PC I: Thermodynamik

Klassische Thermodynamik mit Aspekten der irreversiblen Thermodynamik und thermodynamischen Grundlagen der Elektrochemie

G. Jeschke
ETH Zürich, Laboratorium für Physikalische Chemie

Gunnar.Jeschke@phys.chem.ethz.ch
HCI F227, Tel. 25702

28. Mai 2015

Inhaltsverzeichnis

Teil I- Grundlagen der Thermodynamik **6**

1 Vorbemerkungen **7**
1.1 Literatur 7
1.2 Die Thermodynamik als Beispiel einer naturwissenschaftlichen Theorie 9
1.3 Physikalische Chemie- ein kurzer Überblick vorab 11
1.4 Grundbegriffe der Thermodynamik 15
1.4.1 Rechnen mit Einheiten 15
1.4.2 Der nullte Hauptsatz und der Temperaturbegriff . . . 16
1.4.3 Systeme, Phasen, Prozesse 17
1.4.4 Zustands- und Prozessgrößen 20
1.4.5 Mathematische Voraussetzungen: Differentielle Zustandsänderungen 22
1.4.6 Mathematische Voraussetzungen: Endliche Zustandsänderungen 25

2 Thermische Zustandsgleichungen reiner Stoffe **28**
2.1 Die allgemeine thermische Zustandsgleichung 28

2.2 Die thermische Zustandsgleichung idealer Gase 30
2.3 Die thermische Zustandsgleichung realer Gase 33
2.3.1 Virialgleichungen 33
2.3.2 Die *van-der-Waals*sche Zustandsgleichung 34
2.3.3 Der kritische Punkt 37
2.3.4 Die reduzierte *van-der-Waals*sche Zustandsgleichung . 39
2.3.5 Grenzen der van-der-Waals-Gleichung 40

3 Mischphasen 42
3.1 Zusammensetzungssgrößen 42
3.1.1 Der Molenbruch 43
3.1.2 Der Massenbruch 43
3.1.3 Der Partialdruck 44
3.1.4 Die Molalität 44
3.1.5 Konzentrationsgrößen 45
3.2 Partielle molare Größen 46

4 Beschreibung von Stoffwandlungsprozessen 49
4.1 Prozesstypen und Reaktionsgleichungen 49
4.1.1 Phasenumwandlungen reiner Stoffe 49
4.1.2 Mischphasenbildung und -wandlung 50
4.1.3 Chemische Reaktionen 50
4.2 Stöchiometrische Koeffizienten und Reaktionslaufzahl 50
4.3 Reaktionsgrößen 51
4.4 Zum Nachdenken 52

5 Arbeit, Wärme und Energie 54
5.1 Arbeit 54
5.2 Wärme 55
5.2.1 Wärmeaustausch mit Temperaturänderung 56
5.2.2 Wärmeaustausch ohne Temperaturänderung 56
5.2.3 Temperaturänderung ohne Wärmeaustausch 57
5.3 Energie 57

6 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik 59
6.1 Energieerhaltung 59
6.2 Formulierung des ersten Hauptsatzes 59
6.3 Beispiele 60

6.3.1 Expansion gegen einen konstanten Druck 60
6.3.2 Isotherme reversible Volumenarbeit 61
6.4 Die Enthalpie 65
6.5 Die kalorischen Zustandsgleichungen reiner Stoffe 66
6.5.1 Temperaturkoeffizienten, Volumenkoeffizienten, und Druckkoeffizienten der inneren Energie und Enthalpie 66
6.5.2 Die Beziehung zwischen C_V und C_p 68
6.5.3 Adiabatische Volumenänderungen 69
6.5.4 Joule-Thomson-Effekt 70

7 Thermochemie 73
7.1 Die Standardenthalpie 73
7.2 Enthalpien einiger wichtiger Prozesse 74
7.2.1 Phasenübergänge 74
7.2.2 Lösungsenthalpie 75
7.2.3 Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität 75
7.3 Reaktionsenthalpien 76
7.3.1 Der Satz von Hess 77
7.3.2 Bildungsenthalpien 78
7.3.3 Abschätzung von Reaktionsenthalpien aus Bindungsenthalpien 78
7.3.4 Der Born-Haber-Kreisprozess 79
7.4 Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien 81

8 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik 83
8.1 Die Richtung freiwillig ablaufender Prozesse 83
8.2 Die Entropie 85
8.2.1 Eine heuristische Einführung der Entropie 86
8.2.2 Entropieänderungen im geschlossenen System 87
8.2.3 Die Entropie als Zustandsgröße (Carnot-Prozess) . . . 89
8.2.4 Entropieänderungen bei irreversiblen Prozessen 93
8.2.5 Grundzüge der irreversiblen Thermodynamik 96
8.2.6 Das totale Differential der Entropie 98
8.2.7 Phasenumwandlungsentropien 100
8.2.8 Mischungsentropien 100
8.2.9 Das Nernst'sche Wärmetheorem (Dritter Hauptsatz) . 103
8.2.10 Die Standardreaktionsentropie 103

8.2.11 Grenzen der Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes . 104

9 Allgemeine Gesetze des Gleichgewichts 106

9.1 Anwendung der Hauptsätze auf geschlossene Systeme 106

9.1.1 Kriterien für Freiwilligkeit, Gleichgewicht und Zwang 106

9.2 Die freie Enthalpie und die freie Energie 108

9.3 Die Gibbs'schen Fundamentalgleichungen 110

9.3.1 Das Chemische Potential 112

9.3.2 Entropieproduktion als Funktion des chemischen Potentials 114

9.3.3 Die Affinität als Zustandsgröße 114

9.3.4 Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials. Fugazität und Aktivität 116

10 Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe 119

10.1 Phasendiagramme 119

10.1.1 Allgemeines 119

10.1.2 Phasengrenzlinien 121

10.1.3 Erhitzen von Flüssigkeiten in offenen und geschlossenen Gefäßen 122

10.2 Thermodynamische Erklärung von Phasenübergängen 122

10.2.1 Die Temperaturabhängigkeit der Stabilität von Phasen 123

10.2.2 Die Druckabhängigkeit von Schmelzpunkt und Dampfdruck 123

10.2.3 Die Lage der Phasengrenzlinien 124

10.2.4 Klassifikation der Phasenübergänge nach Ehrenfest . . 126

11 Thermodynamische Beschreibung von Mischungen 128

11.1 Partielle molare Größen 128

11.1.1 Die Gibbs-Duhem'sche Gleichung 130

11.2 Das chemische Potential von Mischungskomponenten 130

11.2.1 Das chemische Potential von Gasen 131

11.2.2 Das chemische Potential flüssiger Phasen 131

11.3 Der Dampfdruck einer Komponente in einer flüssigen Phase . 132

11.3.1 Ideale Lösungen 132

11.3.2 Ideale verdünnte Lösungen 133

11.4 Kolligative Eigenschaften 133

11.4.1 Die Siedepunktserhöhung 134

11.4.2 Die Gefrierpunktserniedrigung 136
11.4.3 Der osmotische Druck 136
11.5 Das Gibbssche Phasengesetz 138
11.5.1 Phasenregel in Systemen mit chemischen Reaktionen . 140
11.6 Phasendiagramme in Zweikomponentensystemen 140
11.6.1 Dampfdruckdiagramme 140
11.6.2 Siedediagramme 142
11.7 Phasendiagramme flüssig-flüssig 144
11.8 Systeme mit festen Phasen- Eutektika 145

12 Das chemische Gleichgewicht 147
12.1 Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante 147
12.2 Der Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtslage 152
12.3 Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtslage . . . 155

Teil II- Spezielle Kapitel 147

13 Grenzflächengleichgewichte 157
13.1 Die Oberflächenspannung 157
13.2 Die spezifische Oberflächenentropie und Oberflächenenthalpie 159
13.3 Phasengleichgewichte feindisperser Stoffe 159
13.4 Keimbildung 161
13.5 Die Kapillarwirkung 161
13.5.1 Der Kontaktwinkel 163
13.6 Die Adsorption von Gasen 164
13.6.1 Die Langmuir-Isotherme 166
13.6.2 Die BET-Isotherme 167
13.6.3 Empirische Isothermen 168

14 Elektrochemische Thermodynamik 170
14.1 Grundbegriffe der Elektrochemie 170
14.2 *Faraday*sche Gesetze 171
14.3 Elektrochemische Gleichgewichte und reversible Zellspannung 172
14.3.1 Die reversible Zellspannung 172
14.3.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung 173
14.4 Das Membranpotential 173

14.5 Die elektrochemische Zelle 175

15 Nichtgleichgewichts-Systeme 177

15.1 Vorbemerkungen 177
15.2 Das Konzept des lokalen Gleichgewichts 177
15.2.1 Unterteilung des Systems in kleine Volumenelemente . 177
15.2.2 Zustandsgrößen der Volumenelemente 178
15.3 Thermodynamische Kräfte und Flüsse 179
15.3.1 Die lokale Entropieproduktion 179
15.3.2 Die Beziehung zwischen thermodynamischer Kraft und thermodynamischem Fluss 180
15.4 Nahe dem Gleichgewicht: Die Onsager-Reziprozitäts-Beziehung 181
15.5 Fern vom Gleichgewicht: Dissipative Strukturen und Symmetriebruch 182

Anhänge 177

A Die Mathematik der Thermodynamik 185

A.1 Zustandsfunktionen 185
A.2 Der Satz von Schwarz 187
A.3 Näherungen 187
A.3.1 Näherungen von Zustandsfunktionen 187
A.3.2 Näherungen der Exponentialfunktion und der Logarithmusfunktion 188
A.4 Berechnung von Zustandsänderungen durch Integration . . . 189
A.5 Prozessgrößen 190

B Zusätzliche Herleitungen 190

B.1 *Van-der-Waals*sche Zustandsgleichung 190
B.2 Maxwell-Konstruktion und Hebelgesetz 191
B.2.1 Maxwell-Konstruktion 192
B.2.2 Hebelgesetz 193

C Symbole, Einheiten und Naturkonstanten 194

C.1 Bedeutung wichtiger Symbole und Korrespondenz zu gängigen Lehrbüchern 194
C.2 Einheiten und deren Umrechnung 195
C.3 Naturkonstanten 195

1 Vorbemerkungen

1.1 Literatur

Dieses Vorlesungsskript bietet eine vollständige und, so gut ich das vermochte, zusammenhängende und konsistente Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik. Die Aufnahme der wichtigsten Grundgedanken der irreversiblen Thermodynamik macht diese Darstellung in gewisser Hinsicht moderner als diejenige in aktuellen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie. Diese Abschnitte sind allerdings zum vertiefenden Nachlesen gedacht, ebenso wie die in Teil II enthaltenen speziellen Kapitel. Die Vorlesung und Prüfung beschränken sich auf die klassische, phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik.

Das Skript basiert zum Teil auf dem vergriffenen Lehrbuch 4 des Lehrwerks Chemie, H.-H. Möbius und W. Dürselen, *Chemische Thermodynamik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 4. Aufl. 1985 und verdankt weitere Anregungen dem ausgesprochen lesenswerten, nur auf Englisch erhältlichen Buch von Dilip Kondepundi, *Introduction to Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2008, im Folgenden als *Kondepudi, 2008* abgekürzt, sowie der Vorlesung von Prof. H. Sillescu, Universität Mainz.

Obwohl diese Vorlesung also ohne direkte Zuhilfenahme zusätzlicher Lehrbücher verfolgt werden kann, empfehle ich doch nachdrücklich, bereits zu Beginn dieses Kurses PC I ein Lehrbuch für das Studium der gesamten Physikalischen Chemie auszuwählen und den Vorlesungsstoff parallel in diesem Lehrbuch nachzulesen. Zu diesem Zweck enthalten die einzelnen Abschnitte Literaturhinweise auf drei Standardlehrbücher der Physikalischen Chemie, Gerd Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 4. Aufl. 1997 (*Wedler, 1997*), P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Aufl., 2001 (*Atkins, 2001*) und T. Engel, P. Reid, Physikalische Chemie, Pearson Studium, München, 2006 (*Engel/Reid, 2006*).

Von diesen Lehrbüchern kommt *Wedler, 1997* in Bezug auf eine zusammenhängende, mathematisch konsistente Darstellung dem didaktischen Grundprinzip meines Vorlesungskurses am Nächsten. Das hat auch den Vorteil, dass andere Teilgebiete der Physikalischen Chemie in ähnlicher Form und mit mathematisch tragfähigen Querverbindungen dargestellt sind. Andererseits bietet der *Wedler, 1997* für die Thermodynamik in Bezug auf dieses Skript den geringsten „Mehrwert“- die Darstellungsform ist sehr ähnlich.

Der *Atkins, 2001* bietet einen solchen Mehrwert durch eine Vielzahl von Abbildungen und einige hübsche didaktische Ideen. Er liefert auch eine umfassendere Darstellung moderner Aspekte der Physikalischen Chemie als der *Wedler, 1997* und ist sicherlich das derzeit weltweit populärste Lehrbuch auf diesem Gebiet. Meine Vorbehalte (und die Vorbehalte vieler deutschsprachiger Hochschullehrer) gegen den *Atkins, 2001* beziehen sich auf einen Verlust von Zusammenhängen, der daher kommt, das nicht das gesamte Gedankengebäude einer Theorie in einem Fluss aufgebaut wird. Außerdem wurde an einigen Stellen die Exaktheit der Darstellung einer besserer Verständlichkeit geopfert. Dadurch verstößt der *Atkins, 2001* stellenweise gegen Einsteins Diktum, es solle in der Wissenschaft alles so einfach wie möglich dargestellt werden- aber nicht einfacher. Zu bedenken ist auch, dass *Atkins, 2001* für manche Teilgebiete der Physikalischen Chemie völlig unzureichend ist, beispielsweise für die Statistische Thermodynamik.
Eine relativ neue Alternative ist *Engel/Reid, 2006*. Die 1. Auflage enthält noch eine Reihe von Druckfehlern und Schwächen und das Register (Index) ist wenig hilfreich, überprüfen Sie, ob inzwischen eine neue Auflage verfügbar ist. Das Buch setzt etwas andere Schwerpunkte als der Atkins, ist eindrucksvoller bebildert und geht auf einige Anwendungen in der modernen Chemie ein. Auch hier wird mir persönlich der Gedankenfluss durch zu viele Abschweifungen unterbrochen. Der *Kondepudi, 2008* scheint mir für eine erste Einführung in die Thermodynamik, ohne Vorwissen, relativ schwer zugänglich, kann aber mit grossem Gewinn gelesen werden, *nachdem* man den Stoff einmal gründlich durchgearbeitet hat.
Wenn Sie nur ein Lehrbuch der Physikalischen Chemie anschaffen wollen, empfehle ich entweder den *Atkins, 2001* oder den *Engel/Reid, 2006*- die Skripte der ETH-Vorlesungen kompensieren die Schwächen dieser Bücher gut. Von diesen Büchern ist der *Atkins, 2001* bei aller Kritik das etwas bessere. Wenn Sie großes Interesse an Physikalischer Chemie und die finanziellen Mittel für zwei Lehrbücher haben, empfehle ich die Anschaffung des *Engel/Reid, 2006* und des *Wedler, 1997*, weil der *Engel/Reid, 2006* als moderne Ergänzung zum *Wedler, 1997* besser geeignet ist.
Ein sehr tiefes Verständnis der physikalischen Chemie kann mit dem Lehrbuch J. K. Fink, *Physical Chemistry in Depth*, Springer, Berlin, 2009 erreicht werden. Allerdings ist dieses Lehrbuch als erste Einführung wenig geeignet, es setzt bereits ein grundlegendes Verständnis voraus. Da an der ETH für alle Vorlesungen umfangreiche Skripte existieren, kann es für stark an Phy-

sikochemie interessierte Studenten mit guten mathematischen Fertigkeiten dennoch eine gute Alternative sein.
Leider verwenden verschiedene Lehrbücher leicht verschiedene Symbole für die gleichen Grössen. Deshalb ist diesem Skript eine Korrespondenztabelle der Symbole angefügt, die Sie auch zum Nachschlagen der Bedeutung der Symbole benutzen können (Anhang C.1).

1.2 Die Thermodynamik als Beispiel einer naturwissenschaftlichen Theorie

Die Thermodynamik[1] stellt die Frage welche *Prozesse* in einem stofflichen *System* unter welchen *Bedingungen* freiwillig ablaufen. Daraus ergibt sich auch die Frage nach dem *Gleichgewichtszustand*,[2] der nach einer hinreichend langen Zeit erreicht wird. Was eine „hinreichend lange“ Zeit nun genau ist, ist nicht Gegenstand der Thermodynamik, sondern der Kinetik, die in einem gesonderten Vorlesungskurs behandelt wird. Die Zeit spielt in der klassischen Thermodynamik keine direkte Rolle, ist also zunächst keine Variable, die wir untersuchen. Um den Anschluss zwischen der klassischen Thermodynamik und der Kinetik herzustellen, sind Grundzüge der irreversiblen Thermodynamik in diesem Skript erwähnt, werden jedoch in den Vorlesungen und Übungen nicht behandelt, um den Stoff nicht weiter zu verkomplizieren. Diese Teiles des Skripts können beim ersten Lesen übergangen werden.

process

equilibrium state

Ganz allgemein betrachten wissenschaftliche Theorien nur einen *ausgewählten Teil* der Realität, weil die Gesamtheit der Welt zu komplex für eine Beschreibung in Worten oder gar mathematischen Formeln ist. Die Kunst der Theoriebildung besteht darin, einen Teil der Realität zu definieren, den man in guter *Näherung* isoliert vom Rest der Welt betrachten kann. Man stellt dann Vermutungen darüber an, wie beobachtbare Phänomene oder messbare Größen in diesem Teilbereich der Welt miteinander zusammenhängen und wie man sie von außen beeinflussen kann. Solche Vermutungen nennt man *Hypothesen*. Hypothesen, die sich bewähren, erlangen schließlich den Rang einer Theorie. Das klassische Beispiel für die Bewährung einer Hypothese ist eine überraschende Voraussage über den Ausgang eines neuen Experiments, die sich bewahrheitet. Für eine gute Theorie reicht es aber

approximation

[1] Normal gesetzte Marginalien geben englische Übersetzungen wichtiger Begriffe an. Kursiv gesetzte Marginalien verweisen auf wichtige Konventionen.

[2] Thermodynamische Theorien existieren auch für Systeme nahe am Gleichgewichtszustand (Onsager, Nobelpreis 1968) und fern vom Gleichgewichtszustand (Prigogine, Nobelpreis 1977). Wir führen hier nur die Grundgedanken dieser Theorien ein.

auch aus, wenn sich weniger spektakuläre Vorhersagen beständig bewahrheiten. Die Thermodynamik ist ein Beispiel einer solchen guten Theorie. Sie kann voraussagen, in welcher Weise sich *makroskopische* Eigenschaften von Stoffen unter bestimmten äußeren Bedingungen ändern werden und welcher Energieaustausch bei diesen Änderungen auftreten wird. Für den Chemiker besonders wichtig ist, dass auch chemische Reaktionen und die zur Stofftrennung und -reinigung benutzten Phasenübergänge durch die Thermodynamik beschrieben werden können.

macroscopic

Auch eine gute Theorie kann nur ein *Modell* des betrachteten Teils der Realität liefern. Dieses Modell stimmt niemals exakt mit der Realität überein- bestimmte Aspekte müssen *vernachlässigt* werden, um die Beschreibung begrifflich bzw. mathematisch fassbar zu halten. In der empirischen Naturwissenschaft beginnt man dabei in der Regel mit einem Modell, das so einfach wie möglich ist und untersucht, wie gut es die Ergebnisse von Experimenten vorhersagen kann. Wenn die Qualität der Annäherung an die Realität gut genug für praktische Zwecke (Denkweise des Ingenieurs oder Industriechemikers) oder im Rahmen der Messgenauigkeit (Denkweise des akademischen Chemikers) ist, dann bleibt man auf dieser Stufe der Modellierung. Anderenfalls überlegt oder untersucht man, welche der getroffenen Näherungen den Hauptanteil an der Abweichung von der Realität ausmachen. Man versucht dann, diese Näherungen durch bessere zu ersetzen und dabei die Theorie so wenig wie möglich zu verkomplizieren. Die Thermodynamik ist deshalb ein gutes Einführungsbeispiel für diese Art wissenschaftlichen Denkens, weil sich die Komplikationen tatsächlich in Grenzen halten. Es gibt eigentlich in der Gleichgewichtsthermodynamik nur einen einzigen schwer fassbaren Begriff (die Entropie), der aber dafür einer wohl definierten Größe entspricht, mit der man problemlos rechnen kann.

model

neglected

Für exakte Vorhersagen besonders brauchbar sind Theorien und Modelle, die sich in Form mathematischer Gleichungen beschreiben lassen. Die gesamte Physik und der größte Teil der physikalischen Chemie arbeiten mit solchen Theorien. In den Übungen zu dieser Vorlesung werden wir an Beispielen Vorhersagen über das Verhalten von Systemen mit einem Blatt Papier und einem Taschenrechner machen. In der Praxis benutzt man heute in den meisten Fällen numerische Berechnungen mit einem Computer. Das Computerprogramm bildet dabei das Modell des Systems ab.

Kommen wir zur Eingangsfrage zurück, welche Prozesse in einem stofflichen System freiwillig ablaufen- oder auch nicht. Beispiele für solche Prozesse

sind:

- Zustandsänderungen eines Gases
- chemische Reaktionen
- die Faltung eines Proteins

Um einen solchen Prozess klar zu definieren, müssen wir den Anfangs- und Endzustand durch physikalische Größen beschreiben. Diese Größen sind die *Zustandsgrößen*. Unsere Eingangsfrage lautet dann: Welche Werte werden die Zustandsgrößen nach hinreichend langer Zeit annehmen? Interessant ist dabei auch, ob das betrachtete System während des Prozesses Wärme oder andere Energieformen mit seiner Umgebung austauscht. Wenn das nicht der Fall ist, nennen wir das System *abgeschlossen* oder auch *isoliert* (siehe Abb. 1). Kommt es zu einem Wärme- oder Energieaustausch, nicht aber zu einem Stoffaustausch, so ist das System *geschlossen*. Kann es dagegen sowohl zum Energieaustausch als auch zum Stoffaustausch mit der Umgebung kommen, so ist das System *offen*. Die ausgetauschte Wärme und Arbeit sind keine Zustandsgrößen, sondern *Prozessgrößen*. Sie hängen von der Art und Weise ab, in der eine Zustandsänderung durchgeführt wird.

state variable

isolated system

closed system

open system

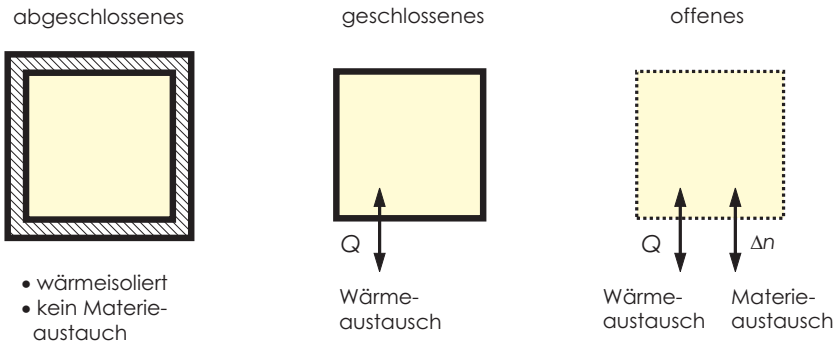

Abb. 1: Arten von Systemen in der Thermodynamik.

1.3 Physikalische Chemie- ein kurzer Überblick vorab

Um nicht den Überblick zu verlieren, ist es angebracht, uns den Platz der Thermodynamik im Gesamtgebäude der physikalischen Chemie zu veranschaulichen. Bestimmte Grundbegriffe der physikalischen Chemie und die

wichtigsten Phänomene sind Ihnen bereits aus der Vorlesung zur Allgemeinen Chemie bekannt. Einer der wichtigsten Grundbegriffe in der Chemie ist die *Stoffmenge*, deren Einheit das Mol ist. In der Thermodynamik werden wir viele charakteristische Größen eines Stoffes auf ein Mol dieses Stoffes beziehen, weil es sich um eine makroskopische Theorie handelt und ein Mol einer bequem handhabbaren Stoffmenge entspricht. Definiert ist ein Mol als die Objektmenge, die in 12 g des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten ist. Der Bezug zu mikroskopischen Theorien, die das Verhalten einzelner Atome und Moleküle betrachten, ist durch die Avogadro-Konstante gegeben: $N_\mathrm{A} = 6.022045 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}. Die molare Masse ergibt sich z.B. durch die Multiplikation der Masse eines Moleküls mit der Avogadro-Konstante.

amount of substance

Für die Thermodynamik wichtig ist auch die Unterscheidung zwischen *extensiven* und *intensiven* Größen. Extensive Größen wie die Masse, das Volumen oder die ausgetauschte Wärme sind proportional zur Größe des Systems, also zu den Stoffmengen im System. Intensive Größen wie Temperatur und Druck ändern sich nicht, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen das System vergrößert oder verkleinert. Die Stoffmenge selbst ist eine extensive Größe. Der Quotient zweier extensiver Größen ist eine intensive Größe (warum?), so dass man allgemein aus extensiven Größen intensive ableiten kann, indem man sie durch die Stoffmenge teilt. Diese molaren Größen sind für allgemeine Betrachtungen bequemer als extensive Größen.

Ein wichtiger Aspekt in der Thermodynamik ist der Energieaustausch. Allgemein beruhen die meisten physikalischen und physikochemischen Theorien auf Energiebetrachtungen. Das ist deshalb praktisch, weil die Energie eine *Erhaltungsgröße* ist. Energie kann weder erschaffen werden noch verloren gehen.[3] Der Energieaustausch zwischen einem Strahlungsfeld und der Materie liegt der *Spektroskopie* zugrunde, die zur Haupttechnik für die Strukturaufklärung chemischer Verbindungen und zu einer wichtigen Technik zur Strukturaufklärung von biologischen Systemen geworden ist.

constant of motion

spectroscopy

Die Energie E wird in Einheiten von Joule (1 J = 1 kg m^2 s^{-2} = 1 N m = 1 Pa m^3 = 1 W s = 1 V A s) gemessen. Sie ist z. B. dem Produkt aus Druck und Volumen oder dem Produkt aus Kraft und Weg oder dem Produkt aus elektrischer Ladung und Potentialdifferenz (Spannung) äquivalent. Energie entspricht daher der Fähigkeit, Arbeit w zu verrichten, z.B. Volumenarbeit,

[3] Strenggenommen gilt weder das Gesetz von der Erhaltung der Energie noch dasjenige von der Erhaltung der Masse strikt, weil es nach der Relativitätstheorie eine Energie-Masse-Äquivalenz gibt, $E = mc^2$. Für praktische Zwecke in der Chemie können wir aber davon absehen.

mechanische Arbeit oder elektrische Arbeit. Diese verschiedenen Formen von Arbeit können über Energie ineinander umgewandelt werden. Daneben kann Energie auch in Wärme q umgewandelt werden. Solche Umwandlungen von Energie in Arbeit und Wärme (oder umgekehrt) sind ein wichtiger Gegenstand der Thermodynamik. Der *Erste Hauptsatz der Thermodynamik* hängt mit der Energieerhaltung zusammen, während der *Zweite Hauptsatz der Thermodynamik* voraussagt, welche Eigenschaften der Austausch von Wärme und Arbeit zwischen einem System und seiner Umgebung haben muss, damit ein Prozess freiwillig abläuft.

Wenn in einem System gerade kein Energie austauschender Prozess freiwillig abläuft und der makroskopische Zustand des Systems deshalb stabil ist, so befindet sich das System im *Gleichgewicht*. Das Gleichgewicht ist ein zentraler Begriff der Thermodynamik. Ein Chemiker versucht häufig, ein System in ein solches Gleichgewicht zu bringen, in dem die gewünschten Produkte in möglichst großer Menge vorliegen. Die Thermodynamik hilft ihm dabei, indem sie die Bedingungen vorhersagt, unter denen das System diesen Zustand erreicht.

equilibrium

In der bis zum Ende des 19. Jahrhunderts entwickelten klassischen Thermodynamik, ist die Zeit nicht Bestandteil der Theorie, d. h., sie kommt in keiner der Gleichungen als Variable vor. Aussagen werden nur über Gleichgewichtszustände, die Freiwilligkeit von Zustandsänderungen und den Energieaustausch bei Zustandsänderungen gemacht. Streng genommen muss in dieser Theorie jede Zustandsänderung als eine *reversible* (umkehrbare) Folge von Gleichgewichtszuständen beschrieben werden, die sich nur infinitesimal unterscheiden. In der Natur und im Labor sind Zustandsänderungen fast immer *irreversibel*. Daher ist die Beschreibung einer Zustandsänderung auf einem reversiblen Weg erstens ein mathematischer Kunstgriff, der das Verständnis etwas erschwert und zweitens begrenzt eine solche Beschreibung die Anwendbarkeit der Theorie. Nicht für jede Zustandsänderung muss es einen reversiblen Weg geben und wenn, so kann dieser Weg immer noch wichtige Phänomene ausschliessen, die auf dem tatsächlich realisierten Weg auftreten.

Eines dieser Phänomene ist die Selbstorganisation, die heute bei der Anwendung der Chemie in der Materialwissenschaft und den *Lebenswissenschaften* eine wichtige Rolle spielt. Die von Onsager und Prigogine in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelte irreversible Thermodynamik führt die Zeit als Variable ein und vereinfacht damit das Verständnis irreversibler

life sciences

Prozesse. Deshalb werden in diesem Skript abweichend von den gängigen Lehrbüchern die grundlegenden Konzepte der irreversiblen Thermodynamik an den passenden Stellen zur späteren Vertiefung erwähnt.

Die Frage, wie schnell eine Zustandsänderung abläuft, wird von der chemische Kinetik beantwortet. Wenn sich ein Gleichgewicht erst nach einer sehr viel längeren Zeit als der Beobachtungszeit einstellt, kann ein System in einem stabilen Nichtgleichgewichtszustand existieren. Solche Zustände werden als *metastabil* bezeichnet. metastable

Die hier behandelte Thermodynamik makroskopischer Systeme (phänomenologische Thermodynamik) hat einen Bezug zum Verhalten einzelner Moleküle und Atome. Obwohl dieses Verhalten für ein einzelnes Teilchen in der Regel nicht exakt vorhersagbar ist, können statistische Aussagen über die großen, in der phänomenologischen Thermodynamik betrachteten Systeme mit praktisch beliebiger Genauigkeit gemacht werden. Die Quantenmechanik kann sogar prinzipiell keine exakten Voraussagen über einzelne Teilchen oder Vorgänge machen, liefert aber ebenfalls Vorhersagen mit hervorragender Genauigkeit für große Ensembles von Teilchen. Thermodynamische Betrachtungen auf der Basis des Verhaltens und der Energieverteilung einzelner Teilchen sind der Gegenstand der *statistischen Thermodynamik*, für die insbesondere unter Physikern auch der Begriff *statistische Mechanik* üblich ist. Die statistische Thermodynamik ist nicht Gegenstand der Grundvorlesung über Thermodynamik, wird aber in einer späteren Vorlesung behandelt.

In der phänomenologischen Thermodynamik beschränken wir uns zunächst auf solche Prozesse, bei denen nur Volumenarbeit und Wärme ausgetauscht werden. Für den Chemiker sind jedoch Stoffumwandlungsvorgänge im Zusammenhang mit Ladungsübertragung von grossem Interesse. So entspricht zum Beispiel die Aufnahme eines Elektrons einer Reduktion und die Abgabe eines Elektrons einer Oxidation. Prozesse mit Ladungsübertragung, insbesondere wenn dabei elektrische Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht wird, sind Gegenstand der Elektrochemie, deren thermodynamische Grundlagen in einem gesonderten Kapitel behandelt werden. Ein weiteres spezielles Kapitel behandelt Oberflächenprozesse- dieses Kapitel zählt nicht zum Prüfungsstoff und wird in den Vorlesungen selbst nicht behandelt, ist aber der Vollständigkeit halber und zum späteren Nachschlagen angefügt.

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 1–11

Wedler,1997: S. XXVII–XXX
Kondepudi,2008: Preface, p. 3–4

1.4 Grundbegriffe der Thermodynamik

1.4.1 Rechnen mit Einheiten

Es ist etwas mühsam, aber dennoch praktisch, bei Berechnungen die Einheiten „mitzuziehen“. Auf diese Weise erkennt man leicht Fehler in einer Gleichung, Fehler beim Einsetzen und Konflikte zwischen verschiedenen Einheitensystemen. Allgemein ist eine Größe in einer physikochemischen Gleichung als

$$\text{Groesse} = \text{Zahlenwert} \cdot \text{Einheit} \tag{1}$$

definiert. In der Regel drücken wir alle Größen mit SI-Einheiten (SI; *franz.* Systéme International d' Unités) aus. Dadurch ist sichergestellt, dass keine Umrechnungen der Zahlenwerte notwendig werden. Allerdings sind bestimmte SI-fremde Einheiten weiterhin zugelassen (z.B. Liter l, Minute min, bar, eV) oder in der Literatur weiterhin gebräuchlich. Auch bei der Benutzung alter Literatur oder amerikanischer Literatur kann eine Umrechnung nötig sein. Ein Beispiel in der Thermodynamik ist die in den USA gebräuchliche *british thermal unit, BTU*, die der Wärmemenge entspricht, die benötigt wird um ein Pfund Wasser um ein Grad Fahrenheit zu erwärmen. Da die Temperatur, bei der der Vorgang stattfindet, nicht genau definiert ist, schwankt der Wert einer BTU in SI-Einheiten um bis zu 0.5%. Man kann etwa von 1054 bis 1060 J für eine BTU ausgehen. Eine MBTU sind nicht etwa 10^6 BTU, sondern nur tausend BTU. Die Einheit BTU ist ein gutes Beispiel für die Verwirrung, die ensteht, wenn man in der Wissenschaft keine exakten, durchdachten Definitionen trifft.
Eine Komplikation mit Größengleichungen tritt auf, wenn die Gleichung logarithmiert wird, da der Logarithmus einer Einheit nicht definiert ist. Eine zu logarithmierende Größe muss deshalb immer durch ihre Einheit oder durch einen Standardwert dividiert werden, z.B. bei Drücken durch den Normaldruck von 101.325 kPa oder den Standarddruck von 10^5 Pa.
Ein weiteres wichtiges Konzept sind *Verhältnisgrößen*, die Quotienten zweier gleichartiger Größen sind. Geläufig ist ihnen das Prozent (%), das einem Quotienten von 10^2 entspricht. Gebräuchlich sind weiter das Promille (10^{-3}), das synonym mit ppt (parts per thousand) ist sowie ppm (10^{-6}, parts per million) und ppb (10^{-9}, parts per billion, anglosächsische Definition einer

Billion, die im Deutschen einer Milliarde entspricht).

1.4.2 Der nullte Hauptsatz und der Temperaturbegriff

Die Thermodynamik geht von einigen wenigen allgemeinen Gesetzen aus, die als Hauptsätze bezeichnet werden. Diese Hauptsätze entsprechen Erfahrungstatsachen. Aus ihnen werden dann speziellere Gesetze exakt oder unter Verwendung von Näherungen hergeleitet. Wie der Begriff Thermodynamik bereits ausdrückt, sind Wärmeübertragungen ein zentrales Phänomen in dieser Theorie. Wir benötigen daher eine Größe, die uns sagt, wann Wärmeübertragungen stattfinden. Bringt man einen „kalten“ und einen „heißen“ Körper miteinander in Berührung, so verändern sich deren Eigenschaften infolge einer solchen Wärmeübertragung. Nach einer gewissen Zeit kommen diese Veränderungen aber zum Stillstand. Diesen Zustand, in dem es zu keinen weiteren makroskopischen Veränderungen mehr kommt, bezeichnen wir als *thermisches Gleichgewicht*. Auf der Basis dieses Konzepts kann man folgende ganz allgemeine Beobachtung machen, die als *Nullter Hauptsatz der Thermodynamik* bezeichnet wird:

- **Sind zwei Körper jeweils mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht, so sind sie auch miteinander im thermischen Gleichgewicht.**

Das klingt trivial, bedeutet aber unmittelbar, dass alle Körper, die miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen in einer bestimmten Eigenschaft übereinstimmen müssen. Diese Eigenschaft ist die Temperatur, den "dritten Körper"kann man sich z.B. als Thermometer vorstellen. Genauere Betrachtungen zeigen, dass die Temperatur mit der Bewegung der Teilchen zusammenhängt und dass es deshalb eine minimale Temperatur geben muss, bei der diese Bewegung zum Erliegen kommt. Diese minimale Temperatur bezeichnet man als absoluten Nullpunkt und ordnet ihr den Wert 0 K auf der Kelvin-Temperaturskala zu.[4] Des weiteren definiert man die Kelvin-Skala so, dass der Tripelpunkt des Wassers 273.16 K entspricht. Am Tripelpunkt sind Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf miteinander im Gleichgewicht. Da es nur eine solche Temperatur gibt, ist das ein exakter Bezugspunkt für eine Temperaturskala. Der seltsame Wert von 273.16 K für den Tripelpunkt

[4]Es gibt allerdings Bewegungsformen, die nicht zum Erliegen kommen können und auch am absoluten Nullpunkt fortbestehen. Ein Beispiel ist die Nullpunktschwingung in Molekülen.

rührt daher, dass man bei der Einführung der Definition eine Temperaturdifferenz von einem Kelvin gleich derjenigen von einem °C machen wollte. Die Differenz zwischen der Kelvin- und Celsius-Temperaturskala beträgt 273.15

$$\theta/^\circ\mathrm{C} = T/\mathrm{K} - 273.15 \tag{2}$$

nicht 273.16 K. Das kommt daher, dass der Nullpunkt der Celsius-Skala nicht dem Tripelpunkt von Wasser, sondern dem Schmelzpunkt von Eis bei Normaldruck entspricht.

1.4.3 Systeme, Phasen, Prozesse

Um sicher mit thermodynamischen Begriffen umgehen zu können, müssen wir hier noch einige allgemeine Betrachtungen zu den Prozessen anschliessen, die wir in bestimmten Systemen beobachten können. Um die Dinge zu vereinfachen, betrachten wir *Modellsysteme*, die im Vergleich zu realen Systemen in gewissen Punkten idealisiert sind. Wir hatten weiter oben bereits die Begriffe offener, geschlossener und abgeschlossener Systeme eingeführt. Diese Begriffe beruhen auf einer Idealisierung der Wand zwischen dem System und seiner Umgebung. Ein abgeschlossenes System wird von seiner Umgebung durch eine Wand abgetrennt, die undurchlässig für Stoffe, Arbeit und Wärme ist. Die Wand zwischen einem geschlossenen System und der Umgebung ist durchlässig für Wärme und Arbeit, aber undurchlässig für Stoffe. Die „Wand“ zwischen einem offenen System und seiner Umgebung ermöglicht den Austausch von Stoffen, Arbeit und Wärme.

Box 1: Das Konzept extensiver und intensiver Grössen

Die Definition extensiver und intensiver Grössen ist am einfachsten verständlich, indem man sich die Verdopplung der Systemgrösse s durch Vereinigung des ursprünglichen Systems mit einem gleichen System im gleichen Zustand vorstellt. Extensive Grössen sind proportional zur Systemgrösse s, sie werden sich also verdoppeln. Das betrifft zum Beispiel Volumen, Masse und Stoffmenge. Intensive Grössen sind unabhängig von der Systemgrösse, sie werden sich also nicht ändern. Das betrifft zum Beispiel Temperatur und Druck, die ja in beiden Teilsystemen gleich waren.

Die Anwendung des Konzepts extensiver und intensiver Grössen ist nicht trivial. Intensive Grössen sind nur dann konstant und extensive nur dann proportional zur Systemgrösse, wenn sich ausser der Systemgrösse nichts ändert. Vergrössert man z.B. die Stoffmenge, ohne gleichzeitig das Volumen entsprechend zu vergrössern, so ändert sich der Zustand des Systems. In diesem Fall sind die intensiven Grössen Druck und Temperatur grundsätzlich als variabel zu betrachten.

Ferner gibt es prinzipiell Grössen, die weder als extensiv noch als intensiv klassifiziert werden können, auch wenn wir diese Komplikation in der Thermodynamik vermeiden werden. Als Beispiel können wir den Wärmefluss, also die von einem System pro Zeiteinheit abgegebene Wärme betrachten. Wir stellen uns dazu wieder zwei gleiche Systeme im gleichen Zustand vor, deren Temperatur sich von der Umgebungstemperatur unterscheidet. Die Systeme seinen kugelförmig. Der Wärmefluss ist proportional zur Oberfläche der Kugel $4\pi r^2$. Bei Vereinigung beider Systeme zu einem wiederum kugelförmigen System nimmt der Radius um einen Faktor $\sqrt[3]{2}$ zu, weil das genau einer Verdopplung des Volumens $4\pi r^3/3$ entspricht. Die Oberfläche und damit der Wärmefluss nehmen also um einen Faktor $\sqrt[3]{2}^2$ zu. Der Wärmefluss ist daher weder unabhängig von der Systemgrösse, noch proportional dazu. Solche Nichtlinearitäten führen bei der Skalierung von Reaktionen vom Labormassstab zum Industriemassstab zu grossen Komplikationen, die erst durch aufwändige Computermodellierung beherrschbar geworden sind.

Weitere wichtige Klassifizierungen des betrachteten Systems sind diejenige in *Einstoffsysteme* und *Mehrstoffsysteme* und diejenige in *homogene* und *heterogene* Systeme. Um homogene und heterogene Systeme zu definieren, benötigen wir den Begriff der *Phase*, den wir in der Thermodynamik folgendermaßen definieren:

- **Eine Phase ist ein Stoff (reine Phase) oder ein Stoffgemisch (Mischphase) mit räumlich konstanten Eigenschaften. Die Flächen, an denen sich Eigenschaften unstetig ändern, stellen die Phasengrenzen dar.**

Unter den Eigenschaften verstehen wir dabei insbesondere die intensiven Zustandsgrößen, die also an jedem Punkt einer Phase gleich sein müssen. Es kann sich aber auch um Größen handeln, die in der Thermodynamik nicht direkt eine Rolle spielen, wie z.B. den Brechungsindex. Ändern sich Eigenschaften in einem System *stetig* in Abhängigkeit von den Raumkoordinaten, so ist das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Über solche Systeme kann die klassische Thermodynamik nur eine Aussage machen, nämlich auf welchen Gleichgewichtszustand sie sich hinbewegen werden. Mit der Phasendefinition ist ein homogenes System einphasig und ein heterogenes System mehrphasig.
Als Prozesse bezeichnen wir Änderungen des Zustands eines Systems. Solche Zustandsänderungen betrachten wir häufig auch idealisiert, indem wir annehmen, dass sich bestimmte Variablen konstant halten lassen. Dadurch vereinfacht sich die mathematische Beschreibung erheblich. In der Praxis lassen sich Variablen allerdings zumeist nur näherungsweise konstant halten. Wichtige idealisierte Prozesse sind:

- *isotherme Prozesse*, bei denen die Temperatur T konstant ist. Näherungsweise verwirklicht werden kann das durch gut wärmeleitende Wände und Einbringen des Systems in einen Thermostaten.

- *isochore Prozesse*, bei denen das Volumen V konstant ist. Für Gase ist das in fest verschlossenen Behältern mit nicht deformierbaren Wänden recht gut zu verwirklichen.

- *isobare Prozesse*, bei denen der Druck p konstant ist. Der konstante Druck ist häufig der Atmosphärendruck.

- *adiabatische Prozesse*, bei denen keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. Das System ist aber in der Regel nicht abgeschlossen, Austausch von Arbeit ist möglich. Näherungsweise ist das durch gut isolierende Wände (Dewar-Gefäße) zu verwirklichen. Prozesse sind auch dann in guter Näherung adiabatisch, wenn sie sehr viel schneller ablaufen als die Wärmeleitung.

1.4.4 Zustands- und Prozessgrößen

Der *Zustand* eines Systems bezeichnet in der Thermodynamik prinzipiell den inneren Zustand, also die Gesamtheit der makroskopischen Größen, die für das Verhalten der Systemteile zueinander (z.B. der Teilchen in einem Gas) eine Rolle spielen. Der äußere Zustand, z.B. die potentielle Energie des gesamten Systems im Gravitationsfeld ist dagegen belanglos. Den inneren Zustand des Systems beschreiben wir durch *Zustandsgrößen*. Eine Zustandsgröße hat in einem bestimmten Zustand des Systems immer einen einzigen, wohldefinierten Wert. Zustandsänderungen sind demnach Prozesse, bei denen sich bestimmte Zustandsgrößen verändern. Zustandsgrößen können *extensiv* (proportional zur Systemgröße) oder *intensiv* (unabhängig von der Systemgröße) sein. Die wichtigsten extensiven Zustandsgrößen, die wir in dieser Vorlesung mit Ausnahme des Volumens durch Kleinbuchstaben kennzeichnen werden, sind die Masse m, die Objektmenge n, das Volumen V, die innere Energie u, die Enthalpie h, die Entropie s, die freie Energie f und die freie Enthalpie g. Von diesen Größen werden wir u, h, s, f und g im Laufe der Vorlesung einführen. Intensive Zustandsgrößen bezeichnen wir mit Ausnahme des Drucks p durch Großbuchstaben, insbesondere auch die von den extensiven Zustandsgrößen abgeleiteten molaren Größen (z.B. molare Masse M, molare innere Energie U, aber Molvolumen V_m). Systemeigene intensive Zustandsgrößen sind neben dem Druck die Temperatur T und Zusammensetzungsgrößen wie etwa Konzentrationen oder Partialdrücke. Stoffeigene intensive Zustandsgrößen sind die molaren und spezifischen Größen reiner Stoffe, wobei die molaren Größen aus extensiven Größen durch Division durch die Stoffmenge und die spezifischen Größen durch Division durch die Masse erhalten werden. In der Theorie sind molare Größen bequemer, in der (industriellen) Praxis spezifische.

state variable

extensive
intensive

Box 2: Gas in einem Kolben mit beweglichem Deckel

Wir betrachten ein Gas in einem zylindrischen Gefäß mit dem Radius r und einem beweglichen Deckel, der sich in der Höhe h über dem Gefässboden befindet (siehe Abb. 2). Auf dem Deckel befindet sich eine Masse m, die aus einer großen Zahl von Plättchen mit Massen Δm besteht. Im Gleichgewicht ist das System in Ruhe, h ist konstant. Das System kann aus dem Gleichgewicht gebracht werden, indem z. B. Masseelemente Δm zugefügt oder entfernt werden. Ersteres führt zur *Kompression*, letzteres zur *Expansion* des Gases.

Welche Variablen müssen wir noch spezifizieren, um das System vollständig zu charakterisieren? Im Gleichgewicht muss der Gasdruck p den Druck der Masse m auf den Deckel kompensieren. Der Gasdruck entsteht durch die Kollision von Gasteilchen mit dem Deckel, er ist daher von der Anzahl der Gasteilchen, also der Stoffmenge n abhängig. Mit der Gravitationskonstante g ist die Kraft, mit der die Masse auf den Deckel mit der Fläche $A = \pi r^2$ drückt, $F = mg$. Der Druck beträgt also $p = mg/(\pi r^2)$. Das Volumen ist $V = Ah = \pi r^2 h$. Aus der Erfahrung wissen wir, dass bei gegebener Masse m und Stoffmenge n, die Höhe h außerdem von der Temperatur T abhängen wird (thermische Ausdehnung). Unsere Zustandsvariablen sind also p, T, V, und n.

Wenn wir durch Masseänderung eine Zustandsänderung erwirken, wird entweder vom Gas Arbeit geleistet oder dem Gas zugeführt. Ersteres geschieht, wenn wir die Masse verringern- das Gas hebt dann den Deckel mit der Restmasse an. Die Arbeit ist $w = Fs = -F\Delta h$, wobei Δh die Änderung der Deckelhöhe ist. Das negative Vorzeichen kommt daher, dass die Richtung des äusseren Drucks durch die Masse m (nach unten) und die Richtung der Änderung von h (nach oben) entgegengesetzt sind. Aus $p = F/A$ und $\Delta V = A\Delta h$ folgt $w = -p\Delta V$. Das System verrichtet Arbeit an der Umgebung, das Vorzeichen von w ist negativ. Je nach Art des Gases und des Behälters kann es zusätzlich zu einem Wärmeaustausch q kommen. Die Arbeit w und Wärme q sind Prozessgrößen und werden weiter unten näher betrachtet.

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 53–54
Engel/Reid,2006: S. 1–7
Wedler,1997: S. 2–3, 11–13
Kondepudi,2008: p. 4–6

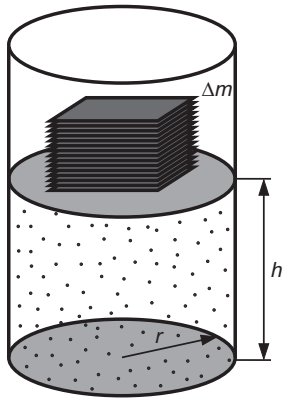

Abb. 2: Gaskolben mit einem Radius r und einem beweglichen Deckel in Höhe h auf dem ein Gewicht der Masse m steht. Das Gewicht besteht aus einer Vielzahl dünner Plättchen der Masse Δm.

1.4.5 Mathematische Voraussetzungen: Differentielle Zustandsänderungen

Vom mathematischen Standpunkt aus ist die Thermodynamik weitgehend eine Diskussion von *Zustandsfunktionen*. Zunächst wird aufgrund physikalischer Betrachtungen versucht, diejenigen Größen zu finden oder zu definieren, die den Zustand eines Systems in Bezug auf eine bestimmte Fragestellung möglichst vollständig charakterisieren. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen wird dann durch die Zustandsfunktion beschrieben. Über den Zustand eines reinen Stoffes können z.B. viele praktisch interessante Aussagen getroffen werden, wenn man den Zusammenhang zwischen dem Volumen V, der Temperatur T, dem Druck p und der Stoffmenge n kennt. Die entsprechende Zustandsfunktion lautet allgemein

$$V = V\left(T, p, n\right) \ . \tag{3}$$

In einem nächsten Schritt versucht man, allgemeine Eigenschaften einer solchen Zustandsgleichung zu diskutieren, die nicht nur für spezielle Systeme gelten. Z. B. kann man zunächst vom Aggregatzustand absehen und überlegen, welche Phänomene sowohl bei Feststoffen als auch bei Flüssigkeiten und Gasen auftreten werden. Für eine solche Diskussion betrachtet man Änderungen der Zustandsfunktion bei der Änderung einer einzigen Zustandsvariablen und Konstanz aller anderen Zustandsvariablen. In der

Mathematik werden solche Änderungen durch einen *partiellen Differentialquotienten* beschrieben. Ein Beispiel ist die partielle Ableitung des Volumens V nach der Stoffmenge n, die wir als *Molvolumen* bezeichnen:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = V_\mathrm{m} \ . \tag{4}$$

Die konstant gehaltenen Variablen werden als untere Indizes angegeben. Solche partiellen Differentialquotienten werden häufig auch als *Koeffizienten* bezeichnet. So ist $(\partial V/\partial p)_{T,n}$ der Druckkoeffizient des Volumens bei konstanter Temperatur und Stoffmenge. Die partiellen Diffentialkoeffizienten sind allgemein selbst auch wieder Funktionen der Zustandsvariablen. Für die praktische Anwendung versucht man, diese Funktionen aus einem bestimmten Modell für das System abzuleiten oder experimentell zu bestimmen.

