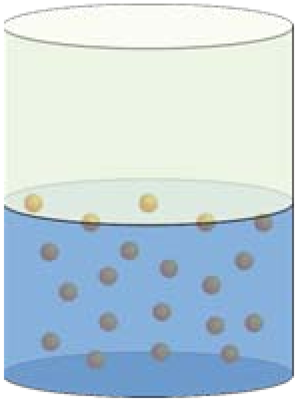
Siedepunkterhöhung

N, V



$$\mu_l - \frac{NRT}{V} v_l = \mu_g$$

$$\mu_l^* - s_l \Delta T - \frac{NRT}{V} v_l = \mu_g^* - s_g \Delta T$$

$$T\left(s_g - s_l\right) = L$$

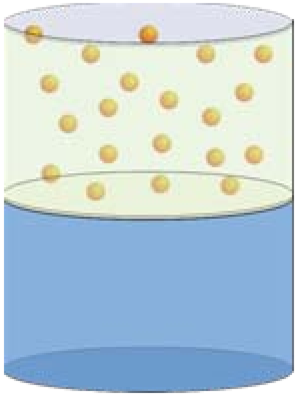
$$\left(s_g - s_l\right)\Delta T = \frac{NRT}{V} v_l$$

$$\boxed{\Delta T = \frac{NRT^2}{LV} v_l = \frac{NRT^2}{LN_{solvent}} = \frac{mMRT^2}{L} = K_b m}$$

Molalität (mol/kg)

ebullioskopische Konstante K_b

Gefrierpunkterniedrigung



Gelöster Stoff nur in der flüssigen Phase

Stoffmenge *N*, Lösungsvolumen *V*

Betrachte Überführung kleiner Stoffmenge *dn* des Lösungsmittels aus der flüssigen in die feste Phase

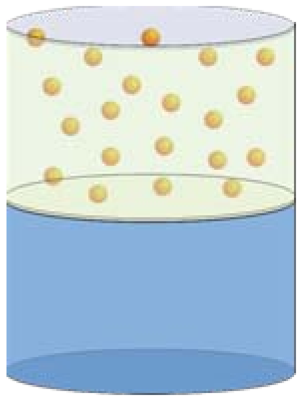
$$d\mu = -\mu_l dn + \mu_s dn + d\mu_{solute} = 0$$

im Gleichgewicht

$$d\mu_{solute} = d\left(h_{solute,m} - Ts_{solute,m}\right) = TNR\frac{v_l dn}{V}$$

Gefrierpunkterniedrigung

N, V



$$d\mu = -\left(\mu_l - \frac{NRT}{V} v_l - \mu_s\right) dn = 0$$

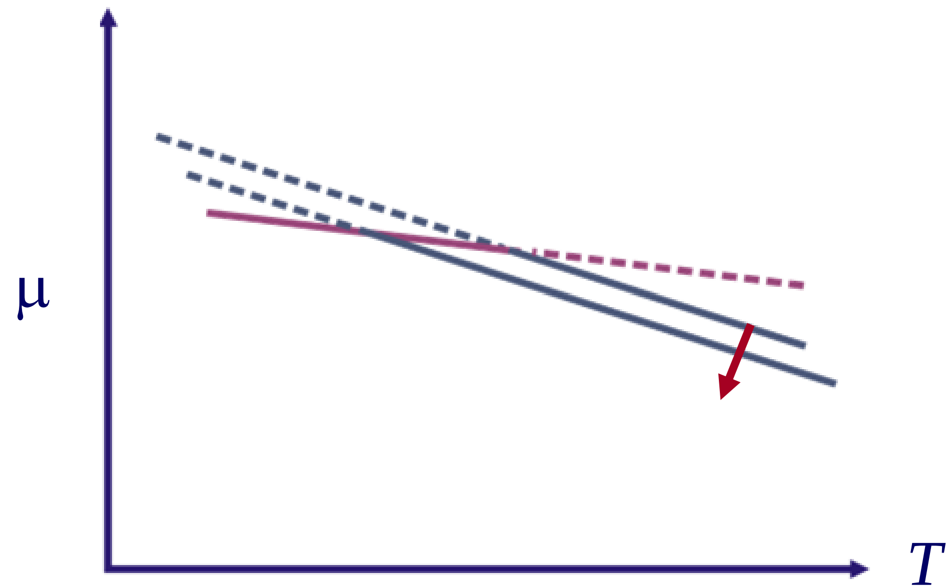
ohne gelösten Stoff $d\mu = -\mu_l^* dn + \mu_g^* dn = 0$

