

# THERMODYNAMIK

## Grundlagen

- beschreibt Gleichgewichtszustände; entweder phänomenologisch durch makroskopisch messbare Größen ( $p, V, T$ ) oder molekular durch die statistische Thermodynamik; liefert keine Aussage über zeitliche Abhängigkeiten wie Geschwindigkeit etc.
- **System**: Menge von Stoffen, die durch Grenzen von der Umgebung (Rest des Universums) abgetrennt ist;
  - o offenes System: Energie- und Materieaustausch möglich
  - o geschlossenes System: Energieaustausch möglich
  - o isoliertes System: kein Austausch möglich
- Der Zustand des Systems ist durch **Zustandsvariablen** beschreibbar; dies sind physikalische Größen, die nur vom Zustand des Systems abhängen ( $p, V, T$ )
- Arbeit  $W$  und Wärme  $q$  sind keine Zustandsvariablen; *Die Arbeit die ein System verrichten kann hängt vom Weg ab; Wärme ist eine Energiemenge;*
- **Extensive Größen**: Wert in einem System entspricht der Summe der Einzelteile ( $V, m$ )
- **Intensive Größen**: nicht additiv, nicht mengenabhängig ( $T$ )
- Einführung spezifischer Größen: Aus extensiven Größen werden intensive Größen

Spezifisch: pro Masse  $\tilde{V} = \frac{V}{m}$

Molar: pro Mol  $\tilde{V} = \frac{V}{n}$

## 0. Hauptsatz der Thermodynamik

**Es gibt eine Zustandsgröße Temperatur; wenn zwei Systeme sich mit einem dritten System im thermischen GG befinden, sind sie auch miteinander im GG;**

→ durch den 0. Hauptsatz ist es möglich Temperaturen zu messen

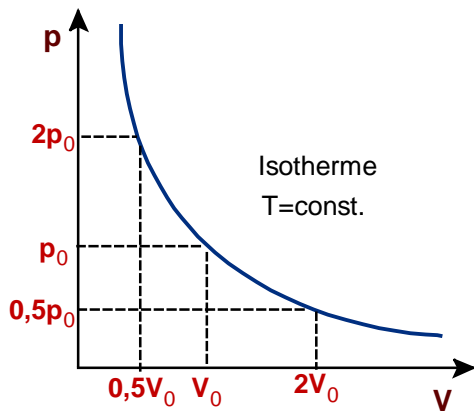
## Gasgesetze: ideale Gase

Isothermer Prozess:  $T = \text{const}$

Isobarer Prozess:  $p = \text{const}$

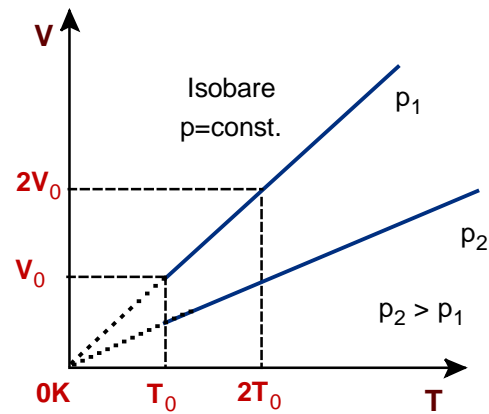
Isochorer Prozess:  $V = \text{const}$

**Ideale gase**: die Moleküle haben ein vernachlässigbares Volumen (Punktmassen) und zeigen keine Wechselwirkung miteinander (bis auf elastische Stöße); bei hohen  $T$  und niedrigem  $p$  zeigen gase ideales Verhalten;



Boyles Gesetz:  
Bei Isothermen Prozessen gilt:

$$V \sim \frac{1}{p} \quad \boxed{V_1 p_1 = V_2 p_2}$$



Gay-Lussac Gesetz:  
bei isobaren Prozessen gilt:

$$V \sim T \quad \boxed{\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}}$$

Avogadro Gesetz: zwei Gase enthalten bei  $V, T, p = \text{const}$  dieselbe Anzahl an Molekülen

$$V \sim n \rightarrow \frac{V}{n} = \text{const} \rightarrow \text{Molvolumen: } 22,41$$

$$\rightarrow V \sim \frac{nT}{p} \rightarrow \boxed{pV = nRT} \text{ ist ideales Gasgesetz}$$

$R = K_B \cdot N_L = 8,314 \text{ J/molK}$  ist ideale Gaskonstante;

$K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  ist Boltzmannkonstante

$N_L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ist Avogadrozahl;

**Dalton Gesetz** = Gesetz der Partialdrücke:

bei einem Gasgemisch setzt sich der Gesamtdruck aus der Summe der partialdrücke aller Komponenten zusammen; der Partialdruck ist der Einzeldruck, den jede einzelne Komponente hätte, wenn sie alleine das gesamte Volumen einnehmen würde,

$$\rightarrow \boxed{p_{\text{total}} = \sum_i p_i}$$

$$\text{Gas 1: } p_1 \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T$$

$$\text{Gas 2: } p_2 \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T$$

$$p_T = p_1 + p_2 = \frac{n_1 \cdot R \cdot T}{V} + \frac{n_2 \cdot R \cdot T}{V} = (n_1 + n_2) \frac{RT}{V}$$

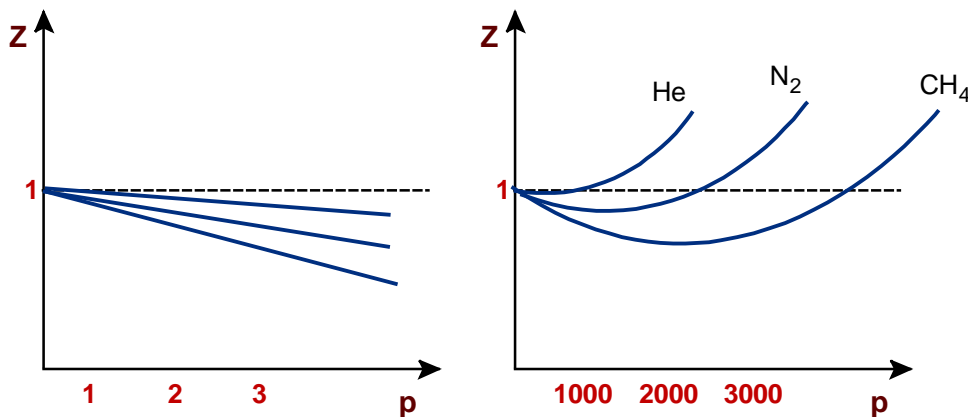
$$\rightarrow \frac{p_1}{p_{\text{total}}} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1 \quad \text{ist Molenbruch der Komponente 1}$$

$$\text{Allgemein: } \boxed{\frac{p_i}{p_{\text{total}}} = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = x_i} \quad p_i = p_{\text{total}} \cdot x_i \quad n_i = n_{\text{total}} \cdot x_i \quad \sum_i x_i = 1$$

## Gasgesetze: reale Gase

$$Z = \frac{pV}{nRT} \text{ ist } \mathbf{\text{Kompressibilität}} \text{ und f\u00fcr ideale Gase } = 1;$$

→ diese intensive Gr\u00f6\u00dfe beschreibt, welche Druck\u00e4nderung n\u00f6tig ist, um eine bestimmte Volumen\u00e4nderung hervorzurufen; ist Z gro\u00df, resultiert eine gro\u00dfe Verminderung des Volumens bei Druckerh\u00f6hung;



- f\u00fcr alle Gase gilt: f\u00fcr  $p \rightarrow 0$  geht  $Z \rightarrow 1$
- mit steigendem  $p$  sinkt  $Z$  zun\u00e4chst linear, flacht dann ab und steigt wieder exponentiell;
- f\u00fcr  $p \rightarrow \infty$  geht  $Z \rightarrow \infty$
- ab wann die Kurve wieder steigt ist Materialspezifisch;

Beschreibung von realen Gasen:

**Van-der-Waals Gleichung** stellt einen physikalischen Ansatz dar (ber\u00fccksichtigt Eigenvolumen und Anziehungskr\u00e4fte, wie van-der-waals Wechselwirkungen)

Es wird ber\u00fccksichtigt, dass Gase ein Eigenvolumen besitzen:  $V_{ideal} < V_{real}$

$B$  ist das Eigenvolumen des gases und  $nb$  das effektive Volumen von  $n$  molen Gas, um das das Volumen des Systems verringert wird;

Es wird ber\u00fccksichtigt, dass die gasmolek\u00fcl\u00e9 untereinander wechselwirken:  $p_{ideal} > p_{real}$

Druck  $p$  abh\u00e4ngig von Anzahl und Impuls der St\u00f6\u00dfe auf die Wand; da mit steigender Anzahl der Teilchen die Anziehung der Teilchen untereinander gr\u00f6\u00dfer wird sinkt der Druck;

$$\left( p_{real} + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot (V_{real} - n \cdot b) = nRT$$

$$b = \frac{1}{3} \tilde{V}_K$$

$$a = \frac{9}{8} RT_K \tilde{V}_K$$

**Virialgleichung** ist ein rein mathematischer Ansatz (Reihenentwicklung um Z)

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3}$$

$B$  ist zweiter,  $C$  ist dritter,  $D$  ist vierteil Virialkoeffizient; sie sind abh\u00e4ngig von  $T$

Es handelt sich um Korrekturterme:  $B > C > D$   
 $V$  ist molares Volumen

→ eignet sich besser zur Beschreibung realer Gase, liefert aber keine molekulare Interpretation; hohe Dichte und niedrige  $T$  bewirkt Zusammenbruch der Virialgleichung

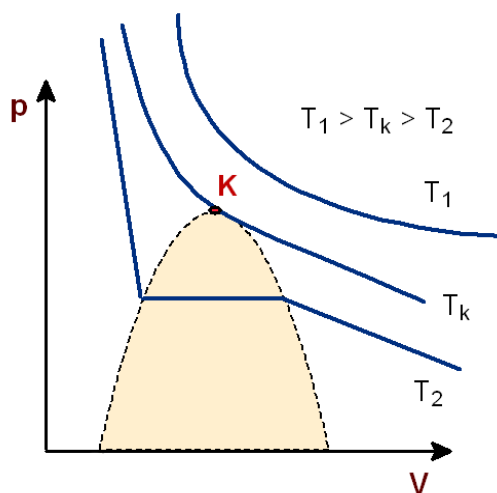
→ Die Zustandsgleichung idealer Gase ist identisch zur Virialgleichung mit einem Abbruch der Reihenentwicklung nach dem ersten Glied;

### p-V Diagramm:

Die nach  $p$  aufgelöste Van-der-Waals Gleichung liefert folgendes p-V-Diagramm;

$$p(V) = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

→ Entspricht für hohe Temperaturen  $T$  und niedrigen Teilchendichten  $n/V$  der Gleichung für ideale Gase (also dem isothermen p-V Diagramm nach Boyle)



→ mit steigender Temperatur liegt die Kurve weiter oben; unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_k$  treten so genannte Van-der-Waals Schleifen auf; oberhalb dieser kritischen Temperatur nennt man die Kurven überkritisch

→ die braun markierte Fläche ist das Zwei-Phasengebiet: hier bleibt der Druck konstant, während das Volumen ansteigt (Teile der Substanz verdampfen): in diesem Bereich findet man eine Koexistenz zwischen flüssiger und gasförmiger Phase; **rechts vom Zweiphasen Gebiet liegt die Substanz als Gas, links davon als Flüssigkeit vor;**

→ ideale Gase können nicht verflüssigt werden; alle Kurven oberhalb  $T_k$  verhalten sich ideal; hier tritt keine Verflüssigung auf! Grund: kinetische Energie der Teilchen so groß, dass sie die Anziehungskraft nicht mehr merken. Die Verflüssigung ist direkter Beweis für die nicht-Idealität von Gasen (Anziehungskraft führt zur Komprimierung);

→ der kritische Punkt  $K$  hat die Koordinaten  $T_k$ ,  $p_k$  und  $V_k$

# 1. Hauptsatz der Thermodynamik

**Aussagen des ersten Hauptsatzes:**

**Energieerhaltungssatz: Energie kann nicht erzeugt oder zerstört, sondern nur von einer Form in die andere umgewandelt werden**

**ein perpetuum mobile erster Art ist nicht möglich** (würde Energie produzieren, da Wirkungsgrad über 100%)

**$\Delta U$  in einem isolierten System ist 0**

$$dU = dq + dW$$

**Aussage:** Eine Änderung der inneren Energie des Systems ist gleich der zugeführten Wärmemenge (Kontakt mit wärmerem Medium) minus der nach außen geleisteten Arbeit (Expansion)

Wärme und Arbeit sind keine Zustandsfunktionen!

