes System**
 - nein ja **geschlossenes System**
 - ja ja **offenes System**
- **Homogenes System**: einphasig (Wasser, Salzkristall, Luft, Salzlösung)
- **Heterogenes System**: mehrphasig (Milch, Sand, Rauch, Nebel)

Phase

Bis in molekulare Bereiche physikalisch homogener Teil eines Systems.

Zustandsgröße

Die Systemeigenschaften sind messbar und beschreiben den Zustand des Systems (Beschreibung Aggregatzustand z.B. über Kompressibilität). Das System ist im **Gleichgewicht**, wenn es seinen Zustand nicht selbsttätig zu verändern sucht. Die **Gleichgewichtsbedingungen** sind reproduzierbar, durch **Zustandsgrößen** (**Zustandsvariable**) charakterisierbar und hängen nicht von der Vorgeschichte des Systems ab.

- **Intensive Zustandsgrößen**: sie sind *unabhängig* von der Stoffmenge der Phase (Druck, Temperatur, Konzentration). Sie sind *nicht additiv*.
- **Extensive Zustandsgrößen**: sie sind abhängig von der Stoffmenge der Phase (Masse, Volumen). Sie sind *additiv*.

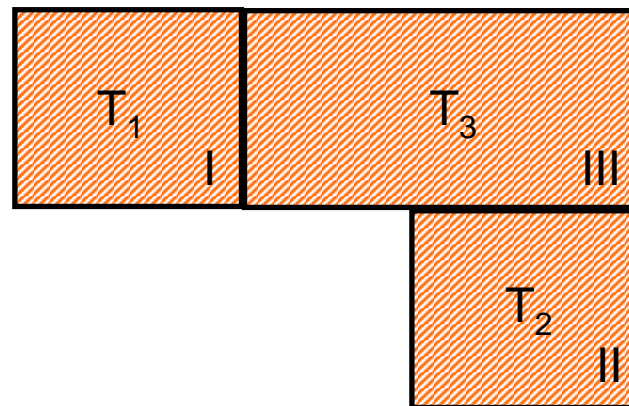
Zustandsfunktion

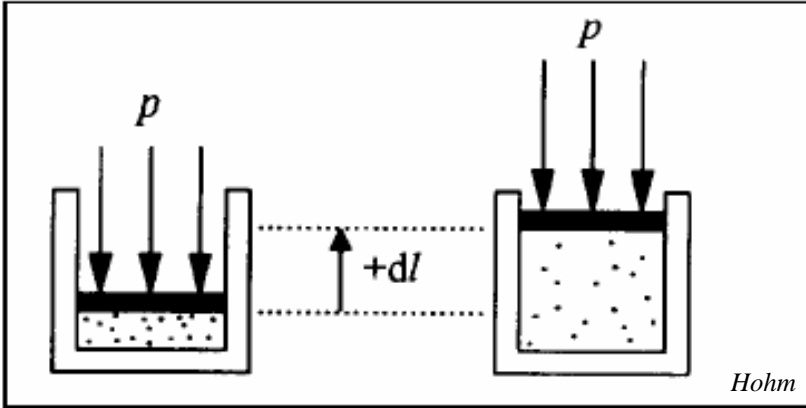
Die einzelnen **Zustandsgrößen** eines Systems sind durch die **Zustandsgleichung** (**Zustandsfunktion**) miteinander verknüpft (Zustandsgleichung ideales Gas: $pV = nkT$).

Erfahrungstatsache:

Sind 2 Körper (geschlossene Systeme) I und II mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht (intensive Eigenschaft), so sind sie auch miteinander im thermischen Gleichgewicht.

Anders: Aus $T_1 = T_3$ und $T_2 = T_3$ folgt $T_1 = T_2$

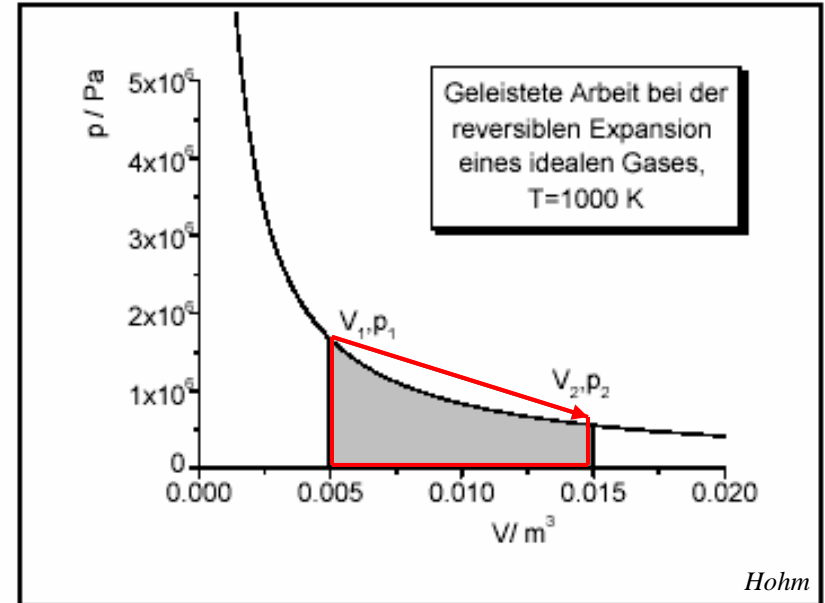




Expansion Gas gegen äußeren Druck p .
Volumen V in Zylinder dehnt sich über beweglichen Kolben mit Fläche F aus.
System leistet Arbeit an Umgebung:

$$\delta W = -K dl = -pdV = -\frac{nRT}{V} dV$$

\swarrow Kraft $K = pF \frac{dl}{dl} = p \frac{dV}{dl}$ \nwarrow id. Gas



Die vom Gas geleistete Arbeit ist (graue Fläche):

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

ΔW ist wegababhängig, **siehe rot umspannte Fläche**. Daher ist W keine Zustandsfunktion!



Meistens möchte man die Eigenschaften eines Systems nicht als Funktion von T und V, sondern lieber als Funktion von T und p beschreiben.

Grund: Chemische Prozesse laufen oft bei konstantem Normaldruck ab.
⇒ dann nur noch T als variable Systemgröße.

Darum ist eine weitere Zustandsgröße, die **Enthalpie H** zweckmäßig.

Definition:

$$\mathbf{H = U + pV}$$

Es war

$$dU = \delta q - p \cdot dV$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (\text{Produktregel})$$

⇒

$$\mathbf{dH = \delta q + V \cdot dp}$$

Demnach

$$H = H(T, p)$$

einfaches System

$$H = H(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

zusammengesetztes System

Messung von:

1. **Wärmekapazitäten** (T ändert sich, äußere Bedingungen und stoffliche Beschaffenheit bleiben konstant).
2. **Wärmetönungen** (T konst., Änderung der stofflichen Beschaffenheit beim Aggregatzustand, bei chemischen Reaktionen, ...).
3. **Nichtthermische Vorgänge** (radioaktive Umwandlungen, Strahlungsmessungen, ...).

Beispiel: Messung der molaren Wärmekapazität C_p^m

Definierte elektr. Energie $RI^2\Delta t$
(Strom I , Widerstand R , Zeit-
raum Δt) erwärmt Probe um ΔT .

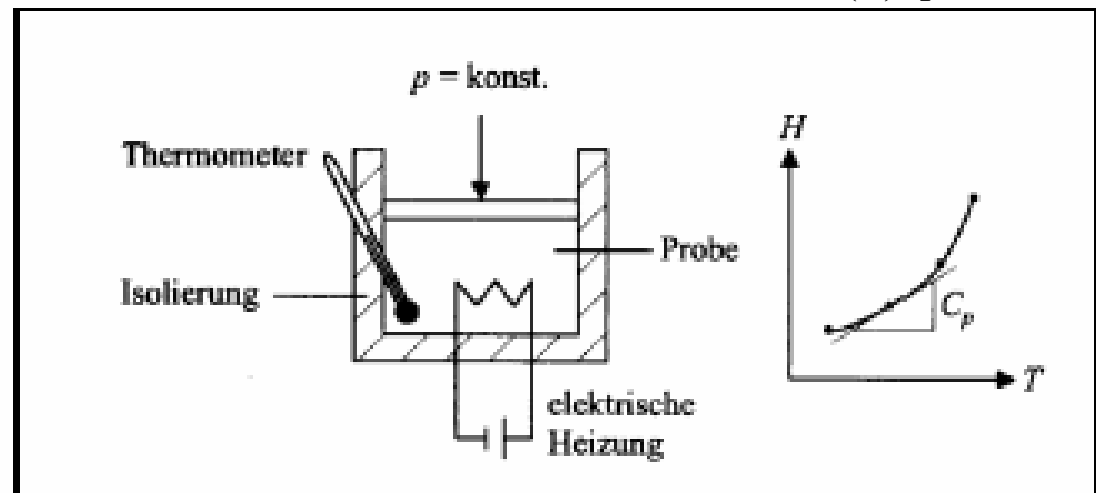
C_p^m wird bestimmt aus:

$$\Delta H = c_p^m n \Delta T = RI^2 \Delta t$$

$$c_p^m \Delta T \quad \Delta H = q = RI^2 \Delta t$$

Kalorimeter

$H = H(T), p = \text{const.}$





| Prozess | Bedingung für System | Mathem. Formulierung |
|---------------|---|--------------------------------|
| isotherm | Temperatur konstant | $T \text{ konst.}, dT = 0$ |
| isochor | Volumen konstant | $V \text{ konst.}, dV = 0$ |
| isobar | Druck konstant | $p \text{ konst.}, dp = 0$ |
| adiabatisch | Kein Wärmeaustausch mit Umgebung | $\delta q = 0$ |
| isenthalpisch | Enthalpie konstant | $H \text{ konst.}, dH = 0$ |
| isoster | Molzahlen Einzelkomponenten konstant | $n_i \text{ konst.}, dn_i = 0$ |
| reversibel | Ständig im Gleichgewicht | $S \text{ konst.}, dS = 0$ |
| irreversibel | Nicht immer im Gleichgewicht | $S \text{ wächst}, dS > 0$ |