$$d\mu_l = -s_l dT + v_l dp$$

$$d\mu_s = -s_s dT + v_s dp$$

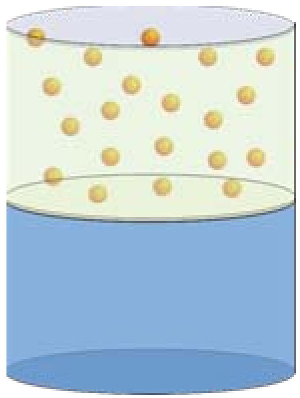
$$\mu_l = \mu_l^* - s_l \Delta T$$

$$\mu_s = \mu_s^* - s_s \Delta T$$



Gefrierpunkterniedrigung

N, V



$$\mu_l - \frac{NRT}{V} v_l = \mu_s$$

$$\mu_l^* - s_l \Delta T - \frac{NRT}{V} v_l = \mu_s^* - s_s \Delta T$$

$$T\left(s_s - s_l\right) = -L$$

$$\left(s_s - s_l\right)\Delta T = \frac{NRT}{V} v_l$$

$$\boxed{\Delta T = -\frac{NRT^2}{LV} v_l = -\frac{NRT^2}{LN_{solvent}} = -\frac{mMRT^2}{L} = -K_f m}$$

Molalität (mol/kg)