## Arbeit bei Expansion

Experiment: Gas in Zylinder mit idealem Stempel (gewichtlos, keine Reibung bei Bewegung) bei  $T = \text{const}$  eingeschlossen; das Gas expandiert **isotherm** von  $V_1, p_1$  nach  $V_2, p_2$  gegen ein Gewicht der Masse  $m$ ;

Verrichtete Arbeit = Kraft mal Weg:  $W = -F \cdot \Delta h = -m \cdot g \cdot \Delta h$

$$g = 9,81 \frac{m}{s^2} \text{ ist Erdbeschleunigung}$$

**Vorzeichen:** wenn das System die Arbeit an der Umgebung verrichtet ist die verrichtete Arbeit negativ

Externer Druck = Kraft pro Fläche:

$$p_{ex} = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A}$$

$$\rightarrow -W = p_{ex} \cdot A \cdot \Delta h = p_{ex} \cdot \Delta V = \text{const}$$

$\rightarrow$  externer Druck ändert sich nicht

Interner Druck: zu Beginn gilt  $p_{in} > p_{ex}$ ; es folgt Expansion bis  $p_{in} = p_{ex}$   
 $\rightarrow$  interner Druck wird kleiner

## Maximale Arbeit bei Expansion

Experiment: unendliche Menge infinitesimal kleiner Gewichte erzeugen zusammen  $p_{ex}$ ; zu Beginn gilt  $p_{in} = p_{ex}$  (mechanisches GG); Entfernen eines Gewichts, wodurch  $p_{in} > p_{ex}$ ; Expansion des Gases bis  $p_{in} = p_{ex}$ ; bei jedem Expansionsschritt wird infinitesimal kleine Arbeitsmenge  $dW = -p_{ex} dV$  mit  $dV =$  infinitesimal kleiner Volumenanstieg geleistet;

Externer Druck sinkt um  $dp$   $p_{ex} = p_{in} - dp$

Interner Druck steigt um  $dp$   $p_{in} = p_{ex} + dp$

$$\text{Integrieren: } W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p_{in} - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p_{in} dv - dp dv) = -\int_{V_1}^{V_2} p_{in} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$dp dv = 0$  da Unterschiede in  $p$  und  $V$  infinitesimal gering sind

$$\rightarrow \text{maximale Arbeit } W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{da } p_1 V_1 = p_2 V_2 \text{ weil } nRT = \text{const}$$

## Reversible und irreversible Arbeit bei Expansion

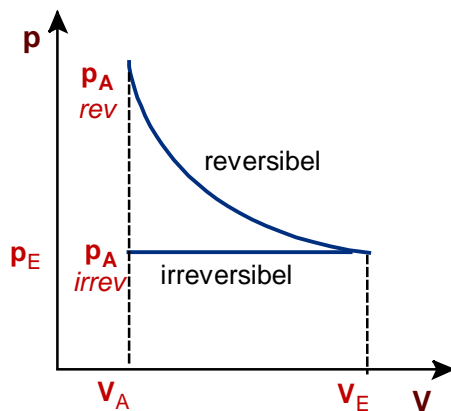
Die maximale Arbeit wird von einem reversiblen Prozess geleistet; reversible Prozesse sind immer infinitesimal nahe am GG;

$$W_{\text{reversibel}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ein echter reversibler Prozess existiert nicht (unendlich Zeit notwendig); echte Prozesse sind immer irreversibel;

wenn  $p_{ex}$  abrupt um einen größeren Betrag verringert wird, stellt sich das neue Volumen nach einer bestimmten Zeit ein; es wird im Vergleich zum reversiblen Prozess weniger Arbeit (quadratische Fläche) geleistet, da die Restenergie in Form von Wärme verloren geht;

$$W_{\text{irreversibel}} = -p_{ex} \Delta V$$



- Die Flächen unter den entsprechenden Kurven entsprechen der geleisteten Arbeit
- Da Zustandsfunktionen vom Weg unabhängig sind, handelt es sich bei der Arbeit um keine Zustandsfunktion!

## Innere Energie und Wärme

Wärme ist die Energie, die zwischen zwei Körpern vom wärmeren auf den kälteren transferiert wird.

Aufgrund des ersten HS der TD ist die Gesamtenergie des Universums konstant; es gilt:

$$E_{\text{Universum}} = E_{\text{System}} + E_{\text{Umgebung}} \quad \Delta E_{\text{System}} = -\Delta E_{\text{Umgebung}}$$

Die Energie eines Systems hat mehrere Komponenten:

$$E_{total} = E_{pot} + E_{kin} + U$$

U ist die **innere Energie** (Zustandsfunktion, extensive Größe) und beschreibt den Energiegehalt einer Materiemenge; Er beinhaltet: Translations-, Rotations-, Vibrationsenergie, Energie der elektronischen Zustände (Bindungen), Energie der Kernzustände, Intermolekulare Wechselwirkungen;

sie kann beschrieben werden durch die Variablenkombination T,p,N oder T,V,n oder p,V,n  
→ es wird immer eine Größe in der idealen Gasgleichung konstant gesetzt. Eine Variable wird verändert und die Reaktion der anderen Parameter beobachtet  
→ zweckmäßig wird T,V,n zur Beschreibung gewählt, weshalb Druck p immer konstant bleibt

Kalonische Zustandsgleichung:  $U = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$

Totales Differential: **was bringt das?**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{T,V,n \neq 1} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{T,V,n \neq k} dn_k$$

U kann nur mit statistischer TD exakt beschrieben werden, weshalb  $\Delta U$  betrachtet wird:

$$\boxed{\Delta U = U_2 - U_1 = q + W} \quad \text{anders formuliert: } \boxed{dU = TdS - pdV} \quad (\text{ideales Gas})$$

U ändert sich also durch Zuführen oder Abführen von Wärme, sowie durch Leisten oder Zuführen von Arbeit;

**Vorzeichenkonvention:**

System verrichtet Arbeit an Umgebung:	negativ	
Umgebung verrichtet Arbeit am System:	positiv	
System absorbiert Wärme aus Umgebung:	positiv	→ endotherm
Umgebung absorbiert Wärme aus System:	negativ	→ exotherm

→ Für **isochore Prozesse** ist  $\boxed{\Delta U = q_v}$  die übertragene Wärme;

## Enthalpie

Die meisten Versuche laufen bei p=const ab, weshalb die Enthalpie als die bei p=const übertragene Wärmemenge q definiert wird;

$$dU = dq + dW = q_p - pdV \quad \rightarrow \quad \boxed{dU + pdV = q_p = dH}$$

H ist eine Zustandsfunktion

→ zweckmäßige Beschreibung durch T,p,n

Kalonische Zustandsgleichung:  $H = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$

Totales Differential: 
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$

→ Für Gasreaktionen kann  $p\Delta V$  durch  $RT\Delta n = -2,5kJ$  für  $T=298K$  und  $\Delta n=-1$  (z.B. bei Reaktion von zwei Molekülen zu einem Molekül) ersetzt werden;

→  $\Delta H < \Delta U$  weil ein Teil der bei der Expansion des Gases frei werdenden Wärme für die Expansionsarbeit des Gases benötigt wird und nur der Rest in einer Änderung der Inneren Energie (energetischer Anstieg der Freiheitsgrade) gespeichert wird;

→ Für Flüssigkeiten oder Feststoffe ist  $\Delta V$  sehr klein; es gilt hier  $\Delta U = \Delta H$

## Wärmekapazität

$\Delta T$  abhängig von der übertragenen Wärmemenge  $q$  und der Art der übertragenen Substanz, sowie der Reaktionsgeschwindigkeit

$$q = c\Delta T \quad \rightarrow \quad c = \frac{q}{\Delta T} \quad \text{ist Wärmekapazität} \quad [\text{J/K}]$$

Wärmekapazität ist das Vermögen eines Körpers, Energie in Form von Wärme statistisch verteilt auf die Freiheitsgrade zu speichern;  $c$  gibt die Wärmemenge  $q$  an, die einem Körper zugeführt werden muss, um einen Anstieg der Temperatur  $T$  um 1K zu erreichen

Molare Wärmekapazität: 
$$\tilde{c} = \frac{c}{n} = \frac{q}{n\Delta T} \quad [\text{J/molK}]$$

Wärmekapazitäten sind abhängig von der Reaktionsdruchführung:

$$\Delta U = q_v \quad \rightarrow \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \Delta H = q_p \quad \rightarrow \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

→  $\Delta H$  und  $\Delta U$  ändern sich mit der Temperatur:  $\Delta U = c_v \Delta T \quad \Delta H = c_p \Delta T$

→ Messung der Wärmekapazitäten  $c_p$  über die Wärmefaufnahme des Materials bei zwei verschiedenen Temperaturen;

PROBLEM: die Wärmekapazitäten sind auch T-abhängig

→  $\Delta c_p$  Berechnung bei  $dT$  über ITC 
$$\Delta c_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta \Delta H}{\Delta T} \quad (\text{zweite Ableitung})$$

→ deshalb nur in kleinen Temperaturintervallen von  $\Delta T=1K$  messen, da  $c_p$  für diese  $\Delta T$  T-unabhängig ist

→ oder Einbezug der T-Abhängigkeit durch:

- 1.) T-abhängigkeit über Potenzfunktion darstellbar:  $c_p = a + bT + cT^2 + \dots$
- 2.) Statistischer Ansatz über statistische TD

## Statistische Thermodynamik

Gleichverteilungssatz der Energie: auf jedem quadratischen Freiheitsgrad der Energie entfällt im thermischen GG die gleiche Energie



Translation:  $E_{trans} = \frac{1}{2} m \cdot v_x^2 + \frac{1}{2} m \cdot v_y^2 + \frac{1}{2} m \cdot v_z^2$

Rotation:  $E_{rot} = \frac{1}{2} I_x \cdot \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \cdot \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \cdot \omega_z^2$

Vibration:  $E_{rot} = \frac{1}{2} \mu_x \cdot v_x^2 + \frac{1}{2} Dx^2$

Vibration ist zusammengesetzt aus kinetischer und potentieller Energie

$\mu_x = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  ist reduzierte Masse

Auf jeden Freiheitsgrad entfällt  $U = \frac{1}{2} RT$  bzw.  $c = \frac{1}{2} R$

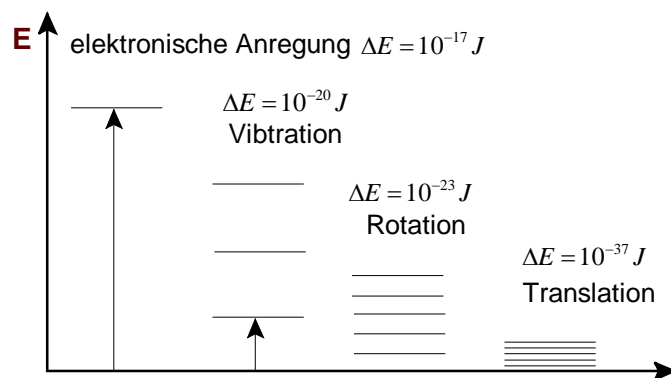
Ein n-atomiges Molekül hat 3n Freiheitsgrade; 3 für Translation, 3n-3 für Vibration und Rotation;

Für ein **zwei-atomiges Molekül** gibt es 2 Rotationsfreiheitsgrade, da Rotation um die eigene Achse quantenmechanisch keine Rolle spielt und 1 Vibrationsfreiheitsgrad:

$U = U_{trans} + U_{rot} + U_{vib} = \frac{3}{2} RT + RT + \frac{1}{2} RT = \frac{7}{2} RT \rightarrow c_v = \frac{7}{2} R$

→ Für mehratomige Moleküle weichen berechnete Wärmekapazitäten von tatsächlichen immer mehr ab; die berechneten werden immer größer; die tatsächlichen steigen weniger schnell; Ursache ist, dass in der Berechnung die Vibration immer mit einbezogen wird. Tatsächlich spielt sie aber erst bei hohen Temperaturen eine Rolle. Je mehr Atome ein Molekül hat, desto mehr Vibrationsfreiheitsgrade hat es auch, die real kaum ins Gewicht fallen.

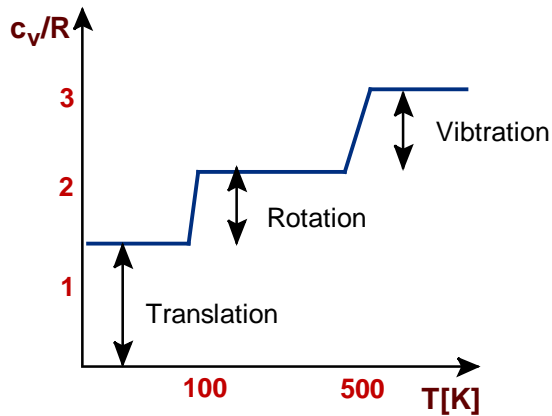
Besetzungsverteilung der Energiezustände:



Energie wird gequantelt (in Päckchen) aufgenommen und muss gespeichert werden; je größer das Energiepäckchen ist, desto eher kann es in elektronischer Anregung gespeichert werden; die kleinsten Päckchen können nur in Translation gespeichert werden;

Boltzmann Gleichung: 
$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

$N_1$  ist die Anzahl der Moleküle im oberen Zustand  
 $N_0$  ist die Anzahl der Moleküle im unteren Zustand



→ Bis zu  $T=100\text{K}$  macht  $c_v$  eines Stoffes nur die Translation aus; bis zu  $500\text{K}$  kann zugeführte thermische Energie auch in Rotation gespeichert werden; ab  $500\text{K}$  kann sie in allen drei Freiheitsgrad-typen gespeichert werden

$c_p > c_v$ , da bei konstantem Druck Arbeit an der Umgebung verrichtet wird:

$$\boxed{c_p = c_v + nR} \quad \boxed{\tilde{c}_p - \tilde{c}_v = R} \quad \text{für einatomige Gase gilt: } \boxed{\tilde{c}_v = \frac{3}{2}R}$$

### Adiabatische Expansion und Kompression

Eine adiabatische Zustandsänderung ist ein Prozess, bei dem ein System vom Zustand A in den Zustand B übergeht, ohne eine Wärmemenge  $q$  mit seiner Umgebung auszutauschen!