Die Summe der partiellen Ableitungen bezüglich *aller* Variablen liefert dann eine vollständige Beschreibung beliebiger differentieller Zustandsänderungen. Diese Summe wird als *totales Differential* bezeichnet. In unserem Beispiel lautet das totale Differential

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} \mathrm{d}n \ . \tag{5}$$

Diese Gleichung enthält zunächst einmal nur eine allgemeingültige mathematische Aussage. Praktisch interessant wird sie erst dann, wenn wir die partiellen Differentialkoeffizienten zu Eigenschaften des Stoffes in Beziehung setzen können. Dazu müssen die physikalischen Aspekte des Systems diskutiert werden. Bevor wir das für die *thermische Zustandsgleichung* (5) tun, betrachten wir aber zunächst weitere mathematische Werkzeuge und Konzepte, die wir zur Diskussion von Zustandsfunktionen benötigen.

Zunächst einmal kann man die gleiche Zustandsgröße als Funktion verschiedener Sätze von Variablen auffassen. Z. B. haben wir in Gl. (5) vernachlässigt, dass das Volumen auch von der Oberfläche des Stoffs abhängen könnte, also dass sehr kleine Flüssigkeitströpfchen bei gleicher Gesamtstoffmenge ein anderes Gesamtvolumen haben könnten als die kompakte Flüssigkeit. Andererseits kann man bei der Betrachtung von Flüssigkeiten im Labor unter dem nur leicht schwankenden Atmosphärendruck oft von der Druckabhängigkeit absehen. Beschäftigt man sich also mit der Bildung von Aerosolen unter Normaldruck, so ist es sinnvoller, das Volumen als Funktion

der Temperatur T, der Stoffmenge n und der Oberfläche σ zu betrachten. Um die Übersicht nicht zu verlieren, ist es deshalb wichtig, immer explizit anzugeben, welchen Satz von Zustandsvariablen man benutzt und welche davon man konstant hält.

Mitunter kann man über die partiellen Differentialkoeffizienten auch ganz allgemeine Aussagen treffen. Dafür stehen drei mathematische Techniken zur Verfügung. Die erste beruht auf dem *Satz von Schwarz*, der besagt, dass die Reihenfolge der Differentiationen in gemischten zweiten Ableitungen vertauscht werden kann.[5] So muss z.B. gelten

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}\right)_n = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T}\right)_n \quad . \tag{6}$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}\right)_{T,n} \quad . \tag{7}$$

Auf diese Art kann man also $(\partial V/\partial T)_{p,n}$ auf $(\partial V/\partial p)_{T,n}$ zurückführen oder umgekehrt. Das ist praktisch, wenn man nur einen der beiden Koeffizienten auf einfache Weise aus einem Modell des Systems herleiten oder an einem realen System messen kann.

Eine weitere wichtige Methode ist der *Koeffizientenvergleich*. Manche Zustandsgrößen werden mit Hilfe anderer Zustandsgrößen definiert. Man kann dann die Definitionsgleichung partiell ableiten und einige oder alle Koeffizienten direkt angeben. Dafür werden wir später Beispielen kennenlernen, wenn wir Zustandsgrößen wie die Enthalpie oder die freie Energie definieren.

Bei einer dritten Methode betrachtet man Änderungen zweier Zustandsvariablen, die sich gegenseitig kompensieren. In unserem Beispiel kann man das Volumen konstant halten (isochorer Prozess), so dass das totale Differential Null wird. Dann gilt z.B.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p = 0 \quad \langle n = \text{const.} \rangle \quad . \tag{8}$$

Man kann nun mit den Differentialquotienten und differentiellen Änderungen $\mathrm{d}x$ wie mit normalen Variablen rechnen, sofern alle Funktionen stetig und

[5] Der Satz von Schwarz kann auf beliebige mehrfache Ableitungen verallgemeinert werden. Die mehrfache Ableitung ist unabhängig davon, in welcher Reihenfolge die einzelnen Ableitungen vorgenommen werden.

differenzierbar sind. So folgt

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = -\frac{(\partial V/\partial p)_{T,n}}{(\partial V/\partial T)_{p,n}} \ . \tag{9}$$

Das kann man aber auch als

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,n} = -\frac{(\partial V/\partial p)_{T,n}}{(\partial V/\partial T)_{p,n}} \tag{10}$$

schreiben.[6] In einer Zustandsgleichung $T = T(V, p, n)$ kann man also auf diese Weise den Druckkoeffizienten der Temperatur bei konstantem Volumen und konstanter Stoffmenge ermitteln, wenn man die nötigen Koeffizienten der Zustandsfunktion $V = V(T, p, n)$ bereits kennt. In der Regel genügt es deshalb, für einen bestimmten Satz von Variablen nur eine Variable als Zustandsgröße zu betrachten und nur deren Zustandsgleichung im Detail zu diskutieren. Die Zustandsgleichungen, bei denen eine andere Variable als Zustandsgröße betrachtet wird, folgen dann aus einfachen mathematischen Operationen.

1.4.6 Mathematische Voraussetzungen: Endliche Zustandsänderungen

In der Anwendung der Thermodynamik geht es nicht um differentiell kleine sondern um endliche Zustandsänderungen. Betrachten wir z.B. ein offenes System, in dem sich Temperatur, Druck und Stoffmenge ändern können, so können wir den Anfangszustand als $V_1 = V(T_1, p_1, n_1)$ und den Endzustand als $V_2 = V(T_2, p_2, n_2)$ bezeichnen. Die Differenz beider Volumina hat einen ganz bestimmten Wert, der nur von den Zustandsvariablen im Anfangs- und Endzustand $T_1, p_1, n_1, T_2, p_2, n_2$ abhängt. Mathematisch ist diese Differenz durch Integration des totalen Differentials zugänglich:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \int_1^2 \mathrm{d}V \ . \tag{11}$$

Nun kann eine solche Zustandsänderung auf verschiedenen Wegen erfolgen. Das bedeutet, dass der Druckverlauf, der Temperaturverlauf und die zeitli-

[6] Die Ableitung gilt für konstantes Volumen, weil wir explizit $\mathrm{d}V = 0$ gesetzt hatten (isochorer Prozess). Sie gilt für konstante Stoffmenge, weil wir ausserdem in Gl. (8) explizit n =const. verwendet haben. Es ist daher die partielle Ableitung bei konstantem Volumen und konstanter Stoffmenge.

che Änderung der Stoffmenge verschieden sein können. Die Volumenänderung ist aber von diesen Details der Zustandsänderung unabhängig, wann immer die Änderung vom gleichen Anfangszustand (T_1, p_1, n_1) zum gleichen Endzustand (T_2, p_2, n_2) führt. Ganz allgemein gilt

- **Änderungen von Zustandsgrößen sind vom Weg unabhängig**

Führt man das System anschließend auf einem beliebigen Weg zurück vom Zustand 2 zum Zustand 1, so tritt eine Volumenänderung mit gleichem Betrag und entgegengesetztem Vorzeichen ein. Allgemein muss für jeden solchen *Kreisprozess*, der in ein und demselben Punkt beginnt und endet, die resultierende Zustandsänderung gleich Null sein:

$$\oint \mathrm{d}V = 0 \ . \tag{12}$$

Diese einfachen Feststellungen vereinfachen Berechnungen erheblich. So kann man die Integration totaler Differentiale in Teilschritte zerlegen, bei denen sich jeweils nur eine Zustandsvariable ändert. Z.B. berechnet man zunächst die Volumenänderung für eine Temperaturänderung bei konstantem Druck und konstanter Stoffmenge, dann die Volumenänderung für eine Druckänderung bei konstanter Temperatur und Stoffmenge und schließlich die Volumenänderung bei einer Stoffmengenänderung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Die Summe der drei Volumenänderungen ist die gesamte Volumenänderung bei Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2.
Gl. (12) ist besonders dann praktisch, wenn man die Änderung einer Zustandsfunktion bei einem Prozess betrachtet, der einer direkten Messung schwer oder gar nicht zugänglich ist. Gelingt es, einen Kreisprozess zu finden, in dem dieser Prozess vorkommt und bei dem alle anderen Schritte messtechnisch zugänglich sind, so kann man unmittelbar die Änderung der Zustandsgrößen in dem unzugänglichen Schritt angeben.
Neben Zustandsgrößen gibt es auch Prozessgrößen, z.B. die Volumenarbeit und die Wärme, die bei der Volumenänderung eines reinen Stoffes ausgetauscht werden. Mathematisch gesehen sind Prozessgrößen solche physikalischen Größen, für die sich kein totales Differential angeben lässt. Betrachtet man bei einer solchen Größe die partiellen Differentialquotienten nach zwei Zustandsvariablen bei Konstanz aller anderen Zustandsvariablen, so gilt für diese Differentialquotienten der Satz von Schwarz, Gl. (6), *nicht*. Nun gibt es aber für jede differenzierbare Funktion ein totales Differential. Existiert

ein solches totales Differential bezüglich der Zustandsvariablen für eine bestimmte Größe nicht, so lässt sich diese Größe also nicht als Funktion der Zustandsvariablen beschreiben. Sie ist keine Zustandsgröße, sondern eine Prozessgröße. Betrachtet man den Wert von Prozessgrößen für verschiedene Zustandsänderungen, die vom gleichen Anfangszustand 1 zum gleichen Endzustand 2 führen, so ist dieser Wert allgemein für verschiedene Wege unterschiedlich.

- **Prozessgrössen sind allgemein vom Weg abhängig.**

In unserem Beispiel kommt das daher, dass Volumenarbeit und Wärme sich gegenseitig kompensieren können. Wird etwa bei gleichem Anfangs- und Endzustand auf einem ersten Weg mehr Volumenarbeit am System verrichtet als auf einem zweiten, so gibt das System auf dem ersten Weg mehr Wärme an die Umgebung ab als auf dem zweiten.
Für Prozessgrößen muss das Vorzeichen definiert werden. Wir gehen dabei immer von der Änderung des betrachteten Systems aus. Gibt also ein System bei einer Zustandsänderung Wärme ab, so hat die bei diesem Prozess ausgetauschte Wärme ein negatives Vorzeichen. Sie wird von der Umgebung aufgenommen. Wird am System Volumenarbeit verrichtet, wie z.B. bei einer Kompression, so hat diese ein positives Vorzeichen. Ein entsprechender Energiebetrag muss von der Umgebung aufgebracht werden.
Im Folgenden versuchen wir die eher abstrakten Bemerkungen zu den mathematischen Grundlagen der Thermodynamik mit Leben zu erfüllen. Sie werden die Abschnitte 1.4.3 bis 1.4.6 besser verstehen, wenn Sie diese nach einigen Vorlesungen über die thermische Zustandsgleichung noch einmal durcharbeiten.

Zum Nachlesen
Atkins,2001: S. 91–95
Engel/Reid,2006: S. 54–61
Kondepudi,2008: p. 37–38

2 Thermische Zustandsgleichungen reiner Stoffe

2.1 Die allgemeine thermische Zustandsgleichung

Eine Größe, die für jeden Stoff von Interesse ist und sich in Abhängigkeit von anderen Zustandsvariablen ändert, ist das Volumen. So dehnen sich die meisten Stoffe bei Temperaturerhöhung aus und insbesondere Gase können durch Druckerhöhung komprimiert werden. In der Regel ist das Volumen homogener Einstoffsysteme eindeutig bestimmt, wenn die Temperatur T, der Druck p und die Stoffmenge n angegeben werden. Die thermische Zustandsgleichung

$$V = V\left(T, p, n\right) \tag{13}$$

entspricht dem totalen Differential

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} \mathrm{d}n \ . \tag{14}$$

Um die Bedeutung dieser Gleichung zu verstehen, müssen wir anschauliche physikalische Interpretationen der partiellen Differentialquotienten finden. Am einfachsten ist der letzte Koeffizient zu interpretieren. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck kann sich das Volumen eines homogenen Einstoffsystems nur durch Wegnahme oder Zugabe von Substanz ändern. Bei $n = 0$ gilt offensichtlich $V = 0$ und das Volumen muss der Stoffmenge proportional sein- anderenfalls wäre das System nicht homogen. Allgemein sind alle extensiven Größen proportional zur Stoffmenge. Der Quotient aus dem Volumen und der Stoffmenge ist eine intensive Größe, das Molvolumen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta n}\right)_{T,p} = \frac{V}{n} = V_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}\left(T, p\right) \ . \tag{15}$$

Von Interesse sind außerdem die Beziehungen

$$V_\mathrm{m} = V_\mathrm{sp} M = \frac{M}{\rho} \ , \tag{16}$$

in denen $V_\mathrm{sp} = V/m$ das spezifische Volumen, M die molare Masse und ρ die Dichte ist. Das spezifische Volumen ist insbesondere in technischen Anwendungen bequemer als das Molvolumen. Ganz allgemein werden spezifische, also massebezogene Größen durch Multiplikation mit der Molmasse M in molare Größen umgerechnet.

Ein besonders kleines Molvolumen hat Diamant mit 3.42 cm^3 mol^{-1} (bei 0 K und dem Normaldruck von 101.325 kPa). In der Regel liegt das Molvolumen niedermolekularer flüssiger und fester Stoffe beim Raumtemperatur und Atmosphärendruck zwischen 10 und 100 cm^3 mol^{-1}. Bei makromolekularen Stoffen wie z.B. Hochpolymeren kann es jedoch auch deutlich größer als 100 cm^3 mol^{-1} sein. Für die meisten Gase liegt der Wert bei den gleichen Bedingungen bei etwa 24 l mol^{-1} und ist damit etwa drei Größenordnungen größer als derjenige in kondensierten Phasen.
Der partielle Differentialquotient des Volumens nach der Temperatur beschreibt die *thermische Ausdehnung* eines Stoffes. Er ist also in der Regel positiv. Nur in Einzelfällen und auch dann nur in bestimmten Temperaturbereichen kann es bei der Temperaturerhöhung zu einer Kontraktion kommen (z.B. Anomalie des Wassers). Die $V(T)$ Kurve ist eine *Isobare*. Ihre Lage hängt vom Druck ab und sie ist oft in erster Näherung linear.
Da V eine extensive und T eine intensive Größe ist, ist $(\partial V/\partial T)_{\mathrm{p,n}}$ eine extensive Größe. Um zu einer stoffeigenen intensiven Größe zu gelangen, dividiert man deshalb durch das Volumen und definiert so den *thermischen Ausdehnungskoeffizienten*

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} . \tag{17}$$

Stoffgrößen wie α tabelliert man in der Regel bei 25°C und 101.325 kPa, da sie von Temperatur und Druck abhängen. Zudem hängen sie vom Aggregatzustand ab, den man durch die Abkürzungen g (gasförmig), l (flüssig, von *lat.* liquidus) und s (fest, von *lat.* solidus) kennzeichnet. Ein Beispiel einer eindeutigen Angabe ist

$$\alpha(\mathrm{H_2O}, l; 25°\mathrm{C}; 101.325\mathrm{kPa}) = 2.56 \cdot 10^{-4}\mathrm{K}^{-1}. \tag{18}$$

Der partielle Differentialkoeffizient des Volumens nach dem Druck ist negativ und beschreibt die *Kompressibilität* eines Stoffes. Die $V(p)$ Kurve ist eine *Isotherme*. Auch $(\partial V/\partial p)_{\mathrm{T,n}}$ ist eine extensive Größe. Man definiert den *Kompressibilitätskoeffizienten* deshalb als

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,n}} . \tag{19}$$

Bei der Verwendung alter Literatur, teilweise aber auch auf recht neuen

Internetseiten ist auf die verwendete Druckeinheit zu achten, da der Zahlenwert von κ_T von ihr abhängt.
Eine praktisch interessante Größe ist auch der *Spannungskoeffizient* (warum?)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \ , \tag{20}$$

bei dem es sich um eine intensive Größe handelt.
Allgemein können wir das totale Differential des Volumens als

$$\mathrm{d}V = \alpha V \mathrm{d}T - \kappa_T V \mathrm{d}p + V_\mathrm{m} \mathrm{d}n \tag{21}$$

formulieren. Allerdings können wir dieses totale Differential nicht allgemein integrieren, weil α, κ_T und V_m für verschiedene Stoffe in sehr unterschiedlicher Weise von den Zustandsvariablen abhängen.

2.2 Die thermische Zustandsgleichung idealer Gase

Eine sehr einfache Form einer thermischen Zustandsgleichung erhält man für Gase unter bestimmten Bedingungen. Diese Zustandsgleichung wurde auf der Basis einer Serie von Beobachtungen gefunden. Zunächst bemerkte *Gay-Lussac* bereits 1805, dass bei Gasreaktionen die Volumina der beteiligten Gase annähernd im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen. Später erklärte Avogadro diese Beobachtung mit dem Molekülbegriff

- Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck enthalten gleiche Volumina chemisch verschiedener Gase die gleiche Anzahl von Molekülen.

Auf dieser Grundlage wurde der Molbegriff eingeführt. Obwohl die Erklärung nur näherungsweise gilt, kann man sie doch für den Grenzfall kleiner Drücke und kleiner Molekülvolumina als Gesetzmäßigkeit betrachten. Mit dem Molbegriff formuliert, ist sie das *Avogadro'sche Gesetz*

- Die Molvolumina aller Gase sind bei gegebener Temperatur und gegebenem, hinreichend kleinem Druck gleich.

Den Grenzfall, in dem das Gesetz gilt, entspricht dem Modell des idealen Gases. Mikroskopisch betrachtet haben die Teilchen eines idealen Gases kein Volumen (Punktteilchen), sie stossen einander also nicht ab, und außerdem üben sie aufeinander auch keine anziehende Wechselwirkung aus. Ein so

einfaches Modell kann man molekularkinetisch berechnen (kinetische Gastheorie), indem man die Moleküle als Massepunkte mit einer definierten Geschwindigkeitsverteilung betrachtet.
Bereits 1802 beobachtete ebenfalls *Gay-Lussac*, dass sich das Volumen von Gasen bei konstantem Druck annähernd linear mit der Temperatur ändert. Bezieht man das Volumen bei einer beliebigen Temperatur auf dasjenige bei 0°C (V_0 bei $\theta = 0$), so kann man als *erstes Gay-Lussac'sche Gesetz* formulieren

$$V = V_0 \left(1 + \alpha_0 \theta\right) \ . \ \langle p, n = \text{const.} \rangle \tag{22}$$

Experimentell findet man, dass $\alpha_0 = 1/273.15 K^{-1}$ beträgt. Ideale Gase ändern somit ihr Volumen und 1/273.15 ihres Volumens bei 0°C, wenn sich die Temperatur um 1 Kelvin erhöht. Durch Differentiation und Einsetzen von $\alpha = \alpha_0 = 1/T_0$ erhält man

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\text{p,n}} = \frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T} \ . \tag{23}$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient idealer Gase ist also $\alpha = 1/T$.
Eine analoge Beziehung gilt für die Abhängigkeit des Druckes idealer Gase von der Temperatur

$$p = p_0 \left(1 + \alpha_0 \theta\right) \ . \ \langle V, n = \text{const.} \rangle \tag{24}$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{V,n}} = \frac{p_0}{T_0} = \frac{p}{T} \ . \tag{25}$$

Die Druckabhängigkeit des Volumens von Gasen wurde bereits 1660 von *Boyle* und unabhängig von ihm 1667 von *Mariotte* untersucht. Sie fanden heraus, dass bei konstanter Gasmenge und Temperatur das Produkt aus Druck und Volumen konstant ist,

$$pV = \text{const.} \ . \ \langle T, n = \text{const.} \rangle \tag{26}$$

Dieses *Boyle-Marriottesche* Gesetz gilt für ideale Gase und in guter Näherung für schwach reale Gase. Die Isothermen $V(p)$ sind Hyperbeln. Mit $V = C_0/p$ folgt durch Differentiation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_{T,n} \frac{C_0}{p} = -\frac{C_0}{p^2} = -\frac{pV}{p^2} = -\frac{V}{p} \ . \ \langle \text{idealeGase} \rangle \tag{27}$$

Für den Kompressibilitätskoeffizienten idealer Gase folgt daraus und aus Gl. (19)

$$\kappa_T = \frac{1}{p} \ . \ \langle \text{idealeGase} \rangle \tag{28}$$

Das totale Differential des Volumens eines idealen Gases erhalten wir durch Einsetzen der Gl. (15,23) und (25) in Gl. (14)

$$\mathrm{d}V = \frac{V}{T}\mathrm{d}T - \frac{V}{p}\mathrm{d}p + \frac{V}{n}\mathrm{d}n \ . \ \langle \text{idealeGase} \rangle \tag{29}$$

Diese Gleichung kann man durch V dividieren und erhält so

$$\mathrm{d}\ln V = \mathrm{d}\ln T - \mathrm{d}\ln p + \mathrm{d}\ln n \ . \ \langle \text{idealeGase} \rangle \tag{30}$$

Wir integrieren nun von einem Zustand (V_1, T_1, p_1, n_1) bis zu einem Zustand $V_2, T_2, p_2, n_2)$,

$$\int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}\ln V = \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}\ln T - \int_{p_1}^{p_2} \mathrm{d}\ln p + \int_{n_1}^{n_2} \mathrm{d}\ln n \tag{31}$$

und erhalten

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \ln\frac{T_2}{T_1} - \ln\frac{p_2}{p_1} + \ln\frac{n_2}{n_1} = \ln\frac{T_2 p_1 n_2}{T_1 p_2 n_1} \ , \tag{32}$$

woraus schließlich folgt

$$\frac{V_1 p_1}{n_1 T_1} = \frac{V_2 p_2}{n_2 T_2} = \text{const.} \ \langle \text{idealeGase} \rangle \tag{33}$$

Die Konstante ist für alle idealen Gase gleich, sie wird deshalb als universelle Gaskonstante bezeichnet. Sie erhält das Symbol R, ihre Größe ist $R = 8.31441$ J mol^{-1} K^{-1}.
Mit dieser Konstante kann man die thermische Zustandsgleichung idealer Gase in einer extensiven Form

$$pV = nRT \tag{34}$$

und einer intensiven Form

$$pV_\mathrm{m} = RT \tag{35}$$

schreiben. In der Geschichte der Chemie ist diese Beziehung lange Zeit zur näherungsweisen Bestimmung der molaren Masse M benutzt worden. Mit

$M = m/n$ folgt

$$M = \frac{mRT}{pV} \ . \tag{36}$$

Der gasförmige Aggregatzustand ist der einzige, für den sich eine universell gültige thermische Zustandsgleichung für ein ideales Modell herleiten lässt. Zwar kann man einen idealen Festkörper als einen Kristall mit Translationssymmetrie in allen drei Raumrichtungen und ohne Fehlstellen definieren und sich in manchen Fällen diesem Zustand auch bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts annähern. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten streben dann gegen einen Grenzwert von Null, die Kompressibilitätskoeffizienten und Molvolumina hängen aber von der Art des Kristallgitters und der Größe, Masse und den intermolekularen Kräften zwischen den Teilchen ab.

Zum Nachlesen
Atkins,2001: S. 23–34
Engel/Reid,2006: S. 8–11
Wedler,1997: S. 13–21

2.3 Die thermische Zustandsgleichung realer Gase

2.3.1 Virialgleichungen

Nur bei genügend hohen Temperaturen und niedrigen Drücken kann man alle Gase durch die gleiche Zustandsgleichung mit der universellen Gaskonstante R beschreiben. Mit sinkender Temperatur und steigendem Druck werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen immer bedeutsamer, und diese Wechselwirkungen hängen von der Größe und chemischen Natur der Teilchen ab. Bei sehr hohen Drücken kann man z.B. kaum erwarten dass Gase, deren Teilchen verschiedene Eigenvolumina haben, noch das gleiche Molvolumen aufweisen. Experimente zeigen auch, dass die Produkte $(pV)_T$ für verschiedene Gase dann nicht mehr gleich sind und auch nicht mehr konstant (Abb. 3). Eine schwache Druckabhängigkeit von $(pV)_T$ kann durch eine Potenzreihe beschrieben werden

$$pV_\mathrm{m} = RT + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \ , \ \langle T = \mathrm{const.} \rangle \tag{37}$$

die je nach Ausmaß der Abweichung vom idealen Verhalten und nach der gewünschten Genauigkeit der Beschreibung nach einer verschiedenen Zahl

von Gliedern abgebrochen werden kann. Solche Gleichungen nennt man *Virialgleichungen.* Virialgleichungen sind eine allgemein anwendbare Beschreibung für die Abweichung realer Systeme von einem durch eine einfache Theorie beschriebenen idealen Verhalten. Die *Virialkoeffizienten* $B', C', D', \ldots$ werden experimentell bestimmt.
Für ein gegebenes Problem sind in der Regel verschiedene Virialansätze möglich. So kann man für reale Gase die Potenzreihe auch für den Kehrwert des Volumens entwickeln:

$$pV_\mathrm{m} = RT\left(1 + BV_\mathrm{m}^{-1} + CV_\mathrm{m}^{-2} + DV_\mathrm{m}^{-3} + \ldots\right) \ . \ \langle T = \text{const.}\rangle \tag{38}$$

Bricht man bereits nach dem zweiten Glied ab, so sind B und B' gleich dem Anstieg der Isotherme pV im Bereich kleiner Drücke

$$B = B' = \lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial\,(pV_\mathrm{m})}{\partial p}\right)_T . \tag{39}$$

Die Koeffizienten B und B' sind bei gegebenem Druck und hinreichend niedrigen Temperaturen negativ, bei sehr hohen Temperaturen dagegen positiv. Es gibt daher eine Temperatur, bei der $B = B' = 0$ gilt, also die Tangente der $(pV_\mathrm{m}), p$-Isotherme im Punkt der Ordinatenachse waagerecht ist. Diese Temperatur wird als *Boyle-Temperatur* T_B bezeichnet, weil hier das *Boyle-Marriottesche* Gesetz den Isothermenverlauf über einen relativ großen Druckbereich richtig wiedergibt. Die *Boyle*-Temperatur eines Gases hängt stark von den intermolekularen Wechselwirkungen ab, allgemein steigt sie mit steigender Anziehung zwischen den Gasteilchen. So beträgt sie für Wasserstoff -80°C, für Stickstoff 62°C und für Kohlendioxid 500°C.

2.3.2 Die *van-der-Waals*sche Zustandsgleichung

Für reale Gase sind die Virialkoeffizienten temperaturabhängig. Virialgleichungen sind deshalb für viele praktischen Anwendungen unhandlich. Außerdem haben die Koeffizienten nur eine abstrakt mathematische aber keine anschauliche Bedeutung und lassen sich deshalb nicht in einfacher Weise zu einem verfeinerten Modell realer Gase in Bezug setzen. Ein anschaulicheres Modell bietet die Zustandsgleichung, die Johannes van der Waals 1873 in seiner Doktorarbeit entwickelt hat. Sie kann im Prinzip sogar den flüssigen Aggregatzustand mit erfassen.
Betrachtet man $(pV_\mathrm{m}), p$-Isothermen, so bemerkt man, dass sie bei Tempe-

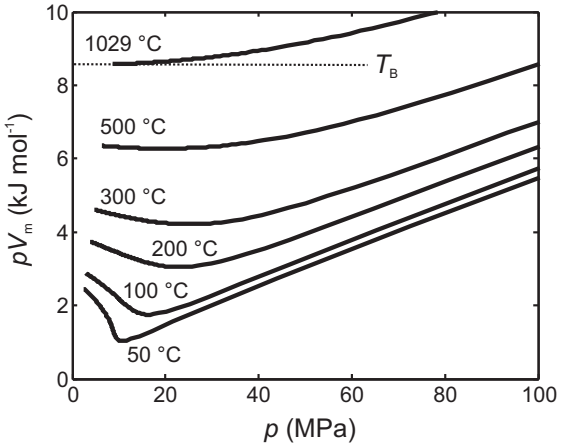

Abb. 3: Nach der *van-der-Waals*schen Zustandsgleichung für Kohlendioxid (a = 0,3657 m^6 Pa mol^{-2} und b = 4,257 $\cdot 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}) berechnete $(pV_\mathrm{m}), p$-Isothermen. Die *van-der-Waals*sche Zustandsgleichung ist nur eine Näherung. Die tatsächliche Boyle-Temperatur von CO_2 beträgt 500 °C.

raturen unterhalb der Boyle-Temperatur ein Minimum durchlaufen (Abb. 3). Zur Abweichung vom idealen Verhalten pV = const. müssen also zwei gegenläufige Effekte beitragen. Das Absinken von pV mit steigendem Druck im Bereich kleiner Drücke enspricht einer gegenseitigen Anziehung der Gasteilchen. Das Ansteigen von pV mit steigendem Druck im Bereich großer Drücke bedeutet, dass keine so starke Volumenverringerung wie im idealen Gas auftritt. Der Grund ist das Eigenvolumen der Teilchen. In der Gleichung von van der Waals werden diese beiden Effekte durch Korrekturterme berücksichtigt. Die gegenseitige Anziehung der Gasteilchen entspricht einem zusätzlichen Druck, der invers proportional zum Quadrat des Molvolumens ist. Dieser *Binnen-* bzw. *Kohäsionsdruck* kann deshalb durch einen Term a/V_m^2 beschrieben werden, wobei a eine für das jeweilige Gas spezifische, aber temperaturunabhängige Konstante ist. Durch das Eigenvolumen der Teilchen steht nicht das gesamte Volumen für die Teilchenbewegung zur Verfügung. Das kann man berücksichtigen, indem man vom Molvolumen das *Kovolumen* b abzieht. Auch das Kovolumen ist ein für das jeweilige Gas spezifische, temperaturunabhängige Größe. Zu beachten ist, dass der für die Teilchenbewegung unzugängliche Raum größer ist als die Summe der Teilchenvolumina. Aus b berechnete Teilchenradien sind also nur Näherungswerte.

excluded volume

Mit den beiden Korrekturtermen im Produkt pV lautet die van-der-Waals-

Gleichung in ihrer intensiven Form

$$\left(p + \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)(V_\mathrm{m} - b) = RT \ . \tag{40}$$

Die extensive Form ist dementsprechend[7]

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \ . \tag{41}$$

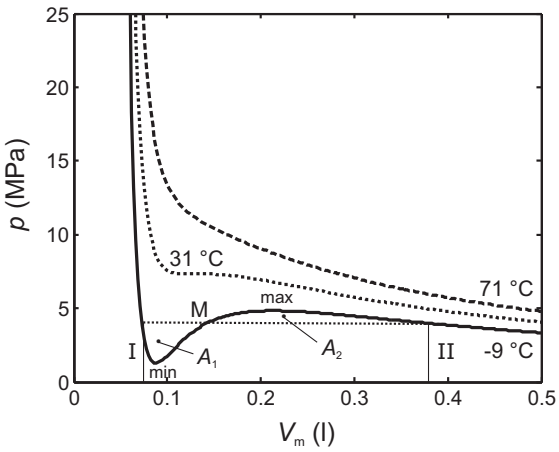

Abb. 4: Ausgewählte $p - V_\mathrm{m}$-Isothermen für Kohlendioxid entsprechend der van-der-Waalsschen Zustandsgleichung mit $a = 0{,}3657$ m^6 Pa mol^{-2} und $b = 4{,}257 \cdot 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}. Die mittlere Kurve enstpricht der kritischen Temperatur $\theta_\mathrm{crit} = 31°$C. Unterhalb der kritischen Temperatur (unterste Kurve) folgt das Gas zwischen den Punkten I und II nicht der berechneten Isotherme, sondern der waagerechten gepunkteten Linie. Dabei sind die Flächen A_1 und A_2 gleich groß (Maxwell-Konstruktion, siehe Anhang B.2).

Gl. (40) lässt sich für nicht zu hohe Drücke vereinfachen. Durch Ausmultiplizieren erhalten wir

$$pV_\mathrm{m} + \frac{a}{V_\mathrm{m}} - bp - \frac{ab}{V_\mathrm{m}^2} = RT \ . \tag{42}$$

Bei nicht zu kleinen Molvolumina gilt $\frac{ab}{V_\mathrm{m}^2} \ll pV_\mathrm{m}$, so dass der Term $\frac{ab}{V_\mathrm{m}^2}$ vernachlässigt werden kann. Streng genommen kann der Term vernachlässigt werden, wenn er sehr viel kleiner als die Summe der ersten drei Terme ist. Außerdem kann im Korrekturterm a/V_m das Molvolumen durch RT/p an-

[7]Eine kurze Herleitung ist in Anhang B.1 angegeben.

genähert werden. So erhalten wir die vereinfachte *van-der-Waals*sche Zustandsgleichung

$$pV_\mathrm{m} = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right) p \ . \tag{43}$$

Aus dieser vereinfachten Gleichung können wir unmittelbar den Zusammenhang zwischen der Boyle-Temperatur und den van-der-Waals-Konstanten a und b erkennen. Ideales Verhalten bei nicht zu hohen Drücken ergibt sich für $b - \frac{a}{RT} = 0$. Also gilt

$$T_\mathrm{B} = \frac{a}{bR} \ . \tag{44}$$

2.3.3 Der kritische Punkt

Wir sind gewohnt, dass wir den Unterschied zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase eines Stoffes mit bloßem Auge erkennen können. Das beruht darauf, dass eine Flüssigkeit wegen ihrer sehr viel höheren Teilchendichte einen höheren Brechungsindex hat. In einem Gedankenexperiment betrachten wir nun die beiden Phasen bei immer höherer Temperatur. Dabei dehnt sich die Flüssigkeit aus, ihre Teilchendichte sinkt also. Gleichzeitig müssen wir den Druck erhöhen, damit die Flüssigkeit nicht verdampft. Dadurch steigt die Teilchendichte im Gas. Mit steigender Temperatur nähern sich die beiden Teilchendichten also einander an. Sobald sie gleich sind, können wir die flüssige Phase und die Gasphase nicht mehr voneinander unterscheiden. Die Temperatur, bei der das geschieht, nennen wir die kritische Temperatur T_cr. Der Punkt, an dem die Phasengrenze zwischen flüssiger Phase und Gasphase verschwindet, ist der *kritische Punkt*. Ihm ist der kritische Druck p_cr und das kritische Molvolumen V_cr zugeordnet. Da der kritische Punkt experimentell bestimmbar ist und unter diesen Bedingungen sowohl das Eigenvolumen der Teilchen als auch ihre gegenseitige Anziehung sich stark bemerkbar machen, kann man aus den kritischen Größen $T_\mathrm{cr}, p_\mathrm{cr}$ und V_cr die van-der-Waals-Konstanten a und b bestimmen.
Dazu schreiben wir die van-der-Waals-Gleichung in der Normalform einer Gleichung 3. Grades in V_m

$$V_\mathrm{m}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V_\mathrm{m}^2 + \frac{a}{p} V_\mathrm{m} - \frac{ab}{p} = 0 \tag{45}$$

Diese kubische Gleichung hat prinzipiell drei Lösungen. Unterhalb von p_cr sind alle Lösungen reell und voneinander verschieden, oberhalb von p_cr gibt es nur eine reelle, d.h. physikalisch sinnvolle Lösung. Am kritischen Punkt

sind alle drei Lösungen gleich (und reell). Die Steigung der $p - V_\mathrm{m}$-Isotherme wird in diesem Punkt Null (Abb. 4). Wir können deshalb in der Produktdarstellung am kritischen Punkt schreiben

$$\begin{aligned} (V_\mathrm{m} - V_\mathrm{cr})^3 &= 0 \\ V_\mathrm{m}^3 - 3V_\mathrm{cr}V_\mathrm{m}^2 + 3V_\mathrm{cr}^2V_\mathrm{m} - V_\mathrm{cr}^3 &= 0 \ . \end{aligned} \tag{46}$$

Durch Koeffizientenvergleich erhalten wir

$$\begin{aligned} 3V_\mathrm{cr} &= b + \frac{RT_\mathrm{cr}}{p_\mathrm{cr}} \ , \\ 3V_\mathrm{cr}^2 &= \frac{a}{p_\mathrm{cr}} \ , \\ V_\mathrm{cr}^3 &= \frac{ab}{p_\mathrm{cr}} \ . \end{aligned} \tag{47}$$

Aus diesen Beziehungen können wir das kritische Molvolumen eliminieren und für die van-der-Waals-Konstanten erhalten

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_\mathrm{cr}^2}{p_\mathrm{cr}} \ , \tag{48}$$

$$b = \frac{1}{8}\frac{RT_\mathrm{cr}}{p_\mathrm{cr}} \ . \tag{49}$$

Es ist natürlich auch möglich, T_cr oder p_cr zu eliminieren. Da man prinzipiell alle drei kritischen Größen messen kann, erhält man so verschiedene Bestimmungsgleichungen für a und b, die allerdings nicht das gleiche Ergebnis liefern. Wäre die van-der-Waals-Gleichung exakt, müsste der *kritische Koeffizient* $p_\mathrm{cr}V_\mathrm{cr}/RT_\mathrm{cr} = 3/8 = 0.375$ sein. In der Praxis findet man Werte zwischen 0.25 und 0.30. Man legt sich auf die Werte für a und b fest, die aus den Gl. (48,49) resultieren, weil sich T_cr und p_cr genauer messen lassen als V_cr.

Box 3: Herleitungen mit Mathematica

Wir leiten nun Ausdrücke für die kritischen Größen als Funktion der Konstanten a, b und R ab, wobei wir von der Tatsache ausgehen, dass am kritischen Punkt die 1. und 2. partielle Ableitung des Drucks p nach dem molaren Volumen V_m Null sind. Aus Gründen der Bequemlichkeit und Zuverlässigkeit verwenden wir Mathematica.[a]

Zunächst löschen wir alle verwendeten Variablen:

```
Clear[a,b,R,T,Vm]
```

Nun definieren wir die van-der-Waals-Gleichung:

```
p[Vm_,T_]:=R T / (Vm-b) - a/Vm^2
```

Die erste partielle Ableitung ist

```
dpdV[Vm_,T_]:= D[p[Vm,T],Vm]
```

und die zweite

```
d2pdV2[Vm_,T_]:= D[p[Vm,T],Vm,Vm]
```

Wir suchen nun eine Ersetzungsregel für V_m und T am kritischen Punkt, indem wir beide Ableitungen Null setzen:

```
critical = Solve[{ dpdV[Vm,T]==0, d2pdV2[Vm,T]==0 },{ T,Vm }];
```

Die kritischen Größen erhalten wir nun mit

```
Tcr = T /. critical;
Vcr = Vm /. critical;
pcr = p[Vm,T] /. critical;
```

[a] Alle Herleitungen in diesem Skript sollten Sie auch mit Bleistift und Papier nachvollziehen können. Längere Herleitungen gehen aber mit Mathematica schneller und werden zuverlässiger (Vorzeichenfehler!)

2.3.4 Die reduzierte *van-der-Waals*sche Zustandsgleichung

Aus Gl. (47) können wir $a = 3p_\mathrm{cr}V_\mathrm{cr}^2$ (zweite Gl.), $b = V_\mathrm{cr}/3$ (Division der dritten durch die zweite Gl.) und $R = 8p_\mathrm{cr}V_\mathrm{cr}/3T_\mathrm{cr}$ (Einsetzen des Ausdrucks für b in die erste Gl.) erhalten. Ersetzen wir die Konstanten in der intensiven Form der van-der-Waals-Gleichung (40) durch diese Ausdrücke, so folgt

$$\left(p + 3\frac{p_\mathrm{cr}V_\mathrm{cr}^2}{V_\mathrm{m}^2}\right)\left(V_\mathrm{m} - \frac{V_\mathrm{cr}}{3}\right) = \frac{8p_\mathrm{cr}V_\mathrm{cr}T}{3T_\mathrm{cr}} \ . \tag{50}$$

Diese Gleichung lässt sich zu

$$\left(\frac{p}{p_\mathrm{cr}} + 3\frac{V_\mathrm{cr}^2}{V_\mathrm{m}^2}\right)\left(3\frac{V_\mathrm{m}}{V_\mathrm{cr}} - 1\right) = 8\frac{T}{T_\mathrm{cr}} \tag{51}$$

vereinfachen. Wir können jetzt die reduzierten Größen

reduzierter Druck $\Pi = p/p_{\mathrm{cr}}$,

reduziertes Molvolumen $\Phi = V_{\mathrm{m}}/V_{\mathrm{cr}}$ und

reduzierte Temperatur $\Theta = T/T_{\mathrm{cr}}$

definieren und erhalten so die *reduzierte van-der-Waals*sche Zustandsgleichung

$$\left(\Pi + 3/\Phi^2\right)(3\Phi - 1) = 8\Theta \ . \tag{52}$$

Diese Gleichung enthält keine stoffspezifischen Konstanten mehr. An ihr lässt sich also das Verhalten realer Gase ganz allgemein diskutieren. Daraus folgt z.B., dass verschiedene Gase vergleichbare Eigenschaften haben sollten, wenn man ihre Zustände bei gleicher reduzierter Temperatur und gleichem reduziertem Druck betrachtet. Die reduzierte van-der-Waals-Gleichung entspricht dem *Theorem der übereinstimmenden Zustände.*
Im Gültigkeitsbereich dieses Theorems kann man annehmen, dass gleiche reduzierte Größen gleichen Phänomenen enstprechen. So beträgt zum Beispiel die Siedetemperatur bei Normaldruck häufig 2/3 der kritischen Temperatur (*Guldberg*sche Regel).

- Folgt die Guldbergsche Regel tatsächlich aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände? Was hätten Sie strenggenommen erwartet?

Nicht alle Gase folgen dem Theorem der übereinstimmenden Zustände. Abweichungen treten insbesondere auf, wenn Teilchen assoziieren, aber auch wenn die Wechselwirkungen zwischen Teilchen stark gerichtet sind, wie in Wasser oder Ammoniak.

2.3.5 Grenzen der van-der-Waals-Gleichung

Im Unterschied zur Zustandsgleichung idealer Gase berücksichtigt die van-der-Waals´sche Zustandsgleichung realer Gase die gegenseitige Anziehung (Binnendruck a und Abstossung (Kovolumen b) der Gasteilchen. Allerdings stehen für das Wechselwirkungspotential nur diese zwei Parameter zur Verfügung. Damit erhält man eine gute Näherung für einatomige Moleküle und eine brauchbare Näherung für kleine Moleküle. Für größere Moleküle, die zudem stärker von der Kugelform abweichen, können die Abweichungen zwischen der Gleichung und dem realen Verhalten des Gases recht gross werden. Selbst für kleine Moleküle ist die Übereinstimmung in der Nähe der Verflüssigung oft nur mäßig.

Es hat sich sogar herausgestellt, dass eine bessere Übereinstimmung mit gleicher Parameterzahl erreicht werden kann. Die empirische Redlich-Kwong-Gleichung

$$p = \frac{nRT}{V - nb'} - \frac{a'n^2}{\sqrt{T}\ V\,(V - nb')}. \tag{53}$$

wird vor allem ingenieurtechnischen Anwendungen benutzt. Die Parameter a' und b' unterscheiden sich von den Parametern a und b der van-der-Waals-Gleichung und sind gesondert tabelliert.

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 40–47
Engel/Reid,2006: S. 178–189
Wedler,1997: S. 232–248
Kondepudi,2008: p. 19–29

3 Mischphasen

Die meisten Systeme von Interesse sind Mischungen von Stoffen. Um die Thermodynamik auf die Chemie und chemische Biologie anzuwenden, müssen wir deshalb Stoffmischungen beschreiben können. Solche Stoffmischungen können heterogene *Gemenge* sein, wie z.B. ein Gemisch aus Salz und Pfeffer, oder homogene *Mischphasen*, wie z.B. ein Gemisch aus Wasser und Ethanol. Gemenge können wir vollständig beschreiben, wenn wir die einzelnen Phasen und die zwischen den Phasen bestehenden Gleichgewichte verstehen. Phasengleichgewichte können wir erst nach den Hauptsätzen der Thermodynamik und der Einführung eines allgemeinen Gleichgewichtskriteriums behandeln. Mischphasen wollen wir aber schon hier betrachten, weil wir sie zur Diskussion der Hauptsätze und insbesondere der Thermochemie bereits benötigen.

Die Bestandteile einer Mischphase nennt man *Komponenten*. Komponenten bestehen aus einer großen Zahl gleichartiger Objekte, wie etwa Moleküle oder Elementarzellen in einem Festkörpergitter. In den meisten Fällen sind die Komponenten die reinen Stoffe, aus denen die Mischphase besteht. In Spezialfällen können aber auch gleichartige Gitterdefekte eines Festkörpers oder Molekülassoziate als Komponenten eines Systems betrachtet werden.

components

Flüssige aber auch feste Mischphasen nennt man *Lösungen*, wenn eine Komponente als *Lösemittel* und alle übrigen Komponenten als *gelöste Stoffe* betrachtet werden. Diese Sichtweise ist vor allem dann praktisch, wenn das Lösemittel in großem Überschuss vorliegt. In der Thermodynamik bedeutet sie, dass der *Referenzzustand* des Systems einer unendlichen Verdünnung der gelösten Stoffe entspricht. Im Referenzzustand kann man also die Wechselwirkung gelöster Teilchen vernachlässigen. Ein Referenzzustand bildet in der Thermodynamik die Vergleichsbasis zur Diskussion von Eigenschaftsänderungen und ihrer Ursache. Im Gegensatz zu Lösungen spricht man von *Mischungen* im engeren Sinne, wenn bei allen Komponenten der reine Stoff dem Referenzzustand entspricht.

solution
solvent
solute
reference state
mixture

3.1 Zusammensetzungssgrößen

Die Beschreibung von Mischphasen erfordert zusätzliche Zustandsgrößen, die die *Zusammensetzung* der Phase charakterisieren. Diese Zustandsgrößen sind die *Zusammensetzungsgrößen*. Sie können extensiv oder intensiv sein.

composition

- *Extensive Zusammensetzungsgrößen* sind die Stoffmengen (genauer: Objektmengen) n_A, n_B, n_C, ... und Massen m_A, m_B, m_C, ... der Komponenten A, B, C, ... Sind alle extensiven Zusammensetzungsgrößen gegeben, so ist neben der Zusammensetzung auch die Größe des Systems bekannt.

- *Intensive Zusammensetzungsgrößen* ändern sich nicht, wenn man die Mischphase aufteilt (portioniert). Diese Größen erhält man durch Division einer extensiven Zusammensetzungsgröße für eine einzelne Komponente durch eine extensive Größe der gesamten Mischphase. Diese extensive Größe der gesamten Mischphase ist in der Regel die Gesamtstoffmenge, die Gesamtmasse, das Volumen oder die Masse des Lösemittels.

3.1.1 Der Molenbruch

Der Objektmengenanteil oder Stoffmengenanteil einer Komponente b wird als Molenbruch x_b bezeichnet. Es gilt

$$x_b = \frac{n_b}{\sum_i n_i} \ . \tag{54}$$

Der Molenbruch ist für theoretische Erörterungen, insbesondere auch in der statistischen Thermodynamik, die bequemste Größe. Für die praktische Arbeit im Labor ist er aber nicht sehr anschaulich. Die Summe aller Molenbrüche in einer Mischphase beträgt 1:

$$\sum_i x_i = 1 \ . \tag{55}$$

Man kann daher die Zusammensetzung eines Systems mit C Komponenten durch nur $C-1$ Molenbrüche vollständig beschreiben. Der Molenbruch kann auch in Prozent angegeben werden. So entspricht $x_b = 0,317$ einem Anteil von 31,7 Mol-%.

3.1.2 Der Massenbruch

Analog zum Molenbruch kann man den Massenbruch w_b definieren, der den Massenanteil oder Gewichtsanteil einer Komponente angibt:

$$w_b = \frac{m_b}{\sum_i m_i} \ . \tag{56}$$

Beispielsweise wird die Zusammensetzung von Nahrungsmitteln gern als Massebruch in Prozent angegeben (Masse-%, Gewichts-%). Auch die Summe aller Massenbrüche in einer Mischphase beträgt 1:

$$\sum_i w_i = 1 \ . \tag{57}$$

3.1.3 Der Partialdruck

In Gasmischungen ist es praktisch, die Zusammensetzung durch Partialdrücke p_i anzugeben. Insbesondere für ideale Gase ist der Partialdruck jeder Komponente gleich dem Druck, den die Komponenten allein ausüben würden, wenn sie das Gesamtvolumen der Mischung einnähme:

$$p_b = n_b \frac{RT}{V} \ \langle \text{ideales Gas} \rangle \ . \tag{58}$$

Zu beachten ist, dass sich *alle* Komponenten *und* die Mischung insgesamt wie ein ideales Gas verhalten müssen, damit Gl. (58) gilt. Durch Aufsummierung aller Partialdrücke erhalten wir:

$$\sum_i p_i = \sum_i \left(n_i \frac{RT}{V} \right) = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \frac{nRT}{V} = p \ . \tag{59}$$

Dieses Ergebnis wird als *Daltonsches Gesetz* bezeichnet.

- Der Gesamtdruck p einer Mischung idealer Gase ist gleich der Summe der Partialdrücke der Komponenten.

Für die Partialdrücke der einzelnen Komponenten folgt aus den Gl. (54,58,59)

$$p_b = x_b p \ . \tag{60}$$

Diese Beziehung verwenden wir zur Definition des Partialdrucks auch in Gasmischungen, die sich nicht ideal verhalten. In solchen Mischungen haben allerdings die Partialdrücke keine anschauliche Bedeutung und sind prinzipiell nicht einzeln messbar.

3.1.4 Die Molalität

Für Lösungen und Adsorbate ist auch die *Molalität* eine gebräuchliche Zusammensetzungsgröße. Sie ist der Quotient aus der Objektmenge der gelösten

oder adsorbierten Komponente b und der Masse des Lösemittels oder Adsorbens A:

$$\widehat{m}_b = \frac{n_b}{m_\mathrm{A}} = \frac{n_b}{n_\mathrm{A} M_\mathrm{A}} \tag{61}$$

Gegenüber Konzentrationsgrößen, die sich auf das Volumen der Mischphase beziehen, hat die Molalität den Vorteil, nicht temperaturabhängig zu sein und nicht von Änderungen des Gesamtvolumens beim Mischen beeinflusst zu werden.

3.1.5 Konzentrationsgrößen

Konzentrationsgrößen sind allgemein Quotienten aus einer extensiven Größe einer Komponente und dem Volumen der Mischphase. Der Chemiker versteht unter der Konzentration in der Regel den Quotienten aus Stoffmenge des gelösten Stoffes und dem Volumen der Mischphase:

$$c_b = \frac{n_b}{V} \ . \tag{62}$$

Um komplizierte mehrstufige Indizes zu vermeiden, verwendet man als Symbol für die Konzentration auch die Formel der Teilchenart in eckigen Klammern

$$c_\mathrm{A} = [\mathrm{A}] \ , \tag{63}$$

z.B. $[H_2SO_4]$ für die Konzentration von Schwefelsäure. Physiker, Polymerwissenschaftler und Biologen arbeiten in der Regel mit Massenkonzentrationen

$$\rho_b = \frac{m_b}{V} \ . \tag{64}$$

Im Grenzfall reiner Stoffe ist die Massenkonzentration gleich der Dichte, weshalb wir sie mit dem Symbol ρ bezeichnen. In der Literatur wird jedoch auch die Massenkonzentration häufig mit dem Symbol c bezeichnet. Man muss sich deshalb stets vergewissern, welche Art von Konzentration mit dem Symbol c gemeint ist.
Schließlich ist auch noch die Volumenkonzentration

$$\phi_b = \frac{V_b}{V} \tag{65}$$

üblich, die oft auch in Prozent angegeben wird. Sie ist Ihnen von der Alkoholangabe bei alkoholischen Getränken geläufig.

- *Zum Nachdenken*: Drücken Sie die Volumenkonzentration ϕ_b einer Komponenten in einer idealen Gasmischung durch deren Molenbruch aus.

Für die Umrechnung zwischen verschiedenen Konzentrationseinheiten benötigt man die Dichte ρ und die Molmasse M_A des Lösemittels.

- *Zum Nachdenken*: Stellen Sie sich eine Tabelle zusammen, mit der Sie die einzelnen Konzentrationsgrößen ineinander umrechnen können.