Wärmekapazität mehratomige Gase

Zweiatomige Gase ($O_2, N_2, H_2, NO, HCl, \dots$)

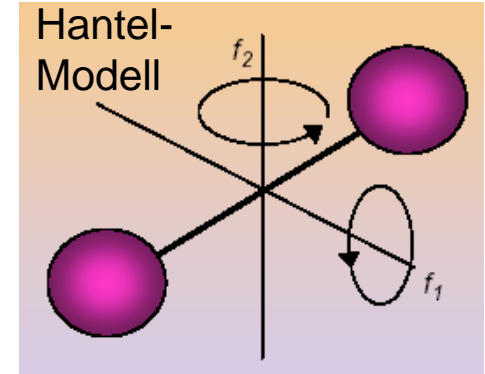
Freiheitsgrade

3 Translation

2 Rotation

(1 Schwingung, eingefroren bei tiefen T \Rightarrow Quantentheorie)

$$\underline{C_p} = C_v + R = 3/2 R + 2/2 R + R = \underline{7/2 R}$$



Mehratomige Gase

Lineare Moleküle

($CO_2, N_2O, C_2H_2, \dots$)

Freiheitsgrade

3 Translation

2 Rotation

$3N - 5$ Schwingung

Gewinkelte Moleküle

(H_2O, SO_2, NH_3, \dots)

3 Translation

3 Rotation

$3N - 6$ Schwingung

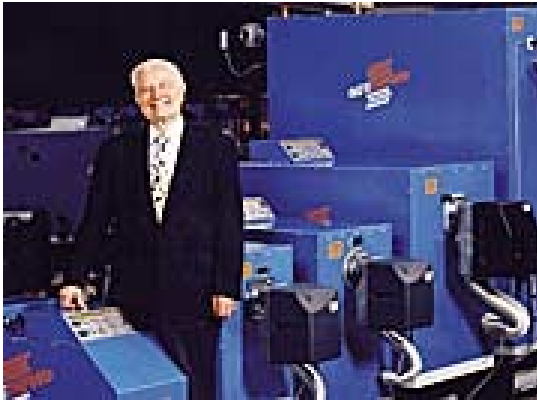
Aufteilung der $3N$ **Bewegungskoodinaten** (= **Freiheitsgrade**): 3 für Schwerpunkts-translation, 3 für Schwerpunktsrotation (2 lineares Molekül!), Rest für relative Positionen der Atome im Molekül. Die Schwingungen sind wiederum erst bei rel. hohen T angeregt.



Phasenumwandlungs- Reaktions- und Bildungsenthalpien

| Enthalpie | Symbol | Prozess, Beispiel | Abkürzung |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|---|
| Phasenumwandlungsenthalpien: | | Latente Wärme, Wärmezufuhr bewirkt keine T-Erhöhung, $T = \text{const.}$ | s solid, l liquid, g gaseous |
| Verdampfungsenthalpie | $\Delta_{\text{vap}} H^\theta$ | $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ | vap vaporisation |
| Schmelzenthalpie | $\Delta_{\text{fus}} H^\theta$ | $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ | fus fusion |
| Sublimationsenthalpie | $\Delta_{\text{sub}} H^\theta$ | $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ | sub sublimation |
| Umwandlungsenthalpie | $\Delta_{\text{tr}} H^\theta$ | Graphit \rightarrow Diamant (Fest-fest-Umwandlung) | tr transition |
| Reaktionsenthalpie | $\Delta_{\text{r}} H^\theta$ | $\text{H}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ $\Delta_{\text{r}} H^\theta < 0$ exotherme, $\Delta_{\text{r}} H^\theta > 0$ endotherme Reaktion | r reaction |
| Verbrennungsenthalpie | $\Delta_{\text{c}} H^\theta$ | $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ | c combustion |
| Hydratationsenthalpie | $\Delta_{\text{hydr}} H^\theta$ | Anlagerung Wassermoleküle an gelöste/dispergierte Stoffe | hydr hydration |
| Bildungsenthalpie | $\Delta_{\text{f}} H^\theta$ | für Bildungsreaktion für 1 Mol der Verbindungen, aus den bei 25°C thermodyn. stabilsten Modifikationen ihrer Elemente | f formation |

ΔH^θ molare Standardenthalpien (bei 1 bar = 10^5 Pa)

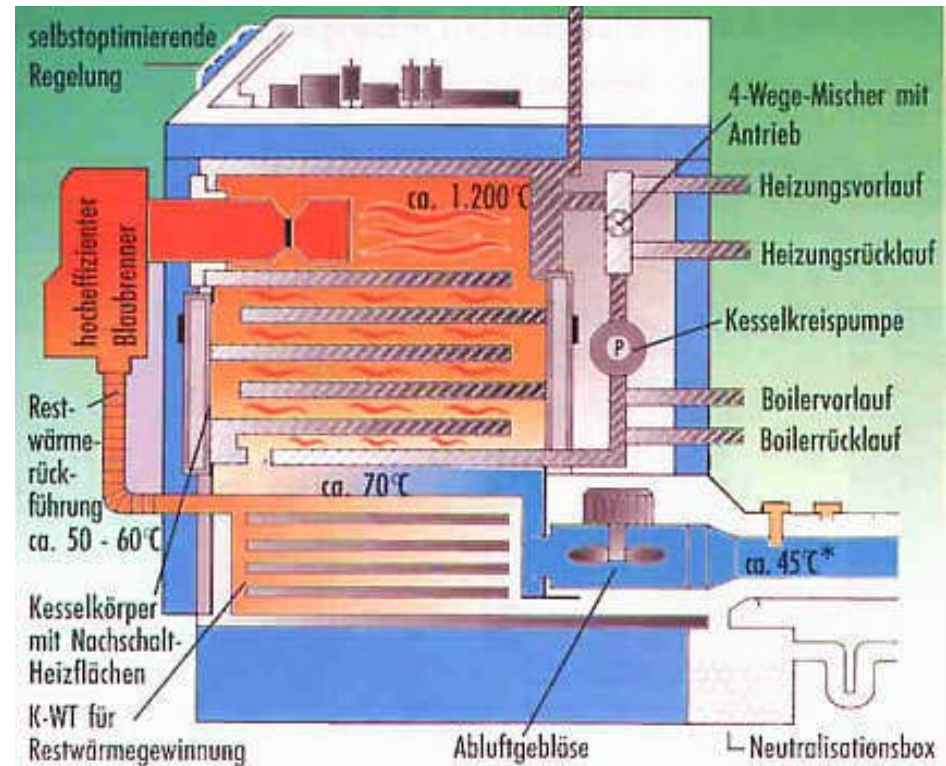


Bäckermeister VETTER, Erfinder des Brennwertkessels aus Peine

Pressemittteilung in der Fachzeitschrift umwelttechnik, Ausgabe 11/12-99

Brennwertkessel Latent genutzt

Ein Drittel des Energieverbrauchs wird in Deutschland zum Heizen eingesetzt; durch den Einsatz von Heizkesseln mit Brennwerttechnologie könnten jährlich ca. 5 bis 10 Mrd. m³ Gas bzw. Öl eingespart werden. Im Brennwertkessel werden die Abgase so oft umgeleitet, bis auch die letzte Restwärme ausgebeutet ist und die Abgase auf eine Temperatur von 8° bis 30°C abgekühlt sind. Energieeinsparungen von bis zu 50% werden so möglich. Gewollter Nebeneffekt ist die drastische Reduzierung des Schadstoffausstoßes. Die Veritherm-Voll-Brennwertkessel machen bei Vollastbetrieb zu jeder Zeit neben der kompletten fühlbaren Wärme auch die latente Wärme, die im Brennstoff enthalten ist, nutzbar, denn die Taupunkte von Öl und Gas werden dauerhaft und deutlich unterschritten und eine Dauerkondensation erreicht.

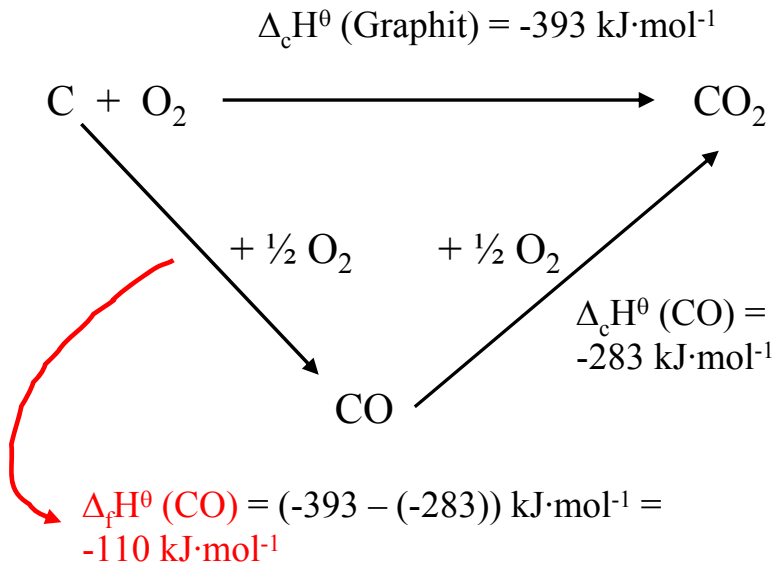




Hess'scher Satz: Die Reaktionsenthalpie einer gegebenen Reaktion ist unter gleichen Reaktionsbedingungen eine konstante Größe. Dies gilt unabhängig davon, in wie vielen Schritten und über welche Zwischenstufen ein Reaktionsprodukt gewonnen wird. Thermodynamische Grundlage ist die Wegunabhängigkeit von ΔH .