→  $dq=0$

Bei einem adiabatischen Prozess sind  $T, p, V$  variabel! (da kein  $q$  zugeführt oder abgeführt wird resultiert bei Expansion abkühlung und bei Kompression erwärmung;  $V$ -Änderung induziert diesen Prozess)

*Gegenübersetzung: Bei einem isothermen Prozess nur  $p$  und  $V$  variabel; es wird hier aber  $q$  mit Umgebung ausgetauscht; Wärme wird zugeführt → Expansion um Temperatur konstant zu halten oder abgeführt → Kompression um Temperatur konstant zu halten;*

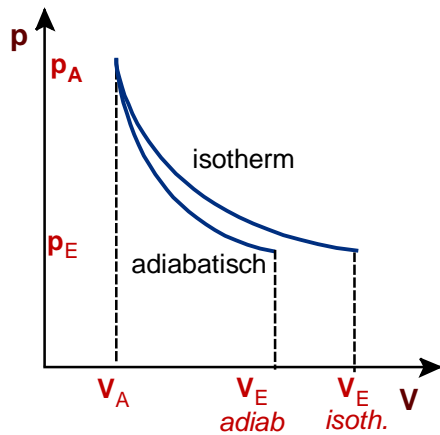
$$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}} \quad \boxed{\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}} \quad \boxed{\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}} \quad \boxed{\gamma = \frac{c_p}{c_v}}$$

**Reversible** Expansion: Gas verrichtet Arbeit an der Umgebung, weshalb Temperatur sinkt; da keine Wärmemenge mit der Umgebung ausgetauscht wird bleibt die Entropie gleich;

$$\boxed{W = \Delta U = c_v \Delta T}$$

P=const, V= variabel;

W im adiabatischen Fall ist kleiner als W im isothermen Fall: dieselbe Druckänderung führt im adiabatischen Fall zu einer geringeren Volumenänderung als im isothermen Fall;



*Irreversible Expansion: im System wird Entropie erzeugt*

### Übersicht über adiabatische und isotherme Prozesse

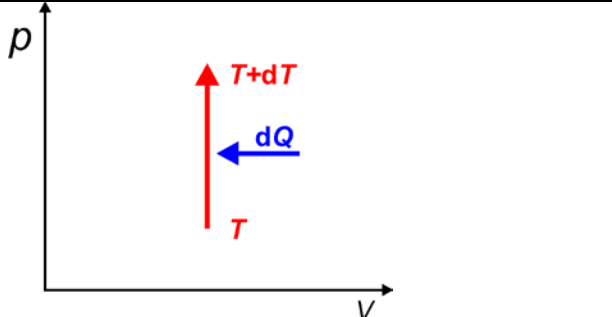
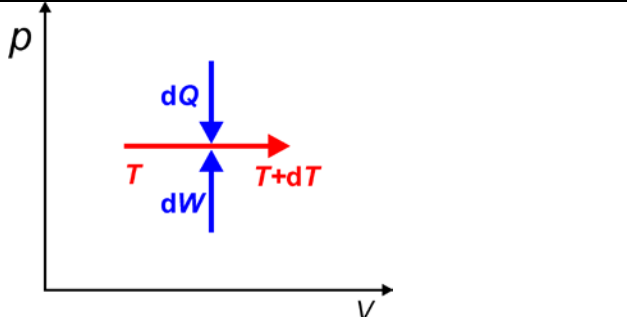
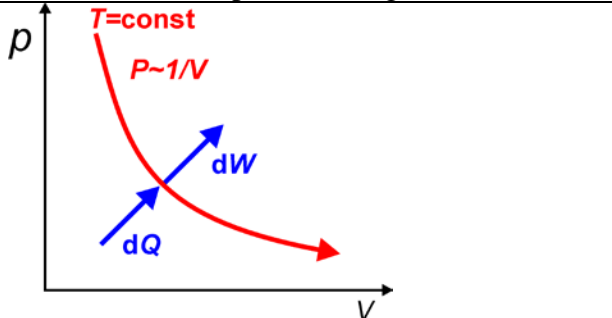
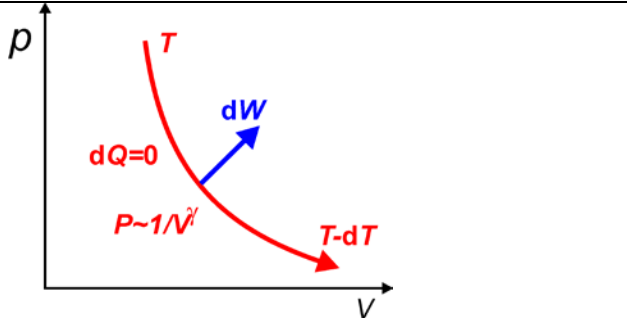
$\Delta$  = Endzustand – Anfangszustand

$\ln$  = Endzustand – Anfangszustand

→ die Vorzeichen bleiben für Expansion und Kompression immer gleich; sie drehen sich für die Arbeit automatisch um, wenn obige Regeln eingehalten werden!

Art der Arbeit	W	q	$\Delta U$	$\Delta T$
<b>Irrev. Expansion gegen Vakuum</b>				
Isotherm	0	0	0	0
Adiabatisch	0	0	0	0
<b>Irrev. Expansion gegen p=const</b>				
Isotherm	$-p_{ex}\Delta V$	$-W = p_{ex}\Delta V$	0	0
Adiabatisch	$-p_{ex}\Delta V$	0	$W = -p_{ex}\Delta V$ $= nc_v\Delta T$	$\frac{-p_{ex}\Delta V}{c_v}$
<b>Reversible Expansion</b>				
Isotherm	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	0
adiabatisch	$c_v\Delta T$	0	$W = c_v\Delta T$	$T_1 \cdot \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$

## Übersicht über Zustandsänderungen:

	
<p>Isochorer Prozess  <math>dQ = c_v dT</math>                      Gas behält <math>V = \text{const}</math>, also kein <math>W</math>; nimmt aber <math>dQ</math> auf, wodurch <math>p</math> und <math>T</math> steigen;</p>	<p>Isobarer Prozess  <math>dQ = dU + pdV</math>                      am Gas wird Arbeit <math>W</math> verrichtet oder direkt Wärme <math>q</math> zugeführt; dadurch steigt <math>V</math> und <math>T</math></p>
	
<p>Isothermer Prozess  <math>dQ = -dW = pdV</math>  <math display="block">W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \ln \frac{V_1}{V_2}</math>                      Gas dehnt sich aus, leistet Arbeit, gleicht den Energieverlust durch Aufnahme von <math>dQ</math> aus, damit <math>T = \text{const}</math></p>	<p>Adiabatischer Prozess  <math>dU = c_v dT = dW = -pdV</math>                      Gas dehnt sich aus, leistet Arbeit, kühlt sich dabei ab</p>

## Thermochemie

$\Delta Q$  ist die Reaktionswärme, die bei der Transformation der Edukte in die Produkte bei  $p = \text{const}$  entsteht; sie ist gleich der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  (Wenn  $V = \text{const}$  ist  $\Delta Q = \Delta U$ )

$\Delta H$  positiv (Wert negativ)  $\rightarrow$  exotherm

$\Delta H$  negativ (Wert positiv)  $\rightarrow$  endotherm

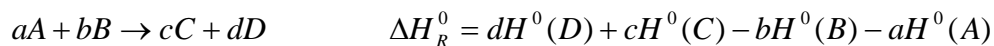
**Standardreaktionsenthalpie**  $\Delta H_R^0$ :  $\Delta H_R$  für die Umsetzung von 1 mol Edukte in ihrem Standardzustand in die Produkte in ihrem Standardzustand

**Standardzustand:**  $p = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$

$T = 25^\circ \text{C} = 298,15 \text{ K}$

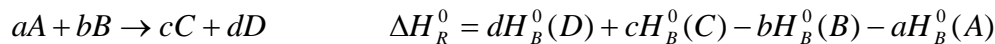
$$\Delta H_R^0 = \sum \nu \cdot H_{\text{Produkte}}^0 - \sum \nu \cdot H_{\text{Edukte}}^0$$

$\nu$  ist stöchiometrischer Koeffizient



Da absolute Enthalpien nicht bestimmbar sind, werden die messbaren Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_B^0$  eingeführt (nicht berechenbar):

**Standardbildungsenthalpie**  $H_B^0$ :  $\Delta H$  für die Bildung von 1 mol Substanz aus den Elementen unter Standardbedingungen;



Konvention:  $H_B^0 = 0$  für Elemente in ihrer stabilsten Modifikation

z.B.  $H_B^0(O_2) = 0$   $H_B^0(O_3) \neq 0$

**Hess'scher Satz:**  $\Delta H$  für die Reaktion von A nach B ist dieselbe, egal ob Reaktion in einem oder in mehreren Schritten abläuft;  $\rightarrow \Delta H$  ist Zustandsfunktion

$\rightarrow$  Bestimmung der Standardbildungsenthalpien durch die Summe mehrerer Standardreaktionsenthalpien, beginnend mit einer Reaktion, die von den Elementen in ihrer stabilsten Modifikation ausgeht!

**Abhängigkeit der Enthalpie von der Temperatur: Kirchhoffscher Satz**

$$\left( \frac{\partial \Delta H_R}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i \cdot c_{p_i} \quad ???$$

$$= \left( \frac{\partial \sum H_{\text{Produkte}}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \sum H_{\text{Edukte}}}{\partial T} \right)_p = \sum c_{p \text{ Produkte}} - \sum c_{p \text{ Edukte}} = \Delta c_p$$

Anders formuliert:  $\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R c_p dT$

**Bindungsenthalpie:**

Die Abstände der Bindungsenthalpien der elektronischen Zustände nehmen mit steigendem E ab; ab einer bestimmten Energie folgt Dissoziation der Bindungspartner (Morse Potential)

Bindungsenthalpien sind nicht für alle x-y Bindungen gleich;  $\rightarrow$  Einführung mittlerer Bindungsenthalpien

## 2. Hauptsatz der Thermodynamik

**Fragestellung: welche Prozesse verlaufen spontan?**

**Wärme kann nicht von selbst von einem Körper niedriger Temperatur zu einem Körper höherer Temperatur übergehen; hierzu ist Arbeit  $dW$  notwendig!**

**Ein perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich (= Wärme kann nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden)**

**In einem geschlossenen, adiabatischen system kann die Entropie niemals abnehmen;**

## Entropie

Experiment: ein Atom befindet sich in einem Zylinder mit  $V=1l$ ; Die Wahrscheinlichkeit dieses Atom im Volumen von  $1l$  anzutreffen, beträgt  $1$ ; Die Wahrscheinlichkeit es im Volumen von  $1/2l$  anzutreffen beträgt  $1/2$ ; bei  $2$  Atomen beträgt die Wahrscheinlichkeit beide im selben Volumen von  $1/2l$  anzutreffen  $1/4$ ;

→ bei  $N$  Atomen gilt 
$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

→ die Expansion von  $1/2l$  auf  $1l$  ist der wahrscheinlichste Vorgang

→ ein spontaner Prozess führt vom Zustand mit geringer Wahrscheinlichkeit zu einem Zustand mit maximaler Wahrscheinlichkeit

Allgemeine Definition der **Wahrscheinlichkeit** 
$$W = c \cdot V^N$$

Wobei  $c$  eine Proportionalitätskonstante,  $V_2$  das Endvolumen und  $V_1$  das Anfangsvolumen ist;

→ Die Expansion von  $V_1$  nach  $V_2$  ist der wahrscheinlichste Vorgang

$M$  ist die **Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten**; in diesem Beispiel ist  $M=2$ , da es sowohl in der einen Hälfte des Volumens, als auch in der anderen Hälfte sein kann, also zwei Möglichkeiten hat.

**Statistische Definition:** 
$$S = K_B \ln M^N \quad \rightarrow \quad \Delta S = K_B \ln \frac{W_2}{W_1} \quad [\text{J/K}]$$

Entropie ist eine Zustandsfunktion

Aus der statistischen Definition ergibt sich:

$$\Delta S = K_B \ln \frac{W_2}{W_1} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S = K_B \ln \frac{c \cdot V_2^N}{c \cdot V_1^N} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S = K_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

$$\Leftrightarrow \quad \Delta S = K_B \cdot N \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S = \frac{K_B \cdot N \cdot N_L}{N_L} \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \quad \Delta S = nR \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{Entropie bei isothermer Expansion eines idealen Gases!}$$

Da für isotherme Prozesse  $p_1 v_1 = p_2 v_2$  gilt: 
$$\Delta S = nR \cdot \ln \left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

**Thermodynamische Definition:**

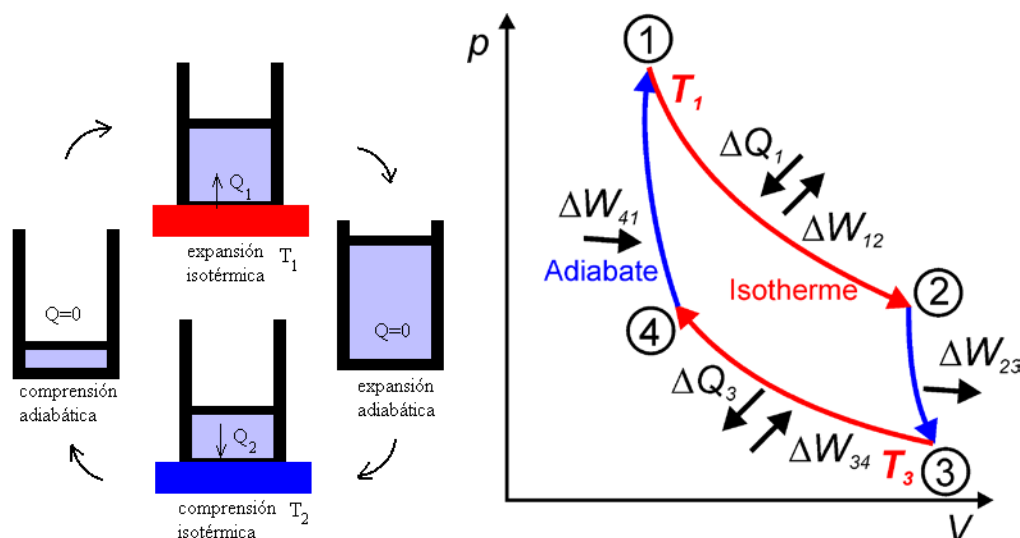
**Isotherm, reversibel:** 
$$\Delta S = \frac{q_{\text{reversibel}}}{T}$$

**Isotherm, irreversibel:**  $\Delta S$  ist für reversible und irreversible Prozesse gleich, da Zustandsfunktion; da im irreversiblen Prozess weniger Arbeit geleistet wird ist

$$q_{\text{irreversibel}} < q_{\text{reversibel}}, \text{ weshalb } \Delta S > \frac{q_{\text{irreversibel}}}{T}$$

## Der Carnot-Kreisprozess: Wärmekraftmaschine

→ Die Carnot'sche Kraftmaschine ist eine Maschine, die Wärme in Arbeit umwandelt; idealisiertes Modell eines Motors: 1 mol ideales Gas in einem Zylinder mit idealem Stempel



**Erster Schritt** von 1 nach 2: **isotherme Expansion** bei  $T_1$  von  $V_1$  nach  $V_2$ ; dabei wird eine Wärmemenge  $Q_1$  von dem warmen Reservoir aufgenommen und in Arbeit umgewandelt;

$$W_{12} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_1 = -W_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta T = 0$$

**Zweiter Schritt** von 2 nach 3: **adiabatische Expansion** von  $V_2$  nach  $V_3$ , wobei die Temperatur von  $T_1$  auf  $T_3$  fällt;

$$W_{23} = c_v \cdot (T_3 - T_1)$$

$$\Delta U = W_{23}$$

$$q = 0$$

**Dritter Schritt** von 3 nach 4: **isotherme Kompression** bei  $T_3$  von  $V_3$  nach  $V_4$ ; dabei wird eine Wärmemenge  $Q_3$  auf das kalte Reservoir übertragen;

$$W_{34} = -nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$Q_3 = -W_{34} = -nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta T = 0$$