3.2 Partielle molare Größen

Wir betrachten nun die thermische Zustandsgleichung für eine Mischphase. Das Volumen hängt außer von Druck und Temperatur von der Objektmenge aller Komponenten ab

$$\begin{aligned} V &= V\left(T, p, n_\mathrm{A}, n_\mathrm{B}, \ldots\right) \text{ bzw.} \\ V &= V\left(T, p, n_i\right) \ . \end{aligned} \tag{66}$$

Damit lautet das totale Differential

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}p + \sum_{i,j\neq i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \mathrm{d}n_i \ . \tag{67}$$

Für die Herstellung einer Mischphase bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, also unter isotherm-isobaren Bedingungen gilt

$$(\mathrm{d}V)_{T,p} = \sum_{i,j\neq i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \mathrm{d}n_i \ . \tag{68}$$

Den Differentialquotienten $V_i = (\partial V/\partial n_i)_{T,p,n_j}$ bezeichnet man als *partielles molares Volumen* der Komponente i. Das partielle molare Volumen ist nur im Grenzfall des reinen Stoffs gleich dem Molvolumen. Bei anderen Zusammensetzungen ist es häufig kleiner, weil sich Stoffe dann mischen, wenn es zwischen ihren Teilchen anziehende Wechselwirkungen gibt und diese anziehenden Wechselwirkungen zu einer Volumenkontraktion führen. So ergibt die Mischung von 600 ml Wasser mit 400 ml Ethanol weniger als 1 l „synthetischen Wodka“. Dieser Effekt kann so stark sein, dass das partielle molare Volumen sogar negativ wird. Gibt man z. B. zu einer großen Menge Wasser eine kleine Menge Magnesiumsulfat hinzu (weniger als ein Zehntel

Molprozent), dann ist das Volumen der Lösung kleiner als das ursprüngliche Volumen des Wassers.
Allgemein kann man für jede extensive Größe y eine entsprechende *partielle molare Größe* Y_b einführen

$$Y_i = \left(\frac{\partial y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} . \tag{69}$$

Zu beachten ist dabei, dass die Definition die Konstanz von Temperatur und Druck einschließt. Wie wir bereits am Beispiel des Volumens gesehen haben, kann die partielle molare Größe negativ werden, auch wenn die extensive Größe y grundsätzlich positiv ist.
Partielle molare Größen hängen generell von den anderen Zustandsvariablen ab, insbesondere von Temperatur und Druck und der Zusammensetzung der Mischphase. Der Grenzfall $x_i \to 1$, $x_j \to 0$ entspricht der reinen Komponente i. Für diesen Grenzfall wird die partielle molare Größe mit der molaren Größe des Stoffes i identisch.

- *Zum Nachdenken*: Das partielle Molvolumen eines idealen Gases in einer sich ideal verhaltenden Mischung idealer Gase ist unabhängig von der Zusammensetzung (Spezialfall). Zeigen Sie das und geben Sie V_i an.

Für beliebige partielle molare Größen gilt analog zu Gl. (68)

$$(\mathrm{d}y)_{T,p} = \sum_{i,j\neq i} \left(\frac{\partial y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \mathrm{d}n_i = \sum_i Y_i \mathrm{d}n_i . \tag{70}$$

Stellt man eine Mischphase unter isotherm-isobaren Bedingungen her und hält dabei während der gesamten Herstellung das Verhältnis der Komponenten konstant, so entspricht das einer Integration von Gl. (70) bei konstanten T, p und konstanten Y_i. Wir erhalten

$$y = \sum_i Y_i \int_0^{n_i} \mathrm{d}n_i = \sum Y_i n_i = Y_\mathrm{A} n_\mathrm{A} + Y_\mathrm{B} n_\mathrm{B} + \ldots \tag{71}$$

Wenn es sich bei y um eine Zustandsvariable handelt, muss die Gleichung für diese Zusammensetzung, diese Temperatur und diesen Druck unabhängig vom Weg der Herstellung der Mischphase gelten. Durch Division durch die Summe aller Stoffmengen erhalten wir die *mittlere molare Größe* der Mi-

schung:

$$\overline{Y} = \frac{y}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i Y_i = x_\mathrm{A} Y_\mathrm{A} + x_\mathrm{B} Y_\mathrm{B} + \ldots \tag{72}$$

Beispiele für mittlere molare Größen sind die mittlere Molmasse oder das mittlere Molvolumen. Im Spezialfall der Molmasse ist die partielle molare Größe unabhängig von der Zusammensetzung.

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 196–199

Wedler,1997: S. 22, 253–259

4 Beschreibung von Stoffwandlungsprozessen

4.1 Prozesstypen und Reaktionsgleichungen

Die Thermodynamik beschäftigt sich sowohl mit *physikalischen Vorgängen*, bei denen sich die Identität der beteiligten Stoffe nicht ändert, als auch mit *chemischen Reaktionen*, bei denen bestimmte Stoffe teilweise oder vollständig verschwinden und andere entstehen. Bei physikalischen Vorgängen kann sich der Aggregatzustand der Stoffe ändern. Beide Typen von Vorgängen können allgemein als *Stoffwandlungsprozesse* aufgefasst und mit den gleichen Methoden beschrieben werden. Für diese Vorlesung können wir von folgender Klassifizierung von Stoffwandlungsprozessen auf mikroskopischer bzw. molekularkinetischer Ebene ausgehen:

- *Phasenumwandlungen reiner Stoffe.* Die Wechselwirkungen und die Anordnung gleicher Teilchen ändern sich, wobei deren Objektmengen konstant bleiben.
- *Mischphasenbildung und -wandlung sowie Adsorption und Desorption.* Die Wechselwirkungen und die Anordnung verschiedener Teilchen ändern sich, wiederum bei konstant bleibenden Objektmengen.
- *Chemische Reaktionen.* Sowohl die Wechselwirkungen und die Anordnung als auch die Objektmengen der Teilchen ändern sich.

Oft laufen mehrere solcher Prozesse gleichzeitig ab.

4.1.1 Phasenumwandlungen reiner Stoffe

Dazu gehören

- Der Übergang fest-flüssig ($\mathrm{A}(s) \longrightarrow \mathrm{A}(l)$, Schmelzen) und der Übergang flüssig-fest ($\mathrm{A}(l) \longrightarrow \mathrm{A}(s)$, Erstarren),
- Der Übergang flüssig-gasförmig ($\mathrm{A}(l) \longrightarrow \mathrm{A}(g)$, Verdampfen) und der Übergang gasförmig-flüssig ($\mathrm{A}(g) \longrightarrow \mathrm{A}(l)$, Kondensieren, Verflüssigen),
- Der Übergang fest-gasförmig ($\mathrm{A}(s) \longrightarrow \mathrm{A}(g)$, Sublimieren) und der Übergang gasförmig-fest ($\mathrm{A}(g) \longrightarrow \mathrm{A}(s)$, Kondensieren, Verfestigen),
- Der Übergang einer, in der Regel festen, Modifikation eines Stoffes in eine andere ($\mathrm{A}(s') \longrightarrow \mathrm{A}(s'')$, Modifikationswechsel).

4.1.2 Mischphasenbildung und -wandlung

Dazu gehören

- Das Mischen.
- Das Lösen eines Stoffes in einem Lösemittel.
- Das Verdünnen einer Lösung.
- Die Kristallisation eines Stoffes aus einer Lösung.
- Das Einengen oder Aufkonzentrieren einer Lösung.

4.1.3 Chemische Reaktionen

Bei *homogenen chemischen Reaktionen* liegen alle Reaktionsteilnehmer in der gleichen Phase vor. Es kommt dabei immer zur Wandlung einer Mischphase, also zur Änderung von deren Zusammensetzung. Allgemein ändern sich also die partiellen molaren Größen. An *heterogenen chemischen Reaktionen* sind mehrere Phasen beteiligt. Dabei können alle Phasen reinen Stoffen entsprechen, es können aber auch Mischphasen vorkommen, deren Zusammensetzung sich dann ändert.

4.2 Stöchiometrische Koeffizienten und Reaktionslaufzahl

Für alle aufgeführten Prozesse, auch für die physikalischen Umwandlungen können *Reaktionsgleichungen* angegeben werden, die allgemein die Form

$$|\nu_\mathrm{A}|\, A + |\nu_\mathrm{B}|\, B + \ldots \longrightarrow |\nu_\mathrm{C}|\, C + |\nu_\mathrm{D}|\, D \ldots \tag{73}$$

haben. Die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i müssen für chemische Reaktionen empirisch ermittelt werden. Sie können als Quotient aus der Änderung der Objektmenge eines Reaktionsteilnehmers Δn_i und der Objektmenge der Formelumsätze ξ definiert werden:

$$\nu_i = \frac{\Delta n_i}{\xi} \ . \tag{74}$$

Die Größe ξ bezeichnet man auch als *Reaktionslaufzahl*. Sie hat die Einheit mol. Für differentielle Umsätze gilt: extent of reaction

$$\mathrm{d}n_b = \nu_b \mathrm{d}\xi \ . \tag{75}$$

Mit der *Reaktionsgeschwindigkeit* r steht die Reaktionslaufzahl in der Beziehung

rate of conversion, reaction velocity

$$r = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \ . \tag{76}$$

Aus Gl. (74) folgt, dass die stöchiometrischen Koeffizienten von Ausgangsstoffen einer Reaktion negativ sind, diejenigen von Endprodukten hingegen positiv. Zum Beispiel ist bei einer Phasenumwandlung eines reinen Stoffs $\nu' = -1$ für die verschwindende Phase' und $\nu'' = +1$ für die gebildete Phase$''$. In der Regel sind die ν_i kleine ganze Zahlen.
Die Reaktionslaufzahl ξ verdient nähere Betrachtung. Für eine Reaktion

$$\mathrm{CO} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2} \tag{77}$$

ist $\xi = 1$ mol, wenn gerade ein Mol Kohlenmonoxid mit einem halben Mol Sauerstoff zu einem Mol Kohlendioxid reagiert hat. Wenn bei der gleichen Reaktion ursprünglich 8 mol Kohlenmonoxid und 6 Mol Sauerstoff und kein Kohlendioxid vorlagen und zum Zeitpunkt der Betrachtung 3,3 mol Kohlenmonoxid 3,65 mol Sauerstoff und 4,7 mol Kohlendioxid vorliegen, so ist die Reaktionslaufzahl $\xi = 4,7$ mol (machen Sie sich das klar). Formuliert man die gleiche Reaktion als

$$2\mathrm{CO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\mathrm{CO_2} \ , \tag{78}$$

so halbieren sich die Reaktionslaufzahlen bei gleichem absolutem Umsatz. Eine Reaktion von einem Mol Kohlenmonoxid mit einem halben Mol Sauerstoff zu einem Mol Kohlendioxid entspricht dann nur noch $\xi = 0.5$ mol.

4.3 Reaktionsgrößen

Zunächst betrachten wir das totale Differential einer Zustandsgröße in einem mehrphasigen System, wobei wir die Phasen durch Striche $'$, $''$, $'''$, ... kennzeichnen. Das totale Differential für das gesamte System ist gleich der Summe der totalen Differentiale für alle Phasen:

$$\mathrm{d}y = \mathrm{d}y' + \mathrm{d}y'' + \mathrm{d}y''' + \dots \ , \tag{79}$$

wobei für die einzelnen Phasen gilt (Beispiel für die erste Phase, andere Gleichungen sind analog):

$$\mathrm{d}y' = \left(\frac{\partial y'}{\partial T}\right)_{p,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial y'}{\partial p}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}p + \sum_i Y_i' \mathrm{d}n_i \ . \tag{80}$$

Unter isotherm-isobaren Bedingungen gilt für die einzelnen Phasen Gl. (70). Sind die Stoffmengen aller *nicht* an der Reaktion beteiligten Stoffe konstant, dann gilt für die gesamte Reaktionsmischung

$$(\mathrm{d}y)_{T,p} = Y_\mathrm{A}\nu_\mathrm{A}\mathrm{d}\xi + Y_\mathrm{B}\nu_\mathrm{B}\mathrm{d}\xi + \ldots = \sum_i \nu_i Y_i \mathrm{d}\xi \ . \tag{81}$$

Für extensive Größen y wie das Volumen oder Energiegrößen ist es praktisch, den partiellen Differentialquotienten nach der Reaktionslaufzahl ξ zu betrachten, der eine intensive Größe und damit unabhängig von der Größe des Reaktionsansatzes ist. Eine solche *partielle molare Reaktionsgröße*

$$\Delta_\mathrm{R} Y = \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i Y_i \tag{82}$$

ist charakteristisch für die betrachtete Reaktion. Reaktionsgrößen müssen grundsätzlich zusammen mit der Reaktionsgleichung angegeben werden, weil sie von der Wahl der stöchiometrischen Koeffizienten abhängen.
Allgemein hängen partielle molare Reaktionsgrößen auch von der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ab. Diese Abhängigkeit entfällt nur dann, wenn alle beteiligten Stoffe in reinen Phasen vorliegen. Messbar sind *mittlere molare Reaktionsgrößen* für endlichen Umsatz

$$\Delta_\mathrm{R}\overline{Y} = \frac{\Delta_\mathrm{R} y}{\Delta \xi} = \nu_b \frac{\Delta_\mathrm{R} y}{\Delta n_b} = \nu_b M_b \frac{\Delta_\mathrm{R} y}{\Delta m_b} \ . \tag{83}$$

4.4 Zum Nachdenken

- Nur ein Teil der Zustandsgrößen kann frei gewählt werden (Zustandsvariable), die anderen sind dann festgelegt (Zustandsfunktionen). Vergegenwärtigen Sie sich das am Beispiel des idealen Gases.

- Verändert sich beim Hineinpumpen eines idealen Fremdgases in eine ideale Gasmischung mit konstantem Volumen der Partialdruck je-

des einzelnen Gases? Welche Veränderungen erfahren die Zusammensetzung und die Partialdrücke bei der Expansion der idealen Gasmischung?

- Als nullter Hauptsatz der Thermodynamik wird die folgende Erfahrungstatsache bezeichnet: *Sind zwei Körper mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht, so sind sie auch miteinander im thermischen Gleichgewicht.* Aufgrund dieser Tatsache lässt sich eine Zustandsgröße definieren. Welche?

Zum Nachlesen

Diese Definitionen sind leider in gängigen Lehrbüchern nirgends zusammenhängend dargestellt.

5 Arbeit, Wärme und Energie

Häufig beobachtet man, dass bei freiwillig verlaufenden Prozessen *Wärme* q frei wird. Das ist aber nicht immer der Fall. Zum Beispiel schmilzt Eis bei Zugabe von Kochsalz und nimmt dabei die Schmelzwärme aus der Umgebung auf. Prozesse, die nicht freiwillig verlaufen, wie z. B. die Kompression eines Gases, kann man in vielen Fällen erzwingen, indem man *Arbeit* w leistet. In anderen Fällen gelingt das durch Zufuhr von *Energie* E, wie z. B. bei der elektrolytischen Gewinnung von unedlen Metallen aus ihren Salzen durch Zufuhr elektrischer Energie. Wärme, Arbeit und Energie scheinen also in gewisser Weise austauschbar zu sein, sie werden auch in der gleichen Einheit ($1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{m}^2\ \mathrm{kg\ s}^{-2}$) angegeben. Um thermodynamische Prozesse quantitativ zu beschreiben, müssen wir diesen Zusammenhang genauer verstehen.

heat

work

energy

5.1 Arbeit

Arbeit im physikalischen Sinne wird geleistet, wenn ein Körper oder Teilchen gegen eine Kraft verschoben oder gedreht wird. In differentieller Form lautet die Gleichung dafür

$$\mathrm{d}w = F\mathrm{d}s\ , \tag{84}$$

wobei s die Verschiebung ist. Für uns ist speziell die Volumenarbeit w_{vol} interessant, die insbesondere bei der Expansion von Gasen geleistet wird. Wird eine Fläche A gegen einen äußeren Druck $p = F/A$ verschoben, so ist die Volumenänderung $\mathrm{d}V = -A\mathrm{d}s$. Aus Gl. (84) folgt damit

area

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{vol}} = -p\mathrm{d}V\ . \tag{85}$$

Zu beachten ist dabei die Vorzeichenkonvention. Dem *System zugeführte* Arbeit ist *positiv*. Das entspricht einer Volumenabnahme (Kompression). *Vom System abgegebene* (geleistete) Arbeit ist *negativ*. Das entspricht einer Volumenzunahme (Expansion). Allgemein betrachten wir also die Energiebilanz immer aus Sicht des Systems, nicht aus Sicht der Umgebung.

Vorzeichenkonvention

Insbesondere in der Elektrochemie ist auch die elektrische Arbeit w_{el} von Interesse. Sie ist das Produkt aus elektrischer Ladung q_{el} und Spannung U_{el}, wobei die Ladung wiederum als Produkt aus dem Strom I_{el} und Zeit t geschrieben werden kann. Es gilt also

charge

voltage

current

$$w_{\mathrm{el}} = I_{\mathrm{el}} U_{\mathrm{el}} t\ . \tag{86}$$

In den meisten Fällen ist die Summe aus Volumenarbeit und elektrischer Arbeit ist gesamte Arbeit

$$w_{\text{ges}} = w_{\text{vol}} + w_{\text{el}} \ . \tag{87}$$

Es können weitere Arten von Arbeit auftreten, zum Beispiel bei der Änderung der Oberfläche σ die Oberflächenarbeit $w_{\text{surf}} = \gamma \mathrm{d}\sigma$, wobei γ die Oberflächenspannung ist. Diese Form von Arbeit ist für fein dispergierte Systeme (z.B. Kolloide, Monoschichten auf Oberflächen) von großer Bedeutung. Wir behandeln sie ganz am Schluss dieser Vorlesung.

surface

surface tension

Arbeit kann nur bei einer Zustandsänderung geleistet werden. Es handelt sich also um eine *Prozessgröße*. Ferner ist die Arbeit eine *extensive* Größe, d.h. verdoppelt man die Größe des Systems, so verdoppelt sich auch die geleistete oder aufgenommene Arbeit.

5.2 Wärme

Die Temperatur eines Systems kann sich infolge eines Austauschs von Arbeit ändern, z. B. bei der Kompression eines Gases oder beim Stromfluss durch eine Elektrolytlösung. Die Temperatur kann sich aber auch ohne Austausch von Arbeit ändern, z. B. durch Kontakt mit einem zweiten System, das eine andere Temperatur aufweist. Man spricht dann von Wärmeaustausch. Der Unterschied zwischen Wärme und Arbeit ist subtil und nur durch eine mikroskopische Betrachtung des Systems erklärbar. Arbeit ist eine *Energieübertragung*, die durch *koordinierte* Teilchenbewegung vermittelt wird. Wärmeaustausch ist eine Energieübertragung, die durch eine *ungeordnete* Teilchenbewegung vermittelt wird.

Wie die Arbeit, so ist auch die Wärme eine extensive Prozessgröße. Systeme enthalten weder Arbeit noch Wärme, sie tauschen diese nur mit der Umgebung aus. Systeme enthalten thermische Energie, die sich aus der ungeordneten Teilchenbewegung im System ergibt. Diese darf aber nicht mit der Wärme q gleichgesetzt werden.

Ein Wärmeaustausch führt nicht notwendigerweise zu einer Temperaturänderung des Systems, z. B. nicht bei der Wärmezufuhr an eine Flüssigkeit an ihrem Siedepunkt. Außerdem ist eine Änderung der Temperatur des Systems nicht notwendigerweise mit einem Wärmeaustausch verbunden. Wir müssen daher drei Fälle unterscheiden.

boiling point

5.2.1 Wärmeaustausch mit Temperaturänderung

Ein System, das Wärme mit der Umgebung austauschen kann, nennt man *diathermisch*. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Temperaturänderung und ausgetauschter Wärme ist die Wärmekapazität c: diathermic heat capacity

$$\mathrm{d}q = c\mathrm{d}T \ . \tag{88}$$

Für reine Stoffe kann man durch Normierung auf die Stoffmenge n die *molare Wärmekapazität* als intensive Größe definieren:

$$C = \frac{c}{n} \ . \tag{89}$$

In der Technik ist es meist bequemer, die Wärmekapazität auf die Masse zu normieren. Dadurch erhält man die *spezifische Wärmekapazität*:

$$C_{\mathrm{sp}} = \frac{c}{m} \ . \tag{90}$$

Die Wärmekapazitäten c und C sind keine Zustandsgrößen, da in Gl. (88) $\mathrm{d}q$ wegabhängig ist. Daher kann C nicht ohne Angabe des Weges tabelliert werden. So sind zum Beispiel die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V und diejenige bei konstantem Druck C_p unterschiedlich. Die Wärmekapazitäten C_V und C_p sind Zustandsgrößen[8] und hängen von der Temperatur, dem Druck, der Zusammensetzung des Systems und gegebenenfalls noch von weiteren Variablen ab. Die Differenz der molaren Wärmekapazitäten beträgt für ideale Gase

$$C_p - C_V = R \ \langle \text{ideale Gase} \rangle. \tag{91}$$

Eine Begründung und strengere Definition werden später gegeben.

5.2.2 Wärmeaustausch ohne Temperaturänderung

Bei einem Phasenübergang kann einem System fortgesetzt Wärme zugeführt oder entzogen werden, ohne dass sich dessen Temperatur ändert, und zwar so lange, wie noch beide Phasen gemeinsam vorliegen. Erhitzt man z. B. Wasser in einem Kessel bei Normaldruck, so beginnt es bei 100 °C zu sieden. Weitere

[8] Das folgt daraus, dass in diesem Fall $\mathrm{d}w$ entweder Null (C_V) oder eindeutig aus Anfangs- und Endzustand berechenbar ist (C_p) und dass nach dem 1. Hauptsatz (siehe Kapitel 6) die Summe aus w und q wegunabhängig ist.

Wärmezufuhr führt zu einer Verringerung der Menge an flüssigem Wasser zugunsten der Menge an Dampf, wobei sowohl Wasser als auch Dampf weiter die Temperatur von 100 °C aufweisen. Erst wenn das gesamte Wasser verdampft ist, beginnt die Temperatur des Dampfes zu steigen (überhitzter Dampf).
Weil der Wärmeaustausch bei solchen Prozessen verborgen bleibt, spricht man von einer *latenten Wärme*. Wärmeaustausch ohne Temperaturänderung kann auch bei der Bildung von Mischphasen, Adsorptionsprozessen und chemischen Reaktionen zu beobachten sein, wenn man diese gezielt bei konstanter Temperatur ablaufen lässt. All diese Wärmen sind der Reaktionslaufzahl ξ (Objektmenge der Formelumsätze) proportional. Die Proportionalitätsfaktoren sind die jeweiligen molaren Reaktionswärmen oder Phasenumwandlungswärmen:

$$\mathrm{d}q = Q\mathrm{d}\xi \ . \tag{92}$$

5.2.3 Temperaturänderung ohne Wärmeaustausch

Ein System, das keine Wärme mit der Umgebung austauschen kann, nennt man *adiabatisch*. Dennoch kann es zu einer Temperaturänderung im System kommen, wenn zum Beispiel Arbeit ausgetauscht wird. Das ist der Fall bei einer adiabatischen Kompression eines Gases, bei der eine korrelierte Teilchenbewegung in eine ungeordnete (thermische) Teilchenbewegung umgesetzt wird. Eine solche adiabatische Kompression lässt sich in guter Näherung mit einer Fahrradpumpe verwirklichen. Wenn Sie länger pumpen, bemerken Sie die Grenzen der Näherung: nicht nur die gepumpte Luft sondern auch die Pumpe selbst wird sich erhitzen. Allgemein kann ein Prozess in guter Näherung als adiabatisch beschrieben werden, wenn der Austausch von Arbeit viel schneller verläuft als der Wärmeaustausch des Systems mit der Umgebung.

adiabatic

5.3 Energie

Energie ist die Fähigkeit eines Systems, Arbeit zu verrichten oder Wärme abzugeben. Im Gegensatz zu den Prozessgrößen Arbeit und Wärme ist Energie also eine Eigenschaft eines Systems. Die Gesamtenergie eines Systems nennt man die innere Energie u. Bei einer Zustandsänderung kommt es in der Regel zu einer Änderung Δu der inneren Energie, die einfach die Differenz der

internal energy

inneren Energie im Anfangszustand u_A und im Endzustand u_E ist:

$$\Delta u = u_\mathrm{E} - u_\mathrm{A} \ . \tag{93}$$

Die innere Energie ist eine Funktion der Zustandsvariablen des Systems, also eine Zustandsfunktion.
Die Hauptbestandteile der inneren Energie sind die *Kernernergie* (Bindungsenergie zwischen Protonen und Neutronen im Atomkern), die *chemische Energie* (Energieinhalt, der sich bei Wandlungen chemischer Bindungen oder von schwachen Wechselwirkungen zwischen Molekülen äußert) und die *thermische Energie* (Translation, Rotation und Vibration von Teilchen, bei hohen Temperaturen auch Elektronenanregung).

Zum Nachdenken

- Finden Sie eine Beziehung zwischen der molaren und der spezifischen Wärmekapazität für einen reinen Stoff.
- Erklären Sie die Vorzeichenwahl in Gl. (93).
- Erklären Sie, warum das gleiche System bei höherer Temperatur eine größere innere Energie haben muss als bei niedrigerer Temperatur.

Zum Nachlesen
Atkins,2001: S. 54–55
Engel/Reid,2006: S. 20–27
Wedler,1997: S. 5–10
Kondepudi,2008: p. 49–55

6 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

6.1 Energieerhaltung

conservation of energy

Menschen haben seit jeher versucht, sich ihre eigene Arbeit leichter zu machen. Dafür benötigt man Energie im umgangssprachlichen Sinn, also im physikalischen Sinn Systeme, die Arbeit leisten können. Entsprechende Maschinen sind auch erfunden worden (Dampfmaschinen, Motoren, Kraftwerke). Sie arbeiten periodisch, weil man die Arbeit ja fortdauernd leisten möchte. Allerdings verbrauchen all diese Maschinen irgendeinen Rohstoff, d.h. dessen innere Energie. Zahllose potentielle Erfinder haben sich an der Konstruktion eines *Perpetuum mobile 1. Art* versucht, das fortdauernd Arbeit aus nichts gewinnen kann. Keiner dieser Versuche war erfolgreich. Diese erfolglosen Versuche und weitere Beobachtungen aus den naturwissenschaften verallgemeinerte *Helmholtz* 1847 zu dem Erfahrungssatz:

- **Energieerhaltungssatz:** Energie kann niemals verlorengehen oder neu entstehen.

Die moderne Physik hat diese zunächst rein empirische Feststellung auf eine sichere theoretische Grundlage stellen können. Laut dem Noether-Theorem[9] (1918), ist jede Symmetrie eines physikalischen Systems mit einer Erhaltungsgröße verbunden. Die Energieerhaltung ergibt sich dabei aus der Homogenität der Zeit. Die Energieerhaltung folgt also zwingend daraus, dass Gleichungen der Physik unabhängig davon gelten, zu welchem Zeitpunkt ein Vorgang beginnt (z.B. am 31.12.1918 um 12 Uhr oder jetzt).

time shift symmetry

6.2 Formulierung des ersten Hauptsatzes

Für ein geschlossenes System folgt aus der Energieerhaltung:

$$\mathrm{d}u = \mathrm{d}w + \mathrm{d}q \ , \ \langle \text{geschlossenes System} \rangle \tag{94}$$

wobei wir vorausgesetzt haben, dass außer Arbeit und Wärme keine weiteren Energieformen ausgetauscht werden.
Mit Gl. (94) können wir die Änderung der inneren Energie für beliebige Prozesse berechnen, nicht jedoch ihren Absolutwert. Letzteren benötigen

[9] Emmy Noether (1882-1935) durfte sich 1915 in Göttingen zunächst nicht habilitieren- weil sie eine Frau war. Dazu soll Hilbert bermerkt haben "dass er es nicht einsehe, wieso das Geschlecht der Kandidaten ein Argument gegen eine Zulassung als Privatdozent sein solle. Schließlich sei man, nach allem was er wisse, eine Universität und nicht eine Badeanstalt."

wir im Rahmen der Thermodynamik aber auch nicht. Aus Gl. (94) folgt allerdings noch nicht die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 1. Art. Dieses könnte immer noch fortlaufend Kreisprozesse durchführen, bei denen es auf Kosten einer inneren Energie Arbeit abgibt, aber immer wieder in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Dass eine solche Maschine im Einklang mit der Erfahrung nicht realisierbar ist, folgt weil die innere Energie eine Zustandsgröße ist. Das heißt, wenn das System nach einem Kreisprozess wieder im gleichen Zustand ist, hat es auch die gleiche innere Energie. Mathematisch läßt sich das für ein geschlossenes System wie folgt ausdrücken:

$$\oint \mathrm{d}u = \oint \mathrm{d}w + \oint \mathrm{d}q = 0 \ . \tag{95}$$

Damit können wir exakt formulieren:

- **Erster Hauptsatz der Thermodynamik:** Wenn ein System eine Zustandsänderung erfährt, so ist die Summe der verschiedenen Energieänderungen, ausgetauschte Wärme, verrichtete Arbeit u.s.w. unabhängig vom Weg, auf dem diese Zustandsänderung erreicht wird. Die Summe der Energieänderungen hängt ausschließlich vom Anfangs- und Endzustand ab. Die innere Energie u ist daher eine Zustandsgröße.

Welche Zustandsvariablen man für die Beschreibung eines Systems benötigt, hängt von der Fragestellung ab. Im Laufe der Vorlesung werden wir verschiedene Beispiele behandeln. Eine Uebersicht verschiedener Energieformen, die sich ineinander umwandeln lassen, ist in Abb. 5 dargestellt. Zunächst beschränken wir uns auf Beispiele, die sich an Gasen erklären lassen.

6.3 Beispiele

6.3.1 Expansion gegen einen konstanten Druck

Für konstanten äußeren Druck p_{ex} kann Gl. (85) einfach integriert werden:

$$w = -\int_{V_{\mathrm{A}}}^{V_{\mathrm{E}}} p_{\mathrm{ex}} \mathrm{d}V = -p_{\mathrm{ex}} \int_{V_{\mathrm{A}}}^{V_{\mathrm{E}}} \mathrm{d}V = -p_{\mathrm{ex}} \Delta V \ , \tag{96}$$

wobei wir die Volumenänderung $\Delta V = V_{\mathrm{E}} - V_{\mathrm{A}}$ zwischen Anfangsvolumen V_{A} und Endvolumen V_{E} definiert haben. Das ist die isobar geleistete Volumenarbeit.

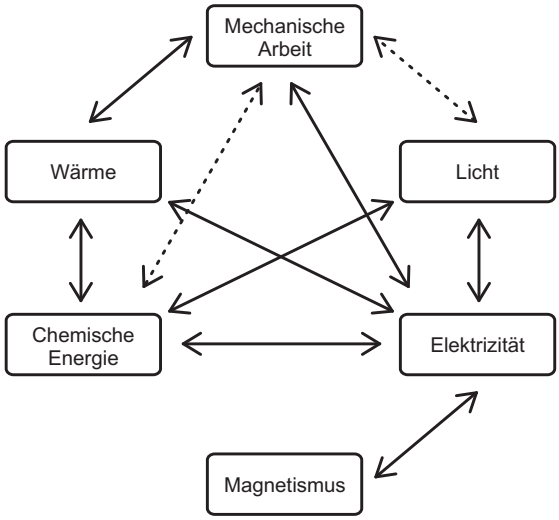

Abb. 5: Energieformen, die in der physikalischen Chemie von Bedeutung sind und Möglichkeiten ihrer gegenseitigen Umwandlung (Pfeile). Gepunktete Pfeile deuten Umwandlungen an, die prinzipiell möglich sind, aber in der Technik nicht systematisch genutzt werden.

6.3.2 Isotherme reversible Volumenarbeit

Einen reversiblen Vorgang kann man umkehren, man kann also *auf dem gleichen Weg* in den Ausgangszustand zurückkehren. Die grundlegenden Gleichungen der Quantenmechanik für das Verhalten von Elementarteilchen- und damit von Atomen und Molekülen- besitzen *Zeitinversionssymmetrie*, beschreiben also grundsätzlich reversible Vorgänge. Wir wissen allerdings, dass sich die Zeit für größere Systeme nicht grundsätzlich umkehren lässt. Auf dieses Problem kommen wir später zu sprechen. Im Moment genügt uns eine mathematische Definition einer reversiblen Änderung. Eine solche reversible Änderung ist dann gegeben, wenn eine infinitesimale Änderung einer Zustandsvariablen wieder rückgängig gemacht werden kann. In diesem Fall kann auch der gesamte Prozess prinzipiell reversibel geführt werden- wenn man ihn unendlich langsam ablaufen lässt. Eine etwas anschaulichere Definition ist:

reversible

time inversion symmetry

- **Reversibler Vorgang**: Ein Vorgang, der in jedem Zwischenzustand des Systems umgekehrt und unter Austausch der entgegengesetzten Wärme und Arbeit auf demselben Weg rückwärts geführt werden kann.

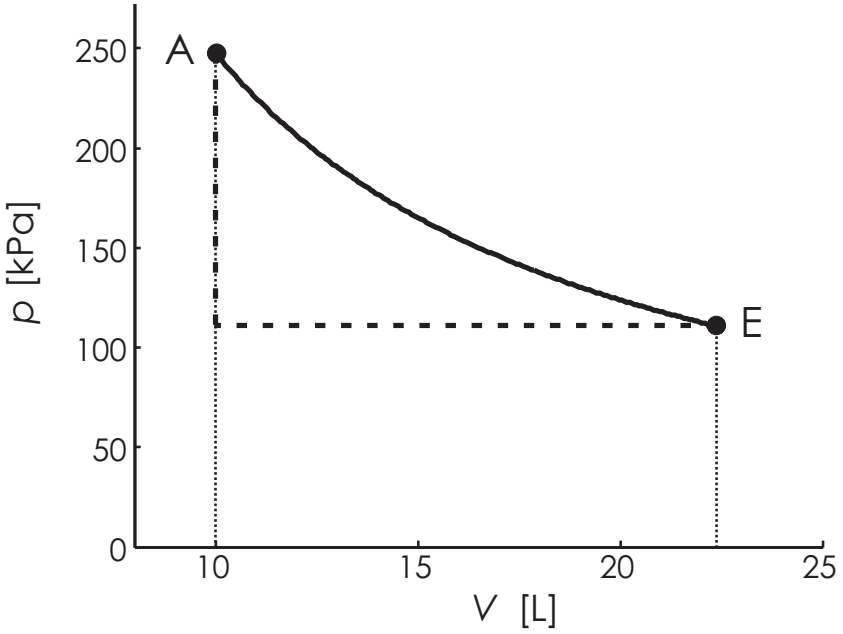

Abb. 6: p, V-Diagramme für eine isotherm reversible (durchgezogene Linie) und eine isobare (gestrichelte Linie) Expansion. Die Fläche unter der Kurve ist für die isotherm reversible Expansion größer. Die Simulation entspricht einem Mol eines idealen Gases bei 298 K.

Die Anwendung des Begriffs ist etwas subtil. Man verwickelt sich leicht in Widersprüche, es sei denn man betrachtet ein abgeschlossenes Gesamtsystem, das aus dem betrachteten geschlossenen System, einem Arbeitsspeicher und einem Wärmereservoir besteht.

Hier betrachten wir ein Gas in einem durch einen Kolben geschlossenen Behälter, wobei der Unterschied zwischen dem Druck p des eingeschlossenen Gases und dem äußeren Druck p stets infinitesimal klein ($\mathrm{d}p$) ist. Dann können wir in Gl. (85) für p den Druck des Gases einsetzen, den wir wiederum mit der Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = n\mathrm{R}T$ ausdrücken können. Es folgt:

$$w = -\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{E}} \frac{n\mathrm{R}T}{V}\mathrm{d}V \ . \tag{97}$$

Wir nehmen nun ein geschlossenes System (n konstant) bei konstanter Temperatur T (isothermer Vorgang) an. Gl. (97) vereinfacht sich dann zu:

$$w = -n\mathrm{R}T \int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{E}} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -n\mathrm{R}T \ln\left(\frac{V_\mathrm{E}}{V_\mathrm{A}}\right) \ . \tag{98}$$

Wir können nun die in den Gl. (96) und (98) berechneten Arbeiten miteinander vergleichen. Dazu nehmen wir an, dass die Expansion beim gleichen Enddruck p_{ex} endet. In einem $p, V-$Diagramm[10] entspricht die geleistete Arbeit der Fläche unter der Kurve, die die Zustandsänderung beschreibt. Abb. 6 macht deutlich, dass in dem reversibel geführten Prozess mehr Arbeit geleistet wird. Das ist ein allgemeines Phänomen: die maximale Arbeit wird bei reversibler Prozessführung geleistet.

[10] Atkins bezeichnet diese Diagramme als Indikatordiagramm

Box 4: Irreversible Prozesse und die lokale Gültigkeit des 1. Hauptsatzes

In der klassischen Thermodynamik sind $\mathrm{d}q$ und $\mathrm{d}w$ wegen ihrer Wegabhängigkeit keine totalen Differentiale. Die Gleichungen (94) und (95) sind formal zwar richtig, aber in ihrer physikalischen Interpretation etwas prekär.[a] Zur Berechnung von Zustandsgrößen behilft man sich, indem man sich den betrachteten Prozess als eine Folge von Gleichgewichtszuständen vorstellt, die sich nur infinitesimal unterscheiden. Anstelle des tatsächlich stattfindenden irreversiblen Prozesses betrachtet man also einen reversiblen Prozess, der vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand führt. So kann man Δu berechnen. Man muss dann nur noch für entweder q oder w einen Rechenweg finden, der auch für den irreversiblen Prozess korrekt ist. Die andere der beiden Größen liefert der 1. Hauptsatz.

Dieses Konzept ist etwas verwirrend und umständlich und wird in der irreversiblen Thermodynamik unter Einführung der Zeit als Variable vermieden. Wir definieren

$$\mathrm{d}q = J_q \mathrm{d}t \tag{99}$$

und

$$\mathrm{d}w = J_w \mathrm{d}t \tag{100}$$

wobei J_q und J_w der Wärmefluss bzw. Arbeitsfluss sind. Die Berechnung solcher thermodynamischen Flüsse aus thermodynamischen Kräften wird in Abschnitt 8.2.5 eingeführt. Für räumlich inhomogene Systeme[b] definieren wir außerdem die zeit- und ortsabhängige Dichte der inneren Energie $\tilde{u}(t,x)$ zur Zeit t am Punkt x und analog die molare Dichte $\tilde{n}_i(t,x)$, die nichts Anderes als die lokale Konzentration $c_i(t,x)$ des Stoffes mit dem Index i ist. Auch $\tilde{u}$ wird analog zur Massendichte $\rho = m/V$ durch Normierung auf das Volumen gebildet.

Mit diesen Definitionen gilt der 1. Hauptsatz lokal, d.h. er kann auf den Energieaustausch eines kleinen Volumenelements am Ort x angewendet werden. Außerdem kann man die thermodynamischen Flüsse und Kräfte über Zustandsfunktionen ausdrücken, deren totale Differentiale definiert sind. In den folgenden Abschnitten bleiben wir im Rahmen der klassischen Thermodynamik ohne explizite Zeit- und Ortsabhängigkeit, so lange dadurch keine konzeptionellen Probleme auftreten.

[a] Einige Lehrbuchautoren vermeiden deshalb die Notation $\mathrm{d}q$ und $\mathrm{d}w$, die totale Differentiale nahe legt.

[b] In den meisten irreversiblen Prozessen treten merkliche räumliche Inhomogenitäten auf.

6.4 Die Enthalpie

enthalpy

Wenn bei einem Prozess keinerlei Arbeit umgesetzt wird, ändert sich die innere Energie ausschliesslich durch Wärmeaustausch, d.h., die isochor ausgetauschte Wärme $q_V = \Delta u$ ist die Änderung der Zustandsgröße u. Eine solche Prozessführung erfordert allerdings ein konstantes Volumen (*isochorer* Prozess), da anderenfalls Volumenarbeit verrichtet wird. Eine isochore Reaktion läuft zum Beispiel in einem Autoklaven ab. In der Praxis arbeitet man allerdings viel häufiger bei konstantem Druck (*isobarer* Prozess), zum Beispiel beim Atmosphärendruck oder bei dem Druck, für den eine chemische Anlage ausgelegt ist. Die isobare Volumenarbeit ist dann

$$w_p = -\int p\mathrm{d}V = -p\Delta V \ , \tag{101}$$

so dass

$$\Delta u = w_p + q_p = -p\Delta V + q_p \tag{102}$$

ist. Die ausgetauschte Wärme ist dann durch

$$q_p = \Delta u + p\Delta V = u_2 - u_1 + p\left(V_2 - V_1\right) = \left(u_2 + pV_2\right) - \left(u_1 + pV_1\right) = \Delta\left(u + pV\right) \tag{103}$$

gegeben, also als Änderung eines Ausdrucks, der ausschliesslich aus Zustandsgrößen gebildet wird. Dieser Ausdruck hat deshalb selbst die Eigenschaften einer Zustandsgröße. Diese hier neu eingeführte zusammengesetzte Zustandsgröße wird als *Enthalpie* bezeichnet und mit dem Buchstaben h (für engl. *heat*, Wärme) abgekürzt

$$h = u + pV \ . \tag{104}$$

Die unter isobaren Bedingungen ausgetauschte Wärme $q_p = \Delta h$ ist also ebenfalls gleich Änderung einer Zustandsgröße, nämlich der Enthalpie h. Diese Feststellung gilt, sofern keine andere Arbeit, wie zum Beispiel elektrische Arbeit, ausgetauscht wird.

Im Folgenden betrachten wir solche Prozesse, bei denen keine andere Arbeit als Volumenarbeit ausgetauscht wird, die nun aber nicht mehr notwendigerweise isobar verlaufen. Das totale Differential der inneren Energie ist dann

$$\mathrm{d}u = -p\mathrm{d}V + \mathrm{d}q \ . \tag{105}$$

Die Enthalpie können wir immer noch sinnvoll verwenden. Ihr totales Differential ist

$$\mathrm{d}h = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \ . \tag{106}$$

Da Gl. (104) eine Definition ist, ist sie nicht daran gebunden, dass p konstant ist. Vielmehr ist p immer der jeweilige Druck des Systems, so dass $-p\mathrm{d}V$ die *reversible* Volumenarbeit ist. Für reversible Prozesse folgt als aus Gl. (105) und (106)

$$\mathrm{d}h = V\mathrm{d}p + \mathrm{d}q \ . \tag{107}$$

Änderungen der inneren Energie bei konstantem Volumen oder der Enthalpie bei konstantem Druck kann man also bestimmen, indem man die ausgetauschte Wärme misst. Diese Methode wird als *Kalorimetrie* bezeichnet, die verwendete Einrichtung als Kalorimeter. calorimetry

6.5 Die kalorischen Zustandsgleichungen reiner Stoffe

Da die innere Energie und Enthalpie Zustandsgrößen sind, kann man ihr allgemeines Verhalten mittels einer Darstellung als Zustandsfunktionen

$$u = u\left(T, V, n\right) \ , \tag{108}$$

$$h = h\left(T, p, n\right) \ , \tag{109}$$

$$\tag{110}$$

untersuchen. Die Wahl der Variablen V in dieser *kalorischen Zustandsgleichung* für u und p in derjenigen für h stellt sicher, dass die Beschreibung einfach und übersichtlich bleibt.

6.5.1 Temperaturkoeffizienten, Volumenkoeffizienten, und Druckkoeffizienten der inneren Energie und Enthalpie

Die totalen Differentiale von u und h können für konstante Stoffmengen n (geschlossene Systeme) auch als partielle Differentiale geschrieben werden

$$\mathrm{d}u = -p\mathrm{d}V + \mathrm{d}q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \ , \tag{111}$$

$$\mathrm{d}h = V\mathrm{d}p + \mathrm{d}q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \ . \tag{112}$$

Der Temperaturkoeffizient der inneren Energie bei konstantem Volumen ($\mathrm{d}V = 0$) ist daher

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{\mathrm{d}q_V}{\mathrm{d}T} = c_V = nC_V \ , \tag{113}$$

also die Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Analog ist der Temperaturkoeffizient der Enthalpie bei konstantem Druck ($\mathrm{d}p = 0$)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{\mathrm{d}q_p}{\mathrm{d}T} = c_p = nC_p \ , \tag{114}$$

die Wärmekapazität bei konstantem Druck.
Der Volumenkoeffizient der inneren Energie bei konstanter Temperatur hat die Größenart Druck und der Druckkoeffizient der Enthalpie bei konstanter Temperatur die Größenart Volumen. Sie lassen sich mit thermischen dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_{p,n}$ und dem Kompressibilitätskoeffizienten $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_{T,n}$ ausdrücken,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\kappa_T} - p \ , \tag{115}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = V\left(1 - T\alpha\right) \ ; \tag{116}$$

allerdings werden wir diese Beziehungen erst herleiten können, wenn wir den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik eingeführt haben. Hier bemerken wir aber noch, dass für *ideale Gase*, $\alpha = 1/T$ und $\kappa_T = 1/p$ ist, so dass die innere Energie eines idealen Gases volumenunabhängig ist und die Enthalpie druckunabhängig.
Für den reversiblen Wärmeaustausch eines reinen homogenen Stoffes bei Änderung von T und V folgt damit

$$\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}} = c_V\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V = nC_V\mathrm{d}T + \frac{\alpha}{\kappa_T}T\mathrm{d}V \tag{117}$$

und für den reversiblen Wärmeaustausch bei Änderung von T und p

$$\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}} = c_p\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p = nC_p\mathrm{d}T - \alpha VT\mathrm{d}p \ . \tag{118}$$

Die Wärme, die ein System bei konstanter Temperatur und einer reversiblen Volumenänderung austauscht, ist nach Gl. (117) die Summe aus einer

Wärmekompensation $p\mathrm{d}V$ für die gegen den äußeren Druck geleistete Volumenarbeit $-p\mathrm{d}V$[11] und einem Term $(\partial u/\partial V)_T\,\mathrm{d}V$. Der letztere Term beschreibt die innere Arbeit, die bei Volumenänderungen aufgrund der Kräfte zwischen den Teilchen geleistet werden muss oder frei wird. Bei idealen Gasen ist dieser Term Null.

6.5.2 Die Beziehung zwischen C_V und C_p

Wir betrachten zunächst den reversiblen Wärmeaustausch bei konstantem Druck, für den Gl. (117) gilt. Ableitung nach der Temperatur ergibt

$$\frac{\mathrm{d}q_p}{\mathrm{d}T} = c_V + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nC_V + T\frac{\alpha}{\kappa_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \,. \tag{119}$$

Nun ist die linke Seite nichts Anderes als die Wärmekapazität bei konstantem Druck. Damit und durch Normierung auf die Stoffmenge n erhalten wir

$$C_p - C_V = T\frac{\alpha}{\kappa_T}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = TV_m\frac{\alpha^2}{\kappa_T} \,. \tag{120}$$

Da T, V_m und κ_T positiv sind, ist C_p grundsätzlich größer als C_V. Für ideale Gase mit $\alpha = 1/T$ und $\kappa_T = 1/p$ ergibt sich

$$C_p - C_V = TV_m\frac{p}{T^2} = \frac{pV_m}{T} = R \,. \tag{121}$$

Zum Nachdenken

- Formulieren Sie den ersten Hauptsatz für ein abgeschlossenes System.
- Diskutieren Sie, wie man ein offenes System mit dem ersten Hauptsatz betrachten kann.
- Kann man den ersten Hauptsatz, das Gesetz von der Erhaltung der Masse und Einsteins Beziehung $E = mc^2$ gleichzeitig auf ein System anwenden?
- Wäre überhaupt eine sinnvolle Physik denkbar (Voraussage von Vorgängen auf der Grundlage von Gleichungen), wenn es keine Zeithomogenität (und damit keine Energieerhaltung) gäbe. Wenn ja, was müsste man dazu wissen?

[11] Gäbe es diese Kompensation nicht, so würde die ausgetauschte Arbeit zu einer Aenderung der inneren Energie führen, die wiederum einer Temperaturänderung entspräche

Zum Nachlesen
Atkins,2001: S. 102–104
Engel/Reid,2006: S. 28–30
Wedler,1997: S. 23–33
Kondepudi,2008: p. 55–67
Wikipedia: Noether-Theorem
Wikipedia, English: Noether´s theorem

6.5.3 Adiabatische Volumenänderungen

Unter adiabatischen Bedingungen ist definitionsgemäß die ausgetauschte Wärme Null, $\mathrm{d}q = 0$. Dann folgt für ein geschlossenes Sytem (konstante Stoffmenge) aus Gl. (117)

$$(\mathrm{d}u)_n = -p\mathrm{d}V = nC_V\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \ \langle \mathrm{d}q = 0 \rangle \ . \tag{122}$$

Die ausgetauschte Volumenarbeit ist also gleich der Änderung der inneren Energie des Systems. Sie führt daher zu einer Temperaturänderung. Eine adiabatische Zustandsänderung kann reversibel geführt werden, indem zu jedem Zeitpunkt der äußere Druck gleich dem inneren Druck des Systems gehalten wird. Anderenfalls verläuft sie irreversibel.
Für ideale Gase ist $(\partial u/\partial V)_T = 0$. Wenn die Wärmekapazität bei konstantem Volumen im betrachteten Temperaturbereich als konstant angesehen werden kann, so kann Gl. (122) einfach integriert werden:

$$\Delta u = w_{\mathrm{vol}} = nC_V\left(T_2 - T_1\right) \ \langle \text{ideales Gas}, \mathrm{d}q = 0 \rangle \ . \tag{123}$$

Wird der Prozess reversibel geführt, so ist p zu jedem Zeitpunkt der Gleichgewichtsdruck des idealen Gases, $p = nRT/V$. Daraus folgt

$$\mathrm{d}w = -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = nC_V\mathrm{d}T \ \langle \text{ideales Gas}, \text{reversibel}, \mathrm{d}q = 0 \rangle \ . \tag{124}$$

Mit Gl. (121) gilt dann

$$-\frac{C_p - C_V}{C_V}\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{\mathrm{d}T}{T} \ . \tag{125}$$

Wir führen nun den Poisson-Koeffizienten $\gamma = C_p/C_V$ ein und ersetzen $\mathrm{d}x/\mathrm{x}$

durch d ln$x$. So erhalten wir

$$-(\gamma-1)\,\mathrm{d}\ln V = \mathrm{d}\ln T\ . \tag{126}$$

Durch bestimmte Integration folgt für beliebige V_1 und V_2

$$-(\gamma-1)\ln\frac{V_2}{V_1} = \ln\frac{T_2}{T_1}\ . \tag{127}$$

Nach Delogarithmieren erhalten wir

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}\ . \tag{128}$$

Hier können wir $T = pV/nR$ substituieren. Da n und R konstant sind, gilt das *Poissonsche Gesetz*

$$pV^{\gamma} = \text{const.}\ \langle \text{ideales Gas}, \text{reversibel}, \mathrm{d}q = 0\rangle\ . \tag{129}$$

Wie bereits weiter oben ausgeführt, ist C_p grundsätzlich größer als C_V, so dass $\gamma > 1$ ist. Für einatomige Gase ist $\gamma = 5/3$.[12] Für mehratomige Gase ist der Wert von γ kleiner und temperaturabhängig.[13]

6.5.4 Joule-Thomson-Effekt

Die adiabatische Expansion von Gasen führt zu einer Temperaturänderung. Dieser Effekt wird technisch zur Gasverflüssigung benutzt. Anschließend lässt sich z.B. destillativ Luft in Stickstoff, Sauerstoff und Restgase trennen. Außerdem werden verflüssigte Gase in großem Umfang als Kühlmittel eingesetzt. Für die reversible adiabatische Gasexpansion folgt aus Gl. (118) wegen dq=0

$$nC_p\mathrm{d}T - VT\alpha\mathrm{d}p = 0\ \langle \text{reversibel}\ , \text{adiabatisch}\rangle \tag{130}$$

[12] Das ergibt sich aus Betrachtungen in der statistischen Thermodynamik, nach denen auf jeden Freiheitsgrad eine molare thermische Energie $RT/2$ entfällt. Ein einatomiges Gas hat nur die drei Translationsfreiheitsgrade, so dass $C_V = 3R/2$ ist. Mit $C_p = C_V + R$ folgt $C_p = 5R/2$ und $\gamma = 5/3$

[13] Die zusätzlichen rotatorischen und vibratorischen Freiheitsgrade mehratomiger Moleküle werden thermisch aktiviert. Auf diese entfällt also nur bei hinreichend hoher Temperatur Energie. Da $C_V > 3R/2$ gilt und die Differenz von C_p und C_V konstant ist, wird γ kleiner sein.

woraus folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{\text{adiatbatisch,rev}} = \frac{V_\text{m}}{C_p} T\alpha \ . \tag{131}$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α ist grundsätzlich größer als Null, so dass sich Gase bei der reversiblen adiabatischen Expansion grundsätzlich abkühlen.