Anwendungsbeispiel:

Bestimmung der Bildungsenthalpie von CO



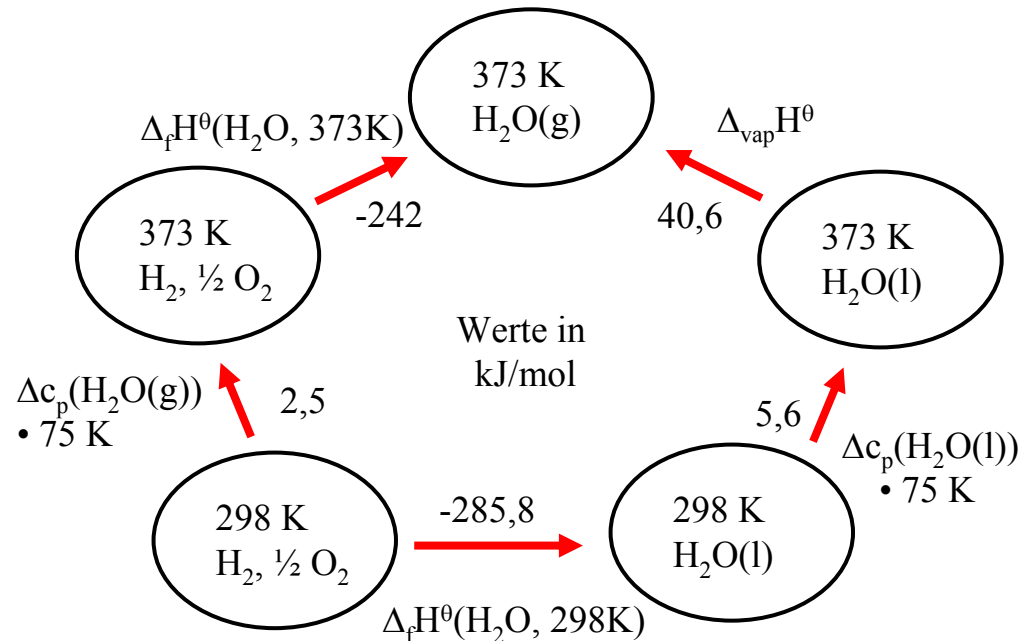
Kirchhoffsches Gesetz der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_R H_{T_2} - \Delta_R H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT$$

Für temperaturkonstante Wärmekapazität folgt:

$$\Delta_R H_{T_2} - \Delta_R H_{T_1} = \Delta \bar{c}_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Anwendungsbeispiel:





- Temperatenausgleich durch **Wärmeleitung**, z.B heiße Tasse Kaffee
- Konzentrationsausgleich durch **Diffusion**, z.B. Tropfen Tinte in Wasser
- Ausströmen eines Gases ins Vakuum (**Effusion**)
- Auflösen von Zucker in Kaffee (**Lösung**)
- Springende Kugel/Ball verliert kinetische Energie (**Wärmeumwandlung**)
- Unordnung im Zimmer nimmt zu (**Entropiezuwachs**)

Solche Prozesse verlaufen zeitlich offenbar **spontan** in einer Richtung. Man nennt sie **irreversibel**. Der Ablauf in umgekehrter Richtung ist nicht spontan. Er kostet Energie. Arbeit muß geleistet werden, um den Anfangszustand wieder zu erreichen.

Extreme Beispiele für irreversible Reaktionen: **Explosionen, Verbrennungen.**

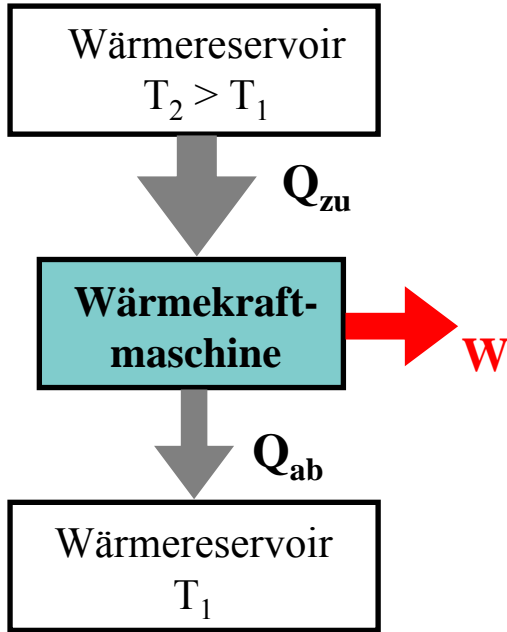


Neben den häufigeren **irreversiblen** Prozessen gibt es auch seltener **reversible** (oder zumindest angenähert reversible) Prozesse. Diese bewegen sich meist sehr langsam von Gleichgewichtszustand zu Gleichgewichtszustand, quasi unendlich langsam. Bei der Umkehr reversibler Prozesse bleibt keine dauernde Veränderung zurück.

Beispiele:

- Kompression eines Gases (Luftpumpe)
- Laden/Entladen eines Akkus (Auto)
- elektrischer Schwingkreis (ohne el. Widerstand)
- Schwingendes Federpendel im Vakuum (reversibel und schnell ablaufend!)

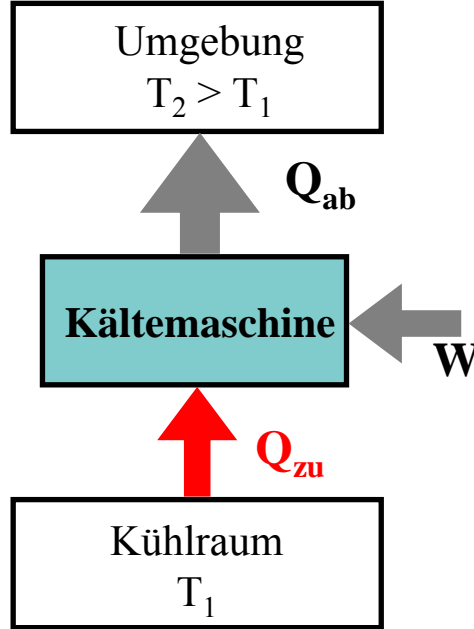
Ist eine **Belousov-Zhabotinsky-Reaktion** ein reversibler Prozess?



Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{zu}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

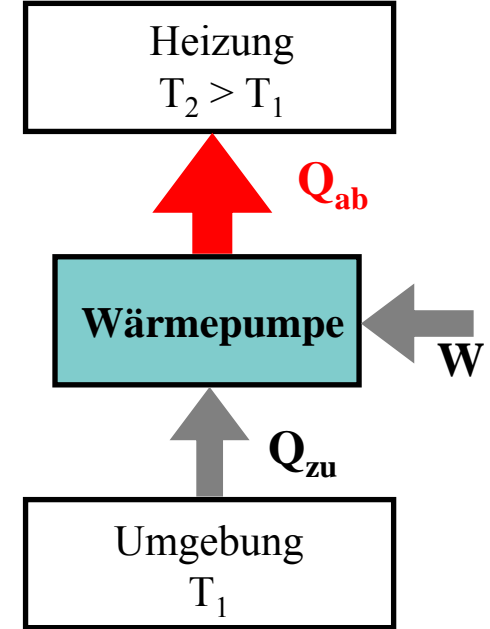
Carnot-Rechtsprozess
Bsp.: **Stirlingmotor**
 $T_2=1200 \text{ K}, T_1=300 \text{ K}$
 $\eta_{id}=0,75$
 $\eta_{real}=0,3 \text{ bis } 0,4$



Leistungszahl:

$$\epsilon_{KM} = \frac{Q_{zu}}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Carnot-Linksprozess
Bsp.: **Kühlschrank**
 $T_2=310 \text{ K}, T_1=270 \text{ K}$
 $\epsilon_{id}=6,75$



Leistungszahl:

$$\epsilon_{WP} = \frac{|Q_{ab}|}{W} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Carnot-Linksprozess
Bsp.: **Erdwärmepumpe**
 $T_2=313 \text{ K}, T_1=273 \text{ K}$
 $\epsilon_{id}=7,8 \quad \epsilon_{real}=3 - 5$
Arbeitsanteil: 20 bis 33 %!



Definition Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{-w}{q_2} = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = 1 + \frac{q_1}{q_2}$$

Aus dem Gedankenexperiment des „**Carnotschen Kreisprozesses**“ ergibt sich der maximale Wirkungsgrad eines **reversiblen** Vorgangs zu:

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Dabei werden reversible Teilprozesse am idealen Gas (adiabatische Expansion, isotherme Kompression) unter Berücksichtigung des 2. Hauptsatzes durchgeführt, **CARNOT (1824)**.

Bsp.: Wirkungsgrad für Arbeitsmedium Wasser bei krit. Temperatur (647 K) und Kühlung durch Umgebung (293 K): $\eta = (647 - 293 / 647) = 0,547 \approx 55 \%$.

Der reale Wirkungsgrad ist niedriger aufgrund von Verlusten (Reibung, nichtideale Isolierung, ...)