**Vierter Schritt** von 4 nach 1: **adiabatische Kompression** von  $V_4$  nach  $V_1$ , wobei die Temperatur von  $T_3$  auf  $T_1$  steigt;

$$W_{41} = c_v \cdot (T_1 - T_3)$$

$$\Delta U = W_{41}$$

$$q = 0$$

→ nach einem Kreisprozess ist der Ausgangszustand wieder hergestellt worden

**Gesamtarbeit:** 
$$W_{total} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \cdot (T_3 - T_1) - nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} + c_v \cdot (T_1 - T_3)$$

→ 
$$W_{total} = -nR \cdot \left( T_3 \ln \frac{V_4}{V_3} + T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

da  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$  → 
$$W_{total} = -nR \cdot \left( T_3 \ln \frac{V_1}{V_2} + T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \Leftrightarrow W_{total} = nR \cdot \left( -T_3 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

⇔ 
$$W_{total} = -nR \cdot (T_1 - T_3) \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

→ da  $W < 0$ : Gas hat nach einem Kreisprozess mechanische Arbeit geleistet, die als Wärme  $\Delta Q$  zugeführt wurde;

$$\Delta Q = q_1 - q_3 = -W_{total}$$
  $Q_1$  ist absorbierte Wärme,  $Q_3$  ist abgegebene Wärme

Wirkungsgrad des Carnot-Kreisprozesses

$$\text{Effizienz} = \frac{|W_{total}|}{|q_1|} = \frac{nR \cdot (T_1 - T_3) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_3}{T_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1} < 1$$

- Effizienz kann niemals 1 werden, da  $T_1$  nie 0 und  $T_2$  nie unendlich werden kann
- die reale Effizienz ist wegen Reibung und Wärmeverlust geringer als die berechnete
- Der Wirkungsgrad des Carnot Prozesses kann durch keinen anderen Kreisprozess übertroffen werden (Aussage des zweiten Hauptsatzes)

Die **Entropie** ist in einem reversiblen Kreisprozess konstant:

Von 1 nach 2 nach 3 gilt: 
$$\Delta S_1 = \frac{q_1}{T_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

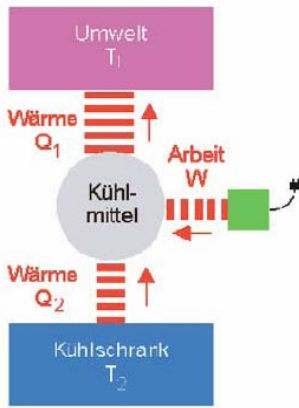
Von 3 nach 4 nach 1 gilt: 
$$\Delta S_2 = \frac{q_3}{T_3} = nR \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

→  $\Delta S = 0$

### Kühlschrank: umgekehrter Carnot-Kreisprozess

→ nimmt Wärmemenge  $q_1$  durch isotherme Expansion innerhalb des Kühlschranks (also aus dem kälteren Reservoir) auf; außerhalb (im warmen Reservoir) wird das Gas isotherm komprimiert und die Wärme  $q_3$  wieder abgegeben; in diesem Fall verrichtet die Maschine keine Arbeit; an ihr muss Arbeit verrichtet werden, um den Vorgang am Laufen zu halten (Kühlschrank an Steckdose anschließen!)





Wirkungsgrad:

$$\text{Effizienz} = \frac{|q_1|}{|W|} = \frac{T_3}{T_1 - T_3}$$

entspricht Kehrwert der Effizienz des Carnot-Kreisprozesses

### Betrachtung von $\Delta S$ der Umgebung

→ Umgebung ist unendlich großes Reservoir, weshalb sie sich nur infinitesimal verändert; die Auswirkung auf die Umgebung entspricht daher immer der eines reversiblen Prozesses!

$$dq_{\text{Umgebung, reversibel}} = dq_{\text{Umgebung, irreversibel}} \quad dS_{\text{Umgebung}} = \frac{dq_{\text{Umgebung}}}{T} \quad \Delta S_{\text{Umgebung}} = \frac{q_{\text{Umgebung}}}{T}$$

→ aus  $dS$  wird  $\Delta S$ , da  $S$  Zustandsfunktion!

Entropieänderung des Universums:

$$\Delta S_{\text{Universum}} = \Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{System}} = \frac{q_{\text{Umgebung}}}{T} + \frac{q_{\text{System}}}{T}$$

Für **reversiblen Prozess**:  $q_{\text{Umgebung}} = -q_{\text{System}} \rightarrow \Delta S_{\text{Universum}} = 0$

Für **irreversiblen Prozess**:

→ Extremfall: Expansion gegen Vakuum; keine Arbeit wird verrichtet, also wird auch keine Wärme übertragen  $q_{\text{Umgebung}} = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{Umgebung}} = 0$

→ Das System erhöht jedoch seine Entropie, da es expandiert:  $\Delta S_{\text{System}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S_{\text{Universum}} = \Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{System}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

→ 2. Hauptsatz der TD  $\Delta S_{\text{Universum}} \geq 0$

### 3. Hauptsatz der Thermodynamik

**Thermodynamische Systeme bei  $T=0$  haben nur eine Realisierungsmöglichkeit und daher die Entropie  $S=0$**

Zunahme der Entropie über Mischvorgänge: Gas A im Volumen A und Gas B im Volumen B von zwei Kammern eines Behälters; durch entfernen der Trennwand im Behälter werden sie gemischt;

Die **Mischungsentropie** lässt sich über zwei isotherme Expansionen berechnen:

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} \qquad \Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

Da nach Avogadro  $V \sim n$ , folgt nach Kehrwert:

$$\rightarrow \Delta S_{mix} = \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R \ln \left( \frac{n_A}{n_A + n_B} \right) - n_B R \ln \left( \frac{n_B}{n_A + n_B} \right)$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta S_{mix} = \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta S_{mix} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)} \qquad \text{wegen: } n_A = x_A n \text{ (Dalton)}$$

Zunahme der Entropie über **Phasenübergänge**: wenn Eis schmilzt, wird die Wärmemenge  $q$  aufgenommen; wenn der Schmelzvorgang bei  $p=\text{const}$ , dann folgt

$$q = \Delta H_{Schmelz} \qquad \boxed{\Delta S_{Schmelz} = \frac{\Delta H_{Schmelz}}{T_{Schmelz}}} \qquad \text{bzw.} \qquad \boxed{\Delta S_{Verdampf} = \frac{\Delta H_{Verdampf}}{T_{Siede}}}$$

**Empirische Regel von Trouton:** Verdampfungsentropie ist für viele Flüssigkeiten gleich (Ausnahme: Wasser, da es höhere Strukturen ausbildet)

$$\boxed{\Delta S_{Verdampf} \approx 88 \frac{J}{K \cdot mol}}$$

**T-Abhängigkeit der Entropie:**

$$dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} c_p d \ln T \qquad \rightarrow \boxed{\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

**Statistische Definition der Entropie für perfekte Kristalle:**

Für einen perfekten Kristall am absoluten Nullpunkt gibt es nur einen Zustand, weshalb gilt:

$$S = K_B \ln W = K_B \ln 1 = 0 \quad \rightarrow \quad \boxed{\lim_{T \rightarrow 0} S = 0} \text{ für perfekte Kristalle}$$

Bei höheren Temperaturen werden interne Bewegungen angeregt, weshalb S zunimmt; die absoluten Entropien sind für perfekte Kristalle berechenbar:

$$S = \int_0^T c_p d \ln T$$

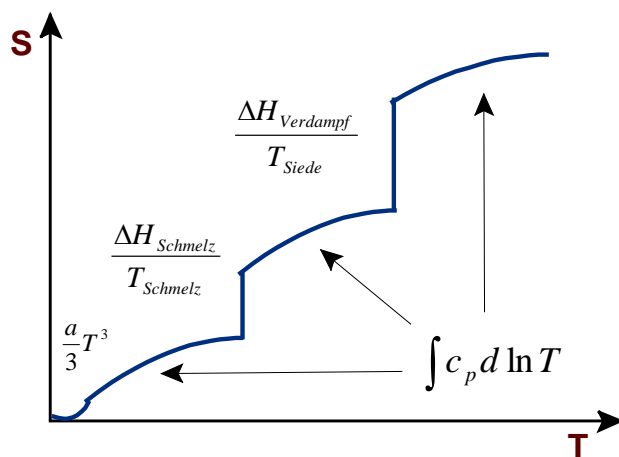
Für sehr niedrige Temperaturen kann  $c_p$  durch das Debye Gesetz ausgedrückt werden:  $a$  ist eine Substanzkonstante

$$c_p = aT^3 \quad \rightarrow \quad S = \int_0^T c_p d \ln T = \int_0^T \frac{aT^3}{T} dT = \int_0^T aT^2 dT = \frac{a}{3} T^3$$

Für **nicht perfekte Kristalle** mit  $M$  Orientierungsmöglichkeiten (genauer: Anzahl der Mikrozustände im Grundzustand) ist bei  $T=0$ :

$$S = K_B \ln W = K_B \ln M^{N_L} = K_B \cdot N_L \ln M = R \ln M$$

Echte Entropie ist geringer (mehr Ordnung)



### Entropieänderungen bei chemischen Reaktionen

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \quad \Delta S_R = \sum \nu \cdot S_{Produkte} - \sum \nu \cdot S_{Edukte}$$

$$\Delta S_R = dS(D) + cS(C) - bS(B) - aS(A)$$

### Die Gibbs Energie

#### Fragestellung: was ist ein Gleichgewicht?

Für  $T, p = \text{const}$  Änderung der Gibbs Energie:

$$dG_{System} = dH_{System} - TdS_{System}$$

Die Gibbs Energie ist eine Zustandsfunktion

Ein System steht im thermischen GG mit seiner Umgebung bei der temperatur T,  
wenn  $dG_{System} = 0$

für spontane Prozesse gilt:  $dG_{System} < 0$

ein spontaner Prozess ist Enthalpi getrieben wenn:  $|dH_{System}| > |TdS_{System}|$

ein spontaner Prozess ist Entropie getrieben wenn:  $|dH_{System}| < |TdS_{System}|$

$\Delta H$  und  $\Delta S$  können sich gegenseitig verstärken, wenn  $\Delta H$  negativ und  $\Delta S$  positiv

Für T, V = const Änderung der Helmholtz Energie:  $dA_{System} = dU_{System} - TdS_{System}$

→ Die Änderungen der Gibbs und Helmholtz Energien geben die maximale Arbeit an, die bei einer reversiblen Zustandsänderung geleistet wird. Es wird praktisch der gesamte Betrag an Energie in Form von Arbeit verrichtet, bis dG bzw. dA null ist, sich also das System im GG befindet;

### Gibbs Energie für chemische Reaktionen

Gibbs Energie nicht absolut bestimmbar;

Einführung von molarer Gibbs Bildungsenergie  $\Delta G_B^0$  analog zu Bildungsenthalpie

Für Standardbedingungen:  $\Delta G_B^0 = \Delta G_R^0 = \sum \nu \cdot G_{B\text{Produkte}}^0 - \sum \nu \cdot G_{B\text{Edukte}}^0$

Für Elemente in stabilster Modifikation:  $G_B^0 = 0$

Allgemein:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$\Delta G_B = \Delta G_R = \sum \nu \cdot G_{B\text{Produkte}} - \sum \nu \cdot G_{B\text{Edukte}}$

$\Delta G_B = \Delta G_R = dG_B(D) + cG_B(C) - bG_B(B) - aG_B(A)$

### Gibbs Energie, wenn p nicht konstant

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)dT = Vdp - SdT$$

Wenn T=const  $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)dp = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp$

Für einen reinen Stoff gilt:

→  $G_2 = G_1 + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$  →  $G = G_0 + nRT \ln \frac{p_2}{1\text{bar}}$

wobei:  $G_0$  Gibbs Energie bei  $p_1 = 1\text{bar}$ ; berechnet wird G bei  $p_2$

Für Flüssigkeiten und Festkörper ist V=const →  $G = G^0 + V\Delta p$

## Phasengleichgewichte: Ein-Komponenten-Systeme

Phasengleichgewichte sind Gleichgewichte im Ein-Komponenten-System zwischen zwei „Zuständen“; z.B. GG zwischen Eis und Wasser

Alles Für  $p=\text{const}$ :

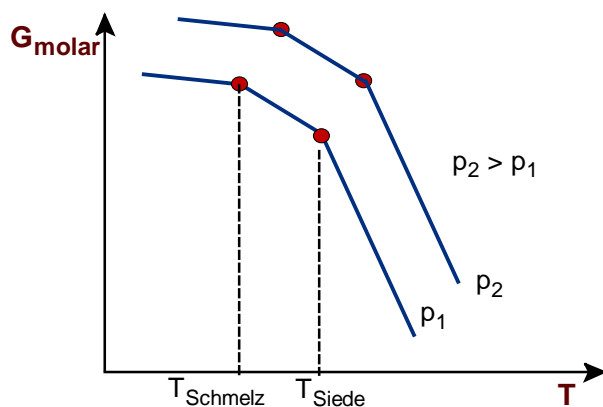
Temperatur überschreitet den Schmelzpunkt, wenn  $\tilde{G}_{fest} > \tilde{G}_{flüssig}$

T-Abhängigkeit der molaren Gibbs Energie:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial \tilde{G}_{fest}}{\partial T}\right)_p = -S_{fest} \quad \left(\frac{\partial \tilde{G}_{flüssig}}{\partial T}\right)_p = -S_{flüssig} \quad \left(\frac{\partial \tilde{G}_{gas}}{\partial T}\right)_p = -S_{gas}$$

→  $S_{gas} \gg S_{flüssig} > S_{fest}$  sind Steigungen im T vs  $\tilde{G}$  Diagramm; an den Schnittstellen sind

jeweils die angrenzenden Phasen im GG:  $\tilde{G}_{Phase\_1} = \tilde{G}_{Phase\_2}$



**Was geschieht bei höherem Druck?** Druckerhöhung erhöht Schmelzpunkt und Siedepunkt  
Ausnahme: Wasser; das molare Volumen von Eis ist größer als das molare Volumen von Wasser, weshalb Druckerhöhung zu Schmelzpunkterniedrigung führt

### Clapeyron Gleichung

Zwischen zwei Phasen herrscht immer ein dynamisches GG:  $d\tilde{G}_\alpha = d\tilde{G}_\beta$

$$\rightarrow \tilde{V}_\alpha dp - \tilde{S}_\alpha dT = \tilde{V}_\beta dp - \tilde{S}_\beta dT \quad \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \tilde{S}}{\Delta \tilde{V}}$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}}{T \Delta \tilde{V}}} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{p_2 - p_1 = \frac{\Delta \tilde{H}}{\Delta \tilde{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

T ist die Temperatur des Phasenübergangs und  $\Delta \tilde{V}$  die Änderung der molaren Volumina zwischen den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ ;  
 p sind die entsprechenden Dampfdrücke während des Phasenübergangs flüssig gasförmig bzw. gasförmig flüssig oder die anderen tollen Drücke bei den anderen tollen Übergängen;

### Dampfdruck

Befindet sich eine reine Flüssigkeit in einem evakuierten Kolben, so werden Moleküle die flüssige Phase verlassen und in die Gasphase eintreten, und zwar solange, bis der Druck des Dampfes im Kolben einen definierten Wert erreicht hat, der nur von der Art der Flüssigkeit und von der Temperatur bestimmt ist. Diesen Druck nennt man den **Dampfdruck** der Flüssigkeit bei der vorgegebenen Temperatur. Dieser Dampfdruck steigt mit der Temperatur an bis zum kritischen Punkt, an dem das Zweiphasen-System in eine homogene Phase übergeht.