In der technischen Anwendung kann man allerdings nicht reversibel arbeiten (warum?). Stattdessen entspannt man das Gas durch eine Drossel, auf deren beiden Seiten konstante aber verschiedene Drücke p_1 und p_2 herrschen. Für eine Expansion ist $p_1 > p_2$. Ein Gasvolumen V_1 vor der Drossel tauscht beim Durchtritt formal zunächst die Volumenarbeit p_1V_1 mit der Umgebung aus, expandiert auf das Volumen V_2 und tauscht die Volumenarbeit $-p_2V_2$ mit der Umgebung aus. Wegen der Bedingung $q = 0$ für den adiabatischen Prozess ist dann

$$\Delta u = u_2 - u_1 = p_1V_1 - p_2V_2 \ , \tag{132}$$

bzw.

$$u_1 + p_1V_1 = u_2 + p_2V_2 \ . \tag{133}$$

Mit der Definition der Enthalpie $h = u + pV$ finden wir

$$h_1 = h_2 \ , \tag{134}$$

d. h. die Enthalpie des Gases bleibt bei der Drosselentspannung konstant. Man spricht von einem *isenthalpischen Prozess*. In einem isenthalpischen Prozess gilt

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = 0 \ . \tag{135}$$

Mit Gl. (114) und (116) folgt daraus

$$nC_p\mathrm{d}T + V\left(1 - T\alpha\right)\mathrm{d}p = 0 \ \langle\text{isenthalpisch}\rangle \ . \tag{136}$$

Daraus erhalten wir den *Joule-Thomson-Koeffizienten*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{V_\text{m}}{C_p}\left(T\alpha - 1\right) \ . \tag{137}$$

Für ideale Gase mit $\alpha = 1/T$ ist der Joule-Thomson-Koeffizient bei allen Temperaturen Null. Für reale Gase kann der Koeffizient positiv oder negativ sein. Ein positiver Koeffizient bedeutet, dass es bei einer Drosselentspannung

($p_2 < p_1$, $\mathrm{d}p < 0$) zu einer Abkühlung ($\mathrm{d}T < 0$) kommt. Das ist der Fall, wenn $T\alpha$ größer als Eins ist. Für schwach temperaturabhängige und positive α ist das oberhalb einer *Inversionstemperatur*

$$T_\mathrm{i} = \frac{1}{\alpha} \tag{138}$$

der Fall. Fällt jedoch α stärker als invers mit der Temperatur, so kann sich diese Beziehung umkehren und dieser Fall tritt recht häufig auf. Ein Gas muss also gegebenenfalls vorgekühlt werden, um es durch Drosselentspannung weiter abkühlen zu können. Das ist beispielsweise für Wasserstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur der Fall. Für eine genauere Betrachtung siehe Engel/Reid Abschnitte 3.7 und 3.8.
Mit der vereinfachten van-der-Waalsschen Zustandsgleichung (43) erhalten wir ferner

$$\alpha = \frac{1}{V_\mathrm{m}} \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V_\mathrm{m}} \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}\right) \ , \tag{139}$$

woraus

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b\right) \tag{140}$$

und

$$T_\mathrm{i} = \frac{2a}{Rb} \tag{141}$$

folgen.
Für $T < T_\mathrm{i}$ wird der Joule-Thomson-Koeffizient in Gl. (140) positiv, was einer Abkühlung des Gases ($\partial T < 0$) bei einer Entspannung ($\partial p < 0$) entspricht.

Zum Nachlesen
Atkins,2001: S. 100–102
Engel/Reid,2006: S. 68–74
Wedler,1997: S. 248–252

7 Thermochemie

7.1 Die Standardenthalpie

Die Enthalpieänderung für einen bestimmten Prozess hängt davon ab, unter welchen äußeren Bedingungen (Druck, Bildung von Mischphasen) er durchgeführt wird, weil die Druckabhängigkeit der Enthalpien für den Anfangs- und Endzustand sich voneinander unterscheiden kann. Deshalb tabelliert man Enthalpieänderungen für einen Satz von Standardbedingungen und gibt sie als *Änderung der Standardenthalpie* $\Delta H^{\ominus}$ an. Das ist die Enthalpieänderung für einen Prozess, dessen Ausgangsstoffe und Endprodukte sich im *Standardzustand* befinden. Der Standardzustand entspricht einer reinen Substanz bei der jeweiligen Temperatur und einem Druck von 10^5 Pa. In der Regel werden die Daten bei der Normtemperatur von 298,15 K (25 °C) angegeben (siehe auch Box 7.1).

Box 5: Standardzustände und Tabellierung thermochemischer Daten

Die Tabellierung von thermochemischen Daten erfordert einen Tabellierungszustand, auf den sich diese Daten beziehen. Insbesondere müssen die Temperatur T, der Druck p und bei Lösungen entweder die Molalität $\widehat{m}$ oder die Konzentration c angegeben sein. Die üblichen Werte für die Tabellierung sind

$T = 298.15$ K; $p^{\ominus} = 10^5$ Pa; $\widehat{m}^{\ominus} = 1$ mol kg^{-1}; $c^{\ominus} = 1$ mol L^{-1}.
Abweichende Tabellierungszustände müssen zusammen mit der Tabelle angegeben werden.

Der Standardzustand selbst ist ein *Referenzzustand*, der es erlaubt Abweichungen von idealem Verhalten für beliebige Systeme konsistent zu definieren. Die Temperatur muss immer *zusätzlich* zum Standardzustand definiert werden, d.h. es gibt keine Standardtemperatur, nur eine Normtemperatur für Tabellierungen. Für verschiedene Arten von Systemen müssen dabei etwas unterschiedliche Festlegungen getroffen werden. In jedem Fall ist der Aggregatzustand mit anzugeben. Dafür werden die Symbole (g) für den gasförmigen, (l) für den flüssigen (liquidus) und (s) für den festen Zustand (solidus) verwendet. Die einzelnen Standardzustände sind wie folgt definiert:

Gasphase. Der Standardzustand eines reinen Gases oder der Komponente einer Gasmischung ist der *hypothetische* Zustand dieser Komponente als *ideales Gas* bei einem Druck $p^{\ominus} = 10^5$ Pa. Insbesondere befindet sich ein reales Gas allgemein nicht im Standardzustand.

Kondensierte Phasen (flüssig oder fest). Der Standardzustand einer reinen Substanz oder der Komponente einer Mischung entspricht dem Zustand der reinen Substanz beim Standarddruck $p^{\ominus}$.

Lösungen. Lösungen sind Mischungen, in denen eine oder mehrere Komponenten in großem Überschuß und mindestens eine Komponente stark verdünnt vorliegen. Der Standardzustand ist eine *hypothetische* ideale Lösung bei der Konzentration $c^{\ominus}$ und dem Druck $p^{\ominus}$.

7.2 Enthalpien einiger wichtiger Prozesse

7.2.1 Phasenübergänge

Die Änderung der Standardenthalpie während eines Phasenübergangs ist die Standard-Phasenübergangsenthalpie $\Delta_{\text{trans}}H^{\ominus}$. Ein Beispiel ist die Standard-

Verdampfungsenthalpie $\Delta_\mathrm{v}H^\ominus$ für den Prozess

$$\mathrm{H_2O(l)} \longrightarrow \mathrm{H_2O(g)}\ , \Delta_\mathrm{v}H^\ominus_{373} = +40.66\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}\ , \tag{142}$$

wobei hier eine Temperatur von 373 K angenommen wurde. Analog sind die Schmelzenthalpie für den Phasenübergang fest nach flüssig und die Sublimationsenthalpie für den Phasenübergang fest nach gasförmig definiert. Aufgrund des ersten Hauptsatzes muss die Standardsublimationsenthalpie bei gegebener Temperatur T gleich der Summe aus der Standardschmelz- und der Standardverdampfungsenthalpie bei der gleichen Temperatur sein.

7.2.2 Lösungsenthalpie

Die Standardlösungsenthalpie entspricht dem Auflösen einer Substanz in einer angegebenen Menge von Lösungsmittel. Von besonderem Interesse ist die Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung, weil dann Energiebeiträge von Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen vernachlässigt werden können. Bei der Herstellung einer verdünnten aus einer konzentrierten Lösung kann es auch zu einem Wärmeaustausch mit der Umgebung kommen. Man spricht dann von Verdünnungsenthalpie.

standard solvation enthalpy

dilution enthalpy

7.2.3 Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität

Der Bildung eines Kations aus einem neutralen Atom entspricht die Standard-ionisierungsenthalpie $\Delta_\mathrm{I}H^\ominus$. Der Prozess ist für Teilchen in der Gasphase definiert, wobei man davon ausgeht, dass das Elektron unendlich weit entfernt wird. Weil bei diesem Prozess aus einem Mol gasförmiger Reaktanden zwei Mol gasförmige Endprodukte entstehen (die Kationen und die Elektronen), ist $\Delta_\mathrm{I}H^\ominus$ *nicht* genau gleich der Ionisierungsenergie E_I. Die Differenz

$$\Delta_\mathrm{I}H^\ominus - E_\mathrm{I} = RT \tag{143}$$

kann aber häufig vernachlässigt werden. Ionisierungsenthalpien sind positiv. Entfernt man ein zweites Ion, so entspricht dieser Prozess der zweiten Ionisierungsenergie, die ebenfalls positiv und grundsätzlich größer als die erste Ionisierungsenergie ist. Ein Grund ist die größere Coulombwechselwirkung bei der Entfernung des zweiten Elektrons durch die höhere Ladung

des verbleibenden Kations. Man erwartet deshalb ein um etwa einen Faktor von zwei größere zweite Ionisierungsenergie, sofern beide Elektronen aus der gleichen Schale entfernt werden. Wird das zweite Elektron aus einer geschlossenen Schale entfernt, wie z.B. bei Natrium, so kann der Unterschied wesentlich größer sein.
Die Anlagerung eines Elektrons an ein Atom oder Molekül ist in der Regel ein *exothermer* Prozess, es wird Energie frei. Die Elektronenanlagerungsenthalpie $\Delta_{\mathrm{Ea}}H^{\ominus}$ ist deshalb zumeist negativ. Tabelliert wird allerdings die Elektronenaffinität E_{Ea}, die das umgekehrte Vorzeichen hat. Es gilt deshalb

$$E_{\mathrm{Ea}} = -(\Delta_{\mathrm{Ea}}H^{\ominus} + RT) \ , \tag{144}$$

wobei der Term $+RT$ den Unterschied pV zwischen der Aenderung der Enthalpie und der inneren Energie kompensiert, der wegen $\Delta n = -1$ mol $-RT$ beträgt.

7.3 Reaktionsenthalpien

Die Enthalpieänderung während einer chemische Reaktion unter Standardbedingungen wird als *Standardreaktionsenthalpie* bezeichnet. Sie muss stets zusammen mit der Reaktionsgleichung angegeben werden, da sie davon abhängt, mit welchen Stoffmengen (stöchiometrischen Koeffizienten) ein Formelumsatz definiert ist. Ferner ist es wichtig, die Aggregatzustände der Ausgangsstoffe und Endprodukte anzugeben. Die Kombination aus einer solchen chemischen Reaktionsgleichung mit der Standardenthalpie für die Reaktion ist eine *thermochemische Gleichung*. Ein Beipiel ist

$$\mathrm{CH_4(g) + 2O_2(g)} \longrightarrow \mathrm{CO_2(g) + 2H_2O(l)} \ , \Delta_{\mathrm{R}}H^{\ominus}(298K) = -890\mathrm{kJ\ mol^{-1}} \ . \tag{145}$$

Thermochemische Gleichungen beziehen sich auf reine ungemischte Reaktanden und reine getrennte Produkte, jeweils im Standardzustand. Für die Berechnung des Wärmeumsatzes bei einer Reaktion in der Praxis sind also eventuelle Mischungsenthalpien gesondert zu berücksichtigen. In der Regel kann man diese aber vernachlässigen.
Berechnen kann man Reaktionsenthalpien aus molaren Standardenthalpien von Ausgangsstoffen und Produkten, wobei die stöchiometrischen Koeffizi-

enten zu berücksichtigen sind. Eine Reaktion

$$|\nu_{\mathrm{A},1}|\mathrm{A}_1 + |\nu_{\mathrm{A},2}|\mathrm{A}_2 + \cdots + |\nu_{\mathrm{A},n}|\mathrm{A}_n \longrightarrow |\nu_{\mathrm{E},1}|\mathrm{E}_1 + |\nu_{\mathrm{E},2}|\mathrm{E}_2 + \cdots + |\nu_{\mathrm{E},m}|\mathrm{E}_m \tag{146}$$

kann formal auch als

$$|\nu_{\mathrm{E},1}|\mathrm{E}_1 + |\nu_{\mathrm{E},2}|\mathrm{E}_2 + \cdots + |\nu_{\mathrm{E},m}|\mathrm{E}_m - (|\nu_{\mathrm{A},1}|\mathrm{A}_1 + |\nu_{\mathrm{A},2}|\mathrm{A}_2 + \cdots + |\nu_{\mathrm{A},n}|\mathrm{A}_n) = 0 \tag{147}$$

geschrieben werden. In solch einer Gleichung sind die stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{\mathrm{A},i}$ der Ausgangsstoffe negativ und die Koeffizienten $\nu_{\mathrm{E},i}$ der Endprodukte positiv. Mit dieser Konvention kann man für die Reaktionsenthalpie schreiben

$$\Delta_{\mathrm{R}} H^{\ominus} = \sum_i \nu_i H^{\ominus}(\mathrm{J}_i) \ , \tag{148}$$

wobei J für einen Ausgangsstoff oder ein Reaktionsprodukt stehen kann.

7.3.1 Der Satz von Hess

Wenn man die Enthalpien einfacher Reaktionen, zum Beispiel von Verbrennungen oder der Bildung der Verbindungen aus den Elementen kennt, so kann man Standardenthalpien komplexerer Reaktionen daraus berechnen. Ein solches Vorgehen ist eine Anwendung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik und lässt sich durch den *Satz von Hess* beschreiben:

- Für alle Reaktionsfolgen, die bei gleicher Temperatur und gleichem Druck von den selben Ausgangsstoffen zu den selben Endprodukten führen, ist die Summe der molaren Standardreaktionsenthalpien die gleiche.

An einem Beispiel wird das deutlicher. Wenn wir die Standard-Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff

$\mathrm{H_2(g)} + 1/2\ \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)},\ \Delta_{\mathrm{R}} H^{\ominus} = -286\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$,
die Standard-Verbrennungsenthalpie von Propan

$\mathrm{C_3H_8(g)} + 5\ \mathrm{O_2(g)} \rightarrow 3\ \mathrm{CO_2(g)} + 4\ \mathrm{H_2O(l)},\ \Delta_{\mathrm{R}} H^{\ominus} = -2220\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$,
und die Hydrierungsenergie von Propen

$\mathrm{CH_2 = CHCH_3(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)},\ \Delta_{\mathrm{R}} H^{\ominus} = -124\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
kennen, können wir die Verbrennungsenthalpie von Propen berechnen:

Reaktion	$\Delta_R H^\ominus$ / kJ mol^{-1}
$C_3H_6(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$	-124
$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$	-2220
$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 1/2\ O_2(g)$	+286
$C_3H_6(g) + 9/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$	-2058

7.3.2 Bildungsenthalpien

Standard-Reaktionsenthalpien lassen sich in einer Art Baukastensystem zusammensetzen, wenn man die Standard-Reaktionsenthalpien für die Bildung aller beteiligten Verbindungen aus den Elementen kennt. Diese Werte nennt man die Standard-Bildungsenthalpien $\Delta_B H^\ominus$ der Verbindungen. Für jedes Element wählt man dabei einen Referenzzustand, der dem stabilsten Zustand bei 298 K und 0.1 MPa entspricht. Eine Ausnahme ist Phosphor, dessen stabilste Modifikation (roter Phosphor) nicht sehr gut reproduzierbar ist, hier wurde weißer Phosphor als Referenzzustand gewählt. Die Standard-Bildungsenthalpien der Elemente im Referenzzustand sind als Null definiert. Mit den Bildungsenthalpien folgt aus Gl. (148) und dem Satz von Hess

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_B H^\ominus(J_i)\ . \tag{149}$$

7.3.3 Abschätzung von Reaktionsenthalpien aus Bindungsenthalpien

Die Bildungsenthalpie einer Verbindung kann in vielen Fällen in guter Näherung als Summe von Enthalpiebeiträgen der einzelnen Bindungen (Bindungsenthalpien) aufgefasst werden. In dieser Näherung ist die Reaktionsenthalpie eine Summe von Energiebeiträgen durch Bindungsbruch und Bindungsbildung. Als Beispiel betrachten wir wiederum die Verbrennung von Methan, Gl. (145). Die linke Seite der Reaktionsgleichung entspricht dem Brechen von 4 C-H-Bindungen in Methan und 2 O=O-Bindungen in Sauerstoff. Laut Tabelle 1 sind dafür $4 \cdot 412$ kJ mol^{-1} $+ 2 \cdot 497$ kJ mol^{-1} $= 2642$ kJ mol^{-1} aufzuwenden. Die rechte Seite enspricht der Bildung von zwei C=O-Bindungen in Kohlendioxid und 4 H-O-Bindungen in Wasser, also einem Enthalpiegewinn von $2 \cdot 743$ kJ mol^{-1} $+ 4 \cdot 463$ kJ mol^{-1} $= 3338$ kJ mol^{-1}. Netto ergibt sich ein Enthalpiegewinn von 3338 kJ mol^{-1} $-$ 2642 kJ mol^{-1} $= 696$ kJ mol^{-1}, der vom System an die Umgebung abgegeben wird (negatives Vor-

zeichen). Wir schätzen also eine Reaktionsenthalpie $\Delta_R H = -696$ kJ mol^{-1} ab, während der tatsächliche Wert -890 kJ mol^{-1} beträgt. Auch mit einer Korrektur von 41 kJ mol^{-1} für Kondensation des Wassers, siehe Gl. (142), ergibt sich noch ein relativer Fehler der Abschätzung von etwa 17%.
Obwohl die Genauigkeit der Abschätzung nur mäßig ist und insbesondere bei Systemen mit konjugierten Mehrfachbindungen noch zusätzliche Fehler enthalten kann, erlaubt diese Methode zumindest ungefähre Vorhersagen über die Wärmetönung einer Reaktion auf der Grundlage einer sehr kompakten Tabelle von Bindungsenthalpien (Tabelle 1).[14] Für die Reaktionsplanung im Labor ist es praktisch zu wissen, ob man der Apparatur viel Energie zuführen oder abführen muss und in vielen Fällen sind die Bildungs- oder Verbrennungsenthalpien der Ausgangsstoffe und Endprodukte nicht in thermochemischen Tabellen zu finden.

Tabelle 1: Mittlere Bindungsenthalpien H_B (kJ mol^{-1}) einiger häufig auftretender Bindungen bei 298,15 K. Das Symbol $\simeq$ bezeichnet eine aromatische Bindung.

Typ	H_B	Typ	H_B	Typ	H_B	Typ	H_B	Typ	H_B	Typ	H_B
C–C	348	C–H	412	C–N	305	C–O	360	C–F	484	C–Cl	338
C–Br	276	C–I	238	C–S	259	C=C	612	C=N	613	C=O	743
C≡C	811	C≡N	890	C≃C	518	H–H	436	H–N	388	H–O	463
H–F	565	H–Cl	431	H–Br	366	H–I	299	H–S	338	H–P	322
H–Si	318	N–N	163	N–O	157	N–F	270	N–Cl	200	N–Si	374
N=N	409	N≡N	945	O–O	146	O–F	185	O–Cl	203	O=O	497
F–F	155	F–Cl	254	Cl–Cl	252	Cl–Br	219	Cl–I	210	Cl–S	250
Br–Br	193	Br–I	178	Br–S	212	I–I	151	S–S	264	P-P	172
Si–Si	176										

7.3.4 Der Born-Haber-Kreisprozess

Da die Enthalpie eine Zustandsgröße ist, kann man die Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion bestimmen, wenn diese Reaktion Teil eines Kreisprozesses ist und die Standardreaktionsenthalpien aller anderen Schritte in diesem Kreisprozess bekannt sind. Auf diese Weise kann man Enthalpieänderungen für Prozesse berechnen, die man nicht direkt beobachten kann. Ein Beispiel ist die Bestimmung der thermodynamischen Gitterenergie von Natriumchlorid über den Born-Haber-Kreisprozess.

[14] *Quelle:* L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond.* Cornell University Press. Ithaca, 1960

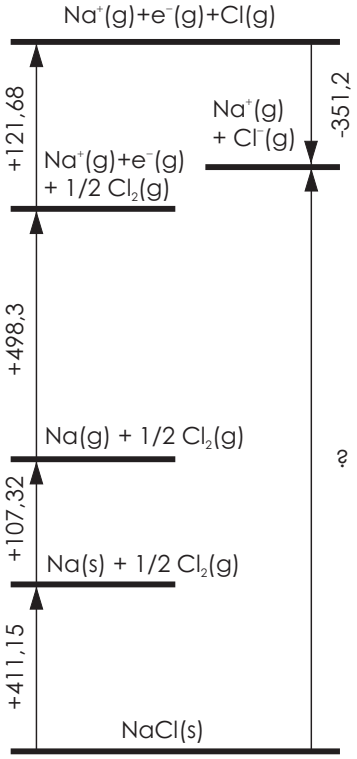

Abb. 7: Der Born-Haber-Kreisprozess.

Die thermodynamische Gitterenthalpie enspricht der Zerlegung des Ionenkristalls in die isolierten Ionen in der Gasphase. Bestimmen lassen sich die folgenden Reaktionsenthalpien:

- Nettobildungsreaktion von Natriumchlorid aus den Elementen Na(s) und 1/2 Cl_2(g), $\Delta_R H^\ominus = -411.15$ kJ mol^{-1}
- Sublimation von Natrium, $\Delta_{sub} H^\ominus = +107.32$ kJ mol^{-1}
- Ionisierung von Na(g), $\Delta_I H^\ominus = +498.3$ kJ mol^{-1}
- Dissoziation von 1/2 Cl_2, $\Delta_R H^\ominus = +121.68$ kJ mol^{-1}
- Elektronenanlagerung an Cl(g), $\Delta_{Ea} H^\ominus = -351.2$ kJ mol^{-1}

Mit diesen Teilschritten lässt sich ein Kreisprozess aufbauen (Abb. 7), in dem der einzige Schritt mit unbekannter Reaktionsenthalpie die Bildung

des Ionenkristalls ist. Da in einem Kreisprozess die Summe aller Enthalpieänderungen Null sein muss, lässt sich die thermodynamische Gitterenthalpie zu $\Delta_\mathrm{R}H^\ominus = +787.2$ kJ mol^{-1} bestimmen.

7.4 Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien

Die partielle Ableitung der Reaktionsenthalpie nach der Temperatur ist die Änderung der Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck während der Reaktion (*Kirchhoff'sches Gesetz*),

$$\left(\frac{\partial \Delta_\mathrm{R}H}{\partial T}\right)_p = \Delta_\mathrm{R}C_p \ . \tag{150}$$

Entsprechend kann man die Standardreaktionsenthalpie bei einer Temperatur T_2 berechnen, wenn diejenige bei einer Temperatur T_1 und die Wärmekapazitäten aller Reaktionsteilnehmer im Intervall zwischen T_1 und T_2 bekannt sind:

$$\Delta_\mathrm{R}H^\ominus(T_2) = \Delta_\mathrm{R}H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_\mathrm{R}C_p \mathrm{d}T \ , \tag{151}$$

wobei

$$\Delta_\mathrm{R}C_p = \sum_i \nu_i C_p(\mathrm{J}_i) \ , \tag{152}$$

die Differenz der molaren Wärmekapazitäten der Reaktionsprodukte und Ausgangsstoffe ist, jeweils gewichtet mit den stöchiometrischen Koeffizienten. In vielen Fällen kann man die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_\mathrm{R}C_p$ vernachlässigen.

Will man genau rechnen, so wählt man einen Potenzreihenansatz für C_p. Eine sehr gute Näherung ist die Shomate-Gleichung

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \ . \tag{153}$$

Die Koeffizienten A, B, C, D, E sind tabelliert (P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Hrsg.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA. http://webbook.nist.gov).

Zu beachten sind zusätzlich mögliche Phasenumwandlungen von Ausgangsstoffen oder Reaktionsprodukten im betrachteten Temperaturbereich. Die entsprechenden Phasenumwandlungsenthalpien müssen multipliziert mit den stöchiometrischen Koeffizienten gegebenenfalls gesondert zur Reaktionsent-

halpie addiert (Reaktionsprodukte) oder von dieser abgezogen (Ausgangsstoffe) werden.

Zum Nachdenken

- Kann die Bildungsenthalpie eines reinen Elements negativ sein?
- Wie groß ist die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von atomarem Natrium und Chlor in der Gasphase zu Natrium- und Chloridionen?

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 72–85
Engel/Reid,2006: S. 80–94
Wedler,1997: S. 33–42
Kondepudi,2008: p. 68–79

8 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

8.1 Die Richtung freiwillig ablaufender Prozesse

Für die Anwendung der Chemie ist es wichtig zu wissen, in welche Richtung sich ein System unter bestimmten Bedingungen verändern wird. In vielen Fällen weiß man das aus Erfahrung, um aber Neues zu entwickeln, braucht man eine Methodik, diese Richtung vorherzusagen. Der erste Hauptsatz ist dazu ungeeignet. Es gibt viele Prozesse, bei denen die Energie erhalten bliebe, die aber trotzdem nie beobachtet werden. Beispielsweise erheben sich Gegenstände nicht von allein unter Abkühlung in die Luft, obwohl das eine Umwandlung von thermischer Energie (innerer Energie) in potentielle Energie im Gravitationsfeld wäre, die den ersten Hauptsatz nicht verletzt. Sehr praktisch wäre es auch, das Problem der Energieversorgung der Menschheit mit fossilen Brennstoffen und der damit wahrscheinlich verbundenen Erderwärmung mit einem Schlag zu lösen, indem man Maschinen ins Meer stellt, die diesem Wärme entziehen und in elektrische Energie umwandeln. Eine solche Maschine wäre ein Perpetuum mobile 2. Art und die Erfahrung zeigt, dass man sie nicht konstruieren kann.
Freiwillig ablaufende Prozesse, die sich nicht umkehren lassen sind *Ausgleichsvorgänge*, sie bringen ein System näher an einen Gleichgewichtszustand. Um die Lage des Gleichgewichts vorauszusagen, müssen wir also voraussagen können, welche Prozesse das sind. Prozesse, bei denen Arbeit in Wärme umgewandelt wird, ohne dass sich Zusammensetzungen und Drücke ändern, nennt man *dissipative* Vorgänge. Diese Vorgänge sind erfahrungsgemäß auch nicht umkehrbar, haben aber keinen Einfluss auf die Entfernung vom Gleichgewichtszustand.
Max Planck hat die Erfahrungen über die Unumkehrbarkeit von Vorgängen in folgenden Sätzen zusammengefasst:

1. Es ist *auf keinerlei Weise* möglich, einen Vorgang, in welchem Wärme durch Reibung entsteht, vollständig rückgängig zu machen.

2. Es ist *auf keinerlei Weise* möglich, einen Vorgang, bei welchem sich ein Gas ohne äußere Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr, also mit konstanter Gesamtenergie ausdehnt, vollständig rückgängig zu machen.

3. Es ist *auf keinerlei Weise* möglich, einen Vorgang, bei welchem ein Körper durch Wärmeleitung eine gewisse Wärmemenge von einem höhertemperierten aufnimmt, vollständig rückgängig zu machen.

Planck konnte zeigen, dass sich all diese Sätze (und weitere ähnliche Sätze) auf das Problem reduzieren lassen, ob man eine Maschine konstruieren kann, die nichts weiter tut, als Wärme in Arbeit umzuwandeln. Die Bedeutung von „nichts weiter tun“ ist, dass man die Maschine periodisch, also in einem Kreisprozess betreiben könnte. Nach allen Erfahrungen ist es unmöglich, eine solche Maschine zu konstruieren. Gewisse Vorgänge sind also nicht reversibel. Es ist sogar so, dass alle Vorgänge, die mit endlicher Geschwindigkeit (und daher freiwillig) ablaufen, irreversibel im thermodynamischen Sinne sind. Natürlich können bestimmte Vorgänge in einem System in vielen Fällen rückgängig gemacht werden, dann ist aber hinterher die *Umgebung* des Systems in einem anderen Zustand als wenn der Vorgang nie abgelaufen wäre.

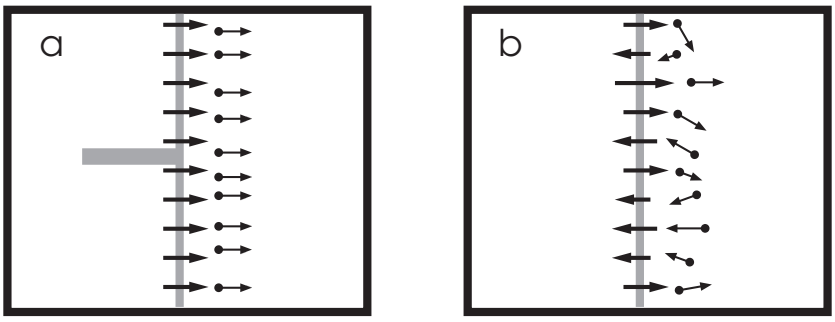

Abb. 8: Veranschaulichung des Unterschieds zwischen Arbeit und Wärme an einem Gasbehälter (schwarz) mit beweglicher Wand (grau). Gasteilchen nahe der Wand sind als bewegliche Punkte dargestellt. (a) Die graue Zwischenwand wird durch Druck nach rechts verschoben. Dadurch wird eine *geordnete* Bewegung der Gasteilchen induziert. Am Gas wird Arbeit verrichtet. (b) Die graue Zwischenwand führt eine unregelmäßige Zitterbewegung aus, weil sie erhitzt wurde. Dadurch wird die *ungeordnete* Bewegung der Gasteilchen verstärkt. Auf das Gas wird Wärme übertragen.

Der tiefere Grund dafür, dass Arbeit vollständig in Wärme umgewandelt werden kann, Wärme aber nicht vollständig in Arbeit, liegt in den zugrunde liegenden Teilchenbewegungen (Abb. 8). Arbeit ist geordnete Teilchenbewegung, Wärme ungeordnete. Ordnung entsteht nicht spontan, Unordnung sehr wohl.[15] In einem *Teilsystem* kann Ordnung allerdings durchaus spontan entstehen, zum Beispiel bei einer Kristallisation, dann aber nur auf Kosten eines noch größeren Zuwachses an Unordnung in der Umgebung.

[15] Diese Behauptung werden wir später etwas präzisieren müssen.

Diese Ideen kann man in einem mikroskopischen Bild der Materie statistisch begründen, was Gegenstand der *statistischen Thermodynamik* ist. In dieser Vorlesung beschränken wir uns auf *phänomenologische* Thermodynamik. Wir können dennoch den Begriff der „Unordnung“ und Irreversibilität von Vorgängen mathematisch genau definieren und auf der Grundlage einer solchen Definition exakte Voraussagen machen.

8.2 Die Entropie

Mathematisch können wir die Richtung von Vorgängen dadurch definieren, dass bei freiwilligen Vorgängen eine bestimmte Größe nur wachsen oder gleich bleiben kann, aber niemals kleiner werden darf. Wenn wir diese Größe kennen und ihre Änderung bei einem hypothetischen Vorgang berechnen können, wissen wir auch, ob der Vorgang ablaufen wird. Diese Größe nennen wir die *Entropie* s. Wir wissen bereits, dass die Größe etwas mit Ordnung zu tun hat. Wir wissen auch schon, dass wir diese Größe für ein *abgeschlossenes* System betrachten müssen, weil wir auf Kosten eines Teilsystems ein anderes durchaus ordnen können. Alle Erkenntnisse über irreversible Vorgänge können wir mit Hilfe des Entropiebegriffs in folgendem Satz zusammenfassen:

- **Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik:** Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines *abgeschlossenen* Systems zu.

Bei einem reversiblen Prozess, der ja unendlich langsam ist und also nicht freiwillig abläuft, bleibt die Entropie konstant. Abnehmen kann sie im abgeschlossenen System bei keinerlei Prozess.
Als Gleichung formuliert gilt also für freiwillige Prozesse

$$\Delta s_{\text{gesamt}} > 0 \ , \tag{154}$$

wobei s_{gesamt} die Entropie des abgeschlossenen Systems ist, welches das Teilsystem enthält, in dem der betrachtete Vorgang abläuft. Wollen wir mit dieser Ungleichung also geschlossene Systeme betrachten, so müssen wir wissen, mit welchen Entropieübertrag der Austausch von Wärme und Arbeit zwischen dem System und seiner Umgebung verbunden ist (Abb. 9). Wir müssen also die Entropie s in Beziehung zu den bereits eingeführten Größen der Thermodynamik setzen.

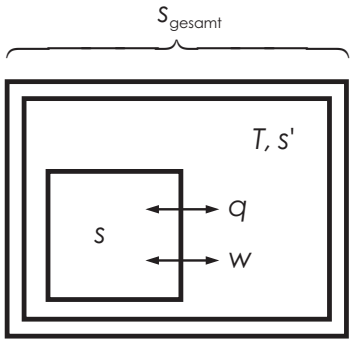

Abb. 9: System, an dem die Entropie s definiert und betrachtet wird. Der doppelt umrandete Kasten ist ein abgeschlossenes System mit der Entropie s_{gesamt}. Der einfach umrandete Kasten ist ein geschlossenes Teilsystem mit der Entropie s, das mit seiner Umgebung (Entropie s', Temperatur T) Wärme q und Arbeit w austauschen kann.

8.2.1 Eine heuristische Einführung der Entropie

Da Entropie einen Zuwachs an Unordnung bezeichnet und Wärme ungeordneter Teilchenbewegung entspricht, liegt es nahe, dass es einen Zusammenhang zwischen Wärme und Entropie geben muss. Da mehr Wärme mehr ungeordneter Teilchenbewegung entspricht, lässt sich dieser Gedanke einfach durch eine Proportionalität der Entropie zur Wärme ausdrücken

$$\mathrm{d}s \propto \mathrm{d}q \ . \tag{155}$$

Wir betrachten hier differentiell kleine Änderungen, damit wir unsere Definition später auch auf reversible Vorgänge anwenden können. Die Entropie hat also etwas mit dem Wärmeaustausch zu tun, wie schon die oben angegebenen Beispiele für irreversible Vorgänge gezeigt hatten. Ein Wärmeaustausch findet *freiwillig* statt, wenn die Wärme von einem Körper höherer Temperatur auf einen Körper niedrigerer Temperatur übertragen wird. Bei einem freiwilligen Prozess muss aber die Entropie nach Gl. (154) im Gesamtsystem zunehmen. Der Körper höherer Temperatur verliert also weniger Entropie als der Körper niedriger Temperatur gewinnt. Die folgende Definition der Entropie genügt dieser Anforderung

$$\mathrm{d}s_{\text{gesamt}} = \frac{\mathrm{d}q}{T} \ , \tag{156}$$

wenn wir T als die *Umgebungstemperatur* betrachten. Große Entropieänderungen treten also auf, wenn eine starke thermische Bewegung bei niedriger Temperatur erzeugt wird. Für isobare Prozesse bei konstanter Umgebungstemperatur folgt wegen $q = -\Delta h$ für den Entropiezuwachs der *Umgebung* eines geschlossenen Systems innerhalb des abgeschlossenen Systems

$$\Delta s' = -\frac{\Delta h}{T}. \tag{157}$$

Für adiabatische Prozesse, bei denen ja keine Wärme ausgetauscht wird ($q = 0$), gilt offenbar $\Delta s = 0$.

Bemerkungen:

Diese Definition der Entropie ist sicherlich nicht die einzige, die Gl. (154) genüge tut. Sie ist aber die einfachst mögliche, die das Konzept einer im abgeschlossenen System niemals abnehmenden Größe mit den bereits eingeführten Größen verbindet.

Historisch wurde die verfeinerte Definition, die wir im nächsten Abschnitt betrachten, von Rudolf Clausius 1865 bei der Analyse beliebiger reversibler Kreisprozesse gefunden. Clausius hat dabei nicht bewusst nach einer Größe gesucht, welche die Richtung vorhersagt, in welche Zustandsänderungen ablaufen. Darauf kommen wir in Abschnitt 8.2.3 zurück.

8.2.2 Entropieänderungen im geschlossenen System

In den meisten Fällen ist ein geschlossenes System von Interesse, kein abgeschlossenes. Die Entropieänderung $\mathrm{d}s$ die im geschlossenen System mit einem Wärmeübertrag q an die Umgebung verbunden ist, können wir erfahren, indem wir das System in einem Gedankenexperiment *reversibel* in seinen Anfangszustand zurückführen.

Wir betrachten also einen Vorgang mit zwei Schritten. Im ersten, irreversiblen, freiwillig verlaufenden Schritt nimmt das geschlossene System eine Wärmemenge $\mathrm{d}q$ von der Umgebung auf und erfährt dabei eine Entropieänderung $\mathrm{d}s_1 = \mathrm{d}s$. Gleichzeitig gibt die Umgebung diese Wärmemenge ab und erfährt eine Entropieänderung $\mathrm{d}s_1'$. Weil der Vorgang irreversibel ist und freiwillig verläuft, wissen wir, dass $\mathrm{d}s_{1,\mathrm{gesamt}} > 0$ sein muss. Mit Gl. (156) könnten wir $\mathrm{d}s_{1,\mathrm{gesamt}}$ sogar berechnen, nicht aber feststellen, welcher Anteil $\mathrm{d}s$ der Entropieänderung auf das geschlossene System und welcher Anteil $\mathrm{d}s_1'$ auf die Umgebung entfällt.

Die Anteile können wir herausfinden, indem wir nun im zweiten Schritt durch

Abgabe einer Wärmemenge $\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}$ das geschlossene System auf reversiblem Weg wieder in den Anfangszustand überführen. Dabei muss das geschlossene System eine Entropieänderung $\mathrm{d}s_2$=-$\mathrm{d}s$ erfahren, weil wir die Entropie als Zustandsgrösse definieren wollen und daher für einen gleichen End- wie Anfangszustand Δs=$\mathrm{d}s_1$+$\mathrm{d}s_2 = 0$ gelten muss. Andererseits kann $q_{\mathrm{rev}} \neq q$ sein und für die Entropieänderung der Umgebung kann $\mathrm{d}s_2' \neq -\mathrm{d}s_1'$ gelten. Wenn der erste Schritt irreversibel war, muss das sogar der Fall sein, wie wir weiter unten sehen werden.
In einem reversiblem Schritt ist nun aber $\mathrm{d}s_{2,\mathrm{gesamt}} = \mathrm{d}s_2 + \mathrm{d}s_2' = 0$. Da in Gl. (156) die Temperatur die Umgebungstemperatur ist, können wir $\mathrm{d}s_2' = \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}/T$ ansetzen. Streng genommen gehen wir damit über Gl. (156) hinaus, weil diese Gleichung ja nur für das abgeschlossene Gesamtsystem gilt. Wir befinden uns aber ohnehin noch in einer *heuristischen* Herleitung und müssen hier nur die Konsistenz wahren. Mit diesem Ansatz folgt dann

$$\mathrm{d}s_{2,\mathrm{gesamt}} = 0 = -\mathrm{d}s + \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}/T \ . \tag{158}$$

Daraus folgt für das *geschlossene* Teilsystem

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}}{T} \ . \tag{159}$$

Gl. (159) beschreibt die Entropieänderung des geschlossenen Systems im ersten, *irreversiblen* Schritt, wobei $\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}$ die bei einer *reversiblen* Zustandsänderung vom gleichen Anfangs- zum gleichen Endzustand ausgetauschte Wärme und T die Umgebunsgtemperatur ist.
Der Unterschied zwischen Gl. (159) und Gl. (156) ist subtil, aber wichtig. Obwohl unsere ursprüngliche Definition der Entropie aus einer Eigenschaft stammt, die nur *abgeschlossene* Systeme (unser Gesamtsystem) haben, können wir diese Größe nun auch für *geschlossene* Systeme berechnen. Dazu müssen wir nur die tatsächlich ausgetauschte Wärme durch die Wärme ersetzen, die in einem *reversibel* geführten Prozess von gleichen Anfangs- zum gleichen Endzustand ausgetauscht worden *wäre*.[16] Durch Integration erhalten wir für endliche Zustandsänderungen

$$\Delta s = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} \frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}}{T} \ . \tag{160}$$

[16] Auch dieser Trick kann in der irreversiblen Thermodynamik noch vermieden werden, siehe Abschnitt 8.2.5.

Diese heuristische Einführung der Entropiedefinition ist natürlich mathematisch nicht exakt. Wir haben plausibel gemacht, dass s_{gesamt} bei freiwillig ablaufenden Prozessen wächst und im Gleichgewicht bzw. bei reversiblen Prozessen konstant bleibt- bewiesen haben wir das an dieser Stelle noch nicht. Wir haben auch noch nicht bewiesen, dass die so definierte Entropie tatsächlich eine Zustandsfunktion ist. Im Folgenden zeigen wir zunächst an einem speziellen Prozess, dem Carnot-Prozess, dass die Entropie tatsächlich eine Zustandsgrösse ist. Wir zeigen dann, dass wir den Carnot-Prozess auf beliebige Kreisprozesse verallgemeinern können.

8.2.3 Die Entropie als Zustandsgröße (Carnot-Prozess)

Entropie*änderungen* sind mit Wärme*austausch* verbunden. Die Entropie s selbst ist aber eine Größe, die den Zustand eines System beschreibt, sozusagen den Grad von Unordnung in diesem System. Eine geeignete Definition der Entropie muss deshalb sicherstellen, dass es sich um eine Zustandsgröße handelt, also dass die Entropie sich in einem Kreisprozess nicht ändert. Im Folgenden wollen wir überprüfen, ob die oben getroffene Definition diese Bedingung erfüllt. Während dieser Überprüfung klären wir auch, welchen Anteil einer Wärmemenge wir tatsächlich in Arbeit umwandeln können. Dieser Anteil entspricht dem *Wirkungsgrad* ϵ einer Wärmekraftmaschine. efficiency

Wir werden folgendermaßen vorgehen: Zuerst bestimmen wir die Entropieänderung und den Wirkungsgrad für einen *speziellen* reversiblen Kreisprozess, an einem idealen Gas, den wir einfach berechnen können. Dieser Prozess ist der Carnot-Prozess. Dann zeigen wir, dass erstens jeder reversible Kreisprozess, der entlang der gleichen Linien im pV-Diagramm geführt wird, den gleichen Wirkungsgrad haben muss wie der Carnot-Prozess and einem idealen Gas und sich zweitens jeder reversible Kreisprozess in eine Anzahl infinitesimal kleiner Carnot-Prozesse zerlegen lässt. Die Entropieänderung in einem beliebigen reversiblen Kreisprozess kann deshalb als Summe von Entropieänderungen von Carnot-Prozessen berechnet werden. Um zu zeigen, dass die Entropie eine Zustandsgröße ist, müssen wir deshalb nur beweisen, dass sie sich im Carnot-Prozess nicht ändert.

Der Carnot-Prozess (Abb. 10) besteht aus *reversiblen* Expansionen und Kompressionen eines Gases und beginnt bei einer Temperatur T_{w} mit einer isothermen Expansion **1**. In diesem Schritt verrichtet das Gas Arbeit, d.h. die Volumenarbeit w_1 is negativ. Da die innere Energie eines idealen

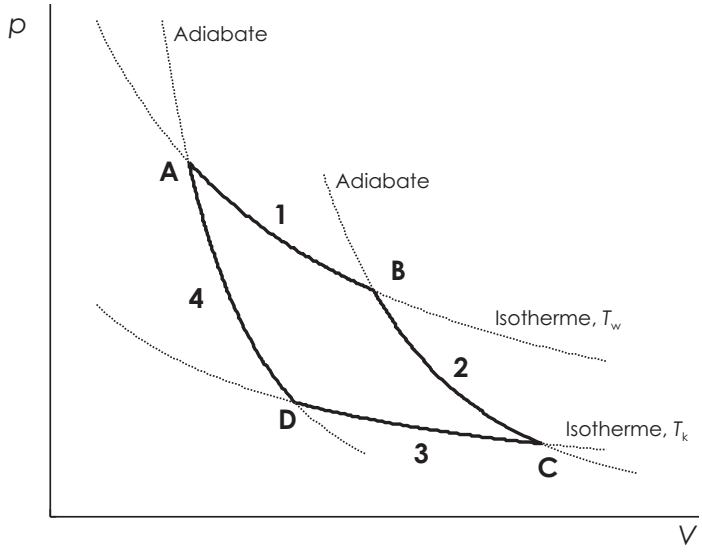

Abb. 10: Der Carnot-Prozess. Die stark umrandete Fläche ist die gesamte vom System verrichtete Arbeit, wenn der Prozess im Uhrzeigersinn durchlaufen wird. Die von der Umgebung an das System übertragene Wärme ist dann größer als diese Arbeit (Fall der Wärmekraftmaschine). Die Fläche ist die gesamte am System verrichtete Arbeit, wenn der Prozess im Gegenuhrzeigersinn durchlaufen wird. Die vom System an die Umgebung abgegebene Wärme ist dann ebenfalls größer als diese Arbeit (Fall der Wärmepumpe).

Gases bei einem isothermen Prozess konstant bleibt,[17] nimmt das Gas aus der Umgebung eine Wärmemenge q_{w} auf, die nach dem ersten Hauptsatz betragsmäßig gleich der vom Gas geleisteten Arbeit sein muss.[18] An diesem Schritt schließt sich eine adiabatische Expansion **2** an, während der sich das Gas auf die Temperatur T_{k} abkühlt und weitere Arbeit geleistet wird, $w_2 < 0$. Da beim adiabatischen Prozess keine Wärme ausgetauscht wird, ist die geleistete Arbeit gleich der Änderung der inneren Energie. Das Gas wird dann isotherm komprimiert (Schritt **3**), wobei Arbeit am

[17]Streng genommen haben wir das im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik noch nicht bewiesen. Wir hatten das zwar aus Gl. (116) geschlossen, diese Gleichung können wir aber erst mit dem totalen Differential der Entropie herleiten, also unter der *Voraussetzung*, dass die Entropie eine Zustandsgrösse ist. Jetzt wollen wir das aber erst einmal beweisen. Wenn wir an dieser Stelle streng sein wollen, müssen wir uns auf eine mikroskopische Theorie des idealen Gases berufen, die kinetische Gastheorie. In der Tat hat Clausius, der den Begriff der Entropie eingeführt hat, auf dieser Grundlage argumentiert. Im Prinzip ist das aber auch klar, wenn wir von einem idealen Gas aus Punktteilchen ausgehen, die nicht miteinander wechselwirken.

[18]Beachten Sie, das vom Gas geleistete Arbeit negativer Volumenarbeit entspricht, d.h. in diesem Schritt ist $w_1 < 0$

Gas verrichtet werden muss, $w_3 > 0$. Diese Volumenarbeit wird vollständig in Wärme q_k umgewandelt, da die innere Energie auch in diesem isothermen Schritt gleich bleibt. Schließlich wird das Gas adiabatisch komprimiert (Schritt **4**), wobei Arbeit am Gas verrichtet wird, $w_4 > 0$. Diese Volumenarbeit wird vollständig in innere Energie umgewandelt. Da die innere Energie eine Zustandsgröße ist und sich nur in den Schritten **2** und **4** ändert, muss $w_2 + w_4 = 0$ gelten.
Die gesamte während des Kreisprozesses geleistete Arbeit (positiv in Uhrzeigerrichtung) entspricht der in Abb. 10 stark umrandeten Fläche im p, V-Diagramm und der Volumenarbeit mit umgekehrtem Vorzeichen $-w_\mathrm{vol} = -(w_1 + w_3)$. Sie muss der Summe der ausgetauschten Wärmemengen $q = q_\mathrm{w} + q_\mathrm{k}$ entsprechen, da $w_\mathrm{vol} + q$ für den gesamten Kreisprozess Null sein muss. Es gilt also

$$w = q_\mathrm{w} + q_\mathrm{k}. \tag{161}$$

Wenn der Prozess in Uhrzeigerrichtung läuft, wird die Wärme bei der höheren Temperatur aus der Umgebung aufgenommen und ist daher q_w, so dass der Wirkungsgrad durch

$$\epsilon = \frac{|w|}{|q_\mathrm{w}|} \ . \tag{162}$$

gegeben ist. Die Betragsstriche können wir auch weglassen, weil die geleistete Arbeit und die bei der höheren Temperatur ausgetauschte Wärme immer das gleiche Vorzeichen haben. Mit Gl. (161) finden wir

$$\epsilon = \frac{q_\mathrm{w} + q_\mathrm{k}}{q_\mathrm{w}} = 1 - \frac{|q_\mathrm{k}|}{|q_\mathrm{w}|} \ , \tag{163}$$

wobei wir am Ende wieder Betragsstriche eingeführt und dabei berücksichtigt haben, dass q_w und q_k grundsätzlich verschiedene Vorzeichen haben.
Zur Vereinfachung nehmen wir nun an, dass der Carnot-Prozess an einem idealen Gas durchgeführt wird. Der Wirkungsgrad muss unabhängig davon sein, was für ein Gas wir benutzen, denn sonst könnten wir zwei Carnot-Prozesse so koppeln, dass wir Wärme vollständig in Arbeit umwandeln. Wir würden dafür die Maschine mit dem kleineren Wirkungsgrad rückwärts laufen lassen, wobei die Maschine mit dem größeren Wirkungsgrad die nötige Arbeit dafür liefert. Wegen des größeren Wirkungsgrades würde diese Maschine einen Überschuss an Arbeit produzieren, den wir entnehmen können, während wir für den Betrieb nur Wärme einbringen müssten. Ein solches Perpetuum mobile 2. Art ist aber gerade ausgeschlossen.