Formulierungen:

- Es gibt kein **Perpetuum Mobile zweiter Art**, also keine Maschine (keinen Prozess), die (der) ausschließlich Arbeit unter Abkühlung eines Wärmereservoirs liefert.
- Alle spontan im abgeschlossenen System ablaufenden Vorgänge produzieren Entropie (erniedrigen den Grad der Ordnung).
- Die Entropie des Universums nimmt zu.
- Für jeden homogenen Bereich (System) existiert eine extensive Zustandsfunktion, die Entropie S des Bereichs (Systems), mit folgenden Eigenschaften:
 - A) Für kleinste (infinitesimale) Zustandsänderungen gilt: $TdS = dU + pdV$,
(U , V , unabhängige Zustandsvariablen, konstante Stoffmengen).
 - B) Die Entropieänderung dS des Bereichs (Systems) kann immer in zwei Anteile zerlegt werden: $dS = d_eS + d_iS$,
(Indices: e für Austausch mit Umgebung (exchange), i für inneres System). Es gilt:
 - $d_eS = 0$ für thermisch isoliertes System,
 - $d_eS = \delta Q/T$ für geschlossenes System (thermisch leitende Wände),
 - $d_iS = 0$ für reversible Zustandsänderung,
 - $d_iS > 0$ für irreversible Zustandsänderung, $d_iS < 0$ ist stets unmöglich.



3. Hauptsatz der Thermodynamik

Dieser ist wie der 1. und 2. Hauptsatzes ein **Erfahrungssatz** (NERNST, PLANCK):

Die Entropien aller ideal kristallinen Substanzen besitzen bei $T = 0$ den gleichen Wert. Dieser Wert wird gleich null gesetzt: $S(T=0) = 0$.

- in Einklang mit der Anschauung versteht man die **Entropie als Maß für die Unordnung**.
- dieser Satz gilt für **ideale Kristalle** unterschiedlicher Modifikationen (z.B. monokliner oder rhombischer Schwefel)
- dieser Satz gilt nicht für **amorphe Substanzen**!

Mit dem 3. Hauptsatz kann man $S = S(T, p)$ explizit berechnen. Für viele Stoffe sind die Entropie-Werte tabelliert, vor allem für **Standardbedingungen**:

S_{298}^{\ominus}

Molare Standardentropie

SATP = standard *ambient temperature*
and *pressure*: 298,15 K und 10^5 Pa = 1 bar



Definition der **Freien Enthalpie G** nach **J. W. GIBBS**:

$$G = H - T \cdot S$$

Für isobare Prozesse ($p = \text{konst.}$) gilt: $dH - TdS \leq 0$.

Also:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$$dG = dH - TdS \leq 0$$

GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

Wir haben damit eine wichtige Beziehung für freiwillig ablaufende (= spontane) isotherme und isobare Vorgänge in geschlossenen Systemen:

G strebt einem Minimum zu. Vorgänge laufen nur spontan ab, wenn $\Delta G < 0$.
 \Rightarrow Aussage über die Triebkraft einer Reaktion (eines Prozesses).



Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$

Freiwilliger Ablauf chemischer Reaktionen bei

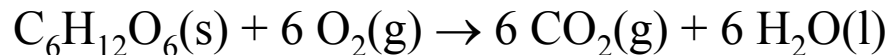
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S < 0$$

| | $\Delta_r H$ | $\Delta_r S$ | Folgerung über Freiwilligkeit des Vorgangs : |
|----|--------------|--------------|---|
| a) | < 0 | > 0 | Bei <u>jeder</u> Temperatur möglich, $\Delta_r G$ stets < 0 |
| b) | > 0 | < 0 | Bei <u>keiner</u> Temperatur möglich, $\Delta_r G$ stets > 0 |
| c) | < 0 | < 0 | Bei <u>niedriger</u> Temperatur begünstigt, da dort $\Delta_r G < 0$ wahrscheinlicher |
| d) | > 0 | > 0 | Bei <u>hoher</u> Temperatur begünstigt, da dort $\Delta_r G < 0$ wahrscheinlicher |

Vorgänge vom Typ c) heißen **enthalpiegetrieben**.

Vorgänge vom Typ d) heißen **entropiegetrieben**.

Beispielreaktion: Oxidation von Glukose (**Verbrennung**)



$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \cdot \Delta_r S^\ominus = (-2794 - 298 \cdot 0,262) \text{ kJ/mol} = -2872 \text{ kJ/mol}$$

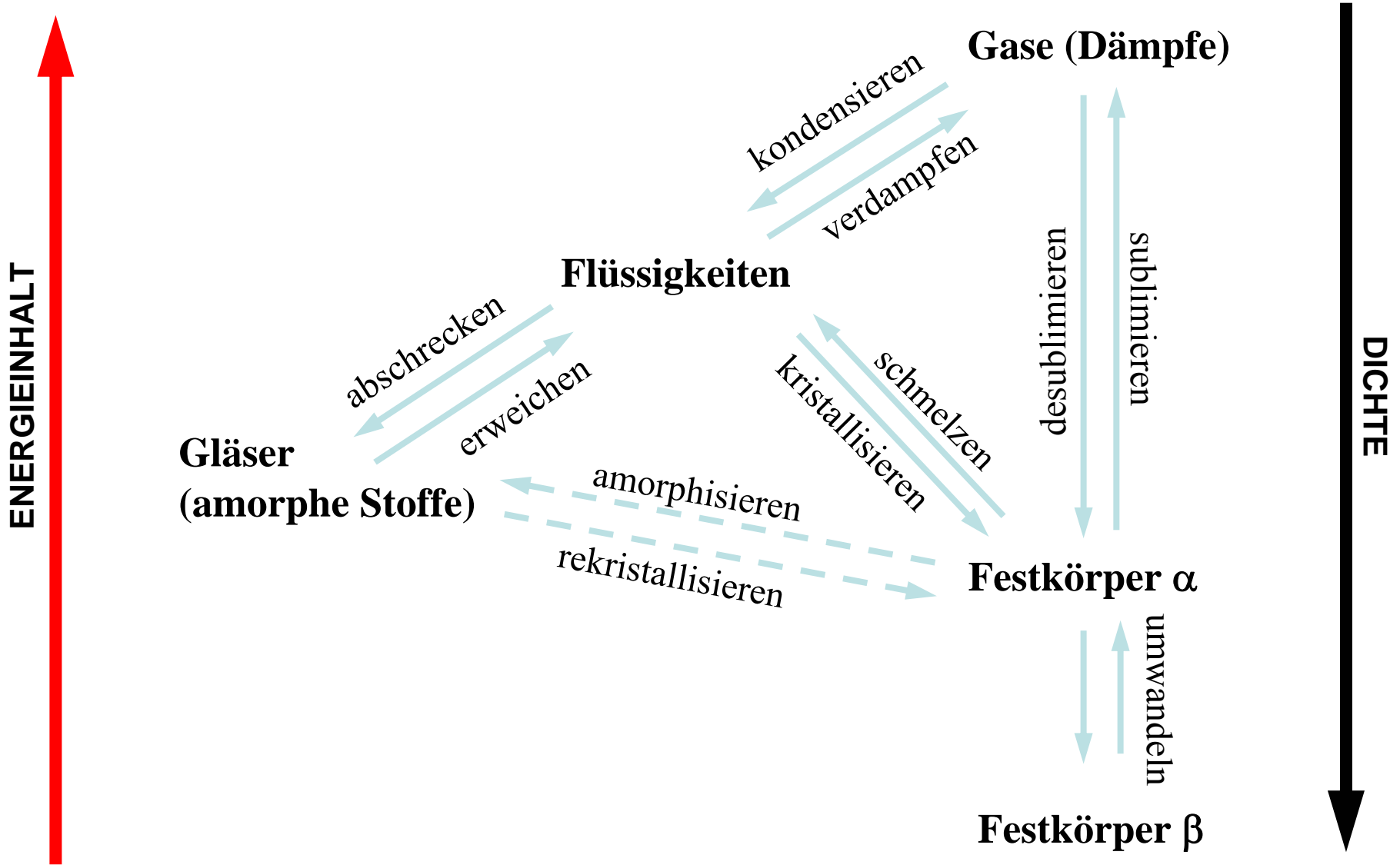
Berechnet über **Freie Standardbildungsenthalpien**:

$$\Delta_r G^\ominus = [6 \cdot (-394) + 6 \cdot (-237) - (-911) - 6 \cdot 0] \text{ kJ/mol} = -2875 \text{ kJ/mol}$$



Aggregatzustände und Phasenumwandlungen

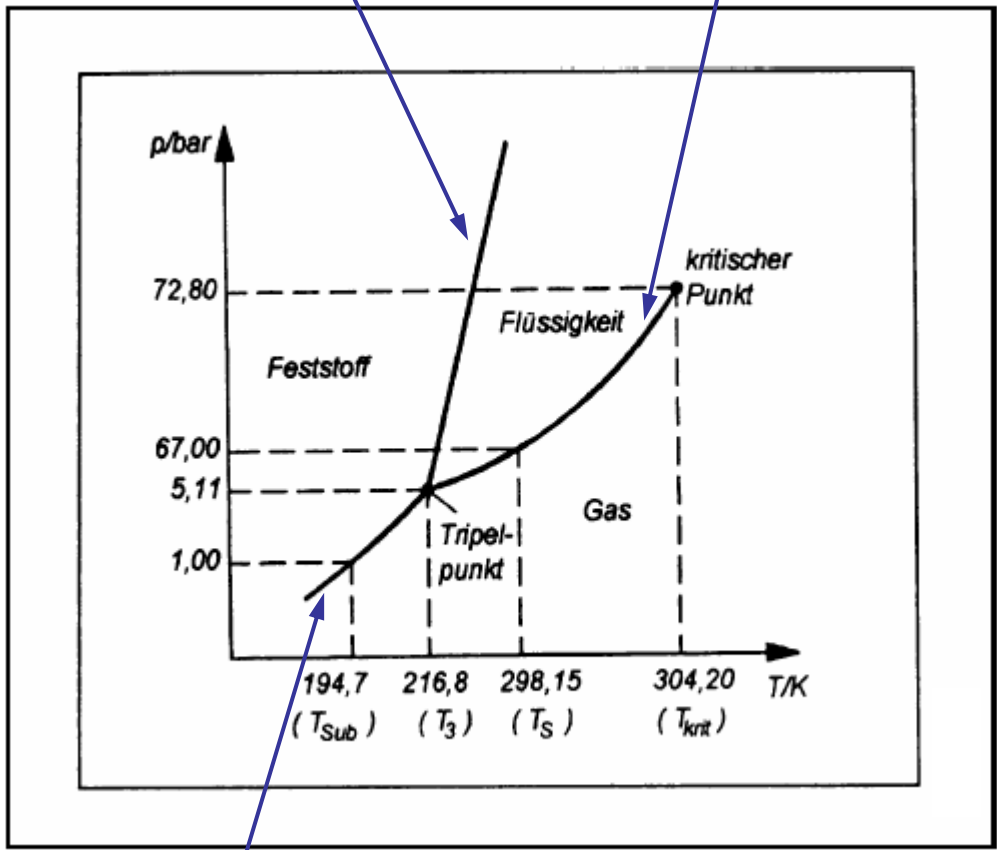
Bauerecker
PC für Biologen ...