kryoskopische Konstante K_f

Reale Lösungen: Raoult und Henry

$$p_2 = \chi_2 p_2^*$$

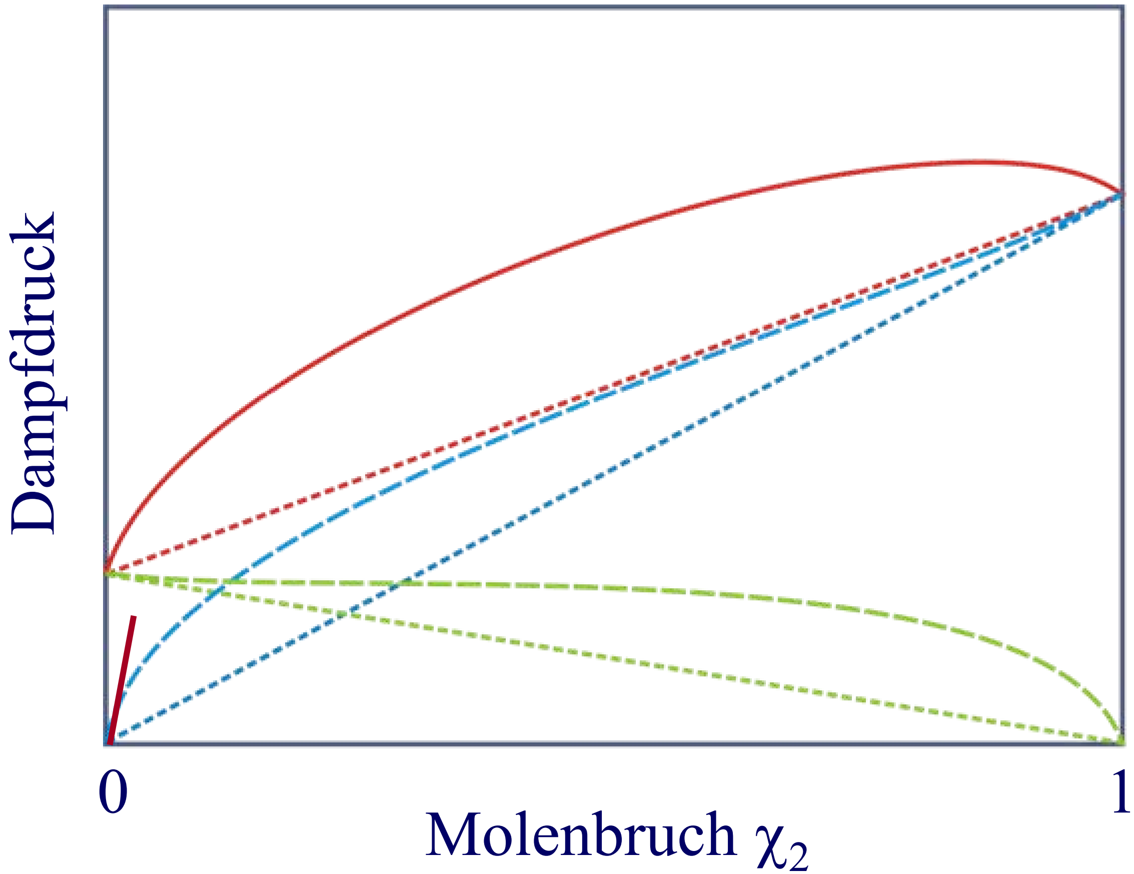
Raoultsches Gesetz

ideale Lösung

$$p_2 = \chi_2 k_{2,H}$$