Wie bereits bemerkt, hebt sich die Arbeit während der beiden adiabatischen Schritte auf. In den isothermen Schritten gilt:

$$\begin{aligned} w_1 &= -q_\mathrm{w} = -nRT_\mathrm{w} \ln\left(V_\mathrm{B}/V_\mathrm{A}\right) \\ w_3 &= -q_\mathrm{k} = -nRT_\mathrm{k} \ln\left(V_\mathrm{D}/V_\mathrm{C}\right) \ . \end{aligned} \tag{164}$$

Für die Volumina gilt bei den adiabatischen Prozessen[19]

$$\begin{aligned} V_\mathrm{A} T_\mathrm{w}^c &= V_\mathrm{D} T_\mathrm{k}^c \\ V_\mathrm{C} T_\mathrm{k}^c &= V_\mathrm{B} T_\mathrm{w}^c \ . \end{aligned} \tag{165}$$

Durch Multiplizieren beider Gleichungen erhalten wir

$$V_\mathrm{A} V_\mathrm{C} T_\mathrm{w}^c T_\mathrm{k}^c = V_\mathrm{B} V_\mathrm{D} T_\mathrm{w}^c T_\mathrm{k}^c \tag{166}$$

und daraus

$$\frac{V_\mathrm{A}}{V_\mathrm{B}} = \frac{V_\mathrm{D}}{V_\mathrm{C}} \ . \tag{167}$$

Damit folgt aus Gl. (164)

$$w = w_1 + w_3 = -nR \ln\left(V_\mathrm{B}/V_\mathrm{A}\right)\left(T_\mathrm{w} - T_\mathrm{k}\right) \ . \tag{168}$$

Da

$$q_\mathrm{w} = -w_1 = nRT_\mathrm{w} \ln\left(V_\mathrm{B}/V_\mathrm{A}\right) \tag{169}$$

ist, finden wir

$$\epsilon_\mathrm{rev} = 1 - \frac{T_\mathrm{k}}{T_\mathrm{w}} \ . \tag{170}$$

Eine Carnot-Maschine ist also um so effizienter, um so größer das Verhältnis der höheren zur tieferen Temperatur ist. Der gleiche Wirkungsgrad muss sich ergeben, wenn wir den Prozess entlang der gleichen Linien im pV-Diagramm mit einem anderen, nichtidealen Medium führen. Anderenfalls könnten wir die Prozesse mit dem idealen und realen Medium in umgekehrter Richtung laufen lassen, wobei die in einem Prozess anfallende Arbeit den anderen Prozess treiben würde. Wenn wir geeignete Richtungen wählen, würden wir so einen Wärmeübergang von tiefer zu höherer Temperatur erreichen, ohne dafür Arbeit aufzuwenden. Das widerspräche dem zweiten Hauptsatz.

[19] Der Exponent c in den folgenden Gleichungen ergibt sich aus dem Poisson-Koeffzienten γ zu $1/(\gamma - 1)$

Da wir einen reversiblen Prozess betrachtet haben, können wir unmittelbar die Entropie angeben. Entropieänderungen treten nur in den isothermen Schritten **1** und **3** auf. Die gesamte Entropieänderung ist

$$\Delta s = \oint \mathrm{d}s = \frac{q_\mathrm{w}}{T_\mathrm{w}} + \frac{q_\mathrm{k}}{T_\mathrm{k}} \tag{171}$$

Durch Gleichsetzen von Gl. (163) und (170) erhalten wir außerdem

$$\frac{|q_\mathrm{k}|}{|q_\mathrm{w}|} = \frac{T_\mathrm{k}}{T_\mathrm{w}} \tag{172}$$

Daraus folgt

$$\frac{|q_\mathrm{k}|}{T_\mathrm{k}} = \frac{|q_\mathrm{w}|}{T_\mathrm{w}} \tag{173}$$

und weil beide Wärmen unterschiedliches Vorzeichen haben

$$\frac{q_\mathrm{k}}{T_\mathrm{k}} + \frac{q_\mathrm{w}}{T_\mathrm{w}} = 0 \ . \tag{174}$$

Damit folgt zunächst für den Carnot-Prozess in Gl. (171)

$$\oint \mathrm{d}s = 0 \ . \tag{175}$$

Rudolf Clausius hat 1865 gezeigt, dass sich jeder reversible Kreisprozess beliebig gut durch eine Kombination infinitesimal kleiner Carnot-Prozesse annähern lässt. Somit gilt Gl. (175) für jeden beliebigen reversiblen Kreisprozess. Die Entropie ist daher eine Zustandsgröße. Das muss übrigens auch für irreversible Kreisprozesse gelten, denn die Entropieänderung wird ja nach Gl. (159) grundsätzlich mit der *reversibel* ausgetauschten Wärme berechnet.

8.2.4 Entropieänderungen bei irreversiblen Prozessen

Wir betrachten jetzt Systeme, die zu jedem Zeitpunkt die gleiche Temperatur T wie ihre Umgebung haben, sich aber in anderen Größen (z. B. im Druck) von der Umgebung unterscheiden können. Die differentielle Entropieänderung des Systems sei $\mathrm{d}s$, diejenige der Umgebung sei $\mathrm{d}s'$. Für einen irreversiblen Prozess gilt nach dem zweiten Hauptsatz für die gesamte Änderung der Entropie des abgeschlossenen Systems (geschlossenes System und

dessen Umgebung)

$$\mathrm{d}s + \mathrm{d}s' > 0 \ . \tag{176}$$

Für beliebige Prozesse gilt

$$\mathrm{d}s \geq -\mathrm{d}s' \ , \tag{177}$$

wobei das Gleichheitszeichen ausschließlich für reversible Prozesse zutrifft. Die tatsächlich ausgetauschte Wärmemenge sei $\mathrm{d}q$, so dass $\mathrm{d}s' = -\mathrm{d}q/T$. Dann folgt die *Clausius'sche Ungleichung*

$$\mathrm{d}s \geq \frac{\mathrm{d}q}{T} \ . \tag{178}$$

Dann folgt aus Gl. (159), dass die reversibel ausgetauschte Wärme immer größer sein muss als die bei einem irreversiblen Prozess ausgetauschte.
An zwei Beispielen wird das etwas deutlicher. Wir ermitteln dabei das Vorzeichen der nach Gl.(159) definierten Entropie für zwei irreversible Prozesse und finden, dass für diese freiwillig ablaufenden Prozesse tatsächlich eine Zunahme der Entropie beobachtet wird.
Freiwillige Expansion. Wir betrachten die irreversible adiabatische Ausdehnung eines Gases. Bei einem adiabatischen Prozess gilt $\mathrm{d}q = 0$, gleichzeitig muss wegen der Irreversibilität des Prozesses nach der Clausius'schen Ungleichung $\mathrm{d}s > 0$ sein.
Im Fall einer irreversiblen *isothermen* Expansion eines idealen Gases ($u =$ const. für $T =$ const.) gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$\mathrm{d}u = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w = 0 \ . \tag{179}$$

Findet die Expansion ins Vakuum statt, so ist $\mathrm{d}w = 0$, es muss also wiederum $\mathrm{d}q = 0$ gelten. Auch hier muss aber wegen der Irreversibilität $\mathrm{d}s > 0$ sein. In beiden Prozessen ändert sich die Entropie der Umgebung nicht, weil keine Wärme ausgetauscht wird, die Entropie des betrachteten Systems wird aber größer. Da jeweils $\mathrm{d}s > 0$ und $\mathrm{d}s' = 0$ ist, ist die Entropieänderung des gesamten abgeschlossenen Systems positiv. Für die beide irreversiblen, freiwillig ablaufenden Prozesse finden wir also tatsächlich jeweils eine Entropiezunahme.
Das Konzept der Entropie sieht hier noch verdächtig nach einem Zirkelschluss aus, bzw. es ist bis zu diesem Punkt nur für Einzelbeispiele belegt,

dass die Entropie bei freiwillig ablaufenden Prozessen wächst. Das Konzept wird aber etwas klarer, wenn man die Entropieänderung $\mathrm{d}s$ des geschlossenen Systems in zwei Teile zerlegt

$$\mathrm{d}s = \mathrm{d_e}s + \mathrm{d_i}s \ , \tag{180}$$

wobei $\mathrm{d_e}s$ der Anteil ist, der aus dem Austausch von Energie mit der Umgebung resultiert und $\mathrm{d_i}s$ derjenige, der von irreversiblen Prozessen *innerhalb* des geschlossenen Systems herrührt. In unseren beiden Beispielen ist $\mathrm{d_e}s = 0$ und $\mathrm{d_i}s > 0$.

Grundsätzlich muss $\mathrm{d_i}s \geq 0$ **für abgeschlossene, geschlossene und offene Systeme** gelten, weil $\mathrm{d_i}s \neq 0$ immer aus irreversiblen Prozessen resultiert. Das Gleichheitszeichen zeigt auch hier reversible Prozesse an. Wir sind damit nicht mehr auf die heuristische Zerlegung und den Umweg über die reversibel ausgetauschte Wärme angewiesen.

Die Zerlegung ist auch auf offene Systeme anwendbar, wobei $\mathrm{d_e}s$ dann alle Entropieänderungen durch Energie- und Stoffaustausch mit der Umgebung umfasst.

Da s eine Zustandsgrösse ist, gilt

$$\oint \mathrm{d}s = \oint \mathrm{d_e}s + \oint \mathrm{d_i}s = 0 \tag{181}$$

und daraus folgt sowohl für geschlossene als auch offene Systeme

$$\oint \mathrm{d_e}s = \oint \frac{\mathrm{d}q}{T} \leq 0 \ , \tag{182}$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für einen reversiblen Prozess gilt und $\mathrm{d}q$ die tatsächlich im irreversiblen Prozess mit der Umgebung ausgetauschte Wärme ist. Daraus ergibt sich wiederum, dass ein irreversibler Kreisprozess grundsätzlich zu einem Entropiezuwachs der Umgebung, $\Delta s' = -\int \mathrm{d_e}s > 0$, führt.

So abstrakt diese Überlegungen klingen, so weit reichend sind ihre Folgen. Jeder in einem abgeschlossenen System freiwillig ablaufende Prozess ist irreversibel und mit einem Zuwachs der Entropie dieses Systems verbunden. Damit bekommt die Zeitachse der Physik einen Richtungssinn, der in den Grundgleichungen der Quantenmechanik nicht vorgegeben ist. Sobald wir ein System in guter Näherung als abgeschlossen betrachten können, wissen wir, dass seine Entropie immer nur wachsen kann. Ein Zustand höherer

Entropie entspricht dann immer einem späteren Zeitpunkt als ein Zustand niedrigerer Entropie.[20]

8.2.5 Grundzüge der irreversiblen Thermodynamik

Die irreversible Thermodynamik verzichtet im Gegensatz zur klassischen Thermodynamik auf die Annahme, dass das gesamte betrachtete System sich im Gleichgewicht befinden muss. Stattdessen wird nur noch vorausgesetzt, dass sich hinreichend kleine Volumenelemente in einem *lokalen Gleichgewicht* befinden. Auch das ist eine Näherung, jedoch eine viel weniger drastische als diejenige der klassischen (Gleichgewichts-)Thermodynamik.

local equilibrium

In der irreversiblen Thermodynamik sind alle intensiven Größen, wie z.B. Druck und Temperatur lokal definiert, d.h. sie werden im Allgemeinen ortsabhängig. Das betrachtete System muss deshalb nicht mehr notwendigerweise homogen sein. Extensive Größen wie die innere Energie u und die Entropie s werden durch ihre ortsabhängigen Dichten ersetzt, die wir in diesem Skript durch Symbole mit Tilde ($\tilde{u}$ bzw. $\tilde{s}$) bezeichnen. So ist z.B. die *Entropiedichte* $\tilde{s}$ in einem Volumenelement der Quotient aus der Entropie dieses Volumenelements und seinem Volumen. Die Stoffmengen werden analog durch lokale Konzentrationen ersetzt.

entropy density

Mit diesen Größen können irreversible Prozesse als *thermodynamische Flüsse* verstanden werden, die durch *thermodynamische Kräfte* getrieben werden. Zum Beispiel verursacht ein Temperaturgradient (thermodynamische Kraft) einen Wärmefluss (thermodynamischer Fluss) $J_q = \mathrm{d}q/\mathrm{d}t$, wobei über $\mathrm{d}t$ die Zeit als Variable in die Theorie eingeführt wird. Allgemein spricht man von einem Fluss

thermodynamic flows

thermodynamic forces

$$J_x = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{183}$$

der Größe x.

[20] Daraus hat schon Clausius geschlossen, dass die Entropie des gesamten Universums stetig wachsen müsse und dass Universum im Zustand maximaler Entropie schließlich zum Stillstand käme (Wärmetod). Auch *Kondepudi, 2008* übernimmt dieses Argument. Aus zwei Gründen halte ich die Folgerung für unzulässig. Erstens ist es mathematisch fragwürdig, für ein möglicherweise unendlich großes System eine Zustandsgröße zu definieren, die nicht nur stetig wächst, sondern ein Maximum auch erreicht. Mit anderen Worten ist es nicht klar, dass man ein unendliches Universum als ein abgeschlossenes System im Sinne der Thermodynamik betrachten darf. Zweitens gibt es nach der Relativitätstheorie keine ausgezeichnete Zeitachse. Man müsste also zunächst eine relativistische irreversible Thermodynamik entwickeln und dann zeigen, dass die Entropie eines abgeschlossenen Universums auf der Zeitachse eines beliebigen Beobachters innerhalb dieses Universums stetig wächst.

Die irreversible Entropieänderung $\mathrm{d_i}s$ ist ein Ergebnis solche Flüsse. Mit der thermodynamischen Kraft F kann sie zunächst auch ohne die Zeit als Variable eingeführt werden

$$\mathrm{d_i}s = \sum_k F_k \mathrm{d}x_k \geq 0 \ , \tag{184}$$

wobei der Index k über alle entropieerzeugenden Flüsse läuft. Für unser Beispiel eines Wärmeflusses gilt

$$F_q = \frac{1}{T_{\mathrm{kalt}}} - \frac{1}{T_{\mathrm{warm}}} \ . \tag{185}$$

Dabei ist T_{kalt} die niedrigere und T_{warm} die höhere Temperatur und $\mathrm{d}x_k$ ist durch $\mathrm{d}q$ zu ersetzen.

Für einen Stofffluss wird die thermodynamische Kraft mit Hilfe der *Affinität* angegeben, die wir in Abschnitt 9.3.3 einführen werden.

affinity

Wir können nun den 2. Hauptsatz in einer Form ausdrücken, die explizit die Zeit enthält

$$\frac{\mathrm{d_i}s}{\mathrm{d}t} = \sum_k F_k \frac{\mathrm{d}x_k}{\mathrm{d}t} = \sum_k F_k J_k \geq 0 \ . \tag{186}$$

Die damit neu eingeführte Größe $\mathrm{d_i}s/\mathrm{d}t$ ist die *Geschwindigkeit der Entropieproduktion*. An Gl. (186) ist bemerkenswert, dass nur die Summe aller Entropiezuwächse positiv sein muss, nicht aber jeder einzelne Summand. Folglich können stark freiwillige Einzelprozesse den Ablauf anderer Prozesse bewirken, die in einer isolierten Betrachtung (schwächer) unfreiwillig wären und daher nicht ablaufen würden.

rate of entropy production

Analog wird der Entropieaustausch des Systems mit seiner Umgebung $\mathrm{d_e}s$ durch Flüsse von Wärme und Stoffen beschrieben. Für abgeschlossene Systeme gilt

$$\mathrm{d_e}s = 0 \ \langle \text{abgeschlossenes System} \rangle \ , \tag{187}$$

für geschlossene Systeme

$$\mathrm{d_e}s = \frac{\mathrm{d}q}{T} = \frac{\mathrm{d}u + p\mathrm{d}V}{T} \ \langle \text{geschlossenes System} \rangle \ , \tag{188}$$

und für offene Systeme

$$\mathrm{d_e}s = \frac{\mathrm{d}q}{T} + (\mathrm{d_e}s)_{\mathrm{Stoff}} \ \langle \text{offenes System} \rangle \ , \tag{189}$$

wobei wir $(\mathrm{d_e}s)_{\mathrm{Stoff}}$ in Abschnitt 9.3.3 einführen werden.
Ein Vorteil dieser Formulierung ist, dass für jegliche Art von Systemen $\mathrm{d_i}s \geq 0$ gilt und dass diese Gesetzmäßigkeit auch auf beliebige *Teilsysteme* übertragbar ist. Ferner ist $\mathrm{d}q$ die tatsächlich ausgetauschte Wärme. subsystems
Dadurch wird in der Entropieberechnung der Umweg über einen hypothetischen reversiblen Prozess vom gleichen Anfangs- zum gleichen Endzustand überflüssig.
Im Folgenden werden wir im Rahmen der klassischen Thermodynamik bleiben, so lange sich dadurch keine konzeptionellen Probleme ergeben. Dadurch wahren wir den Anschluss an gängige Lehrbücher. Dort, wo es das Verständnis oder die Rechnung erleichtert, werden wir allerdings auf die Konzepte der irreversiblen Thermodynamik zurückgreifen.

8.2.6 Das totale Differential der Entropie

Für *reine Stoffe* drückt man die Entropie in der Regel als Funktion der Temperatur T, des Drucks p und der Stoffmenge n aus. Änderungen der Entropie werden dann durch das totale Differential

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial s}{\partial n}\right)_{T,p} \mathrm{d}n \tag{190}$$

beschrieben. Die ersten beiden partiellen Differentiale sind aus der Definition der Entropie erhältlich, wobei wir für die reversibel ausgetauschte Wärme Gl. (117) einsetzen. Wir erhalten

$$(\mathrm{d}s)_n = \frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}}{T} = \frac{1}{T}\left\{c_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T,n} - V\right]\mathrm{d}p\right\} = c_p \mathrm{d}\ln T - \alpha V \mathrm{d}p \ . \tag{191}$$

Der dritte Differentialquotient in Gl. (190) stellt die molare Entropie S_* des reinen Stoffs dar. Insgesamt erhalten wir also

$$\mathrm{d}s = c_p \mathrm{d}\ln T - \alpha V \mathrm{d}p + S_* \mathrm{d}n \ , \tag{192}$$

bzw. für das totale Differential der *molaren* Entropie

$$\mathrm{d}S_* = C_{p*} \mathrm{d}\ln T - \alpha V_{m,*} \mathrm{d}p \ . \tag{193}$$

Das tiefgestellte Symbol $*$ weist darauf hin, dass wir einen reinen Stoff betrachten.

Von den Größen auf der rechten Seite der Gleichung sind T und bei reinen Stoffen C_p und das Molvolumen V_m grundsätzlich positiv. Auch der thermische Ausdehungskoeffizient α ist in der Regel positiv, eine Ausnahme macht z.B. Wasser zwischen 0 und 4°C. Daraus folgt

- Die molare Entropie reiner Stoffe nimmt mit steigender Temperatur immer zu und mit steigendem Druck in der Regel ab.

Für ideale Gase folgt aus $\alpha = 1/T = R/(pV_m)$

$$\mathrm{d}S_* = C_{p*}\mathrm{d}\ln T - R\mathrm{d}\ln p \ . \ \langle\text{ideales Gas}\rangle \tag{194}$$

Für isotherme Prozesse an idealen Gasen gilt daher

$$(\Delta S_*)_T = -R\ln\left(p_\mathrm{E}/p_\mathrm{A}\right) \ . \ \langle\text{ideales Gas}\rangle \tag{195}$$

Für *Mischphasen* sind die Zustandsvariablen die Temperatur T, der Druck p und die Stoffmenge n_i aller beteiligten Stoffe. Das totale Differential lautet dann

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p,n_j}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T,n_j}\mathrm{d}p + \sum_i \left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}\mathrm{d}n_i \ , \tag{196}$$

wobei der untere Index n_j des letzten partiellen Differentials bedeutet, dass alle Stoffmengen außer derjenigen des Stoffs mit dem Index i konstant gehalten werden. Die ersten beiden partiellen Differentialquotienten sind sinngemäß so zu interpretieren wie für reine Stoffe, nur dass sich Wärmekapazität, Ausdehnungskoeffizient und Volumen nun auf die Mischphase beziehen. Die Differentialquotienten nach dem Summenzeichen sind *partielle molare Entropien*

$$S_i = \left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ . \tag{197}$$

Lassen wir die intensiven Variablen T und p konstant, so ergibt die Integration des totalen Differentials

$$s = \sum_i n_i S_i \ . \tag{198}$$

Die Entropie einer Mischphase ist also die Summe der partiellen molaren Entropien der Komponenten, jeweils multipliziert mit deren Stoffmengen. Die S_i kann man aus absoluten molaren Entropien der reinen Stoffe und

aus Mischungsentropien berechnen. Die Mischungsentropie betrachten wir weiter unten.
Für Stoffumwandlungsprozesse, insbesondere auch chemische Reaktionen gilt mit der Reaktionslaufzahl ξ

$$(\mathrm{d}s)_{T,p} = \sum \nu_i S_i \mathrm{d}\xi \ . \tag{199}$$

So kann man analog zur Reaktionsenthalpie eine *partielle molare Reaktionsentropie* $\Delta_\mathrm{R} S$ definieren

$$\Delta_\mathrm{R} S = \left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum \nu_i S_i \ . \tag{200}$$

8.2.7 Phasenumwandlungsentropien

Für Phasenumwandlungen reiner Stoffe können wir in Gl. (200) $\nu_2 = +1$ für die enstehende Phase (Symbol ") und $\nu_1 = -1$ für die verschwindende Phase (Symbol ') einsetzen und erhalten

$$\Delta_\mathrm{trans} S_* = S_*'' - S_*' \ . \tag{201}$$

Solche Phasenumwandlungen reiner Stoffe verlaufen häufig bei konstanter Temperatur T_trans und konstantem Druck nahezu im Gleichgewicht, also auch nahezu reversibel. Die reversible Wärme ist dann gleich der Phasenumwandlungsenthalpie. Deshalb gilt für die *molare Phasenumwandlungsentropie* eines reinen Stoffes

$$\Delta_\mathrm{trans} S_* = \frac{\Delta_\mathrm{trans} H_*}{T_\mathrm{trans}} \ . \tag{202}$$

Für viele Flüssigkeiten ist die *molare Verdampfungsentropie* bei ihrer Siedetemperatur unter Normaldruck annähernd gleich und durch die empirische Regel von Pictet und Trouton gegeben

$$\Delta_\mathrm{v} S_* \approx 84 \ldots 92 \ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}} \ . \tag{203}$$

8.2.8 Mischungsentropien

Mischungsprozesse verlaufen irreversibel. Bei der isothermen Herstellung der Mischung wird Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Wärmeaustausch wird zum Beispiel beim Verdünnen von konzentrierter Schwefelsäure mit

Wasser (erst das Wasser, dann die Säure ...) beobachtet. Durch Vorzeichenumkehr des Wärmeaustauschs erreicht man aber keine Entmischung in die Komponenten. Will man die Entropieänderung berechnen, muss man einen reversiblen Weg suchen.
Die *Mischungsentropie* definiert man durch

$$\Delta_{\mathrm{M}} s = s_2 - s_1 = \sum_i n_i S_i - \sum_i n_i S_{i*} = \sum_i n_i \left(S_i - S_{i*}\right) \ . \tag{204}$$

Mit den *partiellen molaren Mischungsentropien*

$$\Delta_{\mathrm{M}} S_i = S_i - S_{i*} \tag{205}$$

gilt also für die gesamte Mischungsentropie

$$\Delta_{\mathrm{M}} s = \sum_i n_i \Delta_{\mathrm{M}} S_i \tag{206}$$

und für die *mittlere molare Mischungsentropie*

$$\Delta_{\mathrm{M}} \overline{S} = \sum_i x_i \Delta_{\mathrm{M}} S_i \ . \tag{207}$$

Im Folgenden berechnen wir die Mischungsentropie idealer Gase, die zunächst rein unter den Drücken $p_{\mathrm{A}*}$ und $p_{\mathrm{B}*}$ mit den Volumina $V_{\mathrm{A}*}$ und $V_{\mathrm{B}*}$ vorliegen. Da für ideale Gase das Gesamtvolumen die Summe der Teilvolumina sein muss, nehmen die Gase nach der Mischung das Volumen $V = V_{\mathrm{A}*} + V_{\mathrm{B}*}$ ein. Als ersten Schritt expandieren wir also die beiden Gase isotherm auf dieses Volumen ohne sie bereits zu mischen. Diese isotherme Expansion kann reversibel geführt werden. Die Partialdrücke in diesem Volumen sind dann nach der Zustandsgleichung idealer Gase durch

$$\begin{aligned} \frac{p_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{A}*}} &= \frac{V_{\mathrm{A}*}}{V} \\ \frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}*}} &= \frac{V_{\mathrm{B}*}}{V} \end{aligned} \tag{208}$$

gegeben. Die Entropieänderungen bei den Expansionen betragen nach Gl. (195)

$$\Delta s_{\mathrm{A}} = -n_{\mathrm{A}} R \ln \frac{p_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{A}*}}$$

$$\Delta s_{\mathrm{B}} \quad = \quad -n_{\mathrm{B}} R \ln \frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}*}} \ . \tag{209}$$

Den eigentlichen Mischvorgang können wir als Gedankenexperiment reversibel durchführen, wenn wir uns *semipermeable Wände* vorstellen. Diese Wände lassen jeweils nur einen der Stoffe durch. Es gibt einige Realisierungen semipermeabler Wände, zum Beispiel glühendes Pt oder Pd für H_2 oder eine Schweinsblase für Wasserdampf. Die reversible Wärme des eigentlichen Mischungsvorgangs ist für ideale Gase Null, denn es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen A und B und daher bei konstanter Temperatur keine Änderung der inneren Energie und bei konstantem Volumen keine Volumenarbeit. Damit stammt die Gesamtentropie des Mischungsprozesses aus dem ersten Schritt

$$\Delta_{\mathrm{M}} s = -R \left(n_{\mathrm{A}} \ln \frac{p_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{A}*}} + n_{\mathrm{B}} \ln \frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}*}} \right) \ . \tag{210}$$

Ein interessanter Spezialfall ist $p_{\mathrm{A}*} = p_{\mathrm{B}*} = p$, wobei p der Gesamtdruck der Mischung ist. Dann ist keinerlei Druckausgleich nötig und es gilt

$$\begin{aligned} \frac{p_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{A}*}} &= \frac{p_{\mathrm{A}}}{p} = x_{\mathrm{A}} \\ \frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}*}} &= \frac{p_{\mathrm{B}}}{p} = x_{\mathrm{B}} \ , \end{aligned} \tag{211}$$

woraus folgt

$$\Delta_{\mathrm{M}} s = -R \left(n_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}} \right) \ . \tag{212}$$

Durch Division durch $\sum n_i$ erhalten wir

$$\Delta_{\mathrm{M}} \overline{S} = -R \left(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}} \right) \ . \tag{213}$$

Durch Vergleich von Gl. (212) mit Gl. (206) findet man für die partiellen molaren Mischunsgentropien

$$\Delta_{\mathrm{M}} S_i = -R \ln x_i \ . \tag{214}$$

Obwohl bei idealen Gasen die Mischungsenthalpie und das Mischungsvolumen Null sind, ist also die Mischungsentropie von Null verschieden, nämlich beim isobaren Mischen positiv. Der Grund ist, dass nach dem Mischen jeder Komponente ein größeres Gesamtvolumen zur Verfügung steht, über das sich die Gasteilchen regelllos verteilen können. Die Unordnung jeder einzel-

nen Komponente wird also auf einen größeren Raumbereich ausgedehnt und wächst damit. Die Gleichungen (213) und (214) lassen sich auch für die Mischung kondensierter Phasen herleiten, sofern sich die Komponenten auch dabei ideal verhalten.

8.2.9 Das Nernst'sche Wärmetheorem (Dritter Hauptsatz)

Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt gehen alle Entropiedifferenzen asymptotisch gegen Null, wie zunächst für kristalline Feststoffe festgestellt wurde. Walter Nernst hat diese Erkenntnis verallgemeinert, sie wird deshalb als *Nernst'sches Wärmetheorem* und mitunter, besonders in der englischsprachigen Literatur, auch als dritter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Die Formulierung des Nernst'schen Wärmetheorems lautet

$$\lim_{T \to 0} \Delta s = 0 \ , \tag{215}$$

wobei ein Vorgang in einem geschlossenen System betrachtet wird, an dem nur Phasen beteiligt sind, die sich im inneren Gleichgewicht befinden oder die sich in einem eingefrorenen Nichtgleichgewicht befinden, das nicht gestört wird.

Auf dieser Grundlage kann man eine absolute Entropieskala *definieren*, weil man die Entropie aller ideal kristallinen Elemente am absoluten Nullpunkt gleich Null setzt. Alle Entropien bei höheren Temperaturen sind dann positiv. Verbindungen können am absoluten Nullpunkt im ideal kristallinen Zustand ebenfalls eine Entropie von Null erreichen. Diese Konvention stammt von Planck. Die Entropie eines reinen Gases bei einer Temperatur T berechnet sich demnach als

$$S_*(T) = \int_{0\mathrm{K}}^{T_\mathrm{F}} C_p(s)\mathrm{d}\ln T + \frac{\Delta_\mathrm{F} H}{T_\mathrm{F}} + \int_{T_\mathrm{F}}^{T_\mathrm{V}} C_p(l)\mathrm{d}\ln T + \frac{\Delta_\mathrm{V} H}{T_\mathrm{V}} + \int_{T_\mathrm{V}}^{T} C_p(g)\mathrm{d}\ln T \ . \tag{216}$$

8.2.10 Die Standardreaktionsentropie

Man kann Absolutwerte von Entropien bei jeder gewünschten Temperatur tabellieren. Für den Druck nimmt man in der Regel Standardbedingungen an, man tabelliert also $S^\ominus$. Damit kann man Standardreaktionsentropien

berechnen

$$\Delta_{\mathrm{R}} S^{\ominus} = \sum_i \nu_i S_i^{\ominus} \ . \tag{217}$$

Allgemein gilt, dass $\Delta_{\mathrm{R}} S^{\ominus}$ um so positiver ist, je mehr sich die Zahl der Gas- und Flüssigkeitsmoleküle durch die Reaktion vergrößert, um so negativer, je mehr sich diese Zahl verkleinert.

8.2.11 Grenzen der Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes

Der zweite Hauptsatz wurde aufgrund von Erfahrungen mit Systemen formuliert, die sehr groß sind, also sehr viele Teilchen enthalten. Er kann nicht ohne weiteres auf beliebig kleine Systeme angewendet werden. Betrachtet man zum Beispiel die Bewegung eines einzelnen Teilchens, so kann man nicht entscheiden, ob es sich um ungeordnete oder geordnete Bewegung handelt, ob also Arbeit geleistet wird, oder eine thermische Bewegung stattfindet. Diese Frage ist nur dann beantwortbar, wenn man mehrere Teilchen betrachtet. Stellt man sich aber eine sehr kleine Zahl von Teilchen vor, sagen wir zwei, dann ist es nicht sehr unwahrscheinlich, dass eine ungeordnete Bewegung zufällig für kurze Zeit in eine geordnete (gleichgerichtete) Bewegung der zwei Teilchen übergeht. Ein Cluster aus sehr wenigen Atomen, kann also durchaus gelegentlich von seiner Unterlage nach oben hüpfen. Befinden sich je vier Stickstoffmoleküle und Sauerstoffmoleküle in einem Behälter, wird es auch hin und wieder spontan zur Entmischung kommen, d.h. alle Sauerstoffmoleküle sind in der rechten Hälfte und alle Stickstoffmoleküle in der linken Hälfte. Die Wahrscheinlichkeit dafür beträgt $1/2^8 = 1/256 \approx 0.4\%$. Je größer die Anzahl der Teilchen wird, desto unwahrscheinlicher werden aber solche Zufälle. Schon bei je 4000 N_2- und O_2-Molekülen ist eine solche Entmischung extrem unwahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit beträgt $1/2^{8000}$- einen solchen Vorgang wird man nie beobachten. Allgemein kann man sagen, dass man im Bereich molekularer Abmessungen mit Schwankungserscheinungen rechnen muss, auf die der zweite Hauptsatz nicht anwendbar ist. Wärme und Temperatur sind überhaupt nur für hinreichend große Systeme definiert.

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 113-127
Engel/Reid,2006: S. 99–124
Wedler,1997: S. 55–79, 294–298

Kondepudi,2008: p. 97–139

9 Allgemeine Gesetze des Gleichgewichts

9.1 Anwendung der Hauptsätze auf geschlossene Systeme

9.1.1 Kriterien für Freiwilligkeit, Gleichgewicht und Zwang

Der zweite Hauptsatz gibt ein Kriterium für die Freiwilligkeit von Prozessen in *abgeschlossenen* Systemen an. In einem geschlossenen Teilsystem kann die Entropie allerdings sehr wohl bei einem freiwilligen Vorgang abnehmen. Zum Beispiel ist das beim Erstarren eine Flüssigkeit oder Kondensieren eines Gases am Phasenumwandlungspunkt der Fall. Außerdem kann man Prozesse, die nicht freiwillig ablaufen, durch Zufuhr von Arbeit erzwingen, zum Beispiel die Kompression eines Gases oder die Abscheidung eines unedlen Metalls aus einer Salzlösung oder Schmelze durch Elektrolyse. Die Frage, ob ein bestimmter Stoffwandlungsprozess in einem geschlossenen System freiwillig abläuft und wenn nicht, unter welchen Bedingungen er sich erzwingen lässt, ist aber praktisch von Interesse. Wir können sie nicht allein durch eine Entropiebetrachtung beantworten. Im Folgenden leiten wir ein Kriterium her, das die Frage entscheidet.
Wir kennen bereits ein Kriterium für das geschlossene Teilsystem, das sich aus der Clausius'schen Ungleichung (178) ergibt

$$\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}} - \mathrm{d}q \geq 0 \ , \tag{218}$$

wobei das Gleichheitszeichen ausschließlich für einen reversiblen Prozess gilt. Aus dem ersten Hauptsatz folgt ganz allgemein

$$\begin{aligned} \mathrm{d}u &= \mathrm{d}q + \mathrm{d}w = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w_p + \mathrm{d}w_{\mathrm{n}} \\ &= \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}} + \mathrm{d}w_{\mathrm{rev}} = \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}} + \mathrm{d}w_p + \mathrm{d}w_{\mathrm{n,rev}} \ . \end{aligned} \tag{219}$$

Hier haben wir die Arbeit in einen Anteil isobarer Volumenarbeit w_p und einen Anteil von Nutzarbeit w_{n} aufgeteilt, wobei die Nutzarbeit reversibel oder irreversibel ausgetauscht werden kann. Die isobare Volumenarbeit ist bei reversibler und irreversibler Prozessführung die gleiche, weil ein isobarer Prozess die Gleichheit von Systemdruck und äußerem Druck, also quasistatische Bedingungen, also Reversibilität voraussetzt.
Aus den beiden Gleichungen (218) und (219) folgt

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{n,rev}} - \mathrm{d}w_{\mathrm{n}} \leq 0 \ , \tag{220}$$

wobei wiederum das Gleichheitszeichen ausschließlich für reversible Vorgänge gilt. Diese ganz allgemeine Gleichung macht eine bemerkenswerte Voraussage: die vom geschlossenen System abgegebene Nutzarbeit (negatives Vorzeichen) ist bei einem reversiblen Prozess vom Betrag her grundsätzlich größer als bei einem irreversiblen Prozess. Bei einer irreversiblen Prozessführung wird ein Teil der Änderung der inneren Energie für eine Entropieproduktion verbraucht und steht nicht als Nutzarbeit zur Verfügung.
Nutzarbeit kann dem System mit einer geeigneten Vorrichtung entnommen werden. Ihre Einführung erlaubt uns nun, Kriterien für Freiwilligkeit, Gleichgewicht und Zwang aufzustellen. Wir beachten, dass die Ungleichung (220) erfüllt sein muss und dass $\mathrm{d}w_\mathrm{n} = 0$ ist, falls es keine besondere Vorrichtung zum Austausch von Nutzarbeit gibt. Wir können also folgende Vorgänge unterscheiden

- **Das System könnte bei reversiblem Ablauf Nutzarbeit abgeben.** ($\mathrm{d}w_\mathrm{n,rev} < 0$). Solche Vorgänge können ohne eine besondere Vorrichtung zum Austausch von Nutzarbeit stattfinden, verlaufen dann aber irreversibel.

- **Der Vorgang kann ohne Austausch von Nutzarbeit reversibel geführt werden.** ($\mathrm{d}w_\mathrm{n,rev} = 0$). Falls es keine Vorrichtung zum Austausch von Nutzarbeit gibt, können solche Vorgänge nur reversibel durchgeführt werden. Dann sind sie aber unendlich langsam, vom thermodynamischen Standpunkt her ändert sich an den Systemvariablen nichts. Diesen Zustand des Systems bezeichnet man als *thermodynamisches Gleichgewicht*.

- **Vorgänge, die auch bei reversibler Durchführung nur unter Zufuhr von Nutzarbeit möglich sind** ($\mathrm{d}w_\mathrm{n,rev} > 0$) Solche Vorgänge bezeichnet man als erzwungene Vorgänge. In Systemen ohne Vorrichtung zum Austausch von Nutzarbeit sind sie nicht möglich, vielmehr würde der entgegengesetzte Vorgang freiwillig ablaufen.

Ein Beispiel für den dritten Typ von Vorgängen ist eine Elektrolyse. Schaltet man die Spannung an den Elektroden ab (oder entfernt die Elektroden), so wird sich das abgeschiedene unedle Metall wieder aufzulösen beginnen.
Zusammengefasst gilt, dass bei differentiellen Vorgängen in *geschlossenen*

Systemen die folgenden Kriterien gelten

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{n,rev}} = \left\{ \begin{array}{ll} < 0 & \text{Freiwilligkeit} \\ = 0 & \text{Gleichgewicht} \\ > 0 & \text{Zwang} \end{array} \right\} \tag{221}$$

9.2 Die freie Enthalpie und die freie Energie

Ein Kriterium auf der Basis einer *Prozessgröße* ist unpraktisch, weil sich Prozessgrößen nicht sinnvoll tabellieren lassen. Man kann auf ihrer Basis also keine Vorhersagen machen. Für Vorhersagen benötigen wir ein Kriterium auf der Basis von *Zustandsgrößen*. Die Prozessgröße Wärme hatten wir bereits zuvor für isobare bzw. isochore Prozesse als eine Änderung der Zustandsgrößen Enthalpie bzw. innere Energie ausgedrückt. Wir müssen jetzt also die reversible Nutzarbeit als Änderung von Zustandsgrößen ausdrücken. Aus Gl. (219) folgt

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{n,rev}} = \mathrm{d}u - \mathrm{d}w_p - \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}} \ . \tag{222}$$

Wir ersetzen die reversibel ausgetauschte Wärme anhand der Entropiedefinition und die isobare Volumenarbeit durch $p\mathrm{d}V$ und erhalten

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{n,rev}} = \mathrm{d}u + p(\mathrm{d}V)_p - T\mathrm{d}s \ . \tag{223}$$

Bei isobar-isothermen Prozessen (p und T konstant) kann diese Gleichung einfach integriert werden

$$\begin{aligned} w_{\mathrm{n,rev}} &= \Delta u + p\Delta V - T\Delta s = u_2 - u_1 + p(V_2 - V_1) - T(s_2 - s_1) \\ &= (u_2 + pV_2 - Ts_2) - (u_1 + pV_1 - Ts_1) = g_2 - g_1 \ . \end{aligned} \tag{224}$$

Die Größe

$$g = u + pV - Ts = h - Ts \tag{225}$$

bezeichnen wir als *freie Enthalpie*. Da h, s und T Zustandsgrößen sind, ist g ebenfalls eine Zustandsgröße. Das Symbol g erinnert an Josiah Willard Gibbs, der das Konzept einer freien Enthalpie um 1875 zuerst eingeführt hat.

Gibbs free energy

Für isochor-isotherme Prozesse (V und T konstant) gilt entsprechend

$$w_{\mathrm{n,rev}} = \Delta u - T\Delta s = (u_2 - Ts_2) - (u_1 - Ts_1) \ . \tag{226}$$

Die Größe

$$f = u - Ts \tag{227}$$

bezeichnen wir als *freie Energie*. Sie ist ebenfalls eine Zustandsgröße. Die entsprechenden totalen Differentiale sind

Helmholtz free energy

$$\begin{aligned} \mathrm{d}g &= \mathrm{d}u + V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V - s\mathrm{d}T - T\mathrm{d}s \\ \mathrm{d}f &= \mathrm{d}u - s\mathrm{d}T - T\mathrm{d}s \ . \end{aligned} \tag{228}$$

Unter speziellen Bedingungen ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathrm{d}g &= \mathrm{d}u + p\mathrm{d}V - T\mathrm{d}s = \mathrm{d}w_{\mathrm{n,rev}} \ , \ \langle T, p = \mathrm{const.}\rangle \\ \mathrm{d}f &= \mathrm{d}u - T\mathrm{d}s = \mathrm{d}w_{\mathrm{n,rev}} \ , \ \langle T, V = \mathrm{const.}\rangle \end{aligned} \tag{229}$$

Für diese beiden Arten von Vorgängen haben wir somit neue, einfacher zu handhabende Kriterien für die Klassifizierung von Prozessen in geschlossenen Systemen. Für isotherm-isobare Vorgänge entspricht

$$(\mathrm{d}g)_{T,p} = \left\{ \begin{array}{cc} < 0 & \text{Freiwilligkeit} \\ = 0 & \text{Gleichgewicht} \\ > 0 & \text{Zwang} \end{array} \right\} \tag{230}$$

und für isotherm-isochore Vorgänge entspricht

$$(\mathrm{d}f)_{T,V} \left\{ \begin{array}{cc} < 0 & \text{Freiwilligkeit} \\ = 0 & \text{Gleichgewicht} \\ > 0 & \text{Zwang} \end{array} \right\} \tag{231}$$

Ferner gilt für beliebige isotherme Vorgänge für die *gesamte* reversibel ausgetauschte Arbeit

$$\Delta f = w_{\mathrm{rev}} \ \langle T = \mathrm{const.}\rangle \tag{232}$$

und für die reversibel ausgetauschte Wärme

$$T\Delta s = q_{\mathrm{rev}} \ \langle T = \mathrm{const.}\rangle \tag{233}$$

Die beiden Prozessgrößen reversible Arbeit und reversible Wärme sind bei isothermen Vorgängen also Änderungen von Zustandsgrößen und damit vom Weg des Vorgangs unabhängig.

9.3 Die Gibbs'schen Fundamentalgleichungen

Zur praktischen Anwendung der Differentiale $(\mathrm{d}g)_{T,p}$ und $(\mathrm{d}f)_{T,v}$ benötigen wir noch deren Abhängigkeit von den Zustandsvariablen. Halten wir zunächst alle Stoffmengen konstant, so folgt für Systeme, in denen nur Volumenarbeit ausgetauscht werden kann, aus dem ersten Hauptsatz und der Definition der Entropie

$$(\mathrm{d}u)_{n_m} = \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}} + \mathrm{d}w_{\mathrm{rev}} = T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}V \ . \tag{234}$$

Lassen wir zusätzlich Änderungen von Stoffmengen zu und definieren das *chemische Potential*[21]

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,V,n_j} \tag{235}$$

so erhalten wir für das totale Differential der inneren Energie als Funktion der Entropie, des Volumens und der Stoffmengen aller beteiligten Stoffe

$$\begin{aligned} \mathrm{d}u &= \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,n_i} \mathrm{d}s + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{s,n_i} \mathrm{d}V + \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,V,n_j} \mathrm{d}n_i \\ &= T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \ . \end{aligned} \tag{236}$$

Aus den Beziehungen zwischen den totalen Differentialen $\mathrm{d}u$, $\mathrm{d}h$, $\mathrm{d}f$ und $\mathrm{d}g$ erhalten wir weiterhin

$$\begin{aligned} \mathrm{d}h &= T\mathrm{d}s + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}f &= -s\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}g &= -s\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \ . \end{aligned} \tag{237}$$

Diese *Gibbs'schen Fundamentalgleichungen* (236,237) beschreiben ganz allgemein die Änderungen der thermodynamischen Zustandsfunktionen u, h, f und g bei beliebigen reversiblen und irreversiblen Vorgängen in geschlossenen oder offenen Mischphasen. Sie sind auch auf heterogene (mehrphasige) Systeme anwendbar, wenn man über alle Phasen summiert. Damit haben wir einen Satz von Gleichungen, mit dem wir nahezu beliebige in Chemie, Physik und Biologie interessante Vorgänge beschreiben können. Wir müssen

[21] Die partielle Ableitung bei konstanter Entropie ist keine einfach anwendbare Definition, da man die Entropie nicht willentlich konstant halten kann. Wir werden weiter unten aber sehen, dass das chemische Potential zugleich die partielle molare freie Enthalpie ist.

in Spezialfällen höchstens noch überlegen, ob es weitere wichtige Zustandvariablen gibt (ein Beispiel wäre die Oberfläche einer festen Substanz), für die wir zusätzliche Terme zu den Gleichungen hinzufügen müssen.
Aus den Gibbs'schen Fundamentalgleichungen können wir die Differentialquotienten ablesen, zum Beispiel für die freie Enthalpie

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -s \tag{238}$$

und

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V \ . \tag{239}$$

Man kann aus ihnen auch weitere interessante Beziehungen herleiten, indem man zum Beispiel den Schwarz'schen Satz[22] darauf anwendet. So folgt durch partielle Ableitung von g zuerst nach T und dann nach p bzw. zuerst nach p und dann nach T die *Maxwell'sche Gleichung*

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T,n_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -\alpha V \tag{240}$$

und durch partielle Ableitung von f zuerst nach T und dann nach V bzw. zuerst nach V und dann nach T die Maxwell'sche Gleichung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \tag{241}$$

Mit diesen Ergebnissen können wir nun die in den *kalorischen Zustandsgleichungen* bereits verwendeten Gl. (116), (117) und (118) herleiten. Aus

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T,n_i} - T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V \tag{242}$$

folgt so

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V(1-\alpha T) \ . \tag{243}$$

Analog erhalten wir aus

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{T,n_i} - T\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p \tag{244}$$

[22] Schwarz'scher Satz: $\partial/\partial y(\partial f/\partial x) = \partial/\partial x(\partial f/\partial y)$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{T,n_i} = \frac{\alpha T}{\kappa_T} - p \ . \tag{245}$$

9.3.1 Das Chemische Potential

Das in Gl. (235) bereits definierte chemische Potential ist die *partielle molare freie Enthalpie*

$$\mu_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{s,p,n_j} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,V,n_j} \ . \tag{246}$$

In Bezug auf h, f und u ist es *keine* partielle molare Größe, weil deren Definition die Konstanz von Temperatur und Druck beinhaltet. Deshalb wird μ_i in der Praxis fast ausschliesslich als Differentialquotient von g diskutiert. Die Definition des chemischen Potentials lautet somit

- Das chemische Potential einer Teilchenart in einer Phase ist gleich ihrer partiellen molaren freien Enthalpie in dieser Phase.

Für Stoffumwandlungsprozesse können wir das totale Differential der freien Enthalpie somit als

$$\mathrm{d}g = -s\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \nu_i \mu_i \mathrm{d}\xi \tag{247}$$

schreiben. Der Faktor vor der differentiellen Änderung $\mathrm{d}\xi$ der Reaktionslaufzahl ist die partielle molare freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta_\mathrm{R} G = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \ . \tag{248}$$

Damit erhalten wir schließlich ein neues Kriterium für die Freiwilligkeit von Stoffumwandlungsprozessen. Es entspricht

$$(\Delta_\mathrm{R} G) \left\{ \begin{array}{ll} < 0 & \text{Freiwilligkeit} \\ = 0 & \text{Gleichgewicht} \\ > 0 & \text{Zwang.} \end{array} \right\} \tag{249}$$

Um schließlich $\Delta_\mathrm{R} G$ auf die meßbaren Größen $\Delta_\mathrm{R} H$ und $\Delta_\mathrm{R} S$ zurückzuführen, betrachten wir das chemische Potential als Summe anderer partieller molarer Größen

$$\mu_i = U_i + pV_{\mathrm{m},i} - TS_i = H_i - TS_i \ , \tag{250}$$

woraus folgt[23]

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S_i \tag{251}$$

und

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V_{\mathrm{m},i}. \tag{252}$$

Die Summenbildung zu Reaktionsgrößen ergibt damit

$$\begin{aligned} \Delta_\mathrm{R} G &= \Delta_\mathrm{R} U + p\Delta_\mathrm{R} V - T\Delta_\mathrm{R} S \\ \Delta_\mathrm{R} G &= \Delta_\mathrm{R} H - T\Delta_\mathrm{R} S \end{aligned} \tag{253}$$

und

$$\left(\frac{\partial \Delta_\mathrm{R} G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -\Delta_\mathrm{R} S \tag{254}$$

sowie

$$\left(\frac{\partial \Delta_\mathrm{R} G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \Delta_\mathrm{R} V \ . \tag{255}$$

Eine besonders wichtige Form von Gl. (253) ist diejenige für Standardbedingungen

$$\Delta_\mathrm{R} G^\ominus = \Delta_\mathrm{R} H^\ominus - T\Delta_\mathrm{R} S^\ominus \ . \tag{256}$$

Auf der Grundlage dieser Gleichung werden wir schließlich Gleichgewichtskonstanten berechnen können.

Auf der Grundlage des chemischen Potentials können wir auch eine Bedingung für ein währendes Gleichgewicht definieren. Bei gegebener Temperatur T und gegebenem Druck p kann nach der Gibbs'schen Fundamentalgleichung die Gleichgewichtsbedingung $\mathrm{d}g = 0$ nur dann erhalten bleiben, wenn die Summe $\sum_i \nu_i \mu_i$ unverändert bleibt. Die Ableitung jedes Summanden ist $\nu_i \mathrm{d}\mu_i$, weil ν_i konstant ist. Das Gleichgewicht wird nur dann erhalten bleiben, wenn diese Ableitung Null ist, weil sich nur dann die Summe nicht ändert. Daher gilt

$$\sum_i \nu_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \ . \tag{257}$$

Speziell für ein Phasengleichgewicht gilt wegen $\nu_i' = -1, \nu_i'' = 1$

$$\mathrm{d}\mu_i' = \mathrm{d}\mu_i'' \ . \tag{258}$$

[23] Das ist leicht zu sehen, wenn man in der Gibbs'schen Fundamentalgleichung für $\mathrm{d}g$ zu partiellen molaren Größen übergeht.

9.3.2 Entropieproduktion als Funktion des chemischen Potentials

Um die Entropieproduktion durch eine irreversible chemische Reaktion zu quantifizieren, muss der Beitrag des chemischen Potentials in zwei Teilbeiträge zerlegt werden (Théophile De Donder). Diese Teilbeiträge entsprechen dem Stoffaustausch mit der Umgebung $\sum_i \mathrm{d_e} n_i$, der nur in offenen Systemen auftritt, und der Stoffmengenänderung durch die irreversible chemische Reaktion innerhalb des Systems $\sum_i \mathrm{d_i} n_i$. Durch Umstellen der Gibbs'schen Fundamentalgleichung für $\mathrm{d}u$ (Gl. (236)) nach $\mathrm{d}s$ erhalten wir

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}u + p\mathrm{d}v}{T} - \sum_i \frac{\mu_i \mathrm{d}n_i}{T} \tag{259}$$

Damit sind die Entropieänderung durch Energie- und Stoffaustausch mit der Umgebung durch

$$\mathrm{d_e}s = \frac{\mathrm{d}u + p\mathrm{d}v}{T} - \sum_i \frac{\mu_i \mathrm{d_e} n_i}{T} \tag{260}$$

und die Entropieänderung durch irreversible Prozesse innerhalb des Systems durch

$$\mathrm{d_i}s = -\sum_i \frac{\mu_i \mathrm{d_i} n_i}{T} \tag{261}$$

gegeben, wobei wir in Gl. (261) angenommen haben, dass keine Entropiebeiträge durch weitere themodynamische Flüsse außer der Reaktion auftreten. Anderenfalls müssen weitere Terme gemäß Gl. (184) hinzugefügt werden. Während das Vorzeichen von $\mathrm{d_e}s$ je nach Prozess verschieden sein kann, gilt für jede freiwillig ablaufende Reaktion $\mathrm{d_i}s > 0$ und im Gleichgewicht $\mathrm{d_i}s = 0$.

9.3.3 Die Affinität als Zustandsgröße

In der irreversiblen Thermodynamik wird der durch chemische Reaktionen bedingte thermodynamische Fluss mit der von De Donder eingeführten Affinität A ausgedrückt. Die Affinität

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta_\mathrm{R} G \tag{262}$$

stimmt formell bis auf das Vorzeichen mit der in Gl. (248) eingeführten partiellen molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_\mathrm{R} G$. Konzeptionell besteht jedoch ein Unterschied. Die klassische Thermodynamik beschreibt ausschließlich Gleichgewichtszustände und $\Delta_\mathrm{R} G \neq 0$ entspricht einem Nichgleichgewichts-

zustand. Deshalb darf nur das Vorzeichen von $\Delta_\mathrm{R}G$ ausgewertet werden oder aus der Bedingung $\Delta_\mathrm{R}G = 0$ die Lage des Gleichgewichts berechnet werden. Dagegen ist im Rahmen der irreversiblen Thermodynamik die Affinität A auch fernab vom Gleichgewicht eine wohldefinierte Größe, deren Zahlenwert eine Bedeutung hat, wie wir gleich sehen werden. Da A durch die chemischen Potentiale vollständig definiert ist, handelt es sich zudem um eine Zustandsfunktion.