Phasendiagramm eines Reinstoffes

Schmelzkurve

Dampfdruckkurve



Sublimationskurve

Gibbssche Phasenregel

$$F = K - P + 2$$

F Anzahl der Freiheitsgrade des Systems (Zahl der Zustandsvariablen die unabhängig von der Zahl der Phasen geändert werden können).

K Anzahl der Komponenten

P Anzahl der Phasen

Phasenregel gilt im Gleichgewicht



Wir betrachten ein geschlossenes System aus einer Komponente, die in zwei Phasen vorliegt (gekennzeichnet durch " und '). **Phasengleichgewicht** bedeutet, dass die **Freie Umwandlungsenthalpie** null ist (sonst würde sich die eine Phase weiter in die andere umwandeln):

$$G'' - G' = \Delta_{tr}G = 0 \Rightarrow dG'' = dG'$$

mit $dG = Vdp - SdT$ folgt

$$V''dp - S''dT = V'dp - S'dT,$$

$$(V'' - V') dp = (S'' - S') dT \Rightarrow (dp/dT)_{koex} = (S'' - S') / (V'' - V'),$$

mit $S'' - S' = \Delta_{tr}S = \Delta_{tr}H / T$ und $V'' - V' = \Delta_{tr}V$ folgt

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{koex} = \frac{\Delta_{tr}H}{T \cdot \Delta_{tr}V}$$

CLAUSIUS – CLAPEYRONsche Gleichung



| metallische (geschmolzene Metalle) | polare (auch geschmolzene Salze) | unpolare |
|--|---|---|
| Hohe elektr. Leitfähigkeit ⇒ vollständige Ionisation in Rumpffionen und Elektronengas, metallischer Glanz | mäßige Leitfähigkeit ⇒ teilweise Ionisation | Sehr geringe elektrische Leitfähigkeit („Isolatoren“) ⇒ Keine Ionisation |
| Na, Hg, Al, Au | H ₂ O, HNO ₃ , BiCl ₃ , CH ₃ OH, ... | CCl ₄ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₁₂ , C ₆ H ₁₄ , ... |
| | Stark assoziiert | Gering assoziiert |



Frage:

Welches Gesamtvolumen V einer Flüssigkeit mit der **Zähigkeit** (**Viskosität**) η durchströmt einen Zylinder mit Radius R und Länge l pro Zeiteinheit t , wenn zwischen beiden Enden eine Druckdifferenz Δp angelegt ist? Dieses:

$$V = \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot t \cdot R^4}{8\eta \cdot l}$$

Gesetz von HAGEN-POISSEUILLE

Folgerungen:

- Transportiertes Fluidvolumen steigt mit der **4. Potenz** des Rohr (Kapillar) – Radius!
- Verdopplung des Rohrradius bewirkt 16fachen Volumentransport!
- **Variation des Kapillarradius mit glatter Gefäßmuskulatur erlaubt eine effektive Regulation der Durchblutung von tierischem Gewebe.**



| Substanz | T / °C | $\eta / 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ |
|-----------------|--------|--|
| Wasser | 0 | 1,789 |
| | 20 | 1,005 |
| | 40 | 0,653 |
| | 100 | 0,282 |
| Ethylether | 20 | 0,243 |
| Glycerin | 0 | 12110 |
| | 20 | 1499 |
| n-Heptan | 20 | 0,409 |
| n-Nonan | 20 | 0,711 |
| n-Tetradekan | 20 | 2,18 |
| n-Hexadekan | 20 | 3,34 |
| Luft | 0 | 0,0171 |
| | 40 | 0,0190 |
| Wasserstoff-Gas | 0 | 0,00835 |
| Helium-Gas | 0 | 0,0186 |
| Neon-Gas | 0 | 0,0297 |

Beachte:

- Viskosität η nimmt bei Flüssigkeiten mit steigender Temperatur sehr stark ab:

$$\eta \approx A e^{B/T}$$

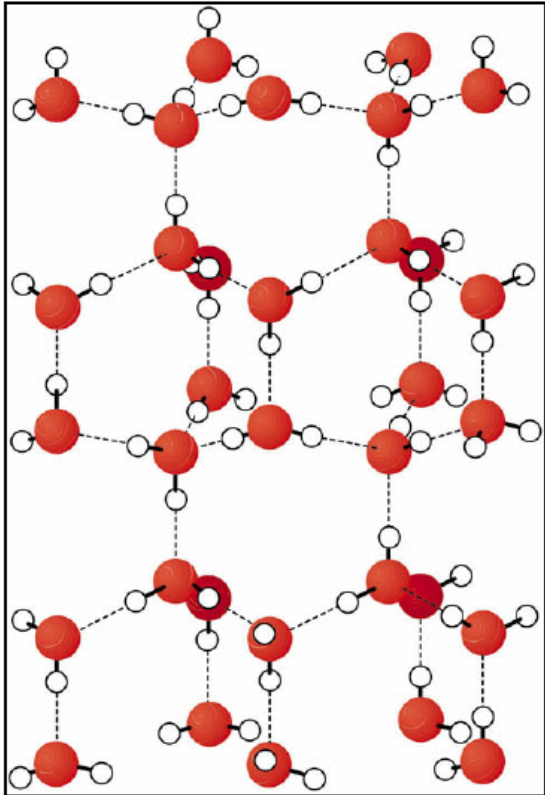
A, B empirische Konstanten

- Bei Gasen nimmt Viskosität η mit steigender Temperatur zu!



- **Massenkonzentration (Partialdichte)** m_i/V
- **Volumenkonzentration** V_i/V
- **Stoffmengenkonzentration** (früher auch: **Molarität**) $c = n_i/V$
- **Massengehalt (Massenbruch)** $m_i/\Sigma m_i$
- **Volumengehalt (Volumenbruch)** $V_i/\Sigma V_i$
- **Volumenprozent** $100 \cdot V_i/V_{Lsg}$
- **Stoffmengenanteil** (früher auch: **Molenbruch**) $x_i = n_i/\Sigma n_j$

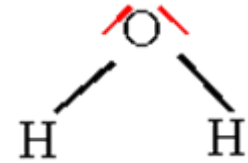
↙ Hier bevorzugt verwendet



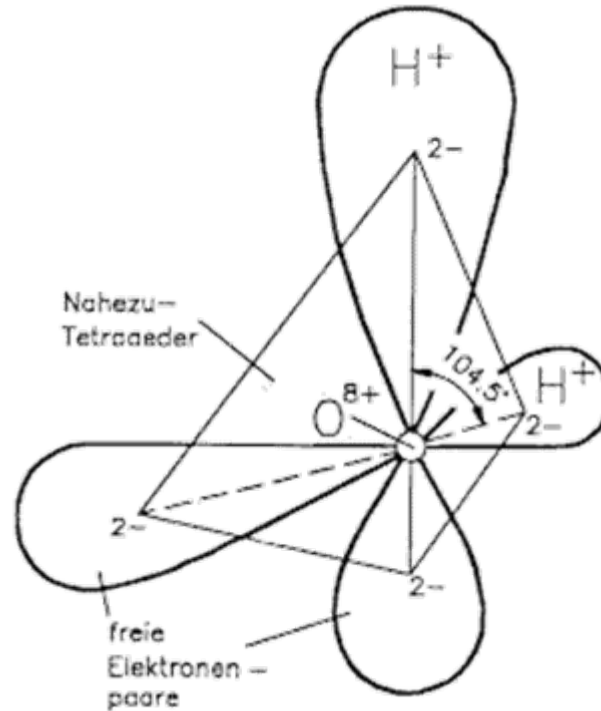
Gittermodell von Eis mit Wasserstoffbrückenbindungen



Wassermolekül



Lewis-Strukturmodell



Struktur des Wassermoleküls



Wasser – Besondere Eigenschaften

Bauerecker
PC für Biologen ...

| Eigenschaft | Im Vergleich | Bedeutung / Auswirkung |
|---------------------------------|--|--|
| Wärmekapazität | Extrem hoch, nur fl. NH_3 höher | Temp.-Ausgleich, Dämpfung v. Temp.-Schwankungen |
| Schmelzenthalpie | Hoch | Temp.-Ausgleich, langsames Gefrieren |
| Verdampfungsenthalpie | Extrem hoch | Atmosphär. Wärmetransport, Schwitzen, etc. |
| Thermische Ausdehnung | anormal | Dichtemaximum (3,98 °C), Temp.-Konvektion, Eis schwimmt oben |
| Oberflächenspannung | Extrem hoch | Membranen, Tropfenbildung, Tensidwirkungen |
| Transparenz | Relativ groß | Absorption IR und UV, kaum im Sichtbaren (Photosynthese, Lebensvorgänge) |
| Viskosität | Relativ klein | Blutkreislauf (Kapillaren) |
| Wärmeleitfähigkeit | Extrem hoch | Energieaustausch durch Wärmeleitung groß (Zelle!) |
| Dielektrizitätskonstante | Sehr hoch | Solvatisierung von Ionen |
| Dissoziation | Sehr gering | Bei H^+ und HO^- hohe Ionenbeweglichkeit durch besonderen Transportmechanismus |
| Lösungsfähigkeit | außergew. hoch für verschied. Stoffe | Elektrolyte, polare Nichtelektrolyte, Blutplasma, Bioflüssigkeiten |



| kristalline | amorphe |
|---|--|
| Metalle, Salze, Minerale, Halbleiter, org. Stoffe regelmäßige Anordnung der Bausteine Scharfe Schmelztemperatur, wenn rein: T_{fus} | Gläser, Bitumen, Si, Ge, Kunststoffe, Zucker regellose Anordnung der Bausteine Erweichungsintervall, Glastemperatur: T_{g} |



Strukturaufklärung durch Beugung und Interferenz v. Röntgenstrahlen
(v. LAUE 1912, BRAGG 1916), Elektronen und Neutronen.