Henry-Gesetz

$\chi_2 \rightarrow 0$

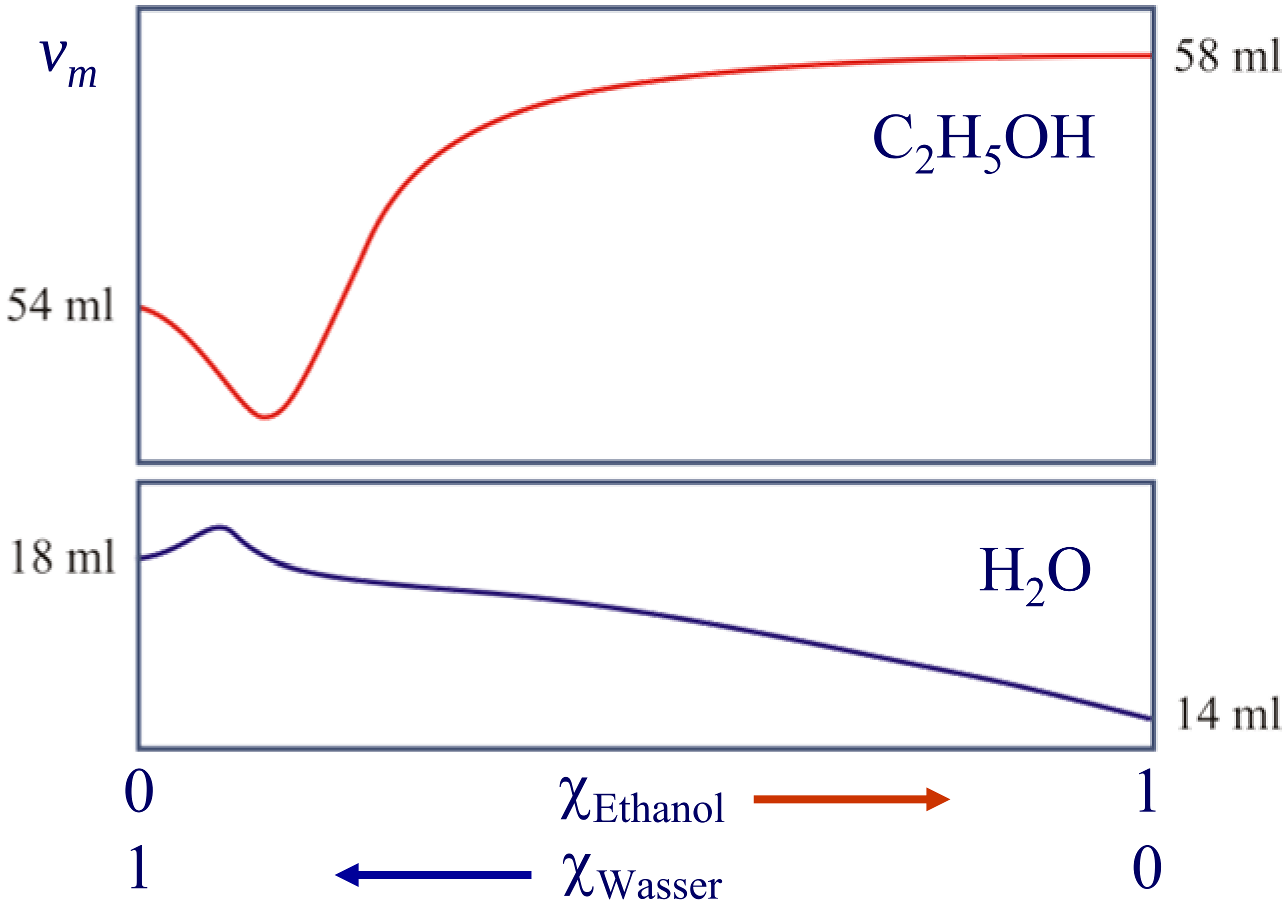


Partielles Molvolumen

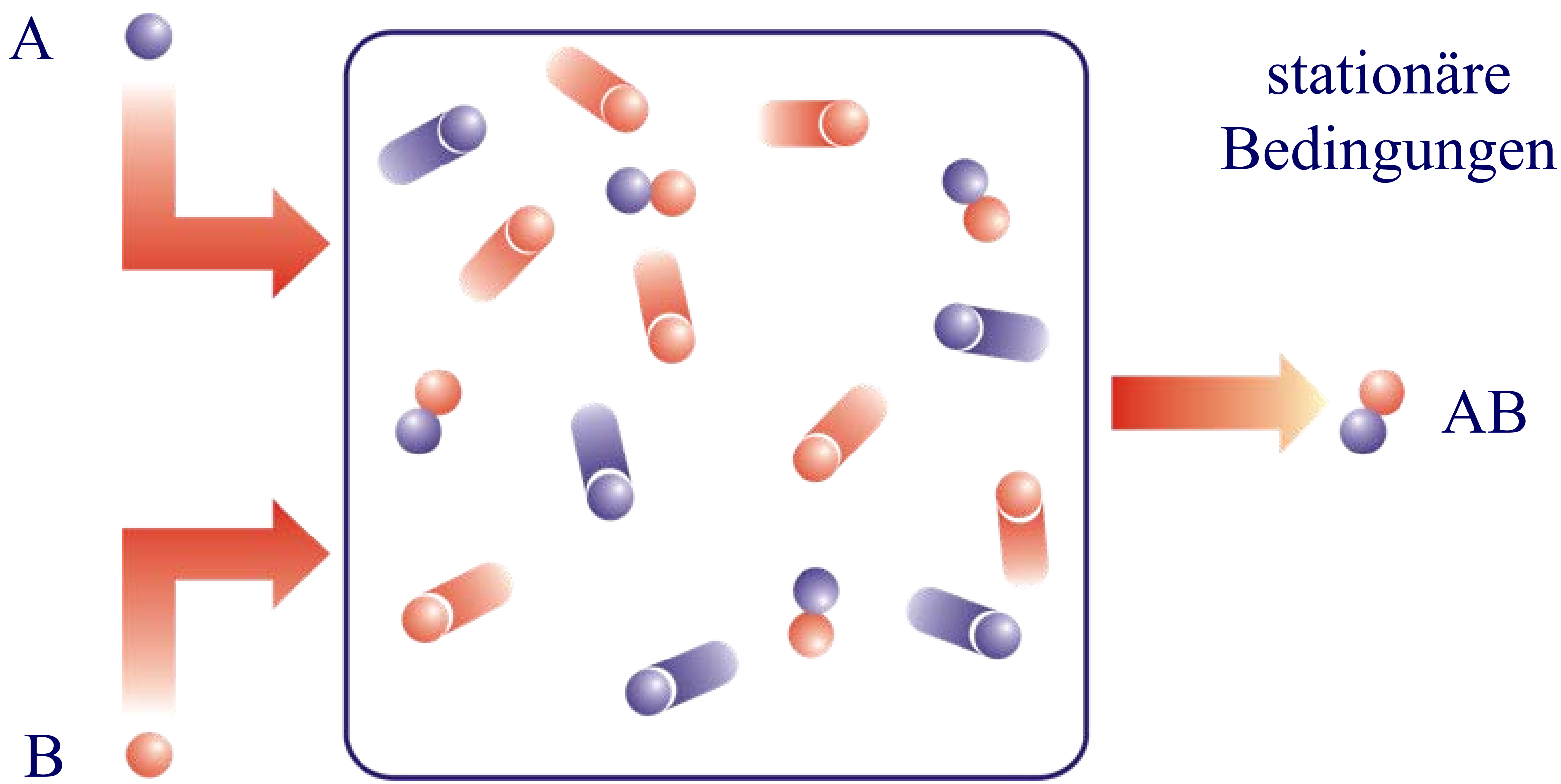
Volumina der reinen Komponenten sind nicht additiv