Mit der in Gl. (262) gegebenen Definition der Affinität und der in Abschnitt 4.2 eingeführten Reaktionslaufzahl ξ erhalten wir aus Gl. (261) und $\mathrm{d_i}n_i = \nu_i \mathrm{d}\xi$ für die Geschwindigkeit der Entropieproduktion

$$\frac{\mathrm{d_i}s}{\mathrm{d}t} = \frac{A}{T}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{A}{T}r \ , \tag{263}$$

wobei wir Gl. (76) verwendet haben, um die Geschwindigkeit der Entropieproduktion zur Reaktionsgeschwindigkeit r in Beziehung zu setzen. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit r der thermodynamische Fluss und A/T die thermodynamische Kraft. Wegen $\mathrm{d_i}s > 0$ und der Unumkehrbarkeit des zeitlichen Verlaufs ($\mathrm{d}t > 0$) gilt offenbar $\mathrm{d_i}s/\mathrm{d}t > 0$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann nicht allgemein durch die Affinität ausgedrückt werden, sie verbindet lediglich Affinität und Geschwindigkeit der Entropieproduktion. Die theoretische Vorhersage oder experimentelle Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen ist Gegenstand des Vorlesungskurses über chemische Kinetik.

Affinitäten sind additiv, d. h. die Affinität einer Folgereaktion ist die Summe der Affinitäten der einzelnen Schritte.

Bei mehreren im System simultan (parallel) ablaufenden Reaktionen gilt

$$\frac{\mathrm{d_i}s}{\mathrm{d}t} = \sum_k \frac{A_k}{T} r_k \geq 0 \ . \tag{264}$$

Der Index k bezeichnet die einzelnen Reaktionen. Da für einen freiwilligen Ablauf nur die Summe größer als Null sein muss, nicht aber ihre einzelnen Glieder, kann eine erste Reaktion mit großer positiver Affinität A_k bewirken, dass eine zweite mit kleinerer negativer Affinität A_j abläuft. In Abwesenheit der ersten Reaktion würde die zweite Reaktion wegen ihrer negativen Affinität dagegen nicht freiwillig ablaufen. Eine solche *Kopplung von Reaktionen* tritt in biologischen Systemen häufig auf. In der Regel wird dabei die Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP) zu Adenosindiphosphat (ADP)

coupling of reactions

und Phosphationen mit einer positiven Affinität genutzt, um Reaktionen oder Transportvorgänge mit negativer Affinität zu treiben.

9.3.4 Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials. Fugazität und Aktivität

Für die Betrachtung physikalischer Prozesse und chemischer Umwandlungen ist die Abhängigkeit des chemischen Potentials einer Komponente von ihrer Konzentration von besonderem Interesse. Die Konzentration von Gasen lässt sich am Bequemsten mit ihrem Partialdruck p_i ausdrücken. Das chemische Potential eines reinen Gases bei einem beliebigen Druck p kann aus dem chemischen Standardpotential durch

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + \int_{p^{\ominus}}^{p_i} V_{\mathrm{m},i} \mathrm{d}p \ \langle T = \text{const.} \rangle \tag{265}$$

berechnet werden, wobei $p^{\ominus}$ der Standarddruck ist. Für ideale Gase können wir das Volumen durch die Zustandsgleichung des idealen Gases ausdrücken und finden

$$\int_{p^{\ominus}}^{p_i} V_{\mathrm{m},i} \mathrm{d}p = RT \int_{p^{\ominus}}^{p_i} \frac{\mathrm{d}p}{p} = RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} \ . \tag{266}$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials eines *reinen* idealen Gases wird also durch

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} \tag{267}$$

beschrieben. In Gasmischungen ist p_i als Partialdruck zu interpretieren. Wegen $p_i = x_i p$ und $x_i^{\ominus} = 1$ folgt dann

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \frac{p}{p^{\ominus}} + RT \ln x_i \ , \tag{268}$$

wobei der letzte Term auf der rechten Seite als Beitrag der Mischungsentropie interpretiert werden kann.
Für reale Gase wird bereits die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials für das reine Gas komplizierter. Man behilft sich, indem man anstelle des

(Partial)drucks p_i die *Fugazität* ψ_i definiert. In der Definition ist

$$\psi_i = f_{\psi,i} p_i \tag{269}$$

wird der Korrekturfaktor $f_{\psi,i}$ als Fugazitätsfaktor bezeichnet. Für $p \to 0$ gilt $f_{\psi,i} \to 1$, weil sich das Verhalten des realen Gases dann demjenigen des idealen Gases annähert. Für höhere Drücke sind Fugazitätsfaktoren tabelliert, weil sie für technische Anwendungen von Bedeutung sind. Für ein reines reales Gas gilt dann anstelle von Gl. (267)

$$\mu_i = \mu_{i,*}^{\ominus} + RT \ln \frac{\psi_i}{p^{\ominus}} \tag{270}$$

Für beliebige Stoffe in *idealen* Mischphasen gilt wegen des Beitrags der Mischungsentropie

$$\mu_i = \mu_{*i}^{\ominus} + RT \ln x_i \ . \tag{271}$$

Auch hier berücksichtigt man Abweichungen vom idealen Verhalten durch einen Korrekturfaktor, den Aktivitätskoeffizienten $f_{x,i}$ und definiert die *Molenbruchaktivität*

$$a_{x,i} = f_{x,i} x_i \ . \tag{272}$$

Damit gilt dann in nichtidealen Mischungen

$$\mu_i = \mu_{*i}^{\ominus} + RT \ln a_{x,i} \ \langle T = \text{const.} \ , p = p^{\ominus} \rangle \ . \tag{273}$$

Aktivitätskoeffizienten sind selten bekannt. Sie liegen in Mischungen um so näher bei dem Wert $f_{x,i} = 1$, um so idealer sich die Mischung verhält. In verdünnten Lösungen definiert man besser das chemische Potential des Stoffes in der unendlich verdünnten Lösung (also für $x_i \to 0$))als *Referenzzustand* und schreibt

$$\mu_i = \mu_{*\infty i}^{\ominus} + RT \ln a_{x\infty,i} \ , \tag{274}$$

wobei

$$a_{x\infty,i} = f_{x\infty,i} x_i \tag{275}$$

ist. In Gl. (274) ist $\mu_{*\infty i}^{\ominus}$ als chemisches Potential bei der Aktivität $a_{x\infty,i} = 1$ zu interpretieren, mit der Nebenbedingung dass der Aktivitätskoeffizient $f_{x\infty,i}$ für unendliche Verdünnung asymptotisch gegen den Wert 1 strebt.

Ein solches asymptotisches Verhalten ergibt sich daraus, dass bei hohen Verdünnungen die Wechselwirkungen zwischen gelösten Teilchen vernachlässigbar werden.
An diesem Punkt haben wir das gesamte *allgemeine* Instrumentarium der klassischen phänomenologischen Gleichgewichts-Thermodynamik entwickelt, das wir für die Betrachtung der für den Chemiker wichtigsten Vorgänge benötigen. Wir können uns jetzt Phasenumwandlungen, Mischphasen und schliesslich chemischen Reaktionen zuwenden.

Zum Nachlesen
Atkins,2001: S. 140–166
Engel/Reid,2006: S. 140–149
Kondepudi,2008: p. 141–160

10 Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe

10.1 Phasendiagramme

10.1.1 Allgemeines

Die Stoffe, mit denen ein Chemiker zu tun hat, können in verschiedenen Aggregatzuständen existieren, was man sich oft zunutze macht, um sie voneinander zu trennen bzw. zu reinigen. Die Struktur eines reinen Stoffes ist aber durch die Angabe des Aggregatzustands noch nicht eindeutig festgelegt. So kann zum Beipiel fester reiner Kohlenstoff unter anderem als Diamant oder Graphit vorkommen, dabei handelt es sich um verschiedene *Modifikationen* des gleichen Elements. Bei Verbindungen nennt man das Auftreten verschiedener kristalliner Modifikationen *Polymorphie*, bei Elementen *Allotropie*. Die einzelnen Modifikationen des gleichen Stoffes sind verschieden feste *Phasen*. Dagegen gibt es prinzipiell nur eine Gasphase eines reinen Stoffes und in der Regel auch nur eine flüssige Phase. Die Ausnahme von der letzten Regel sind flüssigkristalline Verbindungen, die im flüssigen Zustand verschiedene Ordnungsphänomene aufweisen. Jede dieser speziellen Anordnungen bildet dann eine eigene flüssige Phase, die isotrope („ungeordnete“) Flüssigkeit ist eine weitere flüssige Phase.
Um die Übersicht über die Existenzbedingungen all dieser Phasen zu behalten, sind Phasendiagramme praktisch. Ein Phasendiagramm gibt an, welche Phase bei einer bestimmten Temperatur T und bei einem bestimmten Druck p die jeweils stabilste ist. Das kann man feststellen, indem man für alle Phasen die chemischen Potentiale als Funktion von p und T berechnet: die stabile Phase ist diejenige mit dem kleinsten chemischen Potential. Für den einfachsten Fall von nur je einer festen, flüssigen und gasförmigen Phase ist ein solches Phasendiagramm schematisch in Abb. 11 dargestellt.
Es gibt nur einen Punkt, an dem die Gasphase, flüssige Phase und der Festkörper gleichzeitig nebeneinander vorliegen können. Für Wasser liegt dieser *Tripelpunkt* bei $p = 611.657 \pm 0.010$ Pa und $T = 273.16$ K. Über diesen einfach erreichbaren Tripelpunkt von Wasser ist die thermodynamische Temperaturskala definiert. Für Drücke, die kleiner sind als der Druck am Tripelpunkt, kann keine flüssige Phase existieren, vielmehr befindet sich dann höchstens die feste Phase im Gleichgewicht mit der Gasphase.
Für sehr hohe Temperaturen und Drücke kann man eine flüssige Phase und eine Gasphase nicht mehr unterscheiden, es gibt nur eine *fluide Phase*. Dieser

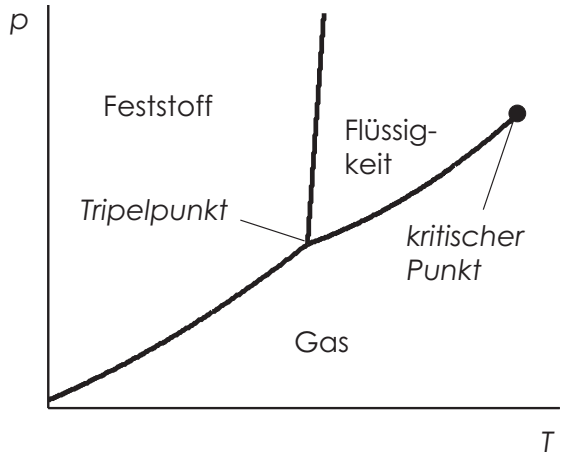

Abb. 11: Schematisches Phasendiagramm eines reinen Stoffes.

Zustand wird als *überkritischer* Zustand bezeichnet. Am *kritischen Punkt* gleichen sich die Eigenschaften der Gasphase und Flüssigphase (zum Beispiel Brechungsindex und Dichte) einander an. Dieser kritische Punkt liegt für Wasser bei $p = 22.12$ MPa und $T = 647.3$ K. Die Dichte von Wasser beträgt an diesem Punkt 0.317 g cm^{-3}, also etwa 31.7% der Dichte bei Raumtemperatur und Normaldruck. Überkritische Fluide sind sehr gute Lösungsmittel. So löst überkritisches Wasser SiO_2, während überkritisches CO_2 zum Beispiel zur Extraktion von Koffein aus Kaffee benutzt wird.

supercritical

Am Phasendiagramm kann man sich auch die verschiedenen Phasenumwandlungen verdeutlichen (Abb. 12). So lässt sich zum Beispiel eine Sublimation isobar auf dem Weg A-B durch Temperaturerhöhung oder isotherm auf dem Weg C-B durch Druckerniedrigung erreichen. Das Phasendiagramm gibt an, welche Phase bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck *thermodynamisch* stabil ist. Ob der Phasenübergang bei einer Änderung von p oder T aber tatsächlich stattfindet, ist eine *kinetische* Frage. So können viele Flüssigkeiten, zum Beispiel auch reines Ethanol, ohne weiteres unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt werden, ohne dass sie kristallisieren würden. Man kann sich also von einem Punkt E bis zum Punkt D im Phasendiagramm bewegen und die thermodynamisch instabile flüssige Phase kann immer noch vorliegen. Man bezeichnet sie dann als *unterkühlte Flüssigkeit*. Eine unterkühlte Flüssigkeit kristallisiert in der Regel schlagartig, wenn man sie mit einem kleinen Kriställchen der thermodyna-

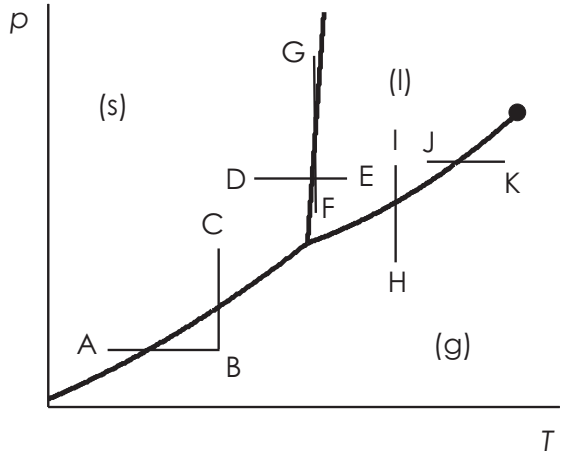

Abb. 12: Phasenumwandlungen: A-B isobares Sublimieren, C-B isothermes Sublimieren, D-E isobares Schmelzen, G-F isothermes Schmelzen, I-H isothermes Verdampfen, J-K isobares Verdampfen.

misch stabilen Festphase impft oder auf eine andere Weise die Bildung von Kristallisationskeimen erreicht. Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen Festphasen (z.B. Graphit und Diamant) sind in der Regel unmessbar langsam. In diesem Falle kann die thermodynamisch instabile Phase für alle praktischen Zwecke stabil sein. Man bezeichnet sie dann als eine *metastabile* Phase.

10.1.2 Phasengrenzlinien

Die verschiedenen Bereiche des Phasendiagramms werden durch *Phasengrenzlinien* voneinander getrennt. Jeder Punkt einer Phasengrenzlinien entspricht einem Wertepaar (p, T), für das (mindestens) zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Phasengrenzline fest/flüssig [(s)/(l)] stellt somit die Abhängigkeit des Schmelzpunkts vom Druck dar, sie wird als *Schmelzdruckkurve* bezeichnet. Die Grenzlinie flüssig/gasförmig [(l)/(g)] stellt die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur dar und wird als *Dampfdruckkurve* bezeichnet. Schließlich stellt die Grenzlinie fest/gasförmig [(s)/(g)] die Abhängigkeit des Sublimationsdrucks von der Temperatur dar und ist die *Sublimationsdruckkurve*.

10.1.3 Erhitzen von Flüssigkeiten in offenen und geschlossenen Gefäßen

Erhitzt man eine Flüssigkeit in einem offenen Gefäß, so entspricht das einer Temperaturerhöhung unter isobaren Bedingungen. Man bewegt sich dann parallel zur T-Achse, also waagerecht im Phasendiagramm, zum Beispiel von Punkt J nach Punkt K in Abb. 12. Am Kreuzungspunkt mit der Dampfdruckkurve kann weitere Wärme zugeführt werden, ohne dass sich zunächst die Temperatur ändert. Man hat die *Siedetemperatur* erreicht und die Flüssigkeit siedet, bis die flüssige Phase völlig verschwunden ist.
Erhitzt man die Flüssigkeit dagegen in einem geschlossenen Gefäß, so findet ein vollständiger Siedevorgang nicht statt. Die Flüssigkeit beginnt zu verdampfen, wodurch sich der Druck der Gasphase erhöht. Das System bewegt sich jetzt auf der Dampfdruckkurve zu höheren Drücken und Temperaturen, solange noch Flüssigkeit vorhanden ist. Bei diesem Vorgang erhöht sich die Stoffmenge des reinen Stoffs in der Gasphase, diejenige in der flüssigen Phase nimmt entsprechend ab. Es liegt ständig ein Gleichgewicht zwischen beiden Phasen vor. Ist eine ausreichende Menge der flüssigen Phase vorhanden, so erreicht man schließlich den kritischen Punkt $p_{\text{krit}}, T_{\text{krit}}$. Oberhalb seiner *kritischen Temperatur* T_{krit} existiert für den Stoff bei keinerlei Druck eine flüssige Phase. Das Gefäß ist von einer einzigen homogenen Phase erfüllt, die Grenzfläche verschwindet.

Zum Nachlesen
Atkins,2001 S. 173–179
Engel/Reid,2006: S. 198–210
Kondepudi,2008 p. 233–234

10.2 Thermodynamische Erklärung von Phasenübergängen

Wie schon bemerkt, liegt auf den Phasengrenzlinien ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen und dementsprechend am Tripelpunkt ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen vor. Allgemein folgt aus dem Gleichgewichtskriterium

- Im Gleichgewicht ist das chemische Potential eines Stoffes überall im System gleich groß, unabhängig davon, wie viele Phasen existieren.

Befindet man sich auf der Schmelzkurve, so ist das chemische Potential im Gleichgewicht also in jedem Punkt der Schmelze (Flüssigkeit) und in jedem

Punkt des Feststoffs das gleiche. Gäbe es räumliche Unterschiede im chemischen Potential, so würde es zu freiwilligem Stofftransport kommen. Gäbe es einen Unterschied des chemischen Potentials zwischen den Phasen, würde zum Ausgleich ein Teil der Phase mit höherem chemischen Potential in die andere Phase umgewandelt. Es würde also zum Phasenübergang kommen.

10.2.1 Die Temperaturabhängigkeit der Stabilität von Phasen

Das chemische Potential eines Stoffes ist seine partielle molare freie Enthalpie (Abschnitt 9.3.1). Aus $(\partial G/\partial T)_p = -S$ folgt

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} = -S_i \ . \tag{276}$$

Da S_* nach der Planck'schen Definition grundsätzlich positiv ist, sinkt also das chemische Potential eines reinen Stoffes grundsätzlich mit steigender Temperatur. Ferner ist $S(g)$ grundsätzlich größer als $S(l)$, so dass $\mu_{i,*}$ mit steigender Temperatur für die Gasphase schneller fällt als für die flüssige Phase. In der Regel ist auch $S(l)$ größer als $S(s)$. Bei hinreichend hoher Temperatur ist deshalb das chemische Potential der Gasphase am niedrigsten.

10.2.2 Die Druckabhängigkeit von Schmelzpunkt und Dampfdruck

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials ist durch

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j} = V_m \tag{277}$$

gegeben. In der Regel ist das Molvolumen der festen Phase kleiner als dasjenige der flüssigen Phase. Bei einer Druckerhöhung wächst also das chemische Potential der festen Phase weniger stark als dasjenige der flüssigen Phase. Um das Gleichgewicht aufrechtzuerhalten, muss das durch eine Temperaturerhöhung ausgeglichen werden, der Schmelzpunkt erhöht sich also mit steigendem Druck. Allerdings ist Wasser eine Ausnahme, da dessen flüssige Phase dichter ist als Eis.

Der Druck p der Gasphase muss nicht notwendigerweise gleich dem Druck der flüssigen Phase sein. Zum Beispiel kann der Gasphase ein Inertgas beigemischt sein, das weder mit dem Dampf des betrachteten Stoffes wechselwirkt, noch sich in dessen flüssiger Phase löst. Der Dampfdruck ist dann der

Partialdruck p_i der gasförmigen Phase des betrachteten Stoffes, während er in Abwesenheit des Inertgases der Gesamtdruck $p_{i,*}$ wäre.

10.2.3 Die Lage der Phasengrenzlinien

Vorhersagen kann man ein Phasendiagramm, indem man die Lage der Phasengrenzlinien berechnet. Für ein Phasengleichgewicht muss laut Gl. (258) gelten

$$\mu'(p,T) = \mu''(p,T) \ . \tag{278}$$

Angenommen, wir kennen einen Punkt (p_0, T_0) der Phasengrenzlinie, beispielsweise durch eine experimentelle Bestimmung. Zur Veranschaulichung ist es am günstigsten, den Tripelpunkt als diesen Ausgangspunkt zu wählen. Wir können dann der Phasengrenzlinie folgen, falls wir $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ kennen. Bei den differentiellen Änderungen von p und T treten differentielle Änderungen von μ' und μ'' auf. Da das Gleichgewicht auf jedem Punkt der Phasengrenzlinie erhalten bleibt, muss auch $\mathrm{d}\mu'$=$\mathrm{d}\mu''$ gelten. Ferner wissen wir aus den Gl. (251) und (252), dass für beide Phasen mit der molaren Entropie S des Stoffes und dessen Molvolumen V_m gilt

$$\mathrm{d}\mu = -S\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}\mathrm{d}p \ , \tag{279}$$

also

$$-S'\mathrm{d}T + V'_\mathrm{m}\mathrm{d}p = -S''\mathrm{d}T + V''_\mathrm{m}\mathrm{d}p \ . \tag{280}$$

Daraus folgt

$$\left(V''_\mathrm{m} - V'_\mathrm{m}\right)\mathrm{d}p = \left(S'' - S'\right)\mathrm{d}T \tag{281}$$

und schließlich die *Clapeyron'sche Gleichung*

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S}{\Delta V_\mathrm{m}} \ , \tag{282}$$

wobei ΔS und ΔV_m die Änderungen der molaren Entropie und des molaren Volumens des Stoffes während des Phasenübergangs sind.

Die Phasengrenzlinie fest/flüssig. Die Schmelzentropie ist der Quotient aus der Schmelzenthalpie und der Schmelztemperatur. Aus der Clapeyron'schen Gleichung folgt damit

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{f} H}{T\Delta_\mathrm{f} V_\mathrm{m}} \ . \tag{283}$$

Trennung der Variablen p und T und Integration ergibt

$$p = p_0 + \frac{\Delta_\mathrm{f} H}{\Delta_\mathrm{f} V_\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \ . \tag{284}$$

Nahe T_0 kann man nähern

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{T - T_0}{T_0}\right) \approx \frac{T - T_0}{T_0} \ , \tag{285}$$

so dass sich eine Geradengleichung ergibt

$$p \approx p_0 + \frac{\Delta_\mathrm{f} H}{T_0 \Delta_\mathrm{f} V_\mathrm{m}} (T - T_0) \ . \tag{286}$$

Da $\Delta_\mathrm{f} V_\mathrm{m}$ klein ist, ist die Steigung dieser Gerade sehr groß (siehe Abb. 11).
Die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig In die Clapeyron'schen Gleichung sind hier die Verdampfungsenthalpie $\Delta_\mathrm{v} H$ und das Verdampfungsvolumen $\Delta_\mathrm{v} V_\mathrm{m}$ einzusetzen,

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{v} H}{T \Delta_\mathrm{v} V_\mathrm{m}} \ . \tag{287}$$

Da diese beiden Größen positiv sind, ist die Steigung der Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig immer positiv. Weil $\Delta_\mathrm{v} V_\mathrm{m}$ aber viel größer ist als $\Delta_\mathrm{f} V_\mathrm{m}$, ist die Steigung dieser Phasengrenzlinie viel kleiner als diejenige der Phasengrenzlinie fest/flüssig.
Vernachlässigen wir nun in guter Näherung das Molvolumen der Flüssigkeit gegenüber demjeniges des Gases und nähern letzteres durch die Zustandsgleichung des idealen Gases als $V_\mathrm{m}(g) = RT/p$, so erhalten wir die *Clausius-Clapeyron'sche* Gleichung

$$\frac{\mathrm{d} \ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{v} H}{RT^2} \ . \tag{288}$$

In einem hinreichend kleinen Temperaturbereich, in dem $\Delta_\mathrm{v} H$ temperaturunabhängig ist, ergibt sich

$$p = p_0 e^{-\chi} \ , \tag{289}$$

wobei

$$\chi = \frac{\Delta_\mathrm{v} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \tag{290}$$

ist. Nahe des kritischen Punkts ist die Näherung nicht sehr gut, weil dann weder die Annahme eines idealen Gases noch die Vernachlässigung des Mol-

volumens der Flüssigkeit gegenüber demjenigen des Gases möglich sind. Am kritischen Punkt endet die Phasengrenzlinie.
Die Phasengrenzlinie fest/gasförmig Alle Betrachtungen für die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig lassen sich übernehmen, indem die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\mathrm{v}}H$ durch die Sublimationsenthalpie $\Delta_{\mathrm{sub}}H$ ersetzt wird. Näherungsweise gilt also analog zur Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{sub}}H}{RT^2} \tag{291}$$

und damit

$$p = p_0 e^{-\chi} \ , \tag{292}$$

wobei

$$\chi = \frac{\Delta_{\mathrm{sub}}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \ . \tag{293}$$

Da die Sublimationsenthalpie größer ist als die Verdampfungsenthalpie ist am Tripelpunkt auch die Steigung der Phasengrenzlinie fest/gasförmig größer als diejenige der Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig.

10.2.4 Klassifikation der Phasenübergänge nach Ehrenfest

Wenn man Phasenübergänge zwischen verschiedenen Aggregatzuständen bzw. zwischen verschiedenen Modifikation innerhalb eines Aggregatzustands beobachtet, dann bemerkt man, dass sich bestimmte Zustandsvariablen im ersten Fall sprunghaft ändern, während im zweiten Fall nur ihre Ableitung einen Sprung aufweist. Es ist deshalb praktisch, Phasenübergänge in zwei Klassen einzuordnen. Als Kriterium für die Zuordnung zu den Klassen kann die Änderung des Verhaltens des chemischen Potentials beim Phasenübergang herangezogen werden. Daraus ergibt sich eine Klassifikation der Phasenübergänge, die auf Ehrenfest zurückgeht.
Wir betrachten dafür zunächst die Ableitungen des chemischen Potentials nach den relevanten Zustandsvariablen p und T. Es gilt

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\mu''}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu'}{\partial p}\right)_T &= V''_{\mathrm{m}} - V'_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{trans}}V_{\mathrm{m}} \\
\left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_p &= -S'' + S' = -\Delta_{\mathrm{trans}}S = -\frac{\Delta_{\mathrm{trans}}H}{T} \ .
\end{aligned} \tag{294}$$

Für Änderungen von Aggregatzuständen sind sowohl $\Delta_{\mathrm{trans}}V_{\mathrm{m}}$ als auch $\Delta_{\mathrm{trans}}S$ von Null verschieden. Damit ändert sich am Phasenübergang die

Steigung des chemischen Potentials. Betrachtet man also für einen Stoff das chemische Potential μ als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck, so wird die Kurve beim Phasenübergang einen Knick aufweisen. Einen derartigen Phasenübergang mit einer Unstetigkeit der ersten Ableitung des chemischen Potentials bezeichnet man als *Phasenübergang erster Ordnung*. Für einen solchen Phasenübergang erster Ordnung hat bei der Phasenübergangstemperatur die Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ eine Unendlichkeitsstelle, weil eine infinitesimal kleine Temperaturänderung zu einer endlichen Änderung der Enthalpie führt. Diese unendlich hohe Wärmekapazität am Punkt des Phasenübergangs ist ein weiteres Merkmal eines Phasenübergangs erster Ordnung. Die Zustandsvariablen V, H und S weisen Sprungstellen auf. In der modernen Formulierung ist der entscheidende Punkt für die Klassifikation als Phasenübergang erster Ordnung die latente Wärme der Phasenumwandlung, also die Diskontinuität von H.

Bei einem *Phasenübergang zweiter Ordnung* ist die Steigung des chemischen Potentials stetig, nicht aber dessen zweite Ableitung. Bei einem solchen Übergang ändern sich weder das Volumen V, noch die Entropie S noch die Enthalpie H bei der Phasenübergangstemperatur. Es ändern sich aber die Ableitungen dieser drei Größen nach der Temperatur. Die Wärmekapazität C_p hat keine Unendlichkeitsstelle, sie macht aber einen Sprung. Ein Beispiel für einen solchen Phasenübergang ist die Umwandlung der normalleitenden Phase von Metallen in eine supraleitende Phase bei tiefer Temperatur oder die Umwandlung ferromagnetischen Eisens in nicht ferromagnetisches Eisen bei der Curie-Temperatur. Am kritischen Punkt ist der Phasenübergang flüssig-gasförmig ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Phasenübergänge zweiter Ordnung werden auch als *kontinuierliche Phasenübergänge* bezeichnet.

continuous phase transitions

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 173–190
Engel/Reid,2006: S. 211–215
Wedler,1997: S. 299–309
Kondepudi,2008: p. 215–236

11 Thermodynamische Beschreibung von Mischungen

Im Folgenden wiederholen sind einige Konzepte im Zusammenhang dargestellt, die an anderer Stelle bereits eingeführt wurden. Zudem werden diese Konzepte durch die Gibbs-Duhem-Gleichung in einen Zusammenhang gebracht und es wird der Begriff der Exzessgröße eingeführt.

11.1 Partielle molare Größen

Allgemein kann eine Phase aus mehreren Komponenten bestehen, so z. B. eine feste Legierung aus mehreren Metallen, eine Lösung aus einem Gemisch mehrerer Lösungsmittel und mehrerer gelöster Stoffe und eine Gasphase wie Luft aus mehreren Gasen. Durch Messungen ist es ohne Weiteres möglich, thermodynamische Größen der Phase zu bestimmen. Bei Stoffumwandlungen, zum Beispiel Phasenumwandlungen und Reaktionen, verhalten sich aber die einzelnen Komponenten unterschiedlich. Für eine Beschreibung solcher Prozesse ist es deshalb nötig, die thermodynamischen Größen für die einzelnen Komponenten der Mischphase zu betrachten. Diese Größen werden als *partielle* Größen bezeichnet. Wir kennen bereits den Partialdruck von partial
Gasen als eine solche partielle Eigenschaft. Der Gesamtdruck ist die Summe aller Partialdrücke. Das gilt ganz allgemein- die entsprechende Größe der Mischphase ist die Summe der partiellen Größen aller Komponenten.
Bei extensiven Größen, wie der Enthalpie, Entropie oder der freien Energie ist es praktisch, mit *partiellen molaren Größen* zu arbeiten, das heißt, die Größe außerdem auf die Stoffmenge zu normieren. Mit dem chemischen Potential haben wir bereits eine solche partielle molare Größe kennengelernt, nämlich die partielle molare freie Enthalpie. Anschaulicher ist das partielle molare Volumen. Wenn man ein Mol Wasser in ein Schwimmbecken mit einer Wassertemperatur von 25 °C gießt und den Wasserstand davor und danach misst, findet man eine Volumenzunahme um 18 cm^3. Füllt man das Schwimmbecken dagegen mit reinem Ethanol[24] und gibt dann ein Mol Wasser zu, so nimmt das Volumen nur um 14 cm^3 zu. Die Ursache ist eine andere Geometrie des Wasserstoffbrückennetzwerks für ein Wassermolekül in reinem Wasser und für ein Wassermolekül, das nur von Ethanolmolekülen umgeben ist. Das Molvolumen von reinem Wasser beträgt also 18

[24] *Sicherheitshinweis*: In einem solchen Schwimmbecken sollten Sie nicht schwimmen.

$cm^3\ mol^{-1}$, das partielle Molvolumen von Wasser in Ethanol bei unendlicher Verdünnung aber nur 14 $cm^3\ mol^{-1}$.
Das partielle Molvolumen einer Komponente in einer Mischung hängt allgemein von der Zusammensetzung der Mischung ab. Es ist durch

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}\ ,\ j \neq i \tag{295}$$

definiert. Allgemein beziehen sich partielle molare Größen auf konstanten Druck und konstante Temperatur. Variiert man die Zusammensetzung der Mischung, so ist die differentielle Volumenänderung $\mathrm{d}V$ durch

$$\mathrm{d}V = \sum_i V_{m,i}\mathrm{d}n_i \tag{296}$$

gegeben. Sind die partiellen molaren Volumina aller Komponenten bei der betrachteten Zusammensetzung der Mischung und dem gegebenen Druck und der gegebenen Temperatur bekannt, so kann das Mischungsvolumen nach der Gleichung

$$V = \sum_i n_i V_{m,i} \tag{297}$$

berechnet werden.
Partielle molare Größen können durch Messung der jeweiligen Größe der Mischphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bestimmt werden. So kann zum Beispiel das partielle Molvolumen einer Komponente in einer Mischphase bestimmt werden, indem man das Volumen der Mischung als Funktion der Stoffmenge dieser Komponente ausdrückt und dann Gl. (295) anwendet.
Partielle molare Größen können auch dann negativ (oder gleich Null) sein, wenn die entsprechende thermodynamische Größe grundsätzlich positiv ist, wie zum Beispiel das Volumen oder die Entropie. So nimmt zum Beispiel der Wasserstand im Schwimmbecken ganz leicht ab, wenn ein Mol $MgSO_4$ aufgelöst wird, das Volumen wird um 1,4 cm^3 kleiner. Dementsprechend beträgt das partielle molare Volumen von $MgSO_4$ in Wasser bei unendlicher Verdünnung -1,4 $cm^3\ mol^{-1}$. Die Wassermoleküle sind in der Umgebung der Ionen, also in den Solvathüllen, so viel dichter gepackt als in reinem Wasser, dass das zusätzliche Volumen der Ionen dadurch überkompensiert wird.

11.1.1 Die Gibbs-Duhem'sche Gleichung

Analog zu Gl. (296) gilt für die freie Enthalpie einer Mischung

$$g = \sum_i n_i \mu_i \ . \tag{298}$$

Das totale Differential der freien Enthalpie bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist daher durch

$$\mathrm{d}g = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i \tag{299}$$

gegeben. Andererseits erhalten wir aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie, Gl. (237), bei konstanter Temperatur und konstantem Druck

$$\mathrm{d}g = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \ . \tag{300}$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (299) und (300) erhalten wir die *Gibbs-Duhem-Gleichung*

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \ . \tag{301}$$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung chemischer Potentiale in einer Mischung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Nimmt zum Beispiel in einer binären Mischung das chemische Potential einer Komponente ab, so muss dasjenige der anderen Komponente entsprechend zunehmen. Ein interessantes Anwendungsbeispiel finden Sie in Engel/Reid, 2006 auf Seite 242. Analoge Gleichungen gelten für andere partielle molare Größen, zum Beispiel

$$\sum_i n_i \mathrm{d}V_{m,i} = 0 \ . \tag{302}$$

11.2 Das chemische Potential von Mischungskomponenten

Um Mischungen im Gleichgewicht beschreiben zu können, müssen wir das chemische Potential der Komponenten verstehen. Dazu benötigen wir allgemeine Gleichungen für die Abhängigkeit des chemischen Potentials von Zusammensetzungsgrößen.

11.2.1 Das chemische Potential von Gasen

Es ist praktisch, die Zusammensetzung von Gasmischungen durch die Partialdrücke p_i auszudrücken. Wir betrachten also zunächst die freie Enthalpie eines reinen idealen Gases in Abhängigkeit vom Druck. Gehen wir vom Standarddruck $p^\ominus$ aus, so gilt

$$g(p) = g(p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^{p} V \mathrm{d}p' = g(p^\ominus) + nRT \int_{p^\ominus}^{p} \frac{\mathrm{d}p'}{p} = g(p^\ominus) + nRT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) . \tag{303}$$

Die Ableitung von g bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T nach der Stoffmenge ergibt für das chemische Potential eines idealen Gases

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \tag{304}$$

Per Definition wechselwirken die Moleküle idealer Gase nicht miteinander, das chemische Potential in der Mischphase ist daher gleich dem chemischen Potential des reinen Gases beim entsprechenden Druck. Der Druck p muss also lediglich durch den Partialdruck $p_i = x_i p$ ersetzt werden

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\ominus}\right) = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) + RT \ln x_i . \tag{305}$$

Um reale Gase zu behandeln, führt man einen korrigierten Partialdruck, die Fugazität $\psi_i = f_{\psi,i} p_i$ ein. Der *Fugazitätsfaktor* $f_{\psi,i}$ ist dimensionslos und charakterisiert die Abweichung vom idealen Verhalten.

11.2.2 Das chemische Potential flüssiger Phasen

Auch in flüssigen Mischphasen ist es sinnvoll, sich auf einen Standardzustand zu beziehen. Diesen Standardzustand kennzeichnen wir durch einen Index $*$ und definieren ihn als den Zustand des *reinen* Stoffes bei der gleichen Temperatur, dem gleichen Druck und im gleichen Aggregatzustand wie in der Mischphase. Für ideale Mischungen können wir dann ganz allgemein schreiben

$$\mu_i = \mu_{*,i} + RT \ln x_i . \tag{306}$$

Eine ideale Mischung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Wechselwirkung zwischen den Teilchen verschiedener Komponenten der Mischung die gleiche ist wie zwischen den Teilchen ein und derselben Komponente. Auch hier kann man einen Korrekturfaktor einbringen, um Abweichungen vom idealen Verhalten zu beschreiben. Man ersetzt dann den Molenbruch durch die Molenbruchaktivität $a_{x,i} = \phi_i x_i$.
Für eine ideale Mischung beträgt die freie Mischungsenthalpie

$$\Delta_{\mathrm{M}} g = nRT \sum_i x_i \ln x_i \ , \tag{307}$$

wobei n die Summe der Stoffmengen aller Komponenten ist. Der Unterschied zwischen thermodynamischen Größen einer realen und einer idealen Mischung wird als *Exzessfunktion* bezeichnet. So ist die freie Exzessmischungsenthalpie durch

$$\Delta_{\mathrm{M}} g^{\mathrm{E}} = \Delta_{\mathrm{M}} g(\mathrm{real}) - \Delta_{\mathrm{M}} g(\mathrm{ideal}) \tag{308}$$

gegeben. Im Folgenden betrachten wir der Einfachheit halber in der Regel ideale Mischungen.

11.3 Der Dampfdruck einer Komponente in einer flüssigen Phase

11.3.1 Ideale Lösungen

Wir betrachten das Phasengleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase und einer Gasphase zunächst für die reine Komponente i. Das chemische Potential dieser Komponente muss im Gleichgewicht in beiden Phasen gleich sein

$$\mu_{*,i}(\mathrm{l}) = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_{*,i}}{p^{\ominus}} \right) \ . \tag{309}$$

Wenn wir nun einen zweiten Stoff in der flüssigen Phase auflösen, gilt

$$\mu_i(\mathrm{l}) = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^{\ominus}} \right) \ . \tag{310}$$

Durch Zusammenfassen der beiden Gleichungen lässt sich das chemische Potential der Gasphase, $\mu_i^{\ominus}$, eliminieren und wir finden

$$\mu_i(\mathrm{l}) = \mu_{*,i} + RT \ln\left(\frac{p_i}{p_{*,i}}\right) \ . \tag{311}$$

Durch Vergleich mit Gl. (306) folgt das *Raoultsche Gesetz*

$$p_i = x_i p_{*,i} \ , \tag{312}$$

das zunächst empirisch gefunden wurde. Der Dampfdruck einer Lösung ist also gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels mit dem Molenbruch des Lösungsmittels, wenn sich die Lösung ideal verhält. Wenn eine der Komponenten in großem Überschuss vorliegt, gilt das Raoultsche Gesetz für diese Komponente auch dann in guter Näherung, wenn die Mischung sich eigentlich nicht ideal verhält.

11.3.2 Ideale verdünnte Lösungen

Betrachten wir nun in einer nichtidealen Mischung diejenige Komponente, die im Unterschuss vorliegt. Für stark verdünnte Lösungen gilt dann das *Henrysche Gesetz*

$$p_i = x_i K_i \ , \tag{313}$$

wobei allerdings K_i zwar die Dimension eines Drucks hat, aber nicht der Dampfdruck des reinen Stoffes ist. Eine Gleichheit von K_i und $p_{*,i}$ für die Unterschusskomponente ergibt sich nur für ideale Mischungen. Wenn dagegen $K_i \neq p_{*,i}$ für die Unterschusskomponente gilt, die Überschusskomponente aber dem Raoultschen Gesetz folgt, spricht man von einer ideal verdünnten Lösung.

11.4 Kolligative Eigenschaften

Da ein gelöster Stoff den Dampfdruck des Lösungsmittels beeinflusst, muss er auch dessen Siedepunkt beeinflussen, denn der Siedepunkt ist die Temperatur, bei der der Dampfdruck dem äußeren Druck gleich ist. Da der Dampfdruck erniedrigt wird, kommt es zu einer Siedepunktserhöhung. Es muss auch einen Einfluss auf den Gefrierpunkt des Lösungsmittels geben, da der gelöste Stoff ja das chemische Potential des Lösungsmittels in der flüssigen Phase beeinflusst. Es wird sich zeigen, dass es sich um eine Gefrierpunkts-

erniedrigung handelt. Schliesslich können wir noch einen Druckunterschied zwischen reinem Lösungsmittel und einer Lösung betrachten, bei dem das chemische Potential des Lösungsmittels gerade gleich groß ist. Diesen Druckunterschied bezeichnet man als *osmotischen Druck*.
In verdünnter Lösung hängen die Gefrierpunktserniedrigung, die Siedepunktserhöhung und der osmotische Druck nur von der Anzahl der gelösten Teilchen ab, nicht aber von ihrer Art. Solche Eigenschaften werden als *kolligative Eigenschaften* bezeichnet. Dass sie nicht von der Art der gelösten Teilchen abhängen, hat zwei Gründe. Erstens betrachten wir ideal verdünnte Lösungen. Zweitens betrachten wir Phasengleichgewichte, bei denen der gelöste Stoff nur in einer der beiden Phasen auftritt. Die zweite Phase ist immer eine reine Lösungsmittelphase. Wir treffen also die folgenden Annahmen:

- Bei der Siedepunktserhöhung gehen wir davon aus, dass der gelöste Stoff nicht flüchtig ist, also zur Zusammensetzung der Gasphase nicht beiträgt.
- Bei der Gefrierpunktserniedrigung gehen wir davon aus, dass der gelöste Stoff im festen Lösungmittel unlöslich ist.
- Beim osmotischen Druck setzen wir eine semipermeable Membran zwischen dem reinen Lösungsmittel und der Lösung voraus, die nur für Lösungsmittelmoleküle, nicht aber für den gelösten Stoff durchlässig ist.

Wenn wir keine speziellen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff voraussetzen, müssen die Effekte rein durch die Mischungsentropie bedingt sein. Durch die Mischungsentropie ist das chemische Potential des Lösungsmittels in einer Lösung geringer als in der reinen flüssigen Phase. Dadurch weitet sich der Stabilitätsbereich der flüssigen Phase sowohl zu tieferen Temperaturen auf Kosten der festen Phase als auch zu hohen Temperaturen auf Kosten der Gasphase aus, denn es ist immer die Phase mit dem niedrigsten chemischen Potential die stabile.

11.4.1 Die Siedepunktserhöhung

Aus Gl. (306) der Annahme einer reinen Gasphase folgt für das Lösungsmittel

$$\mu_*(g) = \mu_*(l) + RT \ln x_{\mathrm{LM}} \tag{314}$$

Mit dem Molenbruch x_B des gelösten Stoffes und $x_\mathrm{LM} = 1 - x_\mathrm{B}$ erhalten wir daraus

$$\ln(1 - x_\mathrm{B}) = \frac{\mu_*(g) - \mu_*(l)}{RT} = \frac{\Delta_\mathrm{V} G}{RT} \ , \tag{315}$$

wobei $\Delta_\mathrm{V} G$ die molare freie Verdampfungsenthalpie des reinen Lösungsmittels ist. Mit $\Delta_\mathrm{V} G = \Delta_\mathrm{V} H - T\Delta_\mathrm{V} S$ erhalten wir daraus

$$\ln(1 - x_\mathrm{B}) = \frac{\Delta_\mathrm{V} H}{RT} - \frac{\Delta_\mathrm{V} S}{R} \ . \tag{316}$$

Bezeichnen wir die Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels ($x_\mathrm{B} = 0$, $\ln(1 - x_\mathrm{B}) = 0$ als T_*, so erhalten wir für diesen speziellen Fall

$$0 = \frac{\Delta_\mathrm{V} H}{RT_*} - \frac{\Delta_\mathrm{V} S}{R} \tag{317}$$

und durch Subtrahieren dieser Gleichung von Gl. (316)

$$\ln(1 - x_\mathrm{B}) = \frac{\Delta_\mathrm{V} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) \ . \tag{318}$$

Für sehr kleine Konzentrationen des gelösten Stoffes gilt $\ln(1 - x_\mathrm{B}) \approx -x_\mathrm{B}$, so dass

$$x_\mathrm{B} = \frac{\Delta_\mathrm{V} H}{R} \left(\frac{1}{T_*} - \frac{1}{T} \right) \tag{319}$$

gilt. Die Siedepunktserhöhung $\Delta T = T - T_*$ kann über

$$\frac{1}{T_*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T_*}{TT_*} \approx \frac{\Delta T}{T_*^2} \tag{320}$$

eingeführt werden, wobei wir $T \approx T_*$ angenommen haben. Das heißt, wir setzen voraus, dass die Siedepunktserhöhung sehr viel kleiner ist als die Siedetemperatur. Einsetzen von Gl. (320) in Gl. (319) und Umstellen nach ΔT liefert

$$\Delta T = \left(\frac{RT_*^2}{\Delta_\mathrm{V} H} \right) x_\mathrm{B} \ . \tag{321}$$

Wir definieren die ebullioskopische Konstante

$$K_\mathrm{e} = \left(\frac{RT_*^2 M}{\Delta_\mathrm{V} H} \right) \ , \tag{322}$$

wobei M die molare Masse des Lösungsmittels ist. Die Molalität $\widehat{m}_\mathrm{B}$ des gelösten Stoffes (Stoffmenge des gelösten Stoffes pro kg Lösungsmittel) kann

durch $\widehat{m}_\mathrm{B} = x_\mathrm{B}/M$ angenähert werden, so dass

$$\Delta T = K_\mathrm{e}\widehat{m}_\mathrm{B} \tag{323}$$

gilt. Nichtideales Verhalten kann bis zu einem gewissen Grade kompensiert werden, indem man die ebullioskopische Konstante mit einem Stoff bekannter molarer Masse experimentell bestimmt, anstelle sie aus der Verdampfungstenthalpie des reinen Lösungsmittels, dessen Siedetemperatur und dessen molarer Masse zu berechnen. Durch Einwaage einer bestimmten Masse des gelösten Stoffes und Bestimmung der Siedepunktserhöhung kann über die Molalität die Stoffmenge und mit dieser über die eingewogene Masse die molare Masse des Stoffes bestimmt werden. Heutzutage verwendet man dafür allerdings in der Regel die Massenspektroskopie oder ein anderes alternatives Verfahren.

11.4.2 Die Gefrierpunktserniedrigung

Analog zur Siedepunktserhöhung gilt hier

$$\mu_*(s) = \mu_*(l) + RT \ln x_\mathrm{LM} \ , \tag{324}$$

so dass unmittelbar

$$\Delta T = \left(\frac{RT_*^2}{\Delta_\mathrm{f} H}\right) x_\mathrm{B} \ . \tag{325}$$

und

$$\Delta T = K_\mathrm{k}\widehat{m}_\mathrm{B} \tag{326}$$

folgen, wobei $\Delta_\mathrm{f} H$ die Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels und K_k die *kryoskopische Konstante* des Lösungsmittels ist. Auch die Molmassenbestimmung durch Kryoskopie ist inzwischen durch die genaueren modernen Techniken ersetzt worden.

11.4.3 Der osmotische Druck

Da ein Lösungsmittel in der reinen Phase ein höheres chemisches Potential hat als in der Lösung, wird es beim Kontakt der reinen Phase mit der Lösung zu einem Übergang des Lösungsmittels in die Lösung kommen. Diesen Übergang nennt man *Osmose*. Durch eine semipermeable Membran kann verhindert werden, dass umgekehrt auch der gelöste Stoff in das reine Lösungsmittel übergeht. Die Bedeutung der Osmose besteht darin, dass sie

einen Druckunterschied aufbauen bzw. durch Druck gesteuert werden kann. Denjenigen Druck, den man auf die Lösung ausüben muss, damit gerade kein Lösungsmittel über die semipermeable Membran ausgetauscht wird, bezeichnet man als *osmotischen Druck* Π. Übt man einen höheren Druck auf die Lösung aus, so geht Lösungsmittel aus der Lösung durch die Membran in die reine Lösungsmittelphase über. Die Lösung kann auf diese Art also aufkonzentriert werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als *Umkehrosmose*. Er wird zum Beispiel zum Aufkonzentrieren von Proteinen unter Zuhilfenahme eine Laborzentrifuge benutzt. Die Osmose ist auch wichtig für die Aufnahme von Flüssigkeiten in lebende Zellen, wobei die semipermeable Membran in diesem Fall allerdings steuerbar ist. Sie kann auch zur Bestimmung von Molmassen durch *Osmometrie* benutzt werden. Dieses Verfahren ist besonders für Makromoleküle von Bedeutung, die der Massenspektroskopie teilweise unzugänglich sind und für die es wenige alternative Verfahren gibt, die ohne eine explizite Kalibrierung oder Annahmen über die Konformation des Makromoleküls in Lösung auskommen.
Um den osmotischen Druck zu bestimmen, gehen wir von einem Gedankenexperiment aus, in dem das reine Lösungsmittel unter einem Druck p und die Lösung unter einem Druck $p + \Pi$ steht. Beide Phasen sind durch die semipermeable Membran getrennt. Der zusätzliche Druck Π, unter dem die Lösung steht, ist der osmotische Druck genau dann, wenn die beiden Phasen im Gleichgewicht miteinander stehen, wenn also das chemische Potential des Lösungsmittels in beiden Phasen gleich ist

$$\mu_*(p) = \mu(x_{\mathrm{LM}}, p + \Pi) = \mu_*(p + \Pi) + RT \ln x_{\mathrm{LM}} \ . \tag{327}$$

Aus der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials erhalten wir

$$\mu_*(p + \Pi) = \mu_*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m \mathrm{d}p \ , \tag{328}$$

wobei V_m das molare Volumen des Lösungsmittels ist. Durch Zusammenfassen der beiden Gleichungen folgt

$$-RT \ln x_{\mathrm{LM}} = \int_p^{p+\Pi} V_m \mathrm{d}p. \tag{329}$$

Wie im Fall der Siedepunktserhöhung ersetzen wir für stark verdünnte Lösungen $\ln x_{\mathrm{LM}}$ durch den negativen Molenbruch des gelösten Stoffes $-x_{\mathrm{B}}$. Da

$\Pi \ll p$ ist, können wir während der Integration ein konstantes Molvolumen annehmen. Die Integration ergibt dann

$$RTx_{\mathrm{B}} = \Pi V_m \ . \tag{330}$$

In verdünnten Lösungen ist $n_{\mathrm{B}} \ll n_{\mathrm{LM}}$, so dass $x_{\mathrm{B}} \approx n_{\mathrm{B}}/n_{\mathrm{LM}}$ gilt und das Gesamtvolumen der Lösung $V = n_{\mathrm{LM}} V_m$ beträgt. Damit folgt aus Gl. (330)

$$\Pi V = n_{\mathrm{B}} RT \ . \tag{331}$$

Diese Gleichung kann man sich einfach einprägen, das sie die gleiche Form hat, wie die Zustandsgleichung des idealen Gases. Es ist lediglich der Gasdruck durch den osmotischen Druck und die Stoffmenge des Gases durch die Stoffmenge des gelösten Stoffes ersetzt. Bei Stoffen, die dissoziieren können, ist zu beachten, dass n_{B} die Stoffmenge der gelösten Teilchen ist. Diese muss man gegebenenfalls mit dem Dissoziationsgrad berechnen. Für praktische Zwecke erhalten wir eine einfachere Form der Gleichung, indem wir n_{B}/V durch die Konzentration c_{B} des gelösten Stoffes ersetzen

$$\Pi = c_{\mathrm{B}} RT \ . \tag{332}$$

Diese Gleichung gilt allgemein für stark verdünnte Lösungen, die sich nahezu ideal verhalten. Um in der Osmometrie auch für nichtideales Verhalten genaue Ergebnisse zu erhalten, setzt man analog zu realen Gasen eine Virialentwicklung an

$$\Pi = c_{\mathrm{B}} RT \left[1 + Bc_{\mathrm{B}} + \ldots\right] \ . \tag{333}$$

Man trägt den Quotienten aus dem osmotischen Druck und der Massenkonzentration $c_m = c_{\mathrm{B}} M_{\mathrm{B}}$ (in g L^{-1}) gegen die Konzentration auf und bestimmt die molare Masse aus dem Achsabschnitt RT/M_{B}.