Informationen aus Reflexen:

Lage \Rightarrow Abstand Gitterebenen
Intensität \Rightarrow Atomgewicht
Breite \Rightarrow Partikelgröße

Gittertypen:

1. Atomgitter
2. Ionengitter
3. Molekülgitter



Das **Chemische Potenzial** μ_i eines Stoffes i in einer **Mischphase** (Gasmischung, Lösung, chem. Reaktionssystem, ...) ist eine sehr wichtige Größe in der Thermodynamik (siehe auch oben).

Definition:

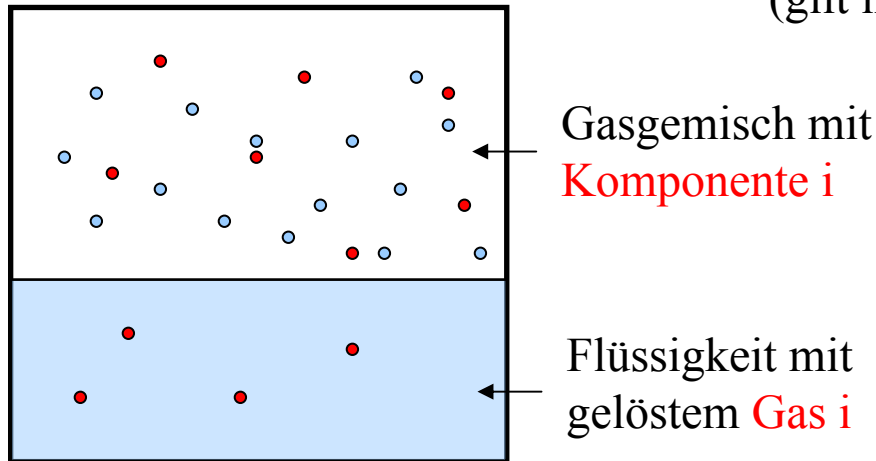
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$

Anschaulich:

μ_i beschreibt also die Fähigkeit einer **kleinen Stoffmenge** ∂n_i der Substanz i , die dem System zugegeben wird, an diesem System Arbeit zu verrichten, die bei konstanter **Temperatur T**, konstantem **Druck p** und konstanten **Stoffmengen** n_j der anderen Substanzen j als **kleine Änderung der Freien Enthalpie** ∂G auftritt.

Der Dampfdruck p_i einer flüchtigen gelösten Substanz ist proportional zu ihrem Stoffmengenanteil x_i in der Lösung: $p_i = K_H x_i$ mit HENRY-Konstante K_H

(gilt insbesondere für ideal verdünnte Lösungen)



Physiologische Bedeutung:

A) In Luft ist bei 25°C die 30fach größere Menge O_2 als in gleichem Volumen in Wasser!

⇒ Lungenatmung ist gegenüber Kiemenatmung im Vorteil

B) T-Abhängigkeit der Gaslöslichkeit: Löslichkeit von O_2 , N_2 , CO_2 nimmt bei T-Anstieg von 0 auf 30°C auf die Hälfte ab!

⇒ vitales Meeresleben in Polarregionen (auch wg. Durchmischung!).

Henry-Konstante einiger Gase in Wasser bei 25°C, K_H / mbar

| | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Methan, CH_4 | $4,19 \times 10^5$ |
| Kohlendioxid, CO_2 | $1,67 \times 10^6$ |
| Wasserstoff, H_2 | $7,12 \times 10^7$ |
| Stickstoff, N_2 | $8,68 \times 10^7$ |
| Sauerstoff, O_2 | $4,40 \times 10^7$ |

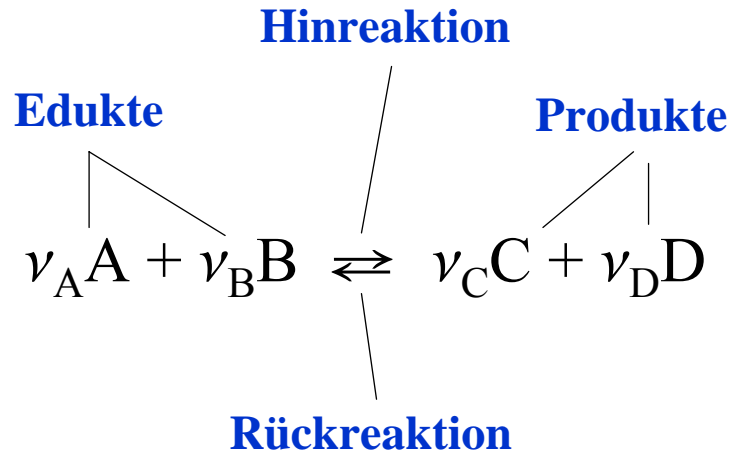


Dies sind Eigenschaften verdünnter Lösungen, die praktisch nicht von der Natur der beteiligten Stoffe, sondern ausschließlich von deren Konzentrationen abhängen. Alle vier **kolligativen Effekte** haben unterschiedliche Ausprägung. Vergleiche die Zahlenwerte (einmolare wässrige Lösung, 25°C):

| Kolligativer Effekt | Symbol | Zahlenwert / Ausprägung |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1. Dampfdruckerniedrigung | $\Delta p/p_0$ | -0,02 |
| 2. Siedepunktserhöhung | ΔT_{vap} | 0,51 K |
| 3. Gefrierpunktserniedrigung | ΔT_{fus} | -1,9 K |
| 4. Osmotischer Druck | π | 25 bar (!) |



Wir betrachten eine **chemische Reaktion**, deren **stöchiometrische Gleichung** gegeben sei durch:



ν_i sind **stöchiometrische Koeffizienten**

Unabhängig davon, ob die Reaktion mit den Produkten oder Edukten startet, stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht (GG) ein eindeutig bestimmter dynamischer Gleichgewichtszustand ein.





Chemische Thermodynamik

macht Aussagen zu:

- **Gleichgewichten**,
- **Ablaufrichtung** und
- **Energetik** von chem. Reaktionen
- keine Aussage zur **Geschwindigkeit**
- ohne Begriff „Zeit“

Chemische Kinetik

ist Lehre der **Dynamik** molekularer u. zellulärer Prozesse, sie behandelt:

- **Transportvorgänge** im System (**Makrokinetik**)
- **Geschwindigkeit** und
- **Mechanismus** von Reaktionen (**Mikrokinetik**)

Homogenkinetik

Reaktion verläuft vollständig
in einer Phase

Heterogenkinetik

Reaktion verläuft an
Phasengrenzflächen

Der **Reaktionsmechanismus** chem. Reaktionen besteht i.d.R. aus zahlreichen, experimentell schwer erfassbaren Zwischenstufen (**Elementarreaktionen**).

- Historisches:
Anscheinend erstes Wissen zu Reaktionskinetik bei Bierbauern, Weingärtnern, Metallurgen
- **Stoffwechselkinetik** (z.B. Diagnostik Organfunktion)
- **Pharmakokinetik**

Konvektion

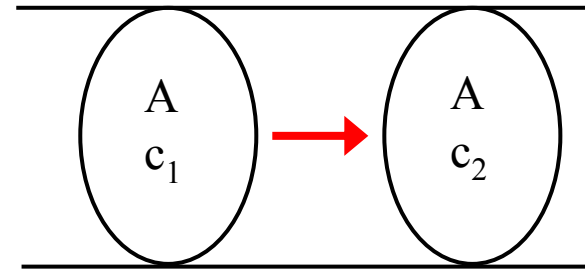
„erzwungen“

- Schütteln
- Rühren
- Ultraschall
- Umschwenken
- ...

„frei“

- durch Unterschiede in
- Temperatur
 - Dichte
 - Oberflächenspannung

Diffusion (molekularer Transport)



1. FICKsches Gesetz:

$$dn/dt = -D \cdot A \cdot dc/dx$$

Stoffmengenfluss

Fläche

Konzentrations-
gefälle

Diffusionskoeffizient

ist Maß für Diffusionsgeschwindigkeit

$$[D] = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

STOKES-EINSTEIN-Gleichung

$$D = k_B T / (6 \pi \eta r)$$

Zähigkeit

Molekülradius

Die **Molekularität** einer chem. Reaktion gibt die notwendige (Stoß-)Partnerzahl bei Elementarreaktionen an.

- **Unimolekulare** (monomolekulare) Reaktionen, Zerfallsreaktionen, sind immer Reaktion 1. Ordnung.