### Vereinfachung für Verdampfung und Sublimation: Clausius Clapeyron Gleichung

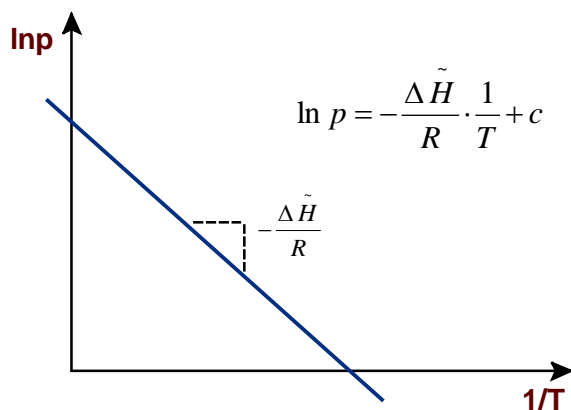
weil  $\tilde{V}_{gas} \gg \tilde{V}_{Flüssigkeit / Festkörper} \rightarrow \Delta \tilde{V} = \tilde{V}_{gas} - \tilde{V}_{flüssig} \approx \tilde{V}_{gas}$

für ideale Gase:  $\Delta \tilde{V} \approx \tilde{V}_{gas} = \frac{RT}{p}$

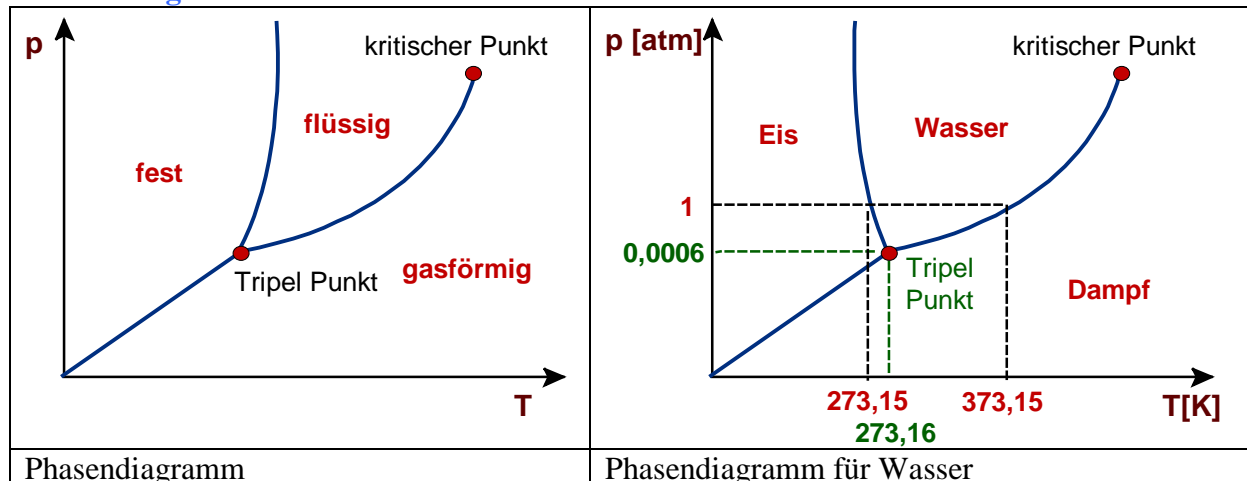
aus Clapeyron Gleichung folgt somit:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H} p}{RT^2} \rightarrow \boxed{\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}}{RT^2}} \Leftrightarrow \boxed{\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta \tilde{H}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta \tilde{H}}{R} \cdot \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)}$$

Unbestimmte Integration liefert:  $\ln p = -\frac{\Delta \tilde{H}}{R} \cdot \frac{1}{T} + c$ , wobei aus der Steigung des entsprechenden Plots  $\Delta H$  für den Phasenübergang bestimmt werden kann



## Phasendiagramme



→ am Tripelpunkt sind alle drei Phasen im GG

## Mischungen: Zwei-Komponenten-Systeme

### Reale und ideale Mischungen

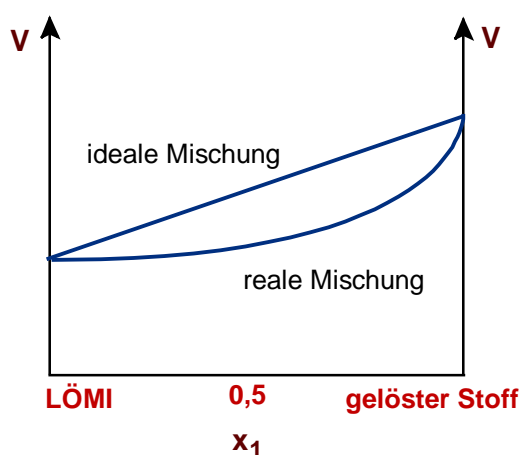
$$\tilde{V}_{\text{Wasser}} = 0,018l \quad \tilde{V}_{\text{Ethanol}} = 0,058l$$

Mischung von jeweils einem halben mol:  $\tilde{V}_{\text{Mischung}} = \frac{0,058l}{2} + \frac{0,018l}{2} = 0,038l$

Tatsächlich beträgt das reale Volumen: 0,036l aufgrund intermolekularer Anziehungskräfte (reale Mischung)

→ Das Volumen wird zur Funktion aller enthaltenen Komponenten

→ Ideale Mischungen zeigen keine Erniedrigung des Volumens



→ Bisher wurde eine Komponente betrachtet; hierzu wurden molare Quantitäten verwendet; In Mischungen müssen **partielle molare Quantitäten** betrachtet werden

**Zwei-Komponenten-System** für  $T, p = \text{const}$ :

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} dn_2 = \tilde{V}_1 dn_1 + \tilde{V}_2 dn_2$$

$\tilde{V}_1$  und  $\tilde{V}_2$  sind partielle molare Volumina

### Das chemische Potential:

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

→ übernimmt die Funktion der Gibbs Energie in Multikomponentensystemen

Beispiel: Transfer einer Menge  $dn_i$  vom Zustand A in den Zustand B:

$$dG = \mu_i^B dn_i - \mu_i^A dn_i = (\mu_i^B - \mu_i^A) \cdot dn_i$$

Transfer findet statt, wenn  $\mu_i^B < \mu_i^A$ , da nur so  $dG < 0$  ist

→ Ein System bewegt sich immer in die Richtung des kleineren Potentials; Die Mischung idealer Gase findet spontan statt;  $\Delta G$  muss abnehmen!

Für jede einzelne Komponente **in Reinform** gilt:  $G = G_0 + nRT \ln \frac{p_i}{1\text{bar}}$

Für jede einzelne Komponente **in der Mischung** gilt:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{1\text{bar}}$

Wobei  $p_i$  der Partialdruck der Komponente i in der Mischung und  $\mu_i^0$  das chemische Potential bei einem Partialdruck von 1bar ist

$$G = \sum \mu_i n_i$$

Für Mischung von 2 Gasen bei T, p :

**vor der Mischung** (zwei Komponenten durch Trennwand getrennt):

$$\rightarrow G_{\text{Anfang}} = n_1 \left( \mu_1^0 + RT \ln \frac{p}{1\text{bar}} \right) + n_2 \left( \mu_2^0 + RT \ln \frac{p}{1\text{bar}} \right)$$

**Nach der Mischung** sind beide Komponenten zusammen, weshalb Partialdrücke beschrieben werden müssen:  $p = p_1 + p_2$ :

$$\rightarrow G_{\text{Ende}} = n_1 \left( \mu_1^0 + RT \ln \frac{p}{1\text{bar}} + RT \ln x_1 \right) + n_2 \left( \mu_2^0 + RT \ln \frac{p}{1\text{bar}} + RT \ln x_2 \right)$$

→ Mischungs-Gibbsenergie:

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_{\text{Ende}} - G_{\text{Anfang}} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

$$\Leftrightarrow \Delta G_{\text{mix}} = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

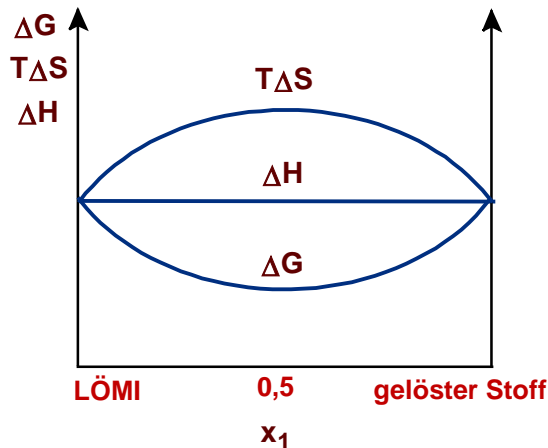
wegen:  $n_1 = x_1 n$  (Dalton)



Vergleich mit Mischungsentropie:

$$\left( \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right) = -\Delta S_{mix}$$

Für eine ideale Mischung gilt:  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0$   
 → Mischung wird nur von Entropie getrieben!!



### Ideale Mischung zweier Komponenten, die jeweils im Phasengleichgewicht stehen;

Reine Flüssigkeit im GG mit ihrem Dampf:

$$\mu^{rein} = \mu_{flüssig}^{rein} = \mu_{gas}^{rein}$$

→ das chemische Potential der Gasphase ist gleich dem chemischen Potential der flüssigen Phase, wenn Flüssigkeit und Dampf im GG stehen;

Daher ergibt sich für das chemische Potential einer flüssigen Komponente, die mit ihrem Dampf im GG steht bzw. für das chemische Potential eines Gases, das mit seiner flüssigen Komponente im GG steht:

$$\mu_i^{rein} = \mu_{i,gas}^{0,rein} + RT \ln \frac{p_i^{rein}}{p^0}$$

wobei  $p^0$  der Dampfdruck im Standardzustand und  $\mu_{i,gas}^{0,rein}$  das Standard chemische Potential beim Dampfdruck  $p^0$  ist;  $p_i^{rein}$  ist der partielle Dampfdruck

Mischung zweier Komponenten, die im GG mit ihrer Dampfphase sind:

Für die **Gasphase** gilt:

$$\mu_{i,gas}^{Gemisch} = \mu_i^{rein} + RT \ln x_i$$

mit Dalton:

$$x_i = \frac{p_i}{p_{total}}$$

(aus dieser Beziehung ergibt sich: Mischung verläuft spontan! Das chemische Potential der reinen Substanz  $\mu_i^{rein}$  wird durch die Addition mit  $RT \ln x_i < 0$  verringert, wodurch  $\mu_i^{Gemisch} < \mu_i^{rein}$ ; es gilt wie gesagt immer: spontane Prozesse verlaufen in Richtung des kleineren Potentials)

Für die **Flüssigphase** gilt dieselbe Beziehung:

$$\mu_{i,flüssig}^{Gemisch} = \mu_i^{rein} + RT \ln x_i$$

Lediglich der Molenbruch muss anders bestimmt werden:

Für Das Lösungsmittel (großer Molenbruch) gilt das **Raoult'sche gesetz**:

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^{rein}}$$

$p_i$  ist Partialdruck in der gasförmigen mischphase,

$x_i$  ist Molenbruch der flüssigen Phase

$p_i^{rein}$  ist Dampfdruck der reinen Komponente

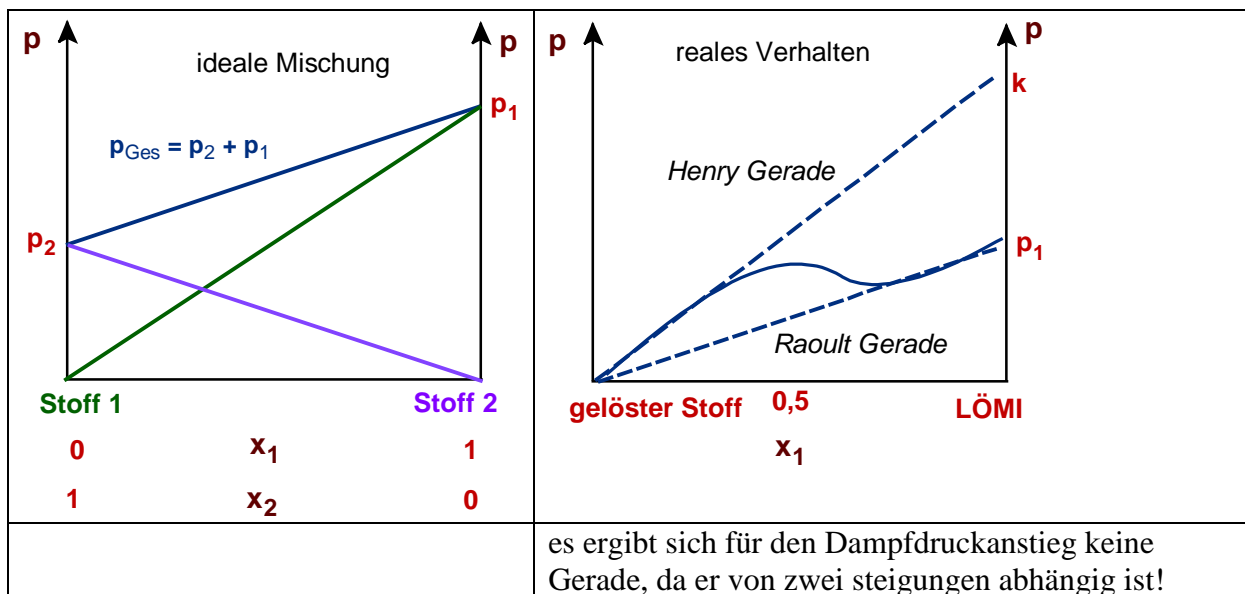
### Reale Mischungen:

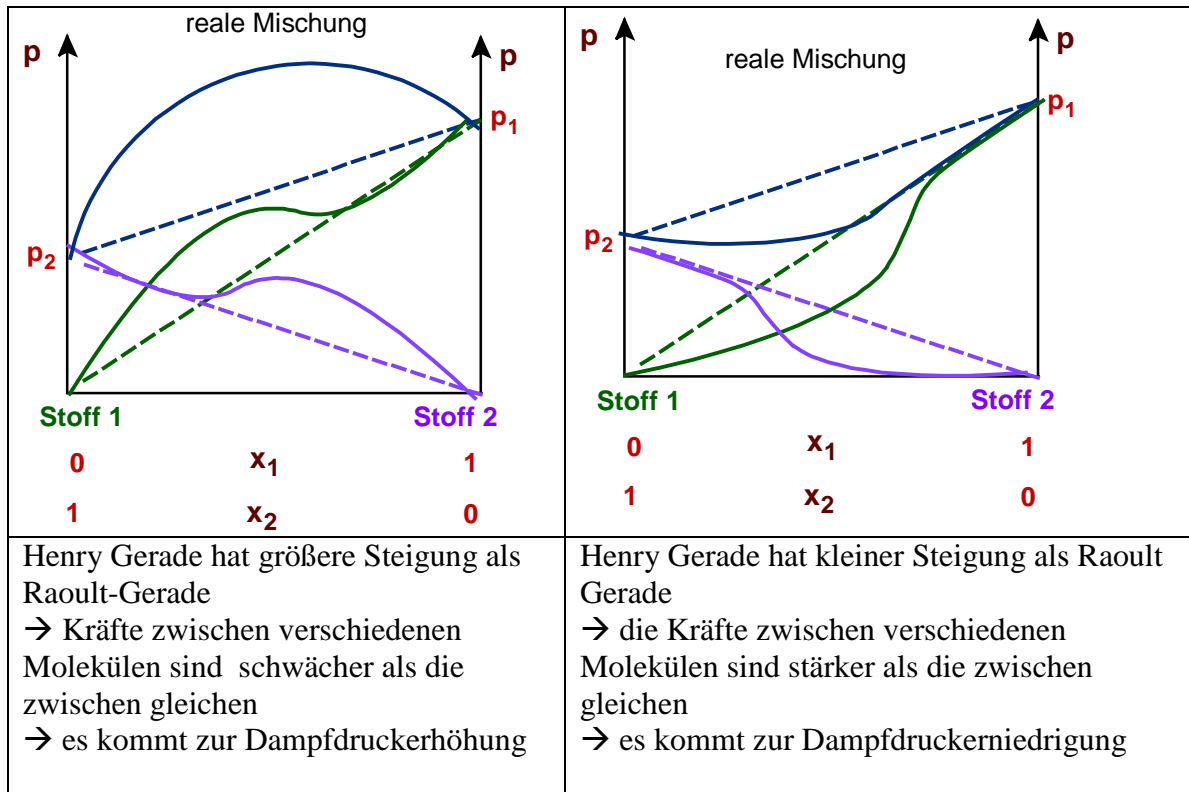
Verhalten sich die Lösungen nicht ideal, so treten Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auf

Für den gelösten Stoff (kleiner Molenbruch) gilt das **Henry Gesetz**:

$$x_i = \frac{p_i}{k}$$

k ist Henry-Konstante





bei realen Mischungen wird der Molenbruch  $x_i$  durch die **Aktivität  $a_i$**  ersetzt

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad \text{wobei } \gamma_i \text{ Aktivitätskoeffizient ist}$$

Diese p-Formel fehlt  
 Schmelzdiagramme ??

## Kolligative Eigenschaften

**Eigenschaften, die nur von der Anzahl der gelösten Moleküle, nicht aber von der Art abhängen**

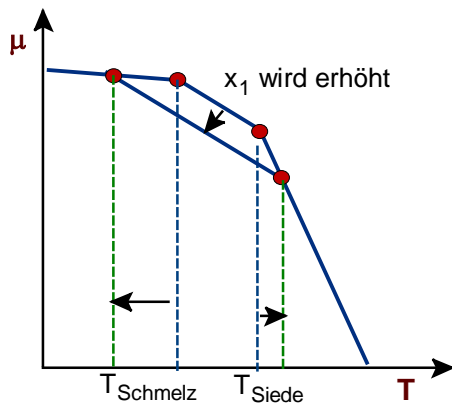
### A.) Dampfdruckerniedrigung

Annahme: ideal verdünnte Lösung; es gilt das Raoult'sche Gesetz

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^{rein}} \quad \rightarrow \quad p_{LM} = x_{LM} \cdot p_{LM}^{rein} = (1 - x_{Stoff}) \cdot p_{LM}^{rein} \quad \rightarrow \quad p_{LM}^{rein} - p_{LM} = \Delta p = x_{Stoff} \cdot p_{LM}^{rein}$$

→ Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels ist direkt proportional zum Molenbruch des gelösten Stoffes

→ Verdampfung erhöht die Entropie; Mischung zweier Stoffe hat bereits erhöhte Entropie (chemisches Potential ist kleiner als vom reinen Stoff), weshalb die Triebkraft für den Phasenübergang geringer ist; dadurch wird der Dampfdruck durch die Mischung erniedrigt, weshalb die Flüssigkeit lieber im flüssigen Zustand bleiben will als im gasförmigen (Siedepunkterhöhung)! Da die Entropie (Steigung) im flüssigen Zustand gleich bleibt, resultiert auch eine Gefrierpunkterniedrigung (siehe Graph)



## B.) Siedepunktserhöhung

Siedetemperatur = Temperatur, bei der der Dampfdruck gleich dem äußeren Druck ist; eine Dampfdruckerniedrigung führt daher immer zur Siedepunktserhöhung

$$\Delta T = \frac{RT_{Siede}^2}{\Delta \tilde{H}_{Verdampf}} x_2 \quad \rightarrow \quad \boxed{\Delta T = \frac{RT_{Siede}^2 \cdot M_{LM}}{\Delta \tilde{H}_{Verdampf}} \cdot Mol_{Stoff} = k_{Siede} \cdot Mol_{Stoff}}$$

$M_{LM}$  ist das Molekulargewicht des Lösungsmittels

$Mol_{Stoff} = \frac{n_{Stoff}}{m_{LM}}$  ist die Molalität des gelösten Stoffes

(Anzahl der Mole pro Masse des Lösungsmittels)

$k_{Siede}$  fasst die Konstanten zu einer molalen Siedepunktskonstante zusammen

Vorteil der Molalität: T-unabhängigkeit!

## C.) Gefrierpunktserniedrigung

Durch den gelösten Stoff wird der Gefrierpunkt erniedrigt, wobei der Festkörper nur das Lösungsmittel enthält; analog zur Siedepunktserhöhung:

$$\boxed{\Delta T = \frac{RT_{Schmelz}^2 \cdot M_{LM}}{\Delta \tilde{H}_{Schmelz}} \cdot Mol_{Stoff} = k_{Schmelz} \cdot Mol_{Stoff}}$$

## D.) Osmotischer Druck

Experiment: gebogenes Steigrohr mit semipermeabler Membran; auf der linken Seite Lösungsmittel und auf der rechten Seite Lösung; je mehr mol Stoff in der Lösung gelöst sind, desto mehr Lösungsmittel fließt durch die semipermeable Membran zur Lösung, wodurch das Steigrohr rechts steigt und links fällt;

Der osmotische Druck:  $\pi V = n_{Stoff} RT$   $\pi = cRT$

→ Bestimmung der Molmasse möglich, wenn osmotischer Druck bekannt ist

Zwei Lösungen mit gleichem osmotischem Druck sind isotonisch

Höher konzentrierte Lösung ist hypertonisch

Niedriger konzentrierte Lösung ist hypotonisch

→ kolligative Eigenschaften wie Gefrierpunktniedrigung ermöglichen die Bestimmung der Molmasse des verwendeten Stoffes, wenn man  $\Delta T$  kennt (Messung der Gefriertemperaturen bei einer bestimmten Konzentration des gelösten Stoffes). So lässt sich bei bekanntem LÖMI die Anzahl der Mole  $n$  des Stoffes berechnen. Wenn der gelöste Stoff zuvor gewogen wurde kann die Molmasse bestimmt werden.

## Das chemische Gleichgewicht

### Einführung der Gleichgewichtskonstanten $K$ und des Massenwirkungsgesetzes

Im dynamischen GG ändern sich die Konzentrationen der Produkte und Edukte nicht:

Im GG gilt:  $\mu_A = \mu_B$        $aA \rightleftharpoons bB$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{1\text{bar}} \quad \mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{1\text{bar}}$$

$$\Delta G_R = b\mu_B - a\mu_A$$

$$\rightarrow \Delta G_R = b \left( \mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{1\text{bar}} \right) - a \left( \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{1\text{bar}} \right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta G_R = b\mu_B^0 - a\mu_A^0 + bRT \ln \frac{p_B}{1\text{bar}} - aRT \ln \frac{p_A}{1\text{bar}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \left( \frac{p_B}{1\text{bar}} \right)^b - RT \ln \left( \frac{p_A}{1\text{bar}} \right)^a$$

$$\rightarrow \Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{\left( \frac{p_B}{1\text{bar}} \right)^b}{\left( \frac{p_A}{1\text{bar}} \right)^a} \quad \text{im GG: } \Delta G_R = 0$$

$$\rightarrow \Delta G_R^0 = -RT \ln \frac{\left( \frac{p_B}{1\text{bar}} \right)^b}{\left( \frac{p_A}{1\text{bar}} \right)^a} \quad \text{mit} \quad \frac{\left( \frac{p_B}{1\text{bar}} \right)^b}{\left( \frac{p_A}{1\text{bar}} \right)^a} = \frac{(p_B)^b}{(p_A)^a} \cdot (1\text{bar})^{a-b} = K_p$$

$$\rightarrow \Delta G_R^0 = -RT \ln K_p$$

Genauso lässt sich formulieren:  $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{m_A}{m^0}$        $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \frac{m_B}{m^0}$

$$\rightarrow \boxed{\Delta G_R^0 = -RT \ln K_M} \quad \text{mit } \frac{\left(\frac{m_B}{m^0}\right)^b}{\left(\frac{m_A}{m^0}\right)^a} = \frac{(m_B)^b}{(m_A)^a} \cdot (m^0)^{a-b} = K_M \quad \text{mit } m^0 = 1\text{kg}$$

Oder:

$$\rightarrow \boxed{\Delta G_R^0 = -RT \ln K_C} \quad \text{mit } \frac{\left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a} = \frac{[B]^b}{[A]^a} \cdot (c^0)^{a-b} = K_C \quad \text{mit } c^0 = 1\text{mol/l}$$

Pi mi und [i] sind immer die jeweiligen Drücke, Massen oder Konzentrationen im Gleichgewicht (nicht die Anfangskonzentration etc.)

### T-Abhängigkeit von K

**Gibbs-Helmholtz-Gleichung** (andere Schreibweise für  $dG = dH - TdS$ ) als Ausgangspunkt der Herleitung:

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H_R^0}{T^2} = \left( \frac{\partial \left( \frac{-RT \ln K}{T} \right)}{\partial T} \right)_p \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$$

Ist **van't Hoff Gleichung**; sie liefert T Abhängigkeit von K:

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}} \Leftrightarrow \boxed{\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)}$$

Wenn ein K bei einer Temperatur gegeben ist, kann bei einer beliebig anderen temperatur K berechnet werden!

**Graphische Erklärung:**

$$\boxed{\ln K = -\frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_R^0}{R}} \quad \boxed{K = e^{-\frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_R^0}{R}} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

Darstellung: 1/T vs. lnK Auftragung liefert Gerade

<p style="text-align: center;">endothermer Prozess</p> <p style="text-align: center;"><math>\ln K = -\frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_R^0}{R}</math></p>	<p style="text-align: center;">exothermer Prozess</p>
<p>bei endothermen Prozessen ist die Steigung negativ        → T Erhöhung führt zu größerem lnK (bzw. K), also verschiebt sich GG auf Produktseite</p>	<p>bei exothermen Prozessen ist die Steigung positiv        → T-Erhöhung führt zu kleinerem lnK (bzw. K), also verschiebt sich GG auf Eduktseite</p>

### Wenn $\Delta H$ zusätzlich T-abhängigkeit zeigt:

Kirchhoffscher Satz:

$$\Delta H = \Delta H^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} + \frac{1}{RT^2} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

### p-Abhängigkeit von K

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta G^0}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} \quad \rightarrow \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta V^0}{RT} \Delta p$$

→ bei einer Reaktion mit Volumenzunahme ( $\Delta V^0$  ist positiv; z.B. aus 2 Edukten werden drei Produkte), wird mit steigendem Druck  $\Delta p$  die GGK K immer kleiner (GG verschiebt sich auf Eduktseite)

**Prinzip von Le Chatelier:** Veränderung der äußeren Bedingungen führt zur Verschiebung des GG, die den Veränderungen entgegenwirkt:

→ Druckerhöhung führt zur Volumenverminderung;

→ Temperaturerhöhung führt zu einer Verringerung der Gleichgewichtskonstanten K bei exothermer Reaktion

### Berechnung der Ausbeute y einer Reaktion

Vereinfachter stöchiometrischer Fall:



Zu Beginn befinden sich  $n_0(A)$  mol A und  $n_0(B)$  mol B im Reaktionsgemisch

Während der Reaktion werden y mol A und B zu y mol C und D reagieren

So ergeben sich die Stoffmengen im GG:

$$n(A) = n_0(A) - y \quad n(B) = n_0(B) - y \quad n(C) = n(D) = y$$

$$\rightarrow K = \frac{y \cdot y}{(n_0(A) - y) \cdot (n_0(B) - y)} = \frac{y^2}{(N - y) \cdot (M - y)}$$