11.5 Das Gibbssche Phasengesetz

Für einen reinen Stoff hatten wir gesehen, dass es im Phasendiagramm nur genau einen Punkt gibt, an dem drei Phasen (fest, flüssig und gasförmig) miteinander koexistieren, nämlich den Tripelpunkt. Wenn die drei Phasen gleichzeitig vorliegen sollen, hat man also keinen *Freiheitsgrad* mehr bezüglich der intensiven Zustandsvariablen. Sowohl p als auch T ist festgelegt. Liegen zwei Phasen vor, so befindet man sich auf einer Phasengrenzli- degree of freedom

nie. Es liegt jetzt ein Freiheitsgrad vor, man kann entweder die Temperatur wählen (in einem gewissen Bereich), dann ist aber der Druck festgelegt, oder man kann den Druck wählen, woraufhin die Temperatur festgelegt ist. Liegt nur eine Phase vor, kann man sowohl p als auch T in gewissen Grenzen frei wählen, das System verfügt also über zwei Freiheitsgrade.
Diese Betrachtung legt nahe, dass es einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Phasen und der Anzahl der Freiheitsgrade gibt. Diese Zusammenhang wollen wir nun auf Mehrkomponentensysteme verallgemeinern. Wir setzen dabei voraus, dass sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet, dass alle Phasen an jedem Punkt unter dem gleichen Druck stehen und dass äußere elektrische und magnetische Felder außer Betracht bleiben. Der Zustand jeder Phase ist dann durch die Temperatur T, den Druck p und ihre Zusammensetzung eindeutig bestimmt. Die Zusammensetzung wird für ein System mit C Komponenten durch $C-1$ Molenbrüche beschrieben (der letzte Molenbruch ist durch die Bedingung $\sum x_i = 1$ festgelegt). In einem System mit P Phasen haben wir dann $P(C-1)$ Zusammensetzungsgrößen (Molenbrüche), eine Temperatur und einen Druck und daher $P(C-1)+2$ Zustandsvariablen.
Im thermischen Gleichgewicht muss für jede Komponente das chemische Potential in allen P Phasen gleich sein. Da das chemische Potential einer Komponente eine Funktion von p, T und der Molenbrüche ist, ergeben sich daraus Bestimmungsgleichungen für die Zustandsvariablen. Es existieren $C(P-1)$ solche Bestimmungsgleichungen, da für jede Komponenten das chemische Potential in der ersten Phase gleich demjenigen in den restlichen $P-1$ Phasen sein muss. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist nun einfach die Differenz aus der Anzahl der Zustandsvariablen und der Anzahl der Bestimmungsgleichungen

$$F = P\,(C-1) + 2 - C\,(P-1) \ . \tag{334}$$

Daraus folgt das *Gibssche Phasengesetz*

$$F = C - P + 2 \ . \tag{335}$$

Das Gesetz gilt übrigens auch dann noch, wenn einzelne Stoffe in bestimmten Phasen gar nicht enthalten sind. Für jeden Stoff, der in einer Phase fehlt, verringert sich sowohl die Zahl der Zustandsvariablen als auch die Zahl der Bestimmungsgleichungen um eins.
Ein System ohne Freiheitsgrade ($F = 0$) bezeichnet man als *nonvariant*.

Ein Beispiel wäre ein reiner Stoff am Tripelpunkt. Systeme mit ein, zwei und drei Freiheitsgraden heissen *univariant*, *divariant* bzw. *trivariant*. Betrachten wir zum Beispiel das Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser, so gilt $C = 2$, $P = 2$ und daher $F = 2$. Wählen wir also zum Beispiel den Molenbruch in der flüssigen Phase und die Temperatur, so stellen sich genau definierte Partialdrücke und damit Molenbrüche der Gasphase von selbst ein.

11.5.1 Phasenregel in Systemen mit chemischen Reaktionen

Zusätzliche Einschränkungen treten auf, wenn zwischen einzelnen Komponenten chemische Gleichgewichte aufrechterhalten werden. Die Molenbrüche dieser Komponenten sind dann über die Gleichgewichtskonstante voneinander abhängig. Für jede chemische Reaktion muss die Gleichgewichtsbedingung $\sum \nu_i \mu_i = 0$ erfüllt sein, wobei der Index i über alle Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte läuft. Bei Ionenreaktionen muss als zusätzliche Einschränkung die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt sein. Das Gibbssche Phasengesetz gilt weiterhin, wenn man die Anzahl der Komponenten durch die Anzahl der Einschränkungen korrigiert

$$C = C_0 - E, \tag{336}$$

wobei C_0 die Anzahl der Stoffe im System und E die Anzahl der Einschränkungen ist.

11.6 Phasendiagramme in Zweikomponentensystemen

11.6.1 Dampfdruckdiagramme

Ein Gas, das mit seiner kondensierten Phase (flüssig oder fest) in Berührung steht, bezeichnet man als Dampf. Wir betrachten nun die Zusammensetzung des Dampfes über einer idealen Mischung aus zwei flüssigen Komponenten A und B bei einer vorgegebenen Temperatur T. Die Dampfdrücke der reinen Komponenten seien $p_{*,\mathrm{A}}$ und $p_{*,\mathrm{B}}$. Nach dem Raoultschen Gesetz gilt

$$\begin{aligned} p_{\mathrm{A}} &= x_{\mathrm{A}} p_{*,\mathrm{A}} \\ p_{\mathrm{B}} &= x_{\mathrm{B}} p_{*,\mathrm{B}} \ . \end{aligned} \tag{337}$$

Da $x_\mathrm{B} = 1 - x_\mathrm{A}$ gilt, ist der gesamte Dampfdruck $p(x_\mathrm{A}) = p_\mathrm{A} + p_\mathrm{B}$ also eine lineare Funktion des Molenbruchs x_A in der flüssigen Phase (rote Kurve in Abb. 13). Die Molenbrüche in der Gasphase ergeben sich aus dem Dalton'schen Gesetz

$$\begin{aligned} y_\mathrm{A} &= p_\mathrm{A}/p \\ y_\mathrm{B} &= p_\mathrm{B}/p \ , \end{aligned} \tag{338}$$

woraus mit Gl. (337) folgt

$$y_\mathrm{A} = \frac{x_\mathrm{A} p_{*,\mathrm{A}}}{p_{*,\mathrm{B}} + (p_{*,\mathrm{A}} - p_{*,\mathrm{B}})\, x_\mathrm{A}} \ . \tag{339}$$

Der Dampfdruck als Funktion dieses Molenbruchs y_A in der Gasphase ist durch

$$p = \frac{p_{*,\mathrm{A}} p_{*,\mathrm{B}}}{p_{*,\mathrm{A}} + (p_{*,\mathrm{B}} - p_{*,\mathrm{A}})\, y_\mathrm{A}} \tag{340}$$

gegeben. Die entsprechende Kurve $p(y_\mathrm{A})$ ist in Abb. 13 blau dargestellt.

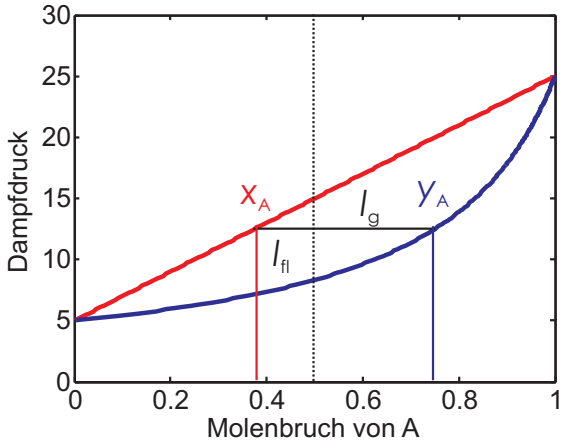

Abb. 13: Abhängigkeit des Dampfdrucks einer idealen Mischung von der Zusammensetzung der flüssigen Phase (rote Linie) und der Dampfphase (blaue Linie). Die waagerechte schwarze Linie ist eine Konnode, sie entspricht einem vorgegebenen Druck p. Die senkrechte, gepunktete schwarze Linie kennzeichnet die Zusammensetzung des Gesamtsystems und die senkrechte rote und blaue Linie die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase. Das Verhältnis der Längen der Konnodenabschnitte l_fl und l_g ist das Mengenverhältnis von gasförmiger zu flüssiger Phase.

Aus dem in Abb. 13 dargestellten Dampfdruckdiagramm lässt sich der Zustand des Systems bei vorgegebener Zusammensetzung des Gesamtsystems

und vorgegebenem Druck ablesen. Dazu zeichnet man bei der vorgegebenen Zusammensetzung eine senkrechte Linie (schwarze gepunktete Linie). Bei allen Drücken unterhalb der des Krezungspunkts mit der blauen Linie liegt nur eine Gasphase vor. Bei allen Drücken oberhalb des Kreuzungspunkts mit der roten Linie liegt nur eine flüssige Phase vor. Bei Drücken zwischen der blauen und roten Linie zerfällt das System in eine flüssige Phase und eine Gasphase. Die Zusammensetzung der beiden Phasen erfährt man, indem man bei dem gewählten Druck eine waagerechte Linie einzeichnet, die die rote und blaue Kurve verbindet (waagerechte schwarze Linie). Diese Linie wird als *Konnode* bezeichnet. Ihr Schnittpunkt mit der roten Kurve kennzeichnet die Zusammensetzung der flüssigen Phase (Molenbruch x_A, rote senkrechte Linie). Der Schnittpunkt mit der roten Kurve kennzeichnet die Zusammensetzung der Gasphase (Molenbruch y_A, blaue senkrechte Linie). Das Mengenverhältnis der beiden Phasen wird durch das *Hebelgesetz*

$$n_\mathrm{fl} l_\mathrm{fl} = n_\mathrm{g} l_\mathrm{g} \tag{341}$$

beschrieben, wobei l_fl und l_g die Längen der Konnodenabschnitte sind.
Für nichtideale Mischungen können beide Kurven eine andere Form haben, die Interpretation der Konnoden und das Hebelgesetz bleiben aber gleich. Wenn sich die beiden Kurven für die flüssige und Gasphase in einem weiteren Punkt außer $x_\mathrm{A} = y_\mathrm{A} = 0$ und $x_\mathrm{B} = y_\mathrm{B} = 0$ berühren, spricht man von einem *azeotropen* Punkt und einem azeotropen Gemisch. Ein azeotropes Gemisch entspricht entweder einem Siededruckminimum oder einem Siedeedruckmaximum. Dieses Gemisch siedet mit unveränderter Zusammensetzung, ist also durch Destillation nicht zu trennen.

11.6.2 Siedediagramme

Von großem praktischen Interesse ist auch die Abhängigkeit der Siedetemperatur von der Zusammensetzung der Mischung. Auch in einem solchen *Siedediagramm* gibt es eine Kurve, die der Zusammensetzung der flüssigen Phase und eine Kurve, die der Zusammensetzung der Gasphase entspricht. Das Siedediagramm einer idealen Mischung ist schematisch in Abb. 14 dargestellt.
Aus einem solchen Diagramm lässt sich ablesen, wie viele Destillationsschritte nötig sind, um einen bestimmten Anreicherungsgrad der leichter flüchtigen Komponente A im Destillat zu erreichen. Zeichnet man von der

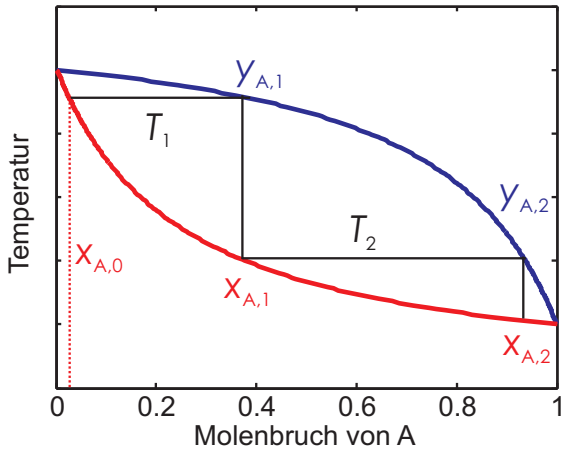

Abb. 14: Schematisches Siedediagramm einer idealen Mischung. Die rote Kurve entspricht der Siedetemperatur der flüssigen Phase und die blaue Kurve der Kondensationstemperatur der Dampfphase mit der gegebenen Zusammensetzung. Die schwarzen Linien stellen die Anreicherung der Komponente A durch eine Destillation in zwei Schritten dar. Das ursprüngliche Gemisch mit dem Molenbruch $x_{\mathrm{A},0}$(rote gepunktete Linie) siedet bei der Temperatur T_1. Die Dampfphase bei dieser Temperatur ist reicher an A und kann zu einer flüssigen Phase mit dem Molenbruch $x_{\mathrm{A},1}$ kondensiert werden. Ein weiterer Destillationsschritt liefert schließlich eine flüssige Phase mit dem Molenbruch $x_{\mathrm{A},2}$.

Ausgangskonzentration $x_{\mathrm{A},0}$ eines flüssigen Gemischs ausgehend eine senkrechte Linie ein (rot gepunktet), so findet man im Schnittpunkt mit der roten Kurve die Siedetemperatur dieser Mischung. Durch Einzeichnen einer waagerechten Linie bei dieser Temperatur T_1 findet man dann die Zusammensetzung der entsprechenden Dampfphase. Ein einfacher Destillationsschritt liefert durch Kondensation dieser Dampfphase Destillat, in dem die Komponente A auf den Molenbruch $x_{\mathrm{A},1}$ angereichert ist. Wird dieses Destillat einer zweiten Destillation unterworfen, so ist die Siedetemperatur nun T_2 und das Destillat ist auf den Molenbruch $x_{\mathrm{A},2}$ angereichert.
In vielen interessanten Fällen sind die Unterschiede der Flüchtigkeit der beiden Komponenten aber nicht so groß wie in Abb. 14, d.h., die blaue und rote Kurve liegen näher beeinander. Man benötigt dann für die gleiche Anreicherung mehr Destillationsschritte. Allerdings kann man mit Destillationskolonnen arbeiten, in denen sich das Phasengleichgewicht flüssig/gasförmig in verschiedenen Höhen der Kolonne mehrfach einstellt. Man sagt dann, dass eine solche Kolonne mehrere Böden hat. Am Kopf der Kolonne kann man ein Destillat abnehmen, dass einer mehrfachen Destillation ohne Kolonne

entspricht. Wie vielen Destillationsschritten eine Kolonne entspricht, wird durch die Zahl ihrer *theoretischen Böden* angegeben.
Analog kann man auch Feststoffgemische durch mehrfaches Schmelzen und Erstarren mit einer Komponente anreichern. Diese Methode wird als *Zonenschmelzen* bezeichnet. Azeotrope Gemische haben eine minimale oder maximale Siedetemperatur, bei der auch im Siedediagramm die beiden Kurven in einem Punkt mit $x_\mathrm{A} \neq 0, x_\mathrm{A} \neq 1$ zusammenfallen. Wenn zwei Komponenten ein azeotropes Gemisch mit einem Siedepunktsminimum bilden, so können sie durch Destillation maximal bis zum Molenbruch in diesem azeotropen Gemisch angereichert werden. Das ist zum Beispiel für die Destillation von Ethanol-Wasser-Gemischen der Fall.

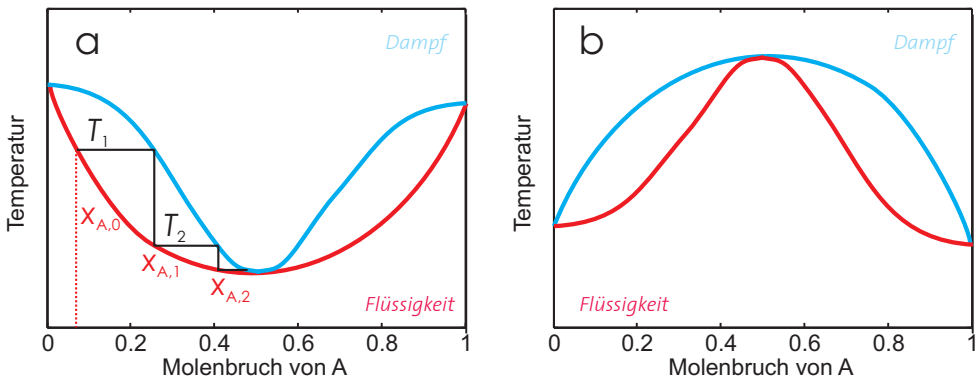

Abb. 15: Schematische Siedediagramme für zwei Komponenten A und B, die azeotrope Gemische mit (a) einem Siedepunktsminimum und (b) einem Siedepunktsmaximum bilden. In (a) is analog zu Abb. 14 eine mehrstufige Destillation, ausgehend von einem Unterschuss der Komponente A, eingezeichnet. Es wird deutlich, dass die Anreicherung von A im Destillat nur bis zur Zusammensetzung des azeotropen Gemischs möglich ist.

11.7 Phasendiagramme flüssig-flüssig

Flüssigkeiten können miteinander bei beliebigen Zusammensetzungen mischbar oder nur teilweise miteinander mischbar sein. In manchen Fällen gibt es dann eine Temperatur, oberhalb derer die beiden Flüssigkeiten sich für jede beliebige Zusammensetzung miteinander mischen (Abb. 16a). Diese Temperatur bezeichnet man als *obere kritische Entmischungstemperatur* und man sagt, dass oberhalb dieser Temperatur die Komponenten vollständig miteinander mischbar sind.

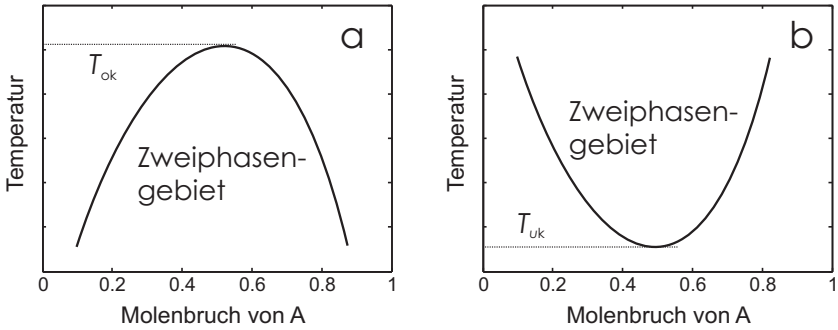

Abb. 16: Mischungslücken für ein Gemisch zweier Flüssigkeiten.

Umgekehrt kann es (seltener) auch vorkommen, dass die Flüssigkeiten unterhalb einer bestimmten Temperatur, der *unteren kritischen Entmischungstemperatur* vollständig miteinander mischbar sind (Abb. 16b). Das ist dann der Fall, wenn die Komponenten miteinander einen schwach gebundenen Molekülkomplex bilden können, der bei höheren Temperaturen wieder zerfällt. In ganz wenigen Fällen gibt es sowohl eine obere als auch eine untere kritische Entmischungstemperatur. Das Zweiphasengebiet ist dann eine geschlossene Fläche im $T - x_{\mathrm{A}}-$Diagramm.

11.8 Systeme mit festen Phasen- Eutektika

In Systemen mit festen Phasen treten weitere Phänomene auf, von denen wir hier nur eutektische Mischungen diskutieren. In diesem Fall sind die beiden Komponenten in der flüssigen Phase (Schmelze) unbegrenzt mischbar, kristallisieren aber als reine Feststoffe aus. Bei einer gewissen Zusammensetzung ist dann ein Schmelzpunktsminimum zu beobachten. Diese Zusammensetzung und den zugehörigen Schmelzpunkt bezeichnet man als eutektischen Punkt. Am eutektischen Punkt erstarrt bei Wärmeentzug die gesamte Schmelze bei der gleichen Temperatur als sehr feines Gemenge reiner kristalliner Komponenten A und B (Eutektikum). Umgekehrt schmilzt an diesem Punkt das sehr feine Gemenge mit einem scharfen Schmelzpunkt.
Von Bedeutung sind Eutektika, weil sie spezielle Materialeigenschaften aufweisen, die mit anderen Zusammensetzungen der gleichen Komponenten nicht zu erreichen sind. Bei jeder anderen Zusammensetzung weist z.B. das feste Gemenge einen Schmelz- oder Erstarrungsbereich auf, was beim Erstarren unweigerlich zu einer gewissen Entmischung und damit Heterogenität des

Materials führt.
Aus thermodynamischer Sicht ist der Begriff des eutektischen Punkts etwas irreführend, weil es im Prinzip noch einen Freiheitsgrad gibt, nämlich den Druck. Da es sich aber um ein Phasengleichgewicht kondensierter Phasen handelt, ist die Schmelztemperatur und Zusammensetzung des Eutektikums nur sehr schwach druckabhängig. Es kann einen Wert des Drucks geben, bei dem die Schmelze, die beiden festen Phasen und eine Gasphase miteinander im Gleichgewicht stehen. Dabei handelt es sich dann um einen Quadrupelpunkt, an dem es keinen Freiheitsgrad mehr gibt.
Wir konnten hier nur die einfachsten Phasendiagramme von Zweikomponentensystemen diskutieren. Informieren Sie sich in einem Lehrbuch, welche Fälle noch von Bedeutung sind (z.B. peritektische Punkte, Destillation begrenzt mischbarer Flüssigkeiten, Phasendiagramme für Dreikomponentensysteme in Dreieckskoordinaten).

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 196–219, 225–248
Engel/Reid,2006: S. 229–258
Wedler,1997: S. 309–371
Kondepudi,2008: p. 239–262

12 Das chemische Gleichgewicht

12.1 Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante

Von besonderem Interesse für Chemiker ist die Frage, unter welchen Bedingungen eine geplante Reaktion in die gewünschte Richtung verläuft. Für Reaktionen bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p können wir darauf bereits eine allgemeine Antwort geben. Die Reaktion wird, wie jeder isobar-isotherme Prozess, freiwillig in die Richtung verlaufen, in der sich die freie Enthalpie verringert. Sie wird an dem Punkt zum Stillstand kommen, an dem $(\mathrm{d}g)_{p,T}$=0 wird. Mit der letzteren Bedingung können wir also prinzipiell die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im *chemischen Gleichgewicht* bestimmen, d.h., die Gleichgewichtskonstante berechnen.
Aus den Gibbs'schen Fundamentalgleichungen (237) folgt damit die Gleichgewichtsbedingung

$$(\mathrm{d}g)_{p,T} = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i = 0 \ . \tag{342}$$

Auch diese Gleichung ist noch schwer auszuwerten, weil sie das Minimum einer Funktion von mehreren Variablen n_i beschreibt. Diese Variablen hängen jedoch über die stöchiometrischen Koeffizienten und die Reaktionslaufzahl zusammen, Gl. (75), so dass die Gleichgewichtsbedingung die Form

$$(\mathrm{d}g)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i \mathrm{d}\xi = 0 \tag{343}$$

annimmt. Nun kann das Problem als eine Minimierung der isobar-isothermen freien Enthalpie bezüglich einer Variablen, der Reaktionslaufzahl ξ, betrachtet werden

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \ . \tag{344}$$

Wir betrachten das zunächst für die einfachst mögliche Reaktion A⇌B, zum Beispiel die Isomerisierung von n-Pentan zu 2-Methylbutan (Isopentan) an einem Katalysator in der Gasphase. Da aus einem Mol A ein Mol B ensteht, gilt für die Reaktionslaufzahl

$$\mathrm{d}\xi = -\mathrm{d}n_\mathrm{A} = \mathrm{d}n_\mathrm{B} \ . \tag{345}$$

Eine Reaktionslaufzahl $\xi = 0$ enstpricht dabei dem Vorliegen von reinem A, die Reaktion hat noch nicht begonnen, während eine Reaktionslaufzahl

$\xi = 1$ bedeutet, dass genau ein Mol A in ein Mol B umgewandelt wurde. Mit den chemischen Potentialen gilt dann

$$\mathrm{d}g = \mu_\mathrm{A}\mathrm{d}n_\mathrm{A} + \mu_\mathrm{B}\mathrm{d}n_\mathrm{B} = -\mu_\mathrm{A}\mathrm{d}\xi + \mu_\mathrm{B}\mathrm{d}\xi. \tag{346}$$

Der Gleichgewichtszustand wird bei der Reaktionslaufzahl erreicht sein, bei der g ein Minimum durchläuft. Von Interesse ist also der Differentialquotient

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_\mathrm{B} - \mu_\mathrm{A}. \tag{347}$$

Daraus folgt für die betrachtete Reaktion

- freiwilliger Ablauf der Reaktion $A \rightarrow B$ für $\mu_\mathrm{A} > \mu_\mathrm{B}$,
- Gleichgewicht für $\mu_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{B}$,
- freiwilliger Ablauf der Rückreaktion $A \leftarrow B$ für $\mu_\mathrm{A} < \mu_\mathrm{B}$.

Ganz allgemein gilt für die *freie Reaktionsenthalpie* einer beliebigen Reaktion

$$|\nu_\mathrm{A}|\,\mathrm{A} + |\nu_\mathrm{B}|\,\mathrm{B} + \ldots \rightleftharpoons |\nu_\mathrm{C}|\,\mathrm{C} + |\nu_\mathrm{D}|\,\mathrm{D} + \ldots \tag{348}$$

die Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta_\mathrm{R}G = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0\ . \tag{349}$$

Um aus dieser Bedingung die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Gleichgewicht zu berechnen, müssen wir nun die Zusammensetzungsabhängigkeit der chemischen Potential einführen. Wenn wir uns zunächst auf ideale Mischungen beschränken, steht uns dafür bei Gasen Gl. (268) und bei Flüssigkeiten und Feststoffen Gl. (271) zur Verfügung. Wir können die Behandlung vereinheitlichen, wenn wir sie auf den Standarddruck $p^\ominus$ beschränken, weil dann auch für Gase Gl. (268) in Gl. (271) übergeht. Wir berechnen nun also die Gleichgewichtszusammensetzung beim Standarddruck unter Annahme idealer Mischungen und eines idealen Verhaltens gasförmiger Reaktionsteilnehmer. Um Abweichungen vom idealen Verhalten und die Druckabhängigkeit (Abschnitt 12.2) kümmern wir uns später.

Unter diesen Annahmen gilt

$$\Delta_\mathrm{R} G = \sum_i \nu_i \left(\mu_i^\ominus + RT \ln x_i \right) = 0 \ , \tag{350}$$

was in

$$\Delta_\mathrm{R} G = \Delta_\mathrm{R} G^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln x_i = 0 \tag{351}$$

und unter Anwendung von Logarithmengesetzen in

$$\Delta_\mathrm{R} G = \Delta_\mathrm{R} G^\ominus + RT \ln \prod_i x_i^{\nu_i} = 0 \tag{352}$$

umgeformt werden kann.
Das Produkt $RT \ln \prod_i x_i^{\nu_i}$, das auch als *Überführungsglied* bezeichnet wird, beschreibt den Beitrag der Mischungsentropie zur partiellen molaren freien Reaktionsenthalpie. Das chemische Gleichgewicht beruht also auf einer Kompensation der mit thermochemischen Grössen reiner Stoffe berechneten partiellen molaren freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_\mathrm{R} G^\ominus$ durch den Beitrag der Mischungsentropie.
Nichtideales Verhalten können wir beschreiben, indem wir für die μ_i Gl. (273) einsetzen. Dazu führen wir α_i als eine allgemeine Konzentrationsgröße ein, die in idealen Mischungen durch $\alpha_i = x_i$ und speziell in idealen Gasmischungen durch $\alpha_i = p_i/p$ gegeben ist. In nichtidealen Mischungen benutzt man die Molenbruchaktivität bzw. die durch den Standarddruck dividierte Fugazität des Gases, für Lösungen praktischerweise die Molalitätsaktivität bzw. Konzentrationsaktivität, die ebenfalls durch ihre Standardwerte 1 mol kg^{-1} bzw. 1 mol L^{-1} zu dividieren sind (siehe Abschnitt 7.1). Die allgemeine Konzentrationsgröße α_i ist also immer dimensionslos.
Das Produkt $RT \ln \prod_i \alpha_i^{\nu_i}$ ist dann das verallgemeinerte *Überführungsglied.*
Zu beachten ist, dass die Druckabhängigkeit von $\Delta_\mathrm{R} G$, siehe Gl. (255), nicht anhand der hier hergeleiteten Gleichungen diskutiert werden darf, weil diese Gleichungen explizit nur beim Standarddruck gelten.
Durch Ausschreiben des Überführungsglieds für die allgemeine Reaktionsgleichung (348) erhalten wir die *van't Hoffsche Reaktionsisotherme*

$$\Delta_\mathrm{R} G = \Delta_\mathrm{R} G^\ominus + RT \ln \frac{\alpha_\mathrm{C}^{|\nu_\mathrm{C}|} \alpha_\mathrm{D}^{|\nu_\mathrm{D}|} \ldots}{\alpha_\mathrm{A}^{|\nu_\mathrm{A}|} \alpha_\mathrm{B}^{|\nu_\mathrm{B}|} \ldots} \ . \tag{353}$$

In dieser Gleichung ist $\Delta_\mathrm{R}G^\ominus$ für eine gegebene Temperatur konstant und bezieht sich auf den Standarddruck. In vielen Fällen kann $\Delta_\mathrm{R}G^\ominus$ aus tabellierten Werten berechnet werden. Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn $\Delta_\mathrm{R}G = 0$ gilt, woraus folgt

$$\Delta_\mathrm{R}G^\ominus + RT \ln \left(\frac{\alpha_\mathrm{C}^{|\nu_\mathrm{C}|} \alpha_\mathrm{D}^{|\nu_\mathrm{D}|} \cdots}{\alpha_\mathrm{A}^{|\nu_\mathrm{A}|} \alpha_\mathrm{B}^{|\nu_\mathrm{B}|} \cdots} \right)_\mathrm{eq} = 0 \ . \tag{354}$$

Den Wert des Überführungsglieds, für den das der Fall ist, bezeichnet man als die *thermodynamische Gleichgewichtskonstante*

$$K^\dagger(T) = \prod_i (\alpha_i^{\nu_i})_\mathrm{eq} = \left(\frac{\alpha_\mathrm{C}^{|\nu_\mathrm{C}|} \alpha_\mathrm{D}^{|\nu_\mathrm{D}|} \cdots}{\alpha_\mathrm{A}^{|\nu_\mathrm{A}|} \alpha_\mathrm{B}^{|\nu_\mathrm{B}|} \cdots} \right)_\mathrm{eq} \ . \tag{355}$$

Der hochgestellte Index † ist ein Degen. Er kennzeichnet die thermodynamischen Gleichgewichtskonstante, welche Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt, im Gegensatz zu der einfacher mess- und interpretierbaren *konventionellen Gleichgewichtskonstante*, die aus unkorrigierten Konzentrationen bzw. Drücken berechnet wird. Konventionelle Gleichgewichtskonstanten sind nur für ideale Mischungen tatsächlich konstant, allgemein hängen sie über die Aktivitäts- oder Fugazitätskoeffizienten von der Zusammensetzung ab. Die Gleichgewichtskonstante $K^\dagger$ bezieht sich ausserdem grundsätzlich auf den Standarddruck. Die Tatsache, dass das stöchiometrische Produkt $\prod_i \alpha_i^{\nu_i}$ im chemischen Gleichgewicht einen konstanten Wert annimmt, nämlich die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K^\dagger$, bezeichnet man auch als *Massenwirkungsgesetz*. dagger

Zu beachten ist noch, dass sich $K^\dagger$ ohne unteren Index auf Molenbruchaktivitäten als Konzentrationsgrösse bezieht, also $\alpha_i = f_{x,i}x_i$. Rechnet man mit anderen auf einen Standardzustand bezogenen Konzentrationsgrössen, so empfiehlt es sich, die jeweilige Konzentrationsgrösse als unteren Index anzugeben, also z.B. $K_c^\dagger$ für $\alpha_i = f_{c,i}c_i/(1\ \mathrm{mol\ L^{-1}})$ und $K_{\widehat{m}}^\dagger$ für $\alpha_i = f_{\widehat{m},i}\widehat{m}_i/(\ 1\mathrm{molkg^{-1}})$. Wichtig ist das deshalb, weil sich dann in allen Gleichungen die thermochemischen Daten, also z.B. $\Delta_\mathrm{R}G^\ominus$, auf den entsprechenden Referenzzustand beziehen. Der Referenzzustand für $K^\dagger = K_x^\dagger$ entspricht den reinen Reaktionsteilnehmern, während er für $K_c^\dagger$ Lösungen der Reaktionsteilnehmer mit einer Konzentration von 1 mol $\mathrm{L^{-1}}$ in dem Lösungsmittel entspricht, in dem die Reaktion durchgeführt wird. Entsprechend kann man

auch eine Gleichgewichtskonstante $K_p^\dagger$ für $\alpha_i = \psi_i/p^\ominus = f_{\psi,i}p_i/p^\ominus$ definieren. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist immer dimensionslos, also auch $K_p^\dagger$, im Gegensatz zur mit den tatsächlichen Drücken berechneten Konstante K_p. Hüten Sie sich vor Verwechslungen von $K_p^\dagger$ und K_p. Die erste dieser Konstanten ist nur beim Standarddruck definiert, die zweite gilt für jeden Druck und ist näherungsweise druckunabhängig, wie wir weiter unten sehen werden.

Die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Referenzzustände unterscheiden sich im Allgemeinen nur geringfügig. Der Unterschied resultiert nur daraus, dass sich die Aktivitätskoeffizienten je nach Referenzzustand unterscheiden. In der Praxis vernachlässigt man die Aktivitätskoeffizienten fast immer und arbeitet mit der Näherung $K^\dagger = K_x(p^\ominus)$.

Die Konstanz der Zusammensetzung des Systems bedeutet nicht, dass alle Prozesse zum Erliegen kommen. Jeder ablaufende Prozess wird aber durch einen gegenläufigen Prozess ausbalanciert, der mit genau der gleichen Geschwindigkeit abläuft. Dieses *Prinzip der detaillierten Balance* ist insbesondere bei der Betrachtung von komplexen Gleichgewichten von Interesse, wenn beispielsweise chemische Gleichgewichte mehrerer Elementarreaktionen nebeneinander bestehen oder ein chemisches Gleichgewicht neben Phasengleichgewichten besteht.

principle of detailed balance

Aus den Gleichungen (354) und (355) folgt unmittelbar eine Beziehung zur Vorhersage von $K^\dagger$

$$\Delta_\mathrm{R}G^\ominus = -RT\ln K^\dagger. \tag{356}$$

Da $\Delta_\mathrm{R}G^\ominus$ immer einen endlichen Wert hat, führen *alle* chemischen Reaktionen in einer homogenen Phase zu einem Gleichgewicht. $K^\dagger$ kann allerdings eine so große oder so kleine Zahl sein, dass das Vorhandensein der Ausgangstoffe bzw. der Endprodukte einer bestimmten Reaktion analytisch nicht nachweisbar ist. Außerdem kann die Einstellung des Gleichgewichts kinetisch gehemmt sein. Ein Gleichgewicht kann prinzipiell nicht erreicht werden, wenn alle Reaktionsteilnehmer in reinen Phasen bzw. in Phasen konstanter Zusammensetzung vorliegen. Dann läuft eine Reaktion entweder gar nicht oder bis zum vollständigen Umsatz zumindest eines der Ausgangsstoffe ab. Ein Beispiel ist die aluminothermische Reaktion von Aluminium mit Eisen(III)oxid zu Eisen und Aluminiumoxid.

Die Gl. (356) sagt die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K^\dagger$ vor-

aus. Beim Standarddruck $p^{\ominus}$ und unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten gilt $K^{\dagger} = K_x$. Arbeitet man bei einem anderen Druck p und betrachtet eine Gasreaktion, so muss die Druckabhängigkeit von K_x berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 12.2). Diese Komplikation kann man vermeiden, wenn man mit der konventionellen Gleichgewichtskonstante K_p arbeitet, die druckunabhängig ist, sofern man die Fugazitätskoeffizienten vernachlässigen kann. Allerdings muss man konventionelle Gleichgewichtskonstanten wie K_p, K_c und $K_{\widehat{m}}$ zunächst aus $K^{\dagger}$ berechnen.
Da in der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante $K^{\dagger}$ dimensionslose, auf den Standarddruck normierte Drücke verwendet werden, gilt für

$$\begin{aligned} K_p &= \prod_i (p_i^{\nu_i})_{\mathrm{eq}} = \prod_i (x_i^{\nu_i} p^{\nu_i})_{\mathrm{eq}} \\ &= K_x p^{\sum \nu_i(\mathrm{g})} \approx K_p^{\dagger} \left(p^{\ominus} \right)^{\sum \nu_i(\mathrm{g})} , \end{aligned} \tag{357}$$

wobei p der Gesamtdruck ist. Ganz rechts in der zweiten Zeile steht ein vom tatsächlichen Druck unabhängiger Ausdruck. Daher muss bis auf die Nichtidealitäten, für die das Rundungszeichen steht, auch K_p druckunabhängig sein.
Analog gilt für Konzentrationsaktivitäten

$$K_c = K_x V_{\mathrm{LM},*}^{-\sum \nu_i} \approx K^{\dagger} V_{\mathrm{LM},*}^{-\sum \nu_i} , \tag{358}$$

wobei $V_{\mathrm{LM},*}$ das Molvolumen des Lösungsmittels ist und für Molalitäten

$$K_{\widehat{m}} = K_x M_{\mathrm{LM}}^{-\sum \nu_i} \approx K^{\dagger} M_{\mathrm{LM}}^{-\sum \nu_i} , \tag{359}$$

wobei M_{LM} die Molmasse des Lösungsmittels ist. Die Druckabhängigkeit von K_c und $K_{\widehat{m}}$ kann für Reaktionen in Lösung (allgemein: in kondensierter Phase) ebenfalls vernachlässigt werden, weil in diese Fall das Reaktionsvolumen $\Delta_{\mathrm{R}} V$ sehr klein ist.

12.2 Der Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtslage

Die Gleichgewichtskonstante K_p ist unter Vernachlässigung der Fugazitätskoeffizienten nicht druckabhängig. Das folgt aus Gl.(357), weil $K^{\dagger}$ nicht vom Druck abhängt und K_p aus $K^{\dagger}$ nur unter Zuhilfenahme des Standarddrucks

berechnet werden kann. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs kann sich aber sehr wohl ändern, wenn der äußere Druck verändert wird. Um das zu verdeutlichen, betrachten wir die Dissoziationsreaktion $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2$, und bezeichnen Distickstofftetroxid als A und Stickstoffdioxid als B. Die Gleichgewichtskonstante ist

$$K_p^\dagger = \frac{\left(p_\mathrm{B}/p^\ominus\right)^2}{p_\mathrm{A}/p^\ominus} = \frac{p_\mathrm{B}^2}{p_\mathrm{A}p^\ominus} = K_p/p^\ominus \ , \tag{360}$$

wobei $p^\ominus$ als der Standarddruck konstant ist. Nimmt der äußere Druck p nun zu, so werden p_A und p_B nicht im gleichen Maße zunehmen, vielmehr entspricht einer linearen Zunahme von p_A eine Zunahme des Quadrats von p_B. Das bedeutet, das p_A stärker zunimmt als p_B und weil $x_i = p_i/p$ ist, bedeutet das wiederum, dass sich das Gleichgewicht zugunsten von A (N_2O_4) verschiebt.
Diese Veränderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs entspricht dem *Prinzip von Le Chatelier* bzw. *Prinzip des kleinsten Zwangs*:

- Übt man auf ein System im Gleichgewicht eine Störung aus, so reagiert das System so, dass die Wirkung der Störung möglichst gering bleibt.

Im Fall der Dissoziation von Distickstofftetroxid bedeutet das, dass die Dissoziation zurückgedrängt wird, wodurch ein Teil der resultierenden Volumenverringerung bereits durch die Verschiebung des Gleichgewichts erbracht wird und nicht zu einer Kompression der Gase führt.
Deutlicher wird das, wenn wir denn Dissoziationsgrad α betrachten, der ein Maß für die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist. Er bezeichnet den Anteil an N_2O_4, der zu NO_2 zerfallen ist. Gehen wir zum Beispiel von n mol N_2O_4 aus, so sind im Gleichgewicht noch $(1-\alpha)n$ mol N_2O_4 und 2α n mol NO_2 vorhanden. Die Reaktionslaufzahl ist $\xi = \alpha n$. Für die Molenbrüche finden wir

$$x_\mathrm{A} = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \tag{361}$$

sowie

$$x_\mathrm{B} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \ . \tag{362}$$

Die konventionelle Gleichgewichtskonstante K_x ist also

$$K_x = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \ . \tag{363}$$

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante für die Gasreaktion ist

$$K_p^\dagger = \frac{\left(p_\mathrm{B}/p^\ominus\right)^2}{\left(p_\mathrm{A}/p^\ominus\right)} = \frac{\left(x_\mathrm{B}p/p^\ominus\right)^2}{\left(x_\mathrm{A}p/p^\ominus\right)} = K_x\frac{p}{p^\ominus} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^\ominus} \ . \tag{364}$$

Für die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom Druck findet man damit

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1+4p/(p^\ominus K^\dagger)}} \ . \tag{365}$$

Der Dissoziationsgrad nimmt also, in Übereinstimmung mit dem Prinzip von Le Chatelier, mit zunehmendem Druck ab.
Die auf die Molenbrüche bezogene Gleichgewichtskonstante K_x ist druckabhängig, nur für $p_p^\ominus$ (und ideale Mischungen) gilt $K_x = K^\dagger$. Allerdings ist das nur von Bedeutung, wenn Gase an der Reaktion teilnehmen, anderenfalls kann die Druckabhängigkeit von K_x in der Regel vernachlässigt werden.
Um die Druckabhängigkeit von K_x zu erhalten, müssen wir Gl. (**??**) um den Term für die Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale erweitern. Wir verwenden Gl. (265), die unmittelbar aus dem totalen Differential von g folgt und daher für beliebige Stoffe gilt. Mit den bereits eingeführten Definitionen gilt dann im Gleichgewicht

$$\begin{aligned} \Delta_\mathrm{R}G &= \Delta_\mathrm{R}G^\ominus + RT\ln K_x + \sum_i \nu_i \int_{p^\ominus}^{p'} V_{\mathrm{m},i}\mathrm{d}p \\ &= 0 \end{aligned} \tag{366}$$

Wegen $\sum_i \nu_i V_{\mathrm{m},i} = \Delta_\mathrm{R}V$ folgt daraus

$$\ln K_x = -\frac{\Delta_\mathrm{R}G^\ominus}{RT} - \frac{1}{RT}\int_{p^\ominus}^{p'} \Delta_\mathrm{R}V\mathrm{d}p \ . \tag{367}$$

Die Ableitung dieser Gleichung nach dem Druck bei konstanter Temperatur

liefert

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_\mathrm{R} V}{RT} \ . \tag{368}$$

Für Gasreaktionen ist diese Abhängigkeit von Bedeutung, allerdings rechnet man in diesem Fall einfacher mit der druckunabhängigen Konstante K_p. Für Reaktionen in kondensierten Phasen ist $\Delta_\mathrm{R} V$ sehr klein und die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird daher in der Regel vernachlässigbar klein.

12.3 Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtslage

Nach dem Prinzip von Le Chatelier sollte Folgendes gelten:

- für *exotherme Reaktionen* verschiebt sich durch eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe
- für *endotherme Reaktionen* verschiebt sich durch eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zugunsten der Reaktionsprodukte

Quantitativ können wir das formulieren, indem wir von Gl. (356) ausgehen. Aus

$$\ln K^\dagger = -\frac{\Delta_\mathrm{R} G^\ominus}{RT} \tag{369}$$

folgt

$$\frac{\mathrm{d} \ln K^\dagger}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_\mathrm{R} G^\ominus}{T}\right) \ . \tag{370}$$

Es handelt sich deshalb um totale, nicht partielle Differentiale, weil weder $\Delta_\mathrm{R} G^\ominus$ noch $K^\dagger$ druckabhängig ist. Die Quotientenregel der Differentiation ergibt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{T\mathrm{d}G/\mathrm{d}T - G}{T^2} = \frac{-TS - H + TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \ , \tag{371}$$

wobei wir $(\partial G/\partial T)_p = -S$ benutzt haben. Gl. (371) ist die *Gibbs-Helmholtz-Gleichung*. Durch Einsetzen in Gl. (370) erhalten wir die *van't Hoffsche Reaktionsisobare*

$$\frac{\mathrm{d} \ln K^\dagger}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{R} H^\ominus}{RT^2} \ . \tag{372}$$

Das ist in Übereinstimmung mit dem Prinzip von Le Chatelier, denn wenn die Reaktion exotherm ist ($\Delta_\mathrm{R} H^\ominus < 0$), so ist $\mathrm{d} \ln K^\dagger / \mathrm{d}T$ und damit auch $\mathrm{d}K^\dagger / \mathrm{d}T$ negativ. Die Gleichgewichtskonstante nimmt dann also mit steigender Temperatur ab, das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten der Ausgangsstoffe.
Die Integration von Gl. (372) für eine konstante Standardreaktionsenthalpie $\Delta_\mathrm{R} H^\ominus$ liefert

$$\ln K_2^\dagger = \ln K_1^\dagger - \frac{\Delta_\mathrm{R} H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \ . \tag{373}$$

Bei bekanntem $\Delta_\mathrm{R} H^\ominus$ kann man also die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante exakt vorausberechnen.
Aus Gl. (373) folgt eine weitere Formulierung der van't Hoffschen Reaktionsisobare,

$$\frac{\mathrm{d} \ln K^\dagger}{\mathrm{d}\,(1/T)} = -\frac{\Delta_\mathrm{R} H^\ominus}{R} \ . \tag{374}$$

Diese Darstellung der Gleichung zeigt, dass eine Auftragung des Logarithmus von $K^\dagger$ gegen $1/T$ linear ist, sofern man voraussetzen kann, dass $\Delta_\mathrm{R} H^\ominus$ temperaturunabhängig ist. Wenn man die Lage des Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, so kann man aus der Steigung in einer solchen Auftragung also $\Delta_\mathrm{R} H^\ominus$ bestimmen.

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 255–272
Engel/Reid,2006: S. 153–168
Wedler,1997: S. 372–411
Kondepudi,2008: p. 265–300

13 Grenzflächengleichgewichte

13.1 Die Oberflächenspannung

Kondensierte Phasen haben eine *Oberfläche*, die sie von ihrer Umgebung abgrenzt. Berühren sich zwei kondensierte Phasen, so spricht man von einer *Grenzfläche*. Moleküle oder Atome an einer Oberfläche oder Grenzfläche verhalten sich anders als Moleküle im Inneren der Phase. Die kondensierte Phase wird durch anziehende (adhäsive) Kräfte zwischen den Molekülen zusammengehalten. Ein Molekül im Inneren der Phase ist diesen Kräften von allen Seiten gleichermaßen ausgesetzt. Auf ein Molekül an der Oberfläche sind die adhäsiven Kräfte jedoch nur parallel zur Oberfläche und ins innere gerichtet. Das Molekül wird also effektiv in die Phase hineingezogen. Außerdem kann das Molekül an der Oberfläche nicht mit der maximal möglichen Zahl von Nachbarmolekülen wechselwirken. Da die intermolekulare Wechselwirkung einen negativen Beitrag zur freien Enthalpie g liefert, haben Teilchen an der Oberfläche ein größeres chemisches Potential.
Wird also neue Oberfläche geschaffen, indem die Phase feiner verteilt (dispergiert) wird, muss dazu Arbeit geleistet werden. Ein Beispiel ist die Zerstäubung einer Flüssigkeit. Wenn keine weiteren Kräfte wirken, so ist der stabilste Zustand eines kleinen Teilchens einer Phase mit gegebenem Volumen der Zustand mit der geringsten Oberfläche. Das Teilchen ist deshalb kugelförmig (sphärisch).
Für makroskopische Teilchen ist die zusätzliche potentielle Energie der Moleküle an der Oberfläche, die *Oberflächenenergie*, meist vernachlässigbar. Das gilt aber nicht für sehr kleine Teilchen im Mikrometer- bis Nanometerbereich oder für poröse Stoffe mit sehr großer *innerer Oberfläche*, wie zum Beispiel Zeolithe. Sollen Prozesse in solchen Systemen vorhergesagt werden, so muss die Oberfläche σ als Zustandsvariable berücksichtigt werden.
Das totale Differential der freien Enthalpie in solchen Systemen ist durch

$$\mathrm{d}g = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,n_i,\sigma} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,n_i,\sigma} \mathrm{d}p + \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j,\sigma} \mathrm{d}n_i + \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma}\right)_{T,p,n_i} \mathrm{d}\sigma \tag{375}$$

gegeben. Die Differentialquotienten bei konstanter Oberfläche sind gleich den Differentialquotienten, die wir weiter oben ohne Berücksichtigung der Oberfläche diskutiert haben. Der neue Differentialquotient ist der Quotient aus der differentiellen reversiblen Nutzarbeit bei der Änderung der Ober-

fläche und dieser Oberflächenänderung. Thermodynamisch betrachtet handelt es sich um die spezifische freie Oberflächenenthalpie

$$\gamma = \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma}\right)_{T,p,n_i} . \tag{376}$$

Allgemein wird diese Größe jedoch als *Oberflächenspannung* bezeichnet. Damit gilt surface tension

$$\mathrm{d}g = -s\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i + \gamma \mathrm{d}\sigma . \tag{377}$$

Der neue Term in der Gibbsschen Fundamentalgleichung ist die *Oberflächenarbeit* $\gamma \mathrm{d}\sigma$. Bei einer mechanischen Vergrößerung der Oberfläche, zum Beispiel beim Zerkleinern von Kristallen spricht man von äußerer Oberflächenarbeit, wenn die Oberflächenänderung Resultat eines Stoffwandlungsprozesses ist (chemische Reaktion oder Phasenübergang, wie z.B. beim Auflösen kleiner Kriställchen), von innerer Oberflächenarbeit.
Für isobar-isotherme Prozesse gilt

$$g = \sum_i n_i \mu_i + \gamma \sigma , \tag{378}$$

wobei $\gamma\sigma$ die Oberflächenenergie darstellt. Bei Konstanz aller anderen Variablen wird die freie Enthalpie g also für eine minimale Oberfläche minimal, wie bereits oben aufgrund einer molekularen Betrachtung erläutert wurde. So fließen kleine Flüssigkeitströpfchen spontan zu größeren zusammen. In Kolloiden, Emulsionen und Schäumen besteht deshalb auch eine Tendenz, dass größere Teilchen auf Kosten der kleineren Teilchen wachsen, es gibt einen spontanen Materialfluss von den kleinen zu den großen Teilchen. Das Matthäus-Prinzip[25] gilt also auch für kolloidale Teilchen; der entsprechende Prozeß wird als Ostwald-Reifung bezeichnet. Auch bei kristallinen Niederschlägen, die lange im Gleichgewicht mit einer gesättigten Mutterlauge stehen, wachsen große Kristallite auf Kosten kleiner Kristallite.
Die Tendenz einer Phasenoberfläche, sich zusammenzuziehen, kann man durch eine Kraft F beschreiben, die tangential zur Oberfläche wirkt. Die spezifische freie Oberflächenenthalpie mit der Dimension Energie/Fläche kann man ebensogut als eine Größe der Dimension Kraft/Länge auffassen, was

[25] Denn wer da hat, dem wird gegeben werden, und er wird die Fülle haben; wer aber nicht hat, dem wird auch, was er hat, genommen werden.

anschaulicher ist. Aus diesem Grund wird γ als Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{F}{l} \tag{379}$$

bezeichnet. Dabei ist F die Kraft, mit der sich ein Streifen Oberfläche der Breite l zusammenzieht. Die Oberflächenspannung kann wahlweise in Einheiten von mN m^{-1} oder mJ m^{-2} angegeben werden. Eine sehr große Oberflächenspannung von 475 mN m^{-1} bei 20°C hat zum Beispiel Quecksilber, aber auch die Oberflächenspannung von Wasser ist mit 72.75 mN m^{-1} noch größer als diejenige der meisten anderen Lösungsmittel, die zwischen 20 und 30 mN m^{-1} liegt. Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung benetzen Oberflächen sehr schlecht. Analog zur Oberflächenspannung treten auch Grenzflächenspannungen auf. So liegt z. B. die Grenzflächenspannung zwischen Alkanen und Wasser zwischen 40 und 50 mN m^{-1}.