Bsp. 1: Zerfall von Ozon $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$

Bsp. 2: Radioaktiver Zerfall

- **Bimolekular** sind die weitaus meisten Elementarreaktionen, sind immer Reaktionen 2. Ordnung.

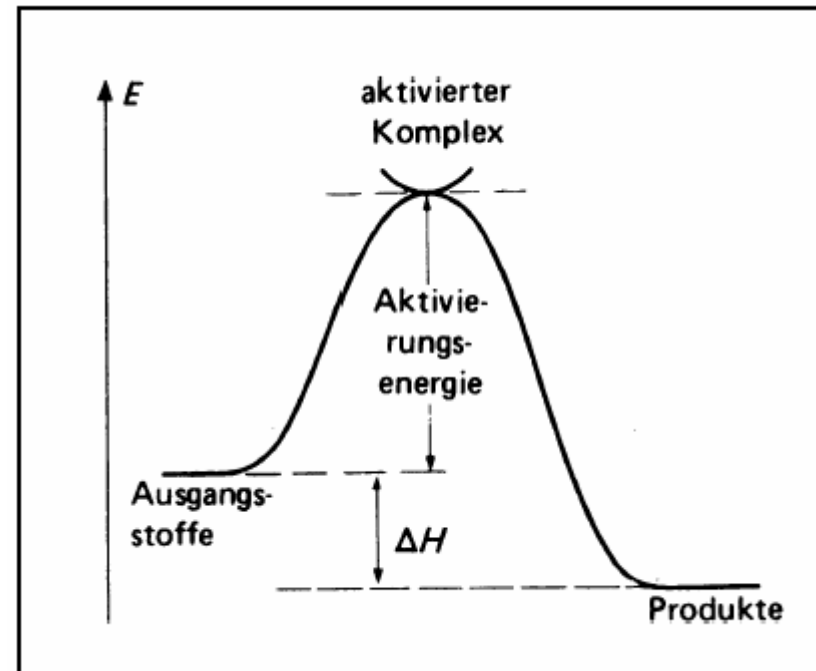
Bsp.: Bildung von Ozon $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$ oder

- **Trimolekular**, drei Stoßpartner sind notwendig, selten.

Bsp.: Bildung des Sauerstoffmoleküls



Vor der Reaktion müssen Partner i.d.R. energetisch angeregt werden, d.h. es bildet sich ein **aktivierter Komplex**





Temperatur-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Faustregel:

Temperaturerhöhung um 10° führt zur Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit

Logarithmierte Auftragung:

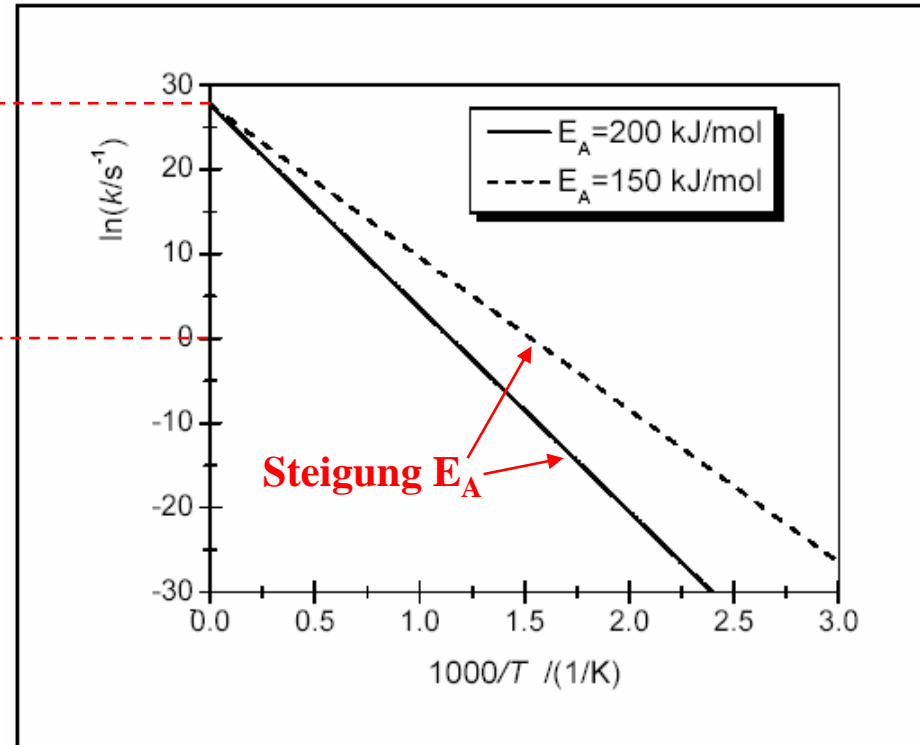
$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

ARRHENIUS-Gleichung (empirisch):

$$k(T) = A e^{-E_a / RT}$$

A Präexponentieller Faktor
 E_a Aktivierungsenergie

$\ln A$





Die **Elektrochemie** verknüpft **elektrische Phänomene** (Strom, Spannung, ...) mit chemischen Prozessen. Sie ist wichtig zum Verständnis zahlreicher biologischer Erscheinungen, wie zum Beispiel :

- Membranpotential
- Nervenerregung
- Photosynthese

Elektrolyte sind Stoffe, die in Wasser in frei bewegliche Ionen (Anionen, Kationen) dissoziieren. **Geladene Teilchen** (Ionen, Elektronen) tragen Vielfache der **Elementarladung** $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C mit der Einheit **1 C = 1 Coulomb**. Sie üben eine abstandsabhängige Kraftwirkung aufeinander aus:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

COULOMB – Gesetz
(Analogie Gravitationsgesetz)

| | |
|--|---|
| r | Teilchenabstand |
| q_1, q_2 | Ladungen der Teilchen (positiv <u>oder</u> negativ) |
| $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ | Dielektrizitätskonstante |
| ϵ_0 | Vakuum-Permittivität ($= 8,854 \cdot 10^{-12}$ A·s/(V·m)) |
| ϵ_r | relative Dielektrizitätskonstante (z.B. 79 für H ₂ O und 2,2 für CCl ₄) |



Der **Stromfluß I** im Elektrolyt hängt mit der **Spannung U** über den **Widerstand R** zusammen. Im Idealfall gilt das **Ohmsche Gesetz**:

$$U = R \cdot I$$

Empirisch findet man:
(→ Elektrolysezelle)

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

Spezifischer Widerstand

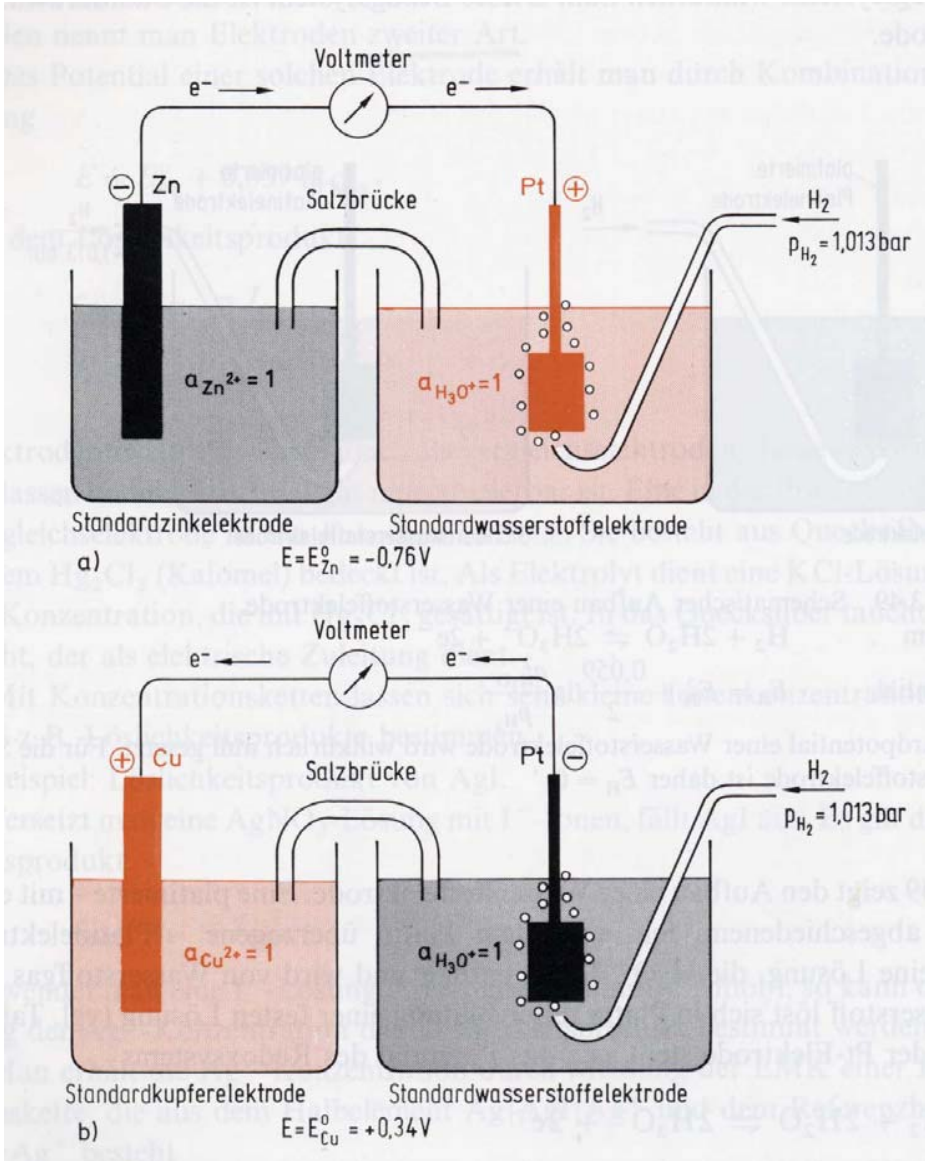
Elektrodenabstand

Querschnittsfläche der Zelle

$\kappa = 1/\rho$ **spez. Leitfähigkeit**, Einheit Siemens $S = \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
 $\Lambda = \kappa/c$ **molare Leitfähigkeit**, Einheit $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
 c Konzentration