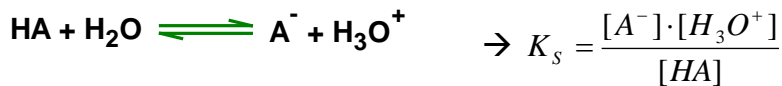
Nach y auflösen:  $y^2 = K(N - y)(M - y)$

$$\Leftrightarrow 0 = y^2(1 - K) + y(KN - KM) - KNM$$

Normieren und Einsetzen in die pq Formel, um y zu erhalten

→ Die Ausbeute ist dann am größten, wenn Produkte im gleichen stöchiometrischen Verhältnis vorliegen (M=N)

### K bei einer Säure-Base Reaktion

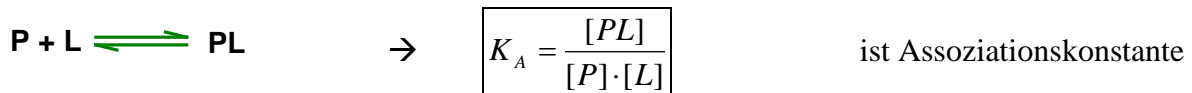


C ist die Anfangskonzentration der Säure und α ihr Dissoziationsgrad in Lösung

$$K = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

## Makromoleküle: Protein-Ligand Wechselwirkungen

**Protein-Ligand Wechselwirkungen können über das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden**



$$[\text{P}]_{\text{total}} = [\text{P}] + [\text{PL}] = 1$$

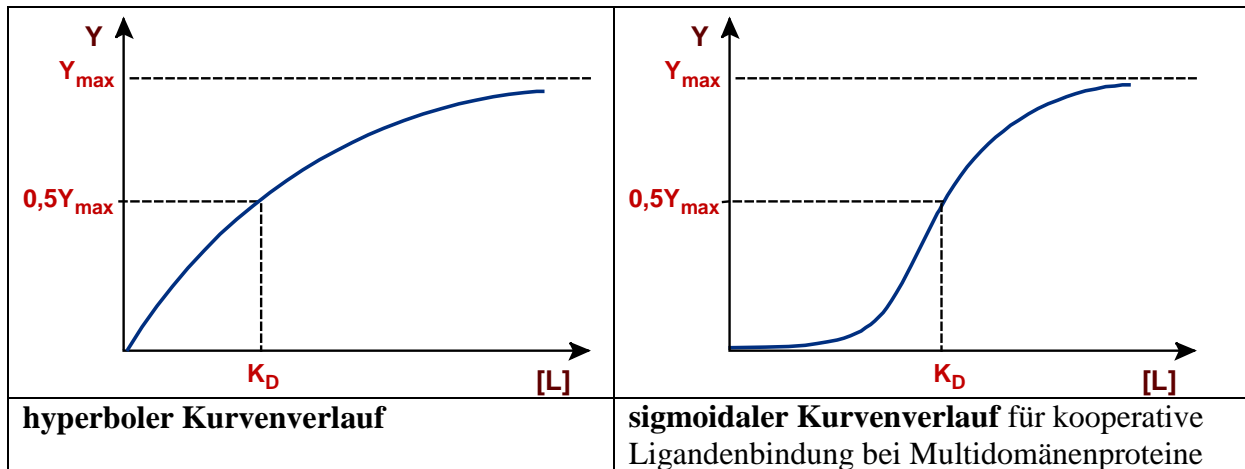
$$\rightarrow K_A \cdot [\text{P}] \cdot [\text{L}] = [\text{PL}] \quad \rightarrow \text{Wirkungsgrad: } \frac{[\text{PL}]}{[\text{P}]_{\text{total}}} = \frac{[\text{P}]}{[\text{P}]_{\text{total}}} \cdot K_A \cdot [\text{L}]$$

$$\text{Für } [\text{P}] = [\text{PL}] = 0,5 \text{ folgt direkt: } K_A \cdot [\text{L}] = 1 \Leftrightarrow [\text{L}] = \frac{1}{K_A} = K_D \text{ und } \frac{[\text{PL}]}{[\text{P}]_{\text{total}}} = 0,5$$

$K_D$  ist Dissoziationskonstante



Auftragung: Sättigung Y gegen Ligandenkonzentration [L]



Ein Wirkungsgrad von  $\frac{[PL]}{[P]_{total}} = 0,5$  entspricht der Sättigung  $Y = \frac{[PL]}{[P]_{total}} = 0,5$ ; es sind also die Hälfte aller Proteine mit Liganden besetzt; die für diesen Zustand notwendige Ligandenkonzentration ist  $[L] = \frac{1}{K_A} = K_D$

$$Y = \frac{[PL]}{[P]_{total}} = \frac{[PL]}{[P] + [PL]} \Leftrightarrow Y = \frac{K_A \cdot [P] \cdot [L]}{[P] + K_A \cdot [P] \cdot [L]} = \frac{K_A \cdot [L]}{1 + K_A \cdot [L]} = \frac{[L]}{\frac{1}{K_A} + [L]}$$

$$\rightarrow Y = \frac{[L]}{K_D + [L]}$$

### Vereinfachungen für die Spezialfälle:

- 1.)  $[L] \ll K_D \quad \rightarrow Y = \frac{[L]}{K_D} = K_A \cdot [L]$
- 2.)  $[L] = K_D \quad \rightarrow Y = \frac{1}{2}$
- 3.)  $[L] \gg K_D \quad \rightarrow Y = 1$

Spezialfall 1.) liefert eine lineare Zunahme der Sättigung und ist daher idealer Messbereich

### Berechnung der Ligandenkonzentration für eine x%ige Sättigung

z.B. 90%ige Sättigung  $\rightarrow Y = \frac{[L]}{K_D + [L]} = 0,9$

$$\Leftrightarrow [L] = 0,9 \cdot (K_D + [L]) \Leftrightarrow 0,1 \cdot [L] = 0,9 \cdot K_D \quad \rightarrow [L] = 9K_D$$

**[L] ist die freie Ligandkonzentration!**

Für 0,1%ige Sättigung:  $\rightarrow [L] = 999^{-1} K_D$   
 Für 1%ige Sättigung:  $\rightarrow [L] = 99^{-1} K_D$   
 Für 10%ige Sättigung:  $\rightarrow [L] = 9^{-1} K_D$   
 Für 50%ige Sättigung:  $\rightarrow [L] = K_D$   
 Für 90%ige Sättigung:  $\rightarrow [L] = 9 K_D$   
 Für 99%ige Sättigung:  $\rightarrow [L] = 99 K_D$   
 Für 99,9%ige Sättigung:  $\rightarrow [L] = 999 K_D$

Klassifizierung der Liganden nach ihrer Bindungsstärke:

mmolare  $K_D \rightarrow$  schwache Bindung  $\rightarrow$  99%ige Sättigung für  $[L]=99\text{mmol}$

nmolare  $K_D \rightarrow$  starke Bindung  $\rightarrow$  99%ige Sättigung für  $[L]=99\text{nmol}$

$\rightarrow$  je kleiner  $K_D$  wird, desto größer ist Y bei gleicher [L]

### Berechnung von [PL] und Sättigung Y im Gleichgewicht

$$K_D = \frac{[P] \cdot [L]}{[PL]}$$

$L_0$  und  $P_0$  sind die Konzentrationen der freien Proteine und Liganden zu Beginn des Experiments; nach der Einstellung des GG liegen  $[PL] = X$  Protein-Ligand-Komplexe vor;

$$\rightarrow K_D = \frac{[P_0 - X] \cdot [L_0 - X]}{X} \quad \rightarrow X^2 - (K_D + L_0 + P_0)x + L_0 P_0 = 0$$

In p/q Formel einsetzen und auflösen!

**Beispiel 1.)**  $L_0 = 200\mu\text{M}$   $P_0 = 200\mu\text{M}$   $K_D = 10\mu\text{M}$

$$\rightarrow x = [PL] = 160\mu\text{M} \quad \rightarrow y = \frac{[PL]}{[P]_{total}} = \frac{160\mu\text{M}}{200\mu\text{M}} = 0,8 \quad \rightarrow 80\% \text{ Sättigung}$$

$\rightarrow$  wenn die Ligandenkonzentration weiter erhöht wird, würde es sich um kein wässriges LÖMI, sondern ein organisches LÖMI handeln, in dem die Proteine ausfallen; deshalb kann die Sättigung nicht durch Erhöhung von  $L_0$  erhöht werden;

$\rightarrow$  es wird  $P_0$  erniedrigt, um Y zu erhöhen

**Beispiel 2.)**  $L_0 = 200\mu\text{M}$   $P_0 = 20\mu\text{M}$   $K_D = 10\mu\text{M}$

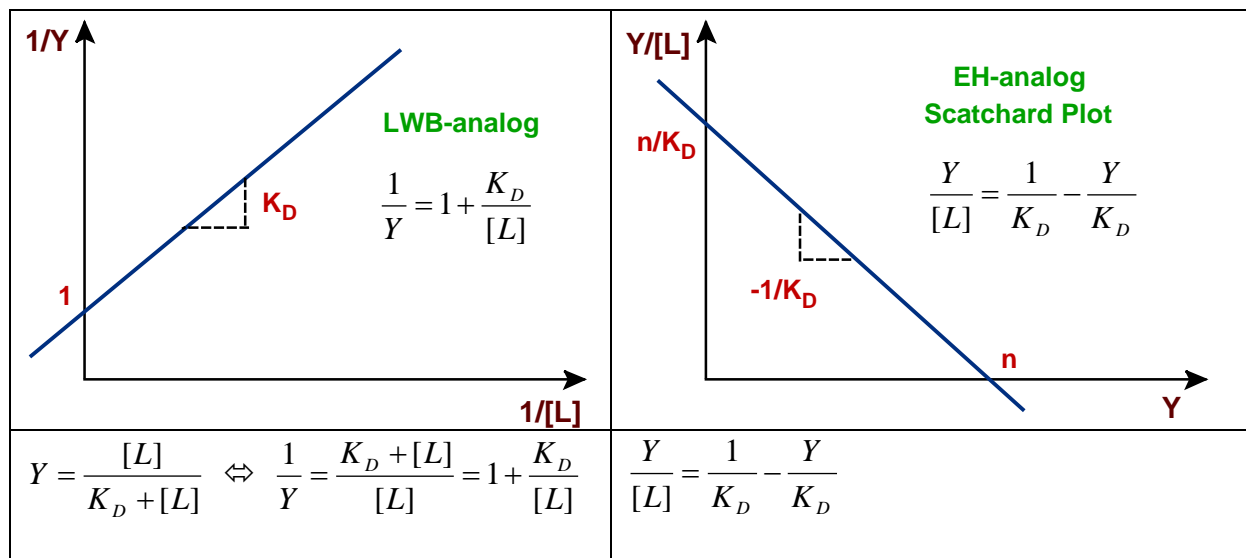
$$\rightarrow x = [PL] = 18,9\mu\text{M} \quad \rightarrow y = \frac{[PL]}{[P]_{total}} = \frac{18,9\mu\text{M}}{20\mu\text{M}} = 0,94 \quad \rightarrow 94\% \text{ Sättigung}$$

**Beispiel 3.)** Wieviel Ligand ist notwendig um eine 99%ige Sättigung einer  $200\mu\text{M}$  Lösung eines Proteins mit  $K_D = 10\mu\text{M}$  zu erreichen?

Für 99%ige Sättigung gilt:  $[L] = 99 K_D \quad \rightarrow [L] = 990\mu\text{M}$  freier Ligand

$$[PL] = Y \cdot [P]_{total} = 0,99 \cdot 200\mu\text{M} = 198\mu\text{M} \text{ gebundener Ligand} \quad \rightarrow [L]_{total} = 1188\mu\text{M}$$

## Linearisierungen



## Makromoleküle: Verdrängungsassay

### Ein schwächerer Ligand wird von einem stärkeren Liganden aus seiner Bindung verdrängt

**Methodik und Zweck:** bei einem kompetitiven Verdrängungsassay nach Scatchard werden Verdünnungen der zu untersuchenden Enzym-Probe mit radioaktiv markiertem Liganden inkubiert; anschließend wird diese Probe mit ansteigenden Mengen von nicht radioaktivem Liganden versetzt, welcher den radioaktiv markierten Liganden allmählich verdrängt; nach einer Inkubation und der Trennung des ungebunden vom gebundenen Liganden kann die Aktivität mittels Gammazähler bestimmt werden;

→ Die Radioaktivität liefert die Punkte auf der Geraden **Y vs. Y/[L] (Scatchard plot)**; die Radioaktivität vor der Verdrängung war proportional zu [L] und nach der Verdrängung proportional zu [PL]; Y lässt sich somit einfach berechnen:  $Y = [PL]/[P]_{\text{total}}$ ;

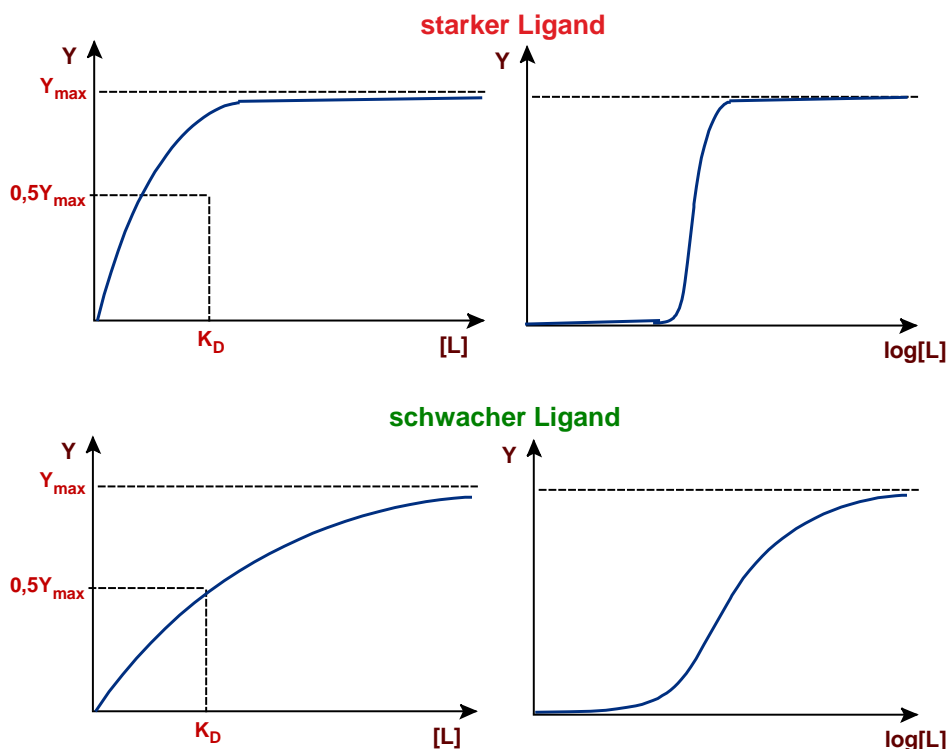
Theoretisches Beispiel:      Radioaktivität vorher: 10      →  $[L]_{\text{total}} \sim 10$   
    Radioaktivität nachher: 2      →  $[PL] \sim 2$   
    →  $[L] \sim 8$