13.2 Die spezifische Oberflächenentropie und Oberflächenenthalpie

Durch Anwendung des Schwarz'schen Satzes auf Gl. (377) erhalten wir

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \sigma}\right)_{T,p,n_i} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,n_i,\sigma} . \tag{380}$$

Die spezifische Oberflächenentropie kann also durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung bestimmt werden. Durch Ableitung der Gleichung $h = g + TS$ nach der Oberfläche erhalten wir für die spezifische Oberflächenenthalpie

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \sigma}\right)_{T,p,n_i} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,n_i,\sigma} . \tag{381}$$

13.3 Phasengleichgewichte feindisperser Stoffe

Aufgrund der Oberflächenenergie werden sehr kleine Flüssigkeitströpfchen bzw. sehr kleine Kristallite einen anderen Dampfdruck aufweisen als makroskopische Phasen der gleichen Substanz. Für das Gleichgewicht einer kompakten Flüssigkeit mit ihrem Dampf gilt

$$\mu^{\ominus}_{*,i}(\mathrm{l}) = \mu^{\ominus}_{*,i}(\mathrm{g}) + RT \ln p_i/p^{\ominus} , \tag{382}$$

während für kleine Tröpfchen gilt

$$\mu_{*,i}^{\ominus}(\mathrm{l}) + \gamma \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \mu_{*,i}^{\ominus}(\mathrm{g}) + RT \ln p_{i,\mathrm{tr}}/p^{\ominus} \ . \tag{383}$$

Da sowohl die Oberflächenspannung γ als auch der Differentialquotient aus Oberfläche und Stoffmenge, also die partielle molare Oberfläche, positiv sind, haben kleine Tröpfchen also einen höheren Dampfdruck als die kompakte Flüssigkeit. Subtraktion der Gleichung (382) von Gl. (383) liefert

$$\ln \frac{p_{i,\mathrm{tr}}}{p_i} = \frac{\gamma}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_i}\right)_{T,p} \tag{384}$$

Mit dem Molvolumen V_m kann die partielle molare Oberfläche als

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_i}\right)_{T,p} = V_m \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,p} \approx V_m \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}V} \tag{385}$$

ausgedrückt werden. Statt der Volumen- und Oberflächenänderung der gesamten flüssigen Phase, kann man diejenige eines kugelförmigen Tröpfchens mit dem Radius r betrachten

$$V_m \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}V} = V_m \frac{8\pi r \mathrm{d}r}{4\pi r^2 \mathrm{d}r} = \frac{2V_m}{r} \ . \tag{386}$$

Damit ergibt sich

$$\ln \frac{p_{i,\mathrm{tr}}}{p_i} = \frac{2V_m \gamma}{rRT} \ . \tag{387}$$

Da die Dampfdruckänderung bei der Dispersion in kleine Tröpfchen nur gering ist, ist der Quotient $p_{i,\mathrm{tr}}/p_i$ nur wenig von Eins verschieden und die Näherungsbeziehung $\ln(1+x) = x$ kann angewandt werden. Dann gilt

$$\frac{p_{i,\mathrm{tr}}}{p_i} - 1 = \frac{\Delta p_{i,\mathrm{tr}}}{p_i} = \frac{2V_m \gamma}{rRT} \ , \tag{388}$$

so dass wir für die Änderung des Dampfdrucks der Tröpfchen gegenüber demjenigen der kompakten Flüssigkeit

$$\Delta p_{i,\mathrm{tr}} = p_{i,\mathrm{tr}} - p_i = \frac{2V_m \gamma p_i}{rRT} \tag{389}$$

erhalten. Für Wassertröpchen mit einem Durchmesser von 100 nm erhält man bei 100°C so eine Dampfdruckerhöhung von etwa 0.12 atm.

13.4 Keimbildung

Die höhere freie Energie sehr kleiner Teilchen einer Phase erklärt, warum Phasenumwandlungen oft kinetisch gehindert sind. So kann man zum Beispiel Dampf *übersättigen*, also unter Bedingungen eine reine Gasphase beobachten, unter denen eigentlich die flüssige Phase thermodynamisch stabil wäre. Die Ursache ist, dass sich bei der Kondensation zunächst mikroskopisch kleine Tröpfchen bilden würden, die aber unter diesen Bedingungen nicht stabil sind. Anstelle zu wachsen, verdampfen also so kleine Tröpfchen sofort wieder. Erst wenn ein Tröpfchen eine gewisse kritische Größe überschritten hat, wird es zum *Kondensationskeim*, der dann weiter wächst. Diese Keimbildung kann spontan erfolgen, indem sich zufällig genügend viele Flüssigkeitsmoleküle zusammenlagern. Das ist allerdings recht unwahrscheinlich. Häufiger wirken Fremdkörper, wie zum Beispiel kleine Staubteilchen oder Unregelmäßigkeiten an einer Gefäßoberfläche (Bereiche hoher Oberflächenenergie der Gefäßwand) als Kondensationskeime. Auf ähnliche Weise kann eine Flüssigkeit überhitzt werden (Siedeverzug), weil der Dampfdruck innerhalb der ersten kleinen Gasblasen so klein ist, dass die Blasen sofort wieder kollabieren. Eine Flüssigkeit kann auch unterkühlt werden, weil die ersten kleinen Kristallite instabil sind.

13.5 Die Kapillarwirkung

Aufgrund der Oberflächenspannung steigen Flüssigkeiten in einer Kapillare auf. Die Ursache ist eine Benetzung der Kapillarwand, die wiederum daher rührt, dass die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit der Kapillarwand anziehend (adhäsiv) ist. Es kommt dadurch zu einer Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche. Für eine vollständig benetzende Flüssigkeit ist der Druck der Flüssigkeit direkt unter dem Meniskus ist um $2\gamma/r$ kleiner als der Atmosphärendruck, wobei r der Innenradius der Kapillare ist. Der Druck unter einer flachen Flüssigkeitsoberfläche ist der Atmosphärendruck. Die Druckdifferenz $2\gamma/r$ für die vollständig benetzende Flüssigkeit kann auf folgende Weise hergeleitet werden. Vollständige Benetzung bedeutet, dass die gesamte innere Oberfläche der Kapillare mit Flüssigkeit bedeckt ist. Wir betrachten nun eine Aenderung $\mathrm{d}h$ der Steighöhe der Flüssigkeit. Dadurch kommt es zu einer Aenderung der Grenzfläche $\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{lg}}$ zwischen Flüssigkeit und Gas an der Innenwand der Kapillare um $2\pi r\mathrm{d}h$ (Zylindermantelfläche), die wiederum einer Aenderung der freien Oberflächenenthalpie um $\mathrm{d}g = \gamma\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{lg}} =$

$2\pi r\gamma \mathrm{d}h$ entspricht. Ferner ist $\mathrm{d}g$ gleich der mechanischen reversiblen Nutzarbeit $\mathrm{d}w = F_{\mathrm{surf}}\mathrm{d}h$. Der Druck, der infolge der Oberflächenspannung von unten auf die Flüssigkeitsoberfläche $A = \pi r^2$ (Kapillarquerschnitt) wirkt, ist $p = F_{\mathrm{surf}}/A$. Wir finden

$$p_{\mathrm{surf}} = \frac{2\pi r\gamma}{\pi r^2} = 2\gamma/r \tag{390}$$

Dieser Druck p_{surf} führt zum Aufsteigen der Flüssigkeitssäule, bis er durch den hydrostatischen Druck

$$p_{\mathrm{hydro}} = \rho g_{\mathrm{grav}} h \tag{391}$$

kompensiert wird. Hier ist ρ die Dichte der Flüssigkeit, h die Höhe der Flüssigkeitssäule und g_{grav} die Gravitationskonstante. Im Gleichgewicht sind die beiden Drücke gleich gross, weil die Kräfte entgegengesetzt gerichtet sind. Für die Höhe der Flüssigkeitssäule erhalten wir so

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g_{\mathrm{grav}} r} \quad \langle \text{vollstaendige Benetzung} \rangle \ . \tag{392}$$

Die Annahme einer vollständigen Benetzung ist allerdings eine Idealisierung. Tatsächlich wird der Benetzungsgrad durch den *Kontaktwinkel* θ_{K} quantifiziert (siehe Abschnitt 13.5.1 und Abb. 17). Die vertikale Komponente der Oberflächenkraft F_{surf} ist dann durch $\cos(\theta_{\mathrm{K}})\, F_{\mathrm{surf,ideal}}$ gegeben. Wir erhalten schliesslich für die Höhe der Flüssigkeitssäule

contact angle

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta_{\mathrm{K}}}{\rho g_{\mathrm{grav}} r} \ . \tag{393}$$

Auf diese Weise kann man die Oberflächenspannung $\gamma = \gamma_{\mathrm{lg}}$ zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf bestimmen, indem man die Steighöhe h und den Kontaktwinkel θ_{K} misst. Ist die Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und der Kapillarwand unvorteilhaft, so wölbt sich der Meniskus in die andere Richtung, der Kontaktwinkel wird grösser als 90°. Das ist zum Beispiel bei Quecksilber im Kontakt mit Glas der Fall. Dann wirkt auch der Differenzdruck in die andere Richtung und die Flüssigkeit wird in der Kapillare gegenüber dem äußeren Flüssigkeitsspiegel nach unten gedrückt. Dieses Phänomen bezeichnet man als Kapillardepression. In Gl. (393) wird dann die Steighöhe h negativ.

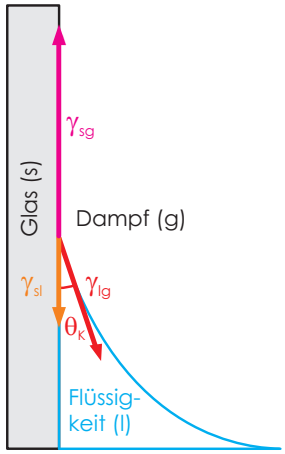

Abb. 17: Kräftegleichgewicht zur Bestimmung des Kontaktwinkels θ_K. Das System versucht gleichzeitig die Grenzflächen σ_{sl}, σ_{sg} und σ_{lg} zu minimieren, wobei die Tendenz zur Verkleinerung einer Oberfläche der entsprechzenden Oberflächenspannung γ_i proportional ist. Das Minimum der Summe aller Oberflächenenergien enstpricht einer Kompensation der vertikalen Kräfte $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \cos(\theta_K)\,\gamma_{lg}$.

13.5.1 Der Kontaktwinkel

Wie bereits bemerkt, kann man die Tendenz zur *Benetzung* einer festen Oberfläche durch eine Flüssigkeit durch den Kontaktwinkel θ_K quantifizieren. Im Beispiel der Kapillare ist das der Winkel zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Kapillarwand (Abb. 17). Der Kontaktwinkel resultiert aus einem Kräftegleichgewicht zwischen drei Oberflächenspannungen, wobei die Kraft zur Verringerung der Grenzfläche zwischen Glas und Dampf nach oben gerichtet ist, diejenige zur Verringerung der Grenzfläche zwischen Glas und Flüssigkeit nach unten und diejenige zur Verringerung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf entlang der Tangente der Flüssigkeitsoberfläche am Berührungspunkt mit der Glaswand. Die entsprechenden Oberflächenspannungen sind

wetting

- γ_{sg}: Die Oberflächenspannung zwischen der festen Oberfläche und dem umgebenden Gas (meist Luft).
- γ_{sl}: Die Oberflächenspannung zwischen der festen Oberfläche und der Flüssigkeit.
- γ_{lg}: Die Oberflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und dem umgebenden Gas.

Das Kräftegleichgewicht entspricht einer reversiblen Nutzarbeit von Null, also auch $\mathrm{d}g = 0$. Umstellen der Gleichung für das Kräftegleichgewicht nach dem Cosinus des Kontaktwinkels ergibt

$$\cos\theta_{\mathrm{K}} = \frac{\gamma_{\mathrm{sg}} - \gamma_{\mathrm{sl}}}{\gamma_{\mathrm{lg}}} \ . \tag{394}$$

Für $0 < \theta_{\mathrm{K}} < 90°$ benetzt die Flüssigkeit die feste Oberfläche vollständig (z.B. Wasser auf Glas). Für Quecksilber liegt der Tropfen nicht flach auf der Glasoberfläche auf. Hier ist $\theta_{\mathrm{K}} = 140°$. Solche *Entnetzung* tritt auf, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Dampf geringer ist als diejenige zwischen Festkörper und Flüssigkeit, weil nur in diesem Fall der Cosinus des Kontaktwinkels negativ werden kann. dewetting

13.6 Die Adsorption von Gasen

Die Moleküle oder Atome an der Oberfläche eines Festkörpers sind nur in Richtung des Festkörperinneren bindungsmäßig abgesättigt. Nach der Außenseite können sie andere Teilchen binden. Die Anlagerung eines Teilchens aus einer fluiden Phase an die Festkörperoberfläche wird als *Adsorption* bezeichnet, das Verlassen der Oberfläche in Richtung der fluiden Phase als *Desorption*. Beide Vorgänge sind spezielle Phasenübergänge. Die molare Adsorptionsenthalpie $\Delta_{\mathrm{abs}}H$ ist in der Regel negativ, ihr Betrag hängt von der Art der adsorptiven Bindung ab. Man spricht von *physikalischer Adsorption* wenn lediglich van-der-Waals-Kräfte (→ Vorlesung Aufbau und Dynamik der Materie) zur Bindung beitragen. In diesem Fall ist normalerweise $|\Delta_{\mathrm{abs}}H| < 50$ kJ mol^{-1}, was allerdings die thermische Energie (2.5 kJ mol^{-1} bei Raumtemperatur) bereits um ein Vielfaches überschreitet. Werden dagegen kovalente Bindungen ausgebildet oder kommt es zu starken elektrostatischen Wechselwirkungen von Kontaktionenpaaren, spricht man von *Chemisorption*. $|\Delta_{\mathrm{abs}}H|$ ist dann von der Größenordnung 500 kJ mol^{-1}. Die Terminologie der Adsorption ist in Abb. 18 dargestellt. Der Feststoff A, an den ein Stoff B adsorbiert wird, ist das *Adsorbens*. Der Stoff B wird im desorbierten Zustand als *Adsorptiv* und im adsorbierten Zustand als *Adsorpt* bezeichnet. Für ein mit dem Adsorpt beladenes Adsorbens wird der Ausdruck *Adsorbat* gebraucht. Das Adsorpt bildet auf dem Adsorbens einen *Adsorptionsfilm*. Dabei kann es sich um eine teilweise Bedeckung der Oberfläche (Submonolage), um eine monomolekularen Film (Monolage) oder um eine Bedeckung mit mehrerer Schichten von Adsorptteilchen (Multila-

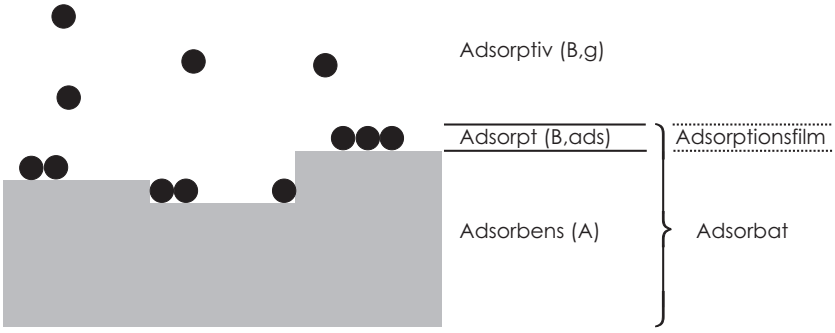

Abb. 18: Terminologie der Adsorption.

ge) handeln. Die adsorbierten Teilchen können auf der Oberfläche lokalisiert oder mobil sein, wobei eine Lokalisierung typischer für die Chemisorption und mobile Teilchen typischer für die Physisorption sind. Weil dieser Film als eine zweidimensionale Phase betrachtet werden kann, hat sich insbesondere im Englischen auch der Begriff *Interphase* (von *interface*, Grenzfläche) eingebürgert.

Abb. 18 deutet auch bereits an, dass spezielle Plätze auf einer Oberfläche, wie z.B. Stufen bevorzugte Adsorptionsplätze sind. Die teilweise Absättigung der Bindungen an der Festkörperoberfläche durch das Adsorpt verringert die Oberflächenenergie und erleichtert dadurch die Schaffung neuer Oberfläche, zum Beispiel beim Spalten von Kristallen. Der Unterschied zwischen der Oberflächenspannung $\gamma_{\mathrm{A},*}$ im Vakuum und der Oberflächenspannung γ in Gegenwart des Adsorbens wird als *Oberflächendruck* π bezeichnet

$$\pi = \gamma_{\mathrm{A},*} - \gamma \ . \tag{395}$$

Der Oberflächendruck ist grundsätzlich positiv.

Der Beladungszustand wird in der Theorie am einfachsten durch die *Oberflächenkonzentration*

$$\Gamma = \frac{n_{\mathrm{B,ads}}}{\sigma_{\mathrm{A}}} \tag{396}$$

wiedergegeben. Messtechnisch einfacher zugänglich ist die *Adsorptionsmolalität*, die der Quotient aus der Stoffmenge Adsorpt und der Masse des Adsorbens ist. Die Oberflächenkonzentration ist wiederum der Quotient aus Adsorptionsmolalität und spezifischer Oberfläche des Adsorbens. Wenn maximal eine Monolage adsorbiert werden kann, verwendet man auch den *Be-*

deckungsgrad

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}. \tag{397}$$

Für eine quantitative Beschreibung betrachtet man das Phasengleichgewicht zwischen Adsorptiv und Adsorpt, für das gelten muss

$$\mu_{\mathrm{B,ads}}(T, p, \Gamma) = \mu_{\mathrm{B,g}}(T, p). \tag{398}$$

Es gibt also einen Zusammenhang zwischen Γ, T und p. Je nach der Betrachtungsweise bezeichnet man die Abhängigkeiten als

- *Adsorptionsisotherme* $\Gamma = \Gamma(p), \langle T = \text{const.} \rangle$,
- *Adsorptionsisobare* $\Gamma = \Gamma(T), \langle p = \text{const.} \rangle$,
- *Adsorptionsisostere* $p = p(T), \langle \Gamma = \text{const.} \rangle$.

Gemessen werden in der Regel Adsorptionsisothermen bei mehreren Temperaturen. Wir behandeln deshalb im Folgenden die wichtigsten Adsorptionsisothermen.

13.6.1 Die Langmuir-Isotherme

Die funktionalen Zusammenhänge, die einer Adsorptionsisotherme zugrundeliegen, können nicht aus thermodynamischen Überlegungen abgeleitet werden. Dazu sind statistische oder kinetische Überlegungen sowie Modellvorstellungen nötig. Wir betrachten das Gleichgewicht zwischen Adsorpt und Adsorptiv dabei als dynamisch. Die folgenden Betrachtungen bilden also einen Abschluss unserer Behandlung der phänomenologischen Termodynamik und leiten zu anderen Gebieten der physikalischen Chemie über. Eine einfach herzuleitende und in vielen Fällen brauchbare Form der Adsorptionsisotherme ist die *Langmuir-Isotherme*. Für die Herleitung werden folgende Voraussetzungen gemacht:

- Es wird höchstens eine Monolage adsorbiert.
- Die Oberfläche des Adsorbens ist homogen.
- Zwischen den Adsorptmolekülen gibt es keine Wechselwirkungen, die Besetzung einer Bindungsstelle auf der Oberfläche hängt also nicht von der Besetzung benachbarter Bindungsstellen ab.

Unter diesen Voraussetzungen ist die differentielle Stoffmenge $\mathrm{d}N_{\mathrm{ads}}$ der in der Zeit $\mathrm{d}t$ aus der Gasphase in das Adsorbat übergehenden Moleküle proportional zum Druck p und dem nicht bedeckten Teil der Oberfläche $(1-\Theta)\sigma_{\mathrm{A}}$

$$\mathrm{d}N_{\mathrm{ads}} = k_{\mathrm{ads}} p \left(1-\Theta\right) \sigma_{\mathrm{A}} \mathrm{d}t \ , \tag{399}$$

wobei k_{ads} eine Proportionalitätskonstante ist, die die Geschwindigkeit der Adsorption kennzeichnet. Solche Konstanten werden uns später in der chemischen Kinetik wieder begegnen. Die differentielle Stoffmenge $\mathrm{d}N_{\mathrm{des}}$ der in der Zeit $\mathrm{d}t$ desorbierenden Moleküle ist proportional zum bedeckten Teil der Oberfläche $\Theta\sigma_{\mathrm{A}}$

$$\mathrm{d}N_{\mathrm{des}} = k_{\mathrm{des}} \Theta \sigma_{\mathrm{A}} \mathrm{d}t \ . \tag{400}$$

Hier ist k_{des} die Geschwindigkeitskonstante der Desorption. Im Gleichgewicht muss $\mathrm{d}N_{\mathrm{ads}} = \mathrm{d}N_{\mathrm{des}}$ gelten, woraus folgt

$$\Theta = \frac{k_{\mathrm{ads}} p}{k_{\mathrm{des}} + k_{\mathrm{ads}} p} = \frac{Kp}{1+Kp} \ , \tag{401}$$

wobei

$$K = \frac{k_{\mathrm{ads}}}{k_{\mathrm{des}}} \tag{402}$$

als eine Gleichgewichtskonstante betrachtet werden kann. Mit Gl. (397) ergibt sich die *Langmuir-Isotherme*

$$\Gamma = \Gamma_{\mathrm{max}} \frac{Kp}{1+Kp} \ . \tag{403}$$

Diese Gleichung kann in eine Geradengleichung

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\mathrm{max}}} + \frac{1}{K\Gamma_{\mathrm{max}}} \frac{1}{p} \tag{404}$$

überführt werden. Ob die Langmuir-Isotherme eine gute Beschreibung eines Adsorptionsprozesses ist, lässt sich also durch Auftragung von $1/\Gamma$ gegen $1/p$ erkennen. Häufig ist das nur in begrenzten Druckbereichen in guter Näherung der Fall, weil die weiter oben gemachten Annahmen für nur wenige Systeme tatsächlich erfüllt sind.

13.6.2 Die BET-Isotherme

In vielen Fällen ist die erste der bei der Herleitung der Langmuir-Isotherme gemachten Voraussetzungen unrealistisch. Die erste Adsorptlage kann als

Substrat für die Physisorption weiterer Moleküle dienen, so dass sich eine Multischicht ausbildet. Die zur Beschreibung solch einer Mehrschichtenadsorption am häufigsten verwendete Isotherme wurde von Brunauer, Emmett und Teller durch Verallgemeinerung der Überlegungen hergeleitet, die der Langmuir-Isotherme zugrunde liegen. Sie wird als *BET-Isotherme* bezeichnet und kann als

$$\frac{p}{(p_* - p)\,\Gamma} = \frac{1}{C\Gamma_{\text{mono}}} + \frac{C-1}{C\Gamma_{\text{mono}}}\frac{p}{p_*} \tag{405}$$

geschrieben werden, wobei p der Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs, p_* der Dampfdruck der reinen flüssigen Phase des Adsorptivs bei der gleichen Temperatur, Γ_{mono} die Oberflächenkonzentration für eine Monoschicht und C eine systemeigene Konstante ist. Näherungsweise ist C durch

$$C \approx \exp\left(\frac{\Delta_{\text{des}}H^{\ominus} - \Delta_{\text{v}}H^{\ominus}}{RT}\right) \tag{406}$$

gegeben, wobei $\Delta_{\text{des}}H^{\ominus}$ die Standarddesorptionsenthalpie für die erste Monolage und $\Delta_{\text{v}}H^{\ominus}$ die Standardverdampfungsenthalpie der flüssigen Phase des Adsorptivs ist. Anstelle von Γ und Γ_{mono} kann man in Gl. (405) ebensogut die Adsorptionsmolalitäten einsetzen. Das entspricht einer Division der gesamten Gleichung durch die spezifische Oberfläche.
Eine für die Auswertung experimenteller Daten bequeme Form bezieht sich auf das insgesamt adsorbierte Gasvolumen V und das in einer Monolage adsorbierte Gasvolumen V_{mono}

$$\frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{Cz}{(1-z)\,[1-(1-C)\,z]}\ , \tag{407}$$

wobei $z = p/p_*$ ist.

13.6.3 Empirische Isothermen

Auch die BET-Isotherme macht noch Voraussetzungen, die nicht generell erfüllt sind. Mit empirischen Adsorptionsisothermen kann man mitunter Messdaten zumindest in einem bestimmten Druckbereich besser anpassen. Die *Temkin-Isotherme*

$$\Theta = c_1 \ln(c_2 p) \tag{408}$$

enstpricht einer linearen Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie vom Druck, während die *Freundlich-Isotherme*

$$\Theta = c_1 p^{1/c_2} \tag{409}$$

einem logarithmischen Zusammenhang entspricht. Die Freundlich-Isotherme ist oft eine recht gute Beschreibung für die Adsorption von gelösten Stoffen aus einer flüssigen Lösung an ein Adsorbens. Sie kann dann in der Form

$$w = c_1 c^{1/c_2} \tag{410}$$

verwendet werden, wobei w der adsorbierte Massenanteil (Masse des aus der Lösung adsorbierten Stoffs pro Masse Adsorbens) und c die Konzentration des gelösten Stoffes sind.

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 907–911, 929–940
Engel/Reid,2006: S. 216–219, 1122-1126
Wedler,1997: S. 411–446.
Kondepudi,2008: p. 411–430

14 Elektrochemische Thermodynamik

14.1 Grundbegriffe der Elektrochemie

Bestimmte chemische Reaktionen, die freiwillig nicht ablaufen, können erzwungen werden, indem dem System Nutzarbeit zugeführt wird. Das erfordert eine Vorrichtung zum Austausch solcher Nutzarbeit. In der Elektrochemie wird die Nutzarbeit w_{el} über *Elektroden* ausgetauscht. So kann zum Beispiel Aluminiumoxid durch Zufuhr elektrischer Energie zu Aluminium reduziert werden. Umgekehrt kann die bei einer freiwillig ablaufenden chemischen Reaktion frei werdende Energie über Elektroden direkt als elektrische Energie gewonnen werden. Dieses Prinzip ist in Batterien und *Brennstoffzellen* realisiert. In Akkumulatoren werden beide Richtungen der elektrochemischen Reaktion genutzt, je nachdem, ob gerade elektrische Energie als chemische Energie gespeichert werden soll oder unter Aufwendung chemischer Energie elektrische Energie gewonnen werden soll.

electrodes

fuel cell

Die Zufuhr oder Abfuhr elektrischer Nutzarbeit $w_{\mathrm{el}} = -U_{\mathrm{el}}It$ erfordert den Transport von *Ladung* $q_{\mathrm{el}} = It$ zwischen den beiden Elektroden, an denen die elektrische Spannung U_{el} anliegt. Das Vorzeichen der Spannung ist für eine freiwillig ablaufende Reaktion positiv. Um diesen Ladungstransport bzw. *Stromfluss* zu ermöglichen, muss das System elektrisch *leitfähig* sein. Der Raum zwischen den Elektroden ist deshalb durch einen oder mehrere *Elektrolyte* ausgefüllt. Ein Elektrolyt ist eine Substanz, die vollständig oder teilweise in bewegliche Ionen dissoziiert ist. Typische Elektrolyte sind Lösungen anorganischer Salze in Wasser oder Schmelzen solcher Salze. So wird z. B. Aluminium elektrochemisch aus der Schmelze einer Mischung von Kryolith und Aluminiumoxid abgeschieden, weil diese Mischung bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt als reines Aluminiumoxid. In modernen Batterien und Akkumulatoren werden auch polymere Elektrolyte verwendet, in denen die Ionen einer Ladung durch Seitengruppen eines Makromoleküls eingebracht werden und unbeweglich sind, während die *Gegenionen* niedermolekular und beweglich sind.

charge

current

conducting

electrolyte

counterions

Grundsätzlich gilt bei der Dissoziation die Elektroneutralitätsbedingung

$$|z_+\nu_+| = |z_-\nu_-| \ , \tag{411}$$

wobei z_+ und z_- die Ladungszahlen der positiv geladenen *Kationen* und negativ geladenen *Anionen* sowie ν_+ und ν_- deren stöchiometrische Koeffi-

cations

anions

zienten sind.

14.2 *Faraday*sche Gesetze

Als Beispiel betrachten wir die Elektrolyse einer wässrigen Kupfer(II)chloridlösung. Dabei ist $z_+ = 2$, $\nu_+ = 1$ (Cu^{2+}) und $z_- = -1$, $\nu_- = 2$ (2 Cl^-). An der negativ geladenen Kathode wird Kupfer abgeschieden

$$Cu^{2+}_{aq} + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \ , \tag{412}$$

während sich an der positiv geladenen Anode Chlorgas entwickelt

$$2Cl^-_{aq} \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \ . \tag{413}$$

Der tiefgestellte Index $_{aq}$ bezeichnet hydratisierte Ionen.

Die an der Anode aus der *elektrochemischen Zelle* austretenden Elektronen fließen als Strom über einen Außenleiter zur Kathode. In diesem Fall, in dem die Reaktion nicht freiwillig abläuft, muss der Strom durch einen anderen Prozess erzwungen werden, d. h. es muss eine hinreichende Spannung an den Elektroden angelegt werden. Bei freiwillig ablaufenden Reaktionen kann der Stromfluss genutzt werden, um andere Prozesse zu treiben, z. B. einen Elektromotor oder eine Leuchtdiode.

electrochemical cell

Wie aus den Gl. (412) und (413) bereits ersichtlich, ist die Masse der elektrolytischen Produkte der transportierten Ladung $q_{el} = It$ proportional. Diese zunächst empirisch gefundene Gesetzmäßigkeit ist das *Erste Faraday-sche Gesetz*. In unserem Fall werden zwei Mol Elektronen benötigt, um ein Mol Kupfer abzuscheiden. Da Produkt aus der Avogadro-Konstante und der Elementarladung ist die *Faraday-Konstante*:

$$F = N_A e = 96487.0 \text{ C mol}^{-1} \ . \tag{414}$$

Ebenfalls zunächst empirisch durch Faraday gefunden wurde das *Zweite Faradaysche Gesetz*, nach dem sich die durch gleiche Elektrizitätsmengen abgeschiedenen Massen verschiedener Stoffe zueinander verhalten wie die durch die Beträge der Ladungszahlen z_+ und z_- dividierten molaren Massen M dieser Stoffe. Die beiden Gesetze und ihre physikalische Interpretation lassen sich in einer Gleichung für die Masse des abgeschiedenen Stoffes zusammenfassen:

$$m = \frac{MIt}{zF} \ , \tag{415}$$

wobei z entweder z_+ oder z_- ist. Entsprechend ist die elektrische Nutzarbeit

$$w_{\mathrm{el}} = -U_{\mathrm{el}} I t = -U_{\mathrm{el}} \frac{mzF}{M} = -U_{\mathrm{el}} nzF \ . \tag{416}$$

14.3 Elektrochemische Gleichgewichte und reversible Zellspannung

14.3.1 Die reversible Zellspannung

Um mit den im vorhergehenden Abschnitt eingeführten Gleichungen Thermodynamik zu betreiben, müssen wir U_{el} näher definieren. Unsere Herleitung hat ausschließlich die chemische Reaktion betrachtet, Spannungsverluste durch den *elektrischen Widerstand* R in der Apparatur haben wir vernachlässigt. Wir arbeiten zudem mit dem Formalismus der (klassischen) Gleichgewichts-Thermodynamik, nehmen also reversible Vorgänge an. Daher ist U_{el} als *reversible Zellspannung* U_{rev} zu interpretieren. In der Literatur findet man auch den Begriff der *elektromotorischen Kraft (EMK)* als Synonym für die reversible Zellspannung.

resistance

reversible potential

electromotive force (EMF)

Bei reversiblem Verlauf der Zellreaktion folgt unter isotherm-isobaren Bedingungen aus Gl. (416) und Gl. (229)

$$\Delta_{\mathrm{R}} G = -zFU_{\mathrm{rev}} \ . \tag{417}$$

Mit der van´t Hoffschen Reaktionsisotherme Gl. (353) folgt die *Nernstsche Gleichung*

$$U_{\mathrm{rev}} = U_{\mathrm{rev}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i \alpha_i^{\nu_i} \ , \tag{418}$$

wobei wir die Standard-Zellspannung

$$U_{\mathrm{rev}}^{\ominus} = -\frac{\Delta_{\mathrm{R}} G^{\ominus}}{zF} \tag{419}$$

eingeführt haben, die durch die reversible Zellspannung gegeben ist, wenn die Aktivitäten a_i aller Komponenten i den Wert 1 haben. Die Standardzellspannung entspricht dem Standarddruck, kann aber für verschiedene Temperaturen angegeben werden. Die molare elektrochemische Affinität ist $A_{\mathrm{el}} = zFU_{\mathrm{rev}}$, wobei z die Anzahl der Elektronen ist, die bei einem Mol Formelumsatz an jeder der Elektroden ausgetauscht werden.

14.3.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung

Wegen der Temperatur- und Druckabhängigkeit von $\Delta_\mathrm{R}G$ ist auch die Zellspannung temperatur- und druckabhängig. In unserem Beispiel der Kupferchloridelektrolyse wird z.B. Chlorgas gegen den äußeren Druck p gebildet, wofür ein druckabhängiger Energiebeitrag aufgewendet werden muss. Mit Gl. (254) folgt

$$\left(\frac{\partial U_\mathrm{rev}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_\mathrm{R}S}{zF} \ , \tag{420}$$

sowie mit Gl. (255)

$$\left(\frac{\partial U_\mathrm{rev}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_\mathrm{R}V}{zF} \ . \tag{421}$$

Mit Gl. (421) und

$$\Delta_\mathrm{R}V = RT\sum_i \frac{\nu_i}{p_i} \ \langle\text{ideale Gase}\rangle \tag{422}$$

können wir eine Gl. (418) analoge Gleichung erhalten

$$U_\mathrm{rev} = U_\mathrm{rev}^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_i\left(\frac{p_i}{p^\ominus}\right)^{\nu_i} \ . \tag{423}$$

Alle bisherigen Ableitungen haben vorausgesetzt, dass die Zellspannung allein durch die elektrochemische Reaktion bedingt ist, dass es also außer an den Elektroden keine Potentialsprünge gibt. Die entsprechende Zellspannung allein aufgrund der Reaktionen wird auch als *Galvani-Spannung* bezeichnet. Gibt es weitere Potentialsprünge in der Zelle, so müssen diese berücksichtigt werden.

14.4 Das Membranpotential

Die Trennung der Reaktionsräume von Kathode und Anode ermöglicht eine bessere Kontrolle des elektrochemischen Prozesses. So kann z. B. vermieden werden, dass an einer Elektrode gebildete Produkte zur anderen Elektrode diffundieren und dort unerwünschte Nebenreaktionen eingehen. Das Prinzip einer solchen Trennung von Reaktionsräumen wird auch in der lebenden Natur ausgiebig genutzt. Eine lebende Zelle ist in gewisser Hinsicht einfach ein Reaktionsraum, der durch eine Membran (oder ein System mehrerer

Membranen) von der Umgebung abgegrenzt ist. Die meisten Zellen haben weitere spezielle getrennte Reaktionsräume (Organellen).
Die zur Abgrenzung eines Reaktionsraums verwendeten Membranen sind sowohl in der Natur als auch in der Technik oft semipermeabel, d. h. sie sind für bestimmte Stoffe oder Ionen durchlässig, für andere hingegen nicht. So kann einerseits der Antransport von Ausgangsstoffen (Nahrung) und Abtransport von Endprodukten (Ausscheidungen) gewährleistet werden, andererseits können unerwünschte Stoffe vom Reaktionsraum ferngehalten und gewünschte im Reaktionsraum festgehalten werden. In einer elektrochemischen Zelle muss die semipermeable Membran für wenigstens eine Ionensorte durchlässig sein, damit ein Stromfluss gewährleistet ist.
An einer semipermeablen Membran bildet sich ein Membranpotential[26] aus. Als Beispiel betrachten wir eine Membran die einen Reaktionsraum ein I mit einer höher konzentrierten KCl-Lösung von einem Reaktionsraum II mit niedriger konzentrierter KCl-Lösung trennt. Die Membran soll ausschließlich für die Kaliumionen durchlässig sein. In diesem System ist zunächst das chemische Potential der Kaliumionen in den beiden Reaktionsräumen verschieden. Dadurch kommt es zu einer Diffusion der Kaliumionen durch die semipermeable Membran vom Reaktionsraum I in den Reaktionsraum II. Da nur Kationen diffundieren, wird Reaktionsraum II positiv aufgeladen, Reaktionsraum I hingegen durch die zurückbleibenden Chloridionen negativ. Die Differenz der elektrischen Potentiale ϕ_{I} und ϕ_{II} der beiden Reaktionsräume wirkt der Diffusion entgegen, so dass diese schließlich zum Erliegen kommt. Zur Quantifizierung müssen wir den Einfluss des elektrischen Potentials auf das chemische Potential untersuchen.
In einem elektrischen Potential ϕ hat ein geladenes Teilchen ein zusätzliche Energie $ze\phi$, die zur inneren Energie, Enthalpie, freien Energie, und freien Enthalpie addiert werden muss. Für ein Mol Teilchen ist der entsprechende Energieterm durch $zF\phi$ gegeben, so dass wir für das durch ein elektrisches Potential modifizierte chemische Potential die Gleichung

$$\mu_i^{(\phi)} = \mu_i + Fz_i\phi \tag{424}$$

erhalten. Aus der Gleichgewichtsbedingung für die Kaliumionen

$$\mu_{\mathrm{K}^+}^{(\phi)_{\mathrm{I}}} = \mu_{\mathrm{K}^+}^{(\phi)_{\mathrm{II}}} \tag{425}$$

[26] Streng genommen handelt es sich um eine Potential*differenz*, also eine Spannung, der Begriff Membranpotential ist aber allgemein üblich.

folgt somit

$$\mu^{\ominus}_{\mathrm{K}^+} + RT \ln a^{\mathrm{I}}_{\mathrm{K}^+} + zF\phi_{\mathrm{I}} = \mu^{\ominus}_{\mathrm{K}^+} + RT \ln a^{\mathrm{II}}_{\mathrm{K}^+} + zF\phi_{\mathrm{II}} \ . \tag{426}$$

Dabei ist $z = 1$, wir haben das aber nicht eingesetzt, damit die allgemeine Form der Gleichung sichtbar bleibt. Für die Potentialdifferenz im Gleichgewicht folgt

$$U_{\mathrm{membran}} = \phi_{\mathrm{I}} - \phi_{\mathrm{II}} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a^{\mathrm{II}}_{\mathrm{K}^+}}{a^{\mathrm{I}}_{\mathrm{K}^+}} \right) \ . \tag{427}$$

In verdünnten Lösungen kann man in erster Näherung den Unterschied der Aktivitätskoeffizienten in beiden Reaktionsräumen vernachlässigen und die Aktivitäten durch Konzentrationen oder Molalitäten ersetzen

$$U_{\mathrm{membran}} \approx \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[\mathrm{K}^+]_{\mathrm{II}}}{[\mathrm{K}^+]_{\mathrm{I}}} \right) = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\widehat{m}^{\mathrm{II}}_{\mathrm{K}^+}}{\widehat{m}^{\mathrm{I}}_{\mathrm{K}^+}} \right) \tag{428}$$

14.5 Die elektrochemische Zelle

Die beiden Elektrodenreaktionen Gl. (412) und (413) sind *Halbreaktionen*, da sie nur miteinander gekoppelt ablaufen können. Die Oxidation Gl. (413) liefert die Elektronen für die Reduktion Gl. (412). Allgemein besteht eine elektrochemische Zelle aus zwei Halbzellen, in denen an der Kathode eine Reduktion und an der Anode eine Oxidation ablaufen. In der kurzen Notation für elektrochemische Zellen wird die Reduktion rechts geschrieben, Phasengrenzen werden mit senkrechte Strichen gekennzeichnet, die Trennung des Kathoden- vom Anodenraum durch eine Salzbrücke mit einem senkrechten Doppelstrich. Das Zellsymbol für die Kupfer(II)chloridelektrolyse ist daher $\mathrm{Cl_2(g)},\ \mathrm{Pt}|\mathrm{Cl^-_{aq}}||\mathrm{Cu^{2+}_{aq}}|\mathrm{Cu}$, wobei wir angenommen haben, dass das Kupfer an einer Kupferelektrode abgeschieden wird (nach hinreichend langer Zeit is das sicher der Fall) und das Chlor an einer Platinelektrode entwickelt wird. Der Doppelstrich trennt die Halbzellen. Es ist praktisch und üblich die Potentiale $\phi^{\ominus}$ von Halbzellen (Elektroden) unter Standardbedingungen zu tabellieren (üblicherweise bei 298 K) und die Standard-Zellspannung gemäß

half-reaction

$$U^{\ominus}_{\mathrm{rev}} = \phi^{\ominus}_{\mathrm{K}} - \phi^{\ominus}_{\mathrm{A}} \ , \tag{429}$$

wobei $\phi^{\ominus}_{\mathrm{K}}$ das Standardelektrodenpotential der Kathode und $\phi^{\ominus}_{\mathrm{A}}$ dasjenige

der Anode ist. Für unser Beispiel finden wir $\phi_{\mathrm{K}}^{\ominus} = 0.339$ V und $\phi_{\mathrm{A}}^{\ominus} = 1.360$ V, also $U_{\mathrm{rev}}^{\ominus} = -1.021$ V. Die negative Standardzellspannung bedeutet, dass die Elektrodenreaktion unter Standardbedingungen nicht freiwillig abläuft. Um Kupfer aus der Lösung abzuscheiden und Chlor zu entwickeln, muss eine Spannung von mindestens 1.021 V von außen an die Elektroden angelegt werden (negativer Pol an die Kathode). In der Praxis treten *Überspannungen* auf, so dass eine etwas höhere Spannung nötig ist. Wenn die Zelle in dieser Art betrieben wird, spricht man von einer Elektrolysezelle. Wenn keine Spannung angelegt wird, sondern die beiden Elektroden über einen Stromverbraucher miteinander verbunden werden, so geht an der Kupferelektrode Kupfer in Form von Cu^{2+}-Ionen in Lösung, während an der Platinelektrode Chlor zu Chloridionen reduziert wird. In dieser Betriebsart wird die Zelle als galvanische Zelle bezeichnet.

excess potential

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 293–321
Engel/Reid,2006: S. 286–301
Wedler,1997: S. 187–197, 448–477
Kondepudi,2008: p. 311–319

15 Nichtgleichgewichts-Systeme

15.1 Vorbemerkungen

Die Beziehungen der klassischen Thermodynamik gelten nur im Gleichgewicht und bei reversiblen Prozessen. Derartige Prozesse laufen jedoch nur unendlich langsam ab, so dass praktisch alle tatsächlich zu beobachtenden Prozesse wesentlich irreversibel sind und sich die meisten unserer Beobachtungen auf Nichtgleichgewichts-Systeme beziehen. Leben ist prinzipiell ein Nichtgleichgewichts-Phänomen, wie auch jegliche andere Evolution, z. B. diejenige des Universums. Die gegenwärtige Forschung in Chemie, Lebenswissenschaften und Materialwissenschaften beschäftigt sich fast ausschließlich mit Systemen und Phänomenen, die allein mit Konzepten der klassischen (Gleichgewichts-)Thermodynamik nicht verstanden werden können.

In diesem Kapitel kommen wir auf Grundgedanken der irreversiblen Thermodynamik zurück, die bereits im Teil I des Vorlesungskurses kurz eingeführt wurden. Zunächst präzisieren wir das Konzept des lokalen Gleichgewichts und führen die wichtigsten thermodynamischen Kräfte und Flüsse auf systematische Weise ein. Wir gehen dann auf Systeme ein, die sich nahe am thermodynamischen Gleichgewicht befinden. In diesem *linearen Regime* kommt es bereits zu *Kreuzeffekten* zwischen den verschiedenen Flüssen, z.B. zwischen Wärmefluss und Ladungsfluss (thermoelektrische Effekte). Wir lernen die von Lars Onsager eingeführte Reziprozitäts-Beziehung kennen, die für solche Kreuzeffekte gilt. *Fernab vom Gleichgewicht* treten nichtlineare Effekte auf, die zu der spontanen Selbstorganisation führen, welche wiederum die Ursache des Reichtums der Formen und Strukturen in der Welt ist. Dieses Regime kann mit dem von Ilya Prigogine eingeführten Konzept der *dissipativen Strukturen* verstanden werden.

linear regime

cross effects

far-from-equilibrium

dissipative structure

15.2 Das Konzept des lokalen Gleichgewichts

15.2.1 Unterteilung des Systems in kleine Volumenelemente

Die klassische Thermodynamik nimmt implizit an, dass die betrachteten Systeme räumlich homogen sind. Das ergibt sich daraus, dass sich ein inhomogenes System nicht in einem inneren Gleichgewicht befindet. Viele Systeme von Interesse sind jedoch räumlich inhomogen. Um diese Situation zu beschreiben unterteilen wir das betrachtete System in kleine Volumenelemente δV, deren Position wir durch den Ortsvektor $\vec{x}$ bezeichnen. Wir

nehmen ferner an, dass sich jedes dieser kleinen Volumenelemente zu beliebigen Zeitpunkten t in einem inneren Gleichgewicht befindet, aber nicht notwendigerweise im Gleichgewicht mit seinen Nachbarelementen.
Jedes Volumenelement für sich ist ein offenes System, es kann Energie und Stoff mit seinen Nachbarelementen austauschen. Dieser Austausch führt zu einer zeitlichen Entwicklung (Evolution) des Systems. Die Gleichgewichtslage in jedem Volumenelement wird somit zeitabhängig und auch die Zustandsgrößen hängen außer vom Ortsvektor $\vec{x}$ zusätzlich von der Zeit t ab.
Die Größe der Volumenelemente muss so gewählt werden, dass ihnen einerseits wohldefinierte Zustandsgrößen zugewiesen werden können und andererseits innere Inhomogenitäten und Nichtgleichgewichte vernachlässigt werden können. So wäre z. B. die thermodynamische Temperatur T nicht definiert, wenn ein Volumenelement nur ein Teilchen oder gar kein Teilchen enthielte. Allgemein ist die Unsicherheit einer Zustandsvariable in einem Teilsystem mit N Teilchen von der Größenordnung $\sqrt{N}$,[27] so dass für die Teilchenzahl in einem Volumenelement δV die Beziehung $N \gg \sqrt{N}$ gelten muss. Für ein Zellvolumen von 1 $(\mu\text{m})^3 = 10^{-15}$ L ist das in der Regel gegeben, während Inhomogenitäten auf dieser Größenordnung in den meisten Fällen vernachlässigbar sind.
Bei einer plötzlichen Störung des Systems können prinzipiell lokale Nichtgleichgewichte auch innerhalb eines so kleinen Volumenelements auftreten. Eine genauere Untersuchung hat gezeigt, dass diese Nichtgleichgewichte durch Teilchenzusammenstöße auf einer Zeitskala von 10 ns relaxieren. Das Konzept des lokalen Gleichgewichts ist daher auf einer Zeitskala oberhalb von 100 ns eine sehr gute Näherung. Es lässt sich auch einfach in ein Computermodell des Systems übertragen, wofür man sich der *Methode der finiten Elemente* bedient.

finite element method (FEM)

15.2.2 Zustandsgrößen der Volumenelemente

In der lokalen Beschreibung werden nun alle intensiven Variablen durch ihre lokalen Werte ersetzt, z. B. $T = T(\vec{x}, t)$, $p = p(\vec{x}, t)$ und $\mu_i = \mu_i(\vec{x}, t)$. Anstelle der extensiven Variablen werden deren lokale Dichten verwendet, z. B.

$$\tilde{s}(\vec{x}, t) = \frac{s(\vec{x}, t)}{\delta V} \ . \tag{430}$$

[27] Solche Überlegungen werden in der Statistischen Thermodynamik präzisiert

Analoge Definitionen gelten für alle extensiven Energiegrößen (u, h, f, g), während die lokale Dichte der Stoffmenge $\tilde{n}_i(\vec{x}, t)$ nichts anderes ist als die lokale Konzentration $c_i(\vec{x}, t)$ der Komponente i.
Mit diesen Substitutionen gelten für jedes Volumenelement alle Beziehungen der klassischen Thermodynamik lokal weiter, wie wir sie im Teil I für das Gesamtsystem kennengelernt haben. Dieses Konzept eines lokalen Gleichgewichts setzt voraus, dass alle extensiven Zustandsgrößen des Gesamtsystems durch Summation über die Volumenelemente berechnet werden können. Für Erhaltungsgrößen, d. h. die Energiegrößen u, h, f, g, gilt das strikt, ebenso für die Stoffmengen, da sich Teilchenzahlen in verschiedenen Volumenelementen nicht gegenseitig beeinflussen. Die Entropie eines Systems aus vielen Volumenelementen mit unterschiedlichen internen Zuständen hängt aber streng genommen von der Anordnung dieser Elemente ab.[28] Allerdings lässt sich auch zeigen, dass der zusätzliche Entropiebeitrag durch Korrelationen zwischen den Volumenelementen vernachlässigbar klein ist, sofern nicht sehr große Konzentrationsgradienten auftreten. Derartig große Konzentrationsunterschiede zwischen benachbarten Volumenelementen auf Längenskalen von 1 μm treten nur in sehr wenigen Fällen auf, z. B. bei der Beschreibung der Schockwelle, die von einer Explosion erzeugt wird. In solchen Fällen muss man eine Korrektur anbringen. In allen anderen Fällen kann auch die Entropie einfach über alle Volumenelemente aufsummiert werden.

15.3 Thermodynamische Kräfte und Flüsse

15.3.1 Die lokale Entropieproduktion

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik gilt auch lokal.[29] In einem System mit N Volumenelementen gilt also nicht nur die Aussage

$$\mathrm{d_i}s = \sum_{k=1}^{N} \mathrm{d_i}s_k \geq 0 \ , \tag{431}$$

sondern auch

$$\mathrm{d_i}s_k \geq 0 \text{ fuer alle } k = 1 \ldots N \ . \tag{432}$$

[28] Auch das lässt sich in der statistischen Thermodynamik zeigen

[29] Die Alternative wäre, dass sich Verstöße gegen den 2. Hauptsatz an verschiedenen Orten gegenseitig kompensieren könnten. Es lässt sich zeigen, dass eine derartige Kompensation im Widerspruch zum Relativitätsprinzip stünde. Auf die gleiche Weise kann man zeigen, dass der 1. Hauptsatz lokal gelten muss.

Wie wir bereits