$$V \neq n_1 v_{1,m}^0 + n_2 v_{2,m}^0$$

$$v_{k,m} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{j\neq k}}$$

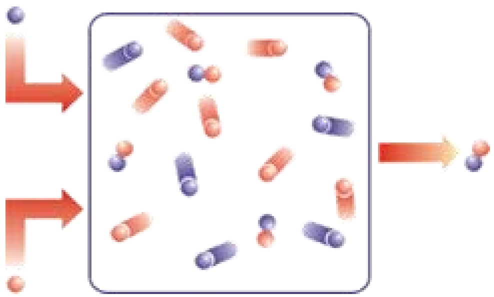


Chemisches Reaktionsgleichgewicht



Stoßwahrscheinlichkeit proportional zu $c_A c_B$

Chemisches Reaktionsgleichgewicht



Stoßwahrscheinlichkeit proportional zu $c_A c_B$

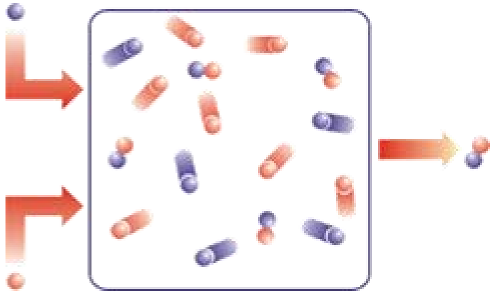
Reaktionsrate vorwärts $= k_+ c_A c_B$

Reaktionsrate rückwärts $= k_- c_{AB}$

Unter Gleichgewichtsbedingungen $k_+ c_A^{(eq)} c_B^{(eq)} = k_- c_{AB}^{(eq)}$

Gleichgewichtskonstante $$\boxed{K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{c_{AB}^{(eq)}}{c_A^{(eq)} c_B^{(eq)}}}$$

Chemisches Reaktionsgleichgewicht



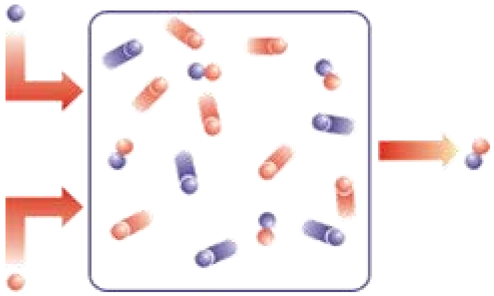
Stoßwahrscheinlichkeit proportional zu $c_A c_B$