→ Der Schnittpunkt mit der Y-Achse entspricht der Menge Ligand, die maximal gebunden werden kann (absolute Bindungskapazität = **Anzahl der Bindungsstellen**); Die Steigung entspricht dem **-1/K<sub>D</sub> Wert!**

→ Scatchard Auftragung wird für Bindungsmessungen verwendet; sie ist analog (nur Achsen sind vertauscht) zur Eadie Hofstee Auftragung **v/c<sub>s</sub> vs. v** (wird für kinetische Messungen verwendet);

**Aufgabenstellung:** I ist ein schwacher Inhibitor; L ist ein starker Ligand, der I aus seiner Bindung zum Protein verdrängen soll; es soll  $K_D$  für die Protein-Ligand Bindung unter Anwesenheit des Inhibitors bestimmt werden;

Ziel des Versuchs ist es herauszufinden, ob ein designer Ligand dazu in der Lage ist einen bekannten Inhibitor gut aus seiner Bindung zum Protein zu verdrängen.  
(Außerdem lassen sich  $K_D$  Werte für sehr starke Liganden nur über ein Verdrängungsassay berechnen)



→ Die Sigmoidalität hat nichts mit Allosterie zutun, sondern ist ein Merkmal für die Bindungsstärke

### A) Berechnung der Sättigung mit Inhibitor, wenn kein ligand vorliegt

$$Y_I = \frac{[PI]}{[P]_{total}} = \frac{[PI]}{[PI] + [P]} \quad K_I = \frac{[P] \cdot [I]}{[PI]} \rightarrow [PI] = \frac{[P] \cdot [I]}{K_I}$$

$$\rightarrow Y_I = \frac{\frac{[P] \cdot [I]}{K_I}}{\frac{[P] \cdot [I]}{K_I} + [P]} = \frac{\frac{[I]}{K_I}}{\frac{[I]}{K_I} + 1} \quad \rightarrow \text{Vereinfachung } Y_I = \frac{[I]}{[I] + K_I}$$

### B) Berechnung der Sättigung mit Inhibitor, wenn Ligand vorliegt

$$Y_I^{bei [L]} = \frac{[PI]_L}{[P]_{total}} = \frac{[PI]_L}{[PI]_L + [PL] + [P]} \quad K_I = \frac{[P] \cdot [I]_L}{[PI]_L} \rightarrow [PI]_L = \frac{[P] \cdot [I]_L}{K_I}$$

$$K_D = \frac{[P] \cdot [L]}{[PL]} \rightarrow [PL] = \frac{[P] \cdot [L]}{K_D}$$

$$\rightarrow Y_I^{bei\_L} = \frac{\frac{[P] \cdot [I]_L}{K_I}}{\frac{[P] \cdot [I]_L}{K_I} + \frac{[P] \cdot [L]}{K_D} + [P]} = \frac{\frac{[I]_L}{K_I}}{\frac{[I]_L}{K_I} + \frac{[L]}{K_D} + 1} \quad \text{keine Vereinfachung möglich}$$

**C) Bildung des Quotienten**  $\frac{Y_I^{bei\_L}}{Y_I}$

$$\frac{Y_I^{bei\_L}}{Y_I} = \frac{\frac{[PI]_L}{[P]_{total}}}{\frac{[PI]}{[P]_{total}}} = \frac{[PI]_L}{[PI]} = \frac{\frac{[I]_L}{K_I}}{\frac{[I]}{K_I} + 1} = \frac{\frac{[I]_L}{K_I} \cdot \left(\frac{[I]}{K_I} + 1\right)}{\left(\frac{[I]_L}{K_I} + \frac{[L]}{K_D} + 1\right) \cdot \frac{[I]}{K_I}} = \frac{\left(\frac{[I]}{K_I} + 1\right)}{\left(\frac{[I]_L}{K_I} + \frac{[L]}{K_D} + 1\right)} \cdot \frac{[I]_L}{[I]}$$

Problem: [L] ist eine Unbekannte; lediglich [L]<sub>total</sub> ist bekannt

Annahme: [I] und [I]<sub>L</sub> können gemessen werden

**D.) Quotient wird gleich 0,5 gesetzt; Einführung von [L]\***

$$\frac{Y_I^{bei\_L}}{Y_I} = \frac{\left(\frac{[I]}{K_I} + 1\right)}{\left(\frac{[I]_L}{K_I} + \frac{[L]^*}{K_D} + 1\right)} \cdot \frac{[I]_L}{[I]} = 0,5$$

wobei [L]\* die freie Ligandenkonzentration ist, für die  $\frac{Y_I^{bei\_L}}{Y_I} = 0,5$  erreicht ist

(anders formuliert: die Sättigung des Proteins mit Inhibitor ist wegen der Anwesenheit des Liganden um die Hälfte reduziert bzw. die Hälfte der Inhibitor-Moleküle ist aus dem protein-Inhibitor Komplex verdrängt worden)

**E.) Auflösung nach K<sub>D</sub>**

$$\frac{\left(\frac{[I]_L}{K_I} + \frac{[L]^*}{K_D} + 1\right)}{\left(\frac{[I]}{K_I} + 1\right)} \cdot \frac{[I]}{[I]_L} = 2 \rightarrow K_D = \frac{[L]^*}{\frac{[I]_L}{K_I} + 2 \frac{[I]_L}{[I]} - 1}$$

Problem: [L]\* ist ebenfalls eine Unbekannte

**F.) Vereinfachungen**

1.) Für  $[L] \gg [P]$  gilt  $[L]^* = [L]_{total}^*$  ist also bekannt!

$$K_D = \frac{[L]_{total}^*}{\frac{[I]_L}{K_I} + 2 \frac{[I]_L}{[I]} - 1}$$

2.) Für  $[I]_L \gg [P]$  gilt 
$$K_D = \frac{[L]_{total}^*}{\frac{[I]_{L,total}}{K_I} + 2 \frac{[I]_{L,total}}{[I]} - 1}$$

3.) für  $[I] \gg [P]$  gilt

$$K_D = \frac{[L]_{total}^*}{\frac{[I]_{L,total}}{K_I} + 1}$$

KD kann im Scatchard plot abgelesen werden; Itotal und KI sind bekannt, da der Inhibitor bekannt ist; L50 muss berechnet werden; wenn L50 gering ist, handelt es sich um einen Liganden, der den Inhibitor gut verdrängt!

### Der I<sub>50</sub> Wert

In der Pharmaindustrie werden I und L umgekehrt definiert:

$$\frac{Y_L^{bei [I]}}{Y_L} = \frac{[PL]_I}{[PL]_0} = \frac{K_D + [L]}{K_D \cdot \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [L]}$$

für eine 50% Inhibition folgt dann:

$$K_I = \frac{[I]_{total}^{50}}{1 + \frac{[L]_{total}}{K_D}}$$

### Makromoleküle: mehrere Bindungssepitope

Wenn mehrere Bindungssepitope in einem Makromolekül vorhanden sind gilt in 0. Näherung:

$$K_{total} = K_1 \cdot K_2 \quad \text{und} \quad \Delta G_{total} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2 = -RT \ln \frac{K_1}{K_2}$$

Wenn beide Liganden miteinander verbunden sind, geht weniger Entropie bei der Bindung verloren; der Linker muss kurz und starr sein, da so bei der Bindung am wenigsten Entropie verloren geht;

Vergleich einer intra- und einer bimolekularen Reaktion:



$$K_{\text{intra}} = \frac{[AB]}{[A] \cdot [B]} \quad [M^{-1}] \quad K_{\text{intra}} = \frac{[AB]}{[A-B]} \text{ keine Einheit}$$

$$\frac{K_{\text{intra}}}{K_{\text{intra}}} = [A-B]_{\text{effektiv}}$$

### Allosterie

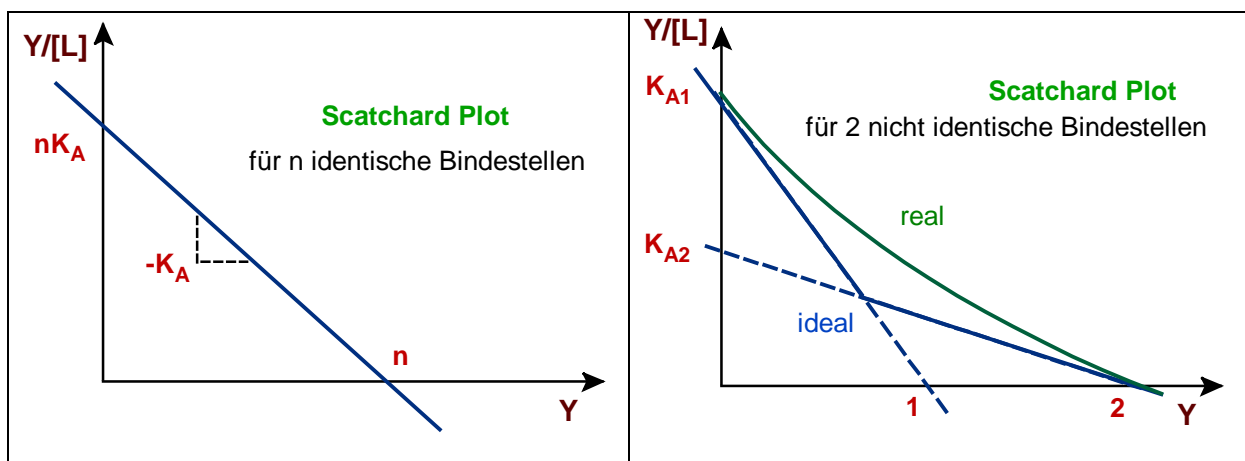
→ **identische und unabhängige Bindestellen**: Z.B. oligomere Proteine mit je einer Bindestelle pro Untereinheit; → Kurven wie bei einer Untereinheit

1. Ligand  $K_A^1 = \frac{nk_a}{k_d} = nK_A$

n. Ligand  $K_A^n = \frac{k_a}{nk_d} = \frac{1}{n}K_A$

im Mittel ist die Bindungsaffinität wieder  $K_A$

→ **nicht identische und unabhängige Bindestellen**: Scatchard Plot wird nicht linear, wenn sich  $K_A$  der Bindestellen unterscheiden

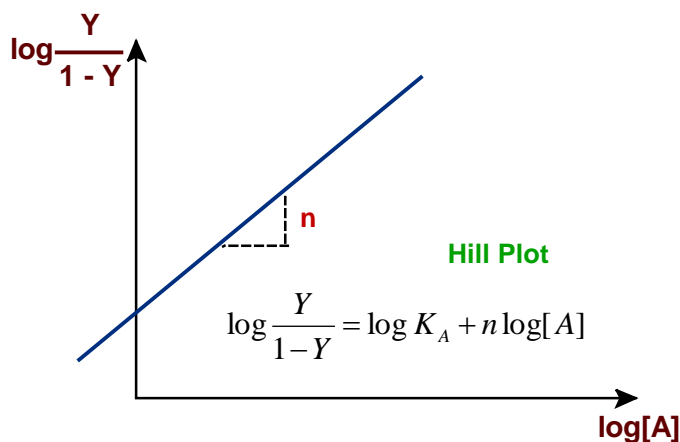


→ **positiv kooperative Bindung desselben Liganden an mehrere Bindestellen**:  
L vs. Y Plot wird sigmoidal; Scatchard Plot wird umgekehrte Parabel

**Hill Plot:**  $P + nA \rightleftharpoons PA_n$

$$K_A = \frac{[PA_n]}{[P] \cdot [A]^n} \quad Y = \frac{[PA_n]}{[P]_{total}} \quad \rightarrow \quad \frac{[PA_n]}{[P]} = \frac{Y}{1-Y} = K_A \cdot [A]^n$$

$$\Leftrightarrow \log \frac{Y}{1-Y} = \log K_A + n \log[A] \quad n \text{ ist Steigung und Hill-Koeffizient}$$



### Proteinfaltung / hydrophober Effekt

Quantitative Beschreibungsweise:  $\Delta G_{tr}$  ist die Transfer-Gibbsenergie eines nicht polaren Moleküls aus der gasförmigen, flüssigen oder festen Phase in Wasser; ist dieser Wert positiv, so bevorzugt das Molekül nicht die polare Umgebung

Aber: Der Transfer ist stark T-abhängig! Wässrige Lösungen nicht polarer Stoffe zeigen große Werte für  $c_p \rightarrow \Delta S$  (Differenz der Unordnung vor und nach dem Transfer) und  $\Delta H$  (Differenz der nicht kovalenten Wechselwirkungen vor und nach dem Transfer) sind stark T-abhängig, was sich auf die T-abhängigkeit von  $\Delta G_{tr}$  auswirkt:

$$\Delta c_p = c_{p,entfaltet} - c_{p,nativ} = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{T \partial \Delta S}{\partial T} \right)_p$$

Je größer der Wert  $\Delta c_p$  desto eher (bei höherer Temperatur) tritt Kältedenaturierung auf

### Kältedenaturierung:

Die Denaturierung eines Proteins durch Hitze wird durch die Zunahme der Entropie und die durch Kälte durch eine Abnahme der Enthalpie angetrieben;

→ hydrophoben Seitenketten können in Kälte nicht mehr gut wechselwirken



- H-Brücken zwischen polaren Teilen funktionieren im Kalten besonders gut
- enthalpisch getriebene Kältedenaturierung: hydrophober Kern zerfällt und es werden H Brücken mit Wasser gebildet;
- Durch Denaturierung wird die hohe Ordnung der Wassermoleküle durch die Ausbildung einer Hydrathülle gebrochen; die Hydrathülle ist entropisch günstiger als die hohen Strukturen im gefrorenen Wasser, weshalb auch die Entropie die Entfaltung weiter antreibt;