Spannungsreihe



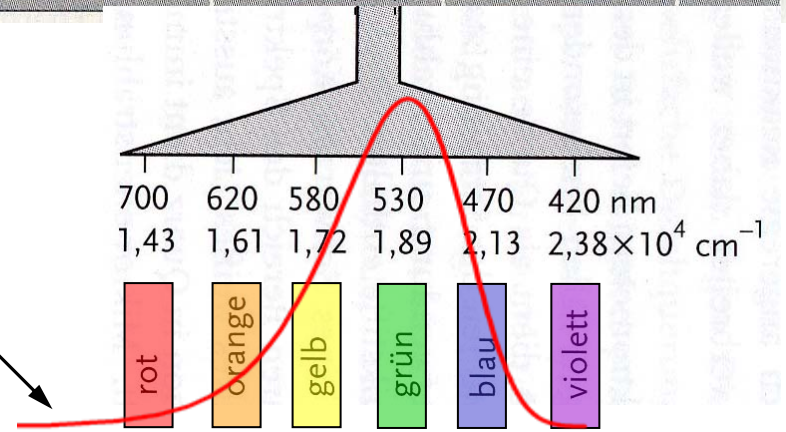
| Reduzierte Form | \rightleftharpoons | Oxidierte Form | $+ z e^-$ | Standardpotential E^0 in V |
|--|----------------------|---|-----------|------------------------------|
| Li | \rightleftharpoons | Li^+ | $+ e^-$ | -3,04 |
| K | \rightleftharpoons | K^+ | $+ e^-$ | -2,92 |
| Ba | \rightleftharpoons | Ba^{2+} | $+ 2e^-$ | -2,90 |
| Ca | \rightleftharpoons | Ca^{2+} | $+ 2e^-$ | -2,87 |
| Na | \rightleftharpoons | Na^+ | $+ e^-$ | -2,71 |
| Mg | \rightleftharpoons | Mg^{2+} | $+ 2e^-$ | -2,36 |
| Al | \rightleftharpoons | Al^{3+} | $+ 3e^-$ | -1,68 |
| Mn | \rightleftharpoons | Mn^{2+} | $+ 2e^-$ | -1,19 |
| Zn | \rightleftharpoons | Zn^{2+} | $+ 2e^-$ | -0,76 |
| Cr | \rightleftharpoons | Cr^{3+} | $+ 3e^-$ | -0,74 |
| S^{2-} | \rightleftharpoons | S | $+ 2e^-$ | -0,48 |
| Fe | \rightleftharpoons | Fe^{2+} | $+ 2e^-$ | -0,41 |
| Cd | \rightleftharpoons | Cd^{2+} | $+ 2e^-$ | -0,40 |
| Co | \rightleftharpoons | Co^{2+} | $+ 2e^-$ | -0,28 |
| Sn | \rightleftharpoons | Sn^{2+} | $+ 2e^-$ | -0,14 |
| Pb | \rightleftharpoons | Pb^{2+} | $+ 2e^-$ | -0,13 |
| Fe | \rightleftharpoons | Fe^{3+} | $+ 3e^-$ | -0,036 |
| $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | $2\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 2e^-$ | 0 |
| Sn^{2+} | \rightleftharpoons | Sn^{4+} | $+ 2e^-$ | +0,15 |
| Cu^+ | \rightleftharpoons | Cu^{2+} | $+ e^-$ | +0,15 |
| $\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 2e^-$ | +0,17 |
| Cu | \rightleftharpoons | Cu^{2+} | $+ 2e^-$ | +0,34 |
| Cu | \rightleftharpoons | Cu^+ | $+ e^-$ | +0,52 |
| 2I^- | \rightleftharpoons | I_2 | $+ 2e^-$ | +0,54 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | $\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 2e^-$ | +0,68 |
| Fe^{2+} | \rightleftharpoons | Fe^{3+} | $+ e^-$ | +0,77 |
| Ag | \rightleftharpoons | Ag^+ | $+ e^-$ | +0,80 |
| Hg | \rightleftharpoons | Hg^{2+} | $+ 2e^-$ | +0,85 |
| $\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 3e^-$ | +0,96 |
| 2Br^- | \rightleftharpoons | Br_2 | $+ 2e^-$ | +1,07 |
| $6\text{H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | $\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 4e^-$ | +1,23 |
| $2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 6e^-$ | +1,33 |
| 2Cl^- | \rightleftharpoons | Cl_2 | $+ 2e^-$ | +1,36 |
| $\text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 2e^-$ | +1,46 |
| Au | \rightleftharpoons | Au^{3+} | $+ 3e^-$ | +1,50 |
| $\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$ | \rightleftharpoons | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 5e^-$ | +1,51 |
| $3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | \rightleftharpoons | $\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{O}^+$ | $+ 2e^-$ | +2,07 |
| 2F^- | \rightleftharpoons | F_2 | $+ 2e^-$ | +2,87 |



Elektromagnetisches Spektrum

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---|------------------------|-----------------|------------------|------------------------|------------------|------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Art des Übergangs | | Molekül-Rotation | | | Molekül-schwingung | | | Elektronen-anregung | | | | | |
| Spektroskopische Methode | | Mikrowellen-Absorption | | | Infrarot-Spektroskopie | | | UV- / Vis-Spektroskopie | | | | | |
| Spektralbereich | | Radiowellen | Mikrowellen | | Infrarot (IR) | | | Vis | UV | Röntgenstrahlen | | | |
| | | | | | F | M | N | | | | | | |
| Wellenlänge [m] | $\lambda = \frac{c}{\nu}$ | 10 | 1 | 10 ⁻¹ | 10 ⁻² | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁸ | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻¹⁰ |
| | λ | | | | 1 cm | | | | 1 μ m | | | 1 nm | 1 Å |
| Frequenz [Hz] | $\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu}$ | 10 ⁷ | 10 ⁹ | | 10 ¹¹ | | 10 ¹³ | | 10 ¹⁵ | 10 ¹⁷ | | | |
| | ν | | | | | | | | | | | | |
| Wellenzahl [cm ⁻¹] | $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ | 10 ⁻³ | | 10 ⁻¹ | | 10 | | 10 ³ | | 10 ⁵ | | 10 ⁷ | |
| | $\tilde{\nu}$ | | | | | | | | | | | | |

Sonne als Schwarzkörperstrahler mit Oberflächentemperatur 6000 °C





Verzeichnis der Formelzeichen

| | | | | | |
|-------|--|-------|---|-------------|--|
| a | Konstante der VAN-DER-WAALS-Gleichung für reale Gase | k | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante | V | Molvolumen, stoffmengenbezogenes Volumen |
| A | Aktivität | k_B | Boltzmannkonstante | w | Wahrscheinlichkeit |
| A | Arbeit | K | Anzahl der Komponenten | W | Arbeit |
| A | Fläche | K | Gleichgewichtskonstante | x | Länge, Abstand |
| b | Konstante der VAN-DER-WAALS-Gleichung | K_H | HENRY-Konstante | x_i | Stoffmengenanteil, Molenbruch der i-ten Komponente |
| B | Impuls | l | Länge, Strecke | z | Ladungszahl |
| c | Konzentration, auch [] symbolisiert | m | Masse | a | thermischer Ausdehnungskoeffizient |
| c | Lichtgeschwindigkeit | M | Atom-, Molekül-, Partikel-Masse | a | Dissoziationsgrad |
| cp | spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck | M | Molmasse | ϵ | Leistungszahl Kältemaschine |
| Cp | molare Wärmekapazität bei konst. Druck | N | Zahl von Molekülen, Atomen | ϵ | Dielektrizitätskonstante |
| c_v | spezifische Wärmekapazität bei konst. Volumen | n | Stoffmenge, Molzahl | ϵ | Energie eines Moleküls, Atoms, ... |
| C_v | molare Wärmekapazität bei konst. Volumen | N | Moleküldichte | η | thermodynamischer Wirkungsgrad |
| D | Diffusionskoeffizient | N_A | AVOGADRO-Konstante (Teilchenanzahl pro Mol) | η | Viskosität, dynamischer Viskositätskoeffizient |
| E | elektrische Feldstärke | p | Druck | Λ | Ionenleitfähigkeit |
| e_0 | elektrische Elementarladung | P | Anzahl der Phasen | ρ | Dichte |
| E | Energie | q | elektrische Ladung | ρ | spezifischer Widerstand |
| E_A | Aktivierungsenergie | q | Wärme | ϑ | Celsius-Temperatur |
| F | Faradaykonstante | Q | Wärme | λ | Wellenlänge |
| F | Anzahl der Freiheitsgrade | r | Radius | v | Frequenz |
| F | Fläche, Oberfläche | R | elektrischer Widerstand | Π | osmotischer Druck |
| F | Kraft | R | molare Gaskonstante | σ | Moleküldurchmesser |
| g | Erdbeschleunigung | R | Radius | σ | Oberflächenspannung |
| h | PLANCK-Konstante | Re | REYNOLDS-Zahl | χ | Kompressibilitätskoeffizient |
| H | Enthalpie | S | Entropie | | |
| I | elektrische Stromstärke | t | Zeit | | |
| K | Kraft | T | absolute Temperatur | | |
| | | u | Geschwindigkeit | | |
| | | U | innere Energie | | |
| | | v | Geschwindigkeit | | |
| | | v_x | Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung | | |
| | | V | Volumen | | |