Reaktionsrate vorwärts $= k_+ c_A c_B$

Reaktionsrate rückwärts $= k_- c_{AB}$

$$\frac{\text{Wahrscheinlichkeit sich auf der Seite AB zu befinden}}{\text{Wahrscheinlichkeit sich auf der Seite A+B zu befinden}} =$$

$$\boxed{\frac{k_+ c_A c_B}{k_- c_{AB}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)}$$



Standardbedingungen

$$\frac{k_+ c_A c_B}{k_- c_{AB}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Unter Standard-bedingungen sind die Konzentrationen aller Stoffe *per definitionem* gleich $c° = 1$ M

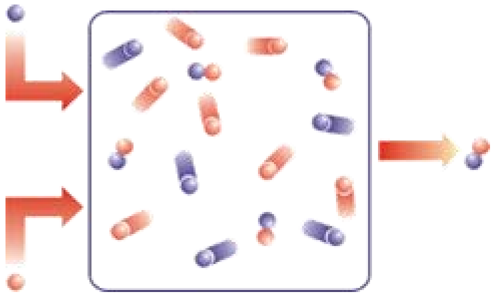
$$K \cdot (1\ \mathrm{M}) = \frac{k_+}{k_-} \cdot (1\ \mathrm{M}) = \exp\left(-\frac{\Delta G°}{RT}\right)$$

Gleichgewichtskonstante

Standard Gibbs-Potential ΔG^0

Massenwirkungsbruch

$$\boxed{\frac{c_A c_B}{c_{AB} c°} = \exp\left(-\frac{\Delta G - \Delta G°}{RT}\right)}$$



Gibbs-Potential

$$\frac{c_A c_B}{c_{AB} c^\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta G - \Delta G^\circ}{RT}\right)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{AB} c^\circ}{c_A c_B}$$

$$K \cdot (1\,\mathrm{M}) = \frac{c_{AB}^{(eq)} c^\circ}{c_A^{(eq)} c_B^{(eq)}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

Chemisches Potential der reinen Substanz

$$\boxed{\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{AB} c^\circ}{c_A c_B}}$$

$$= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{AB}}{c^\circ} - RT \ln \frac{c_A}{c^\circ} - RT \ln \frac{c_B}{c^\circ}$$

$$= \mu_{AB}^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ + RT \ln \frac{c_{AB}}{c^\circ} - RT \ln \frac{c_A}{c^\circ} - RT \ln \frac{c_B}{c^\circ}$$

$$\boxed{\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{c_A}{c^\circ}}$$

Gibbs-Paradox

chemisches Potential $\mu = h_m - Ts_m$

Entropie $s_m = R\ln V + \ldots$

Entropie von 2 mol Substanz

$$S(2\ \mathrm{mol}) = R\ln 2V + \ldots = R\ln V + R\ln 2 + \ldots$$

jedoch $R\ln V + R\,\mathrm{n}\,2 \neq 2R\ln V$!

Lösung: Moleküle einer Substanz sind ununterscheidbar

Zahl der möglichen Anordnungen von N Molekülen im Volumen V:

$$\boxed{W \sim \frac{V^N}{N!}}$$

Gibbs-Paradox

Zahl der möglichen Anordnungen von N Molekülen im Volumen V:

$$\boxed{W \sim \frac{V^N}{N!}}$$

$$S = k_B N \ln V - k_B \ln N! + \dots$$

$$= k_B N \ln V - k_B N \ln N + \dots$$ (Stirling-Formel für N!)

$$= -k_B N \ln \frac{N}{V} + \dots = -Rn \ln c + \dots$$

$$\boxed{\mu = h_m - Ts_m = h_m + TR \ln c + \dots = \mu^\circ + RT \ln c}$$