

Physikalische Chemie/ Formelsammlung**1. Thermische Zustandsgleichung** (Volumen v , Druck p , Temperatur T und Stoffmenge n)

$$pv = nRT; \quad n = \frac{m}{M}$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT; \quad v = nV$$

2. Zusammensetzung

Massebruch: $w_b = \frac{m_b}{\sum m_i}$

Molenbruch: $x_b = \frac{n_b}{\sum n_i}$

Konzentration: $c_b = \frac{n_b}{V_{Lsg}}$

Molalität: $m_b = \frac{n_b}{m_{LM}}$

Partialdruck: $p_b = x_b p_{ges}; \quad p_{ges} = \sum p_i$

3. I. Hauptsatz der Thermodynamik (Wärme q , Arbeit w , Innere Energie u und Enthalpie h)

$$dq = cdT; \quad c: \text{Wärmekapazität}$$

Geschlossenes System: $du = dq - pdv; \quad (dq)_v = du; \quad (dq)_p = dh$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p; \quad c_p > c_v$$

$$\Delta_R H = \sum \nu_i \Delta_B H_i; \quad \Delta_R H = \Delta_R U + RT \sum \nu_{i,g}$$

$$\Delta_R H(T) = \Delta_R H(298) + \int_{298}^T \Delta_R C_p dT; \quad \Delta_R C_p = \sum \nu_i C_{p,i}$$

4. II. Hauptsatz der Thermodynamik (Entropie s , freie Enthalpie g)

Geschlossenes System, reversibel: $ds = dq / T; \quad (dw_{max})_p = dh - Tds \equiv dg$

$$\Delta_R S = \sum \nu_i S_i$$

$$\Delta_R S(T) = \Delta_R S(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_R C_p}{T} dT$$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S; \quad dg = -sdT + vdp$$

$$\mu_b = \left(\frac{\partial g}{\partial n_b}\right)_{T,p}; \quad \mu_b = \mu_b^\ominus + RT \ln(a_b)$$

Gleichgewichtsbedingung: $\Delta_R G = 0; \quad dg = 0; \quad g = \sum \nu_i \mu_i = \text{Minimum}$

5. Phasengleichgewicht

Phasengleichgewichtsbedingung: $\mu'_b = \mu''_b = \mu'''_b = \dots$; $d\mu'_b = d\mu''_b = d\mu'''_b = \dots$
 $\Delta_p S = \Delta_p H / T$

Phasengesetz von Gibbs: $P+F=K+2$

Reine Stoffe: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_p H}{T\Delta_p V}$; $\ln(p_V) = -\frac{\Delta_V H}{RT} + \text{const}$

Mischphasen:

Partialdruck: $p_b = p_b \cdot f_{x,b} \cdot x_b = p_b \cdot a_{x,b}$ (Gesetz von Raoult)

Siedepunktserhöhung: $\Delta T_V = k_e m_b$; $k_e = \text{ebullioskopische Konstante}$
 $m_b = \text{Molalität}$

Schmelzpunktserniedrigung: $\Delta T_F = k_k m_b$; $k_k = \text{kryoskopische Konstante}$

Osmotischer Druck: $\pi = RT \rho_A m_b$

Löslichkeit von Gasen: $p_b = H_b f_{m,b} m_b = H_b \cdot a_{m,b}$ (Gesetz von Henry)

Nernst'sches Verteilungsgesetz: $n = \frac{c''_b}{c'_b}$

6. Chemisches Gleichgewicht

Gleichgewichtsbedingung: $\Delta_R G = 0$; $\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln \prod a_i^{v_i}$
(iso therm) $\Delta_R G^0 = -RT \ln \prod a_{i,eq}^{v_i} = -RT \ln K^+$

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0$$

Temperaturabhängigkeit: $\frac{\partial \ln K^+}{\partial T} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2}$

$$\ln K^+ = -\frac{\Delta_R H^0}{RT} + \frac{\Delta_R S^0}{R}$$

$$\ln \left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)} \right) = \frac{\Delta_R H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Physikalische Chemie / Formelsammlung (Teil 2)

7. Chemische Kinetik

Reaktionsgeschwindigkeit r : $r = \frac{1}{\nu_b} \frac{dc_b}{dt}$

Geschwindigkeitsgesetze:

1. Ordnung: $-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$; $\ln(c_A) = -k_1 t + \ln(c_A^0)$; $t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$

2. Ordnung: $-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2$; $\frac{1}{c_A} = k_2 t + \frac{1}{c_A^0}$; $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_A^0}$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B$$
 ; $\ln\left(\frac{c_A}{c_B}\right) = (c_A^0 - c_B^0) k_2 t + \ln\left(\frac{c_A^0}{c_B^0}\right)$

Reversible Reaktion:

$$r(\text{Hinreaktion}) = r(\text{Rückreaktion})$$

$$k_H c_A c_B = k_R c_C c_D$$

$$K = \frac{k_H}{k_R} = \frac{c_C c_D}{c_A c_B} \quad (\text{Massenwirkungsgesetz})$$

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} ; \ln k = -\frac{E_A}{RT} + \text{const}$$

8. Elektrochemie

8.1 Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa = \frac{1}{R F}$; $\frac{1}{F} = \text{Zellkonstante}$

Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = \frac{\kappa}{z_b c_b}$

starke Elektrolyte $\Lambda = \Lambda_\infty - A |z_+ z_-| \sqrt{c}$

schwache Elektrolyte $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha$

Faraday-Gesetz $n = \frac{It}{zF}$

8.2 Elektrochemische Gleichgewichte

Zellspannung $U_{eq} = U_{eq}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi a_i^{\nu_i}$

$$U_{eq} = E_{\text{Reduktion}} - E_{\text{Oxidation}}$$

Einzelpotential $E_b = E_{b, \text{Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$

Elektrische Arbeit/mol $\Delta_R G = -zF U_{eq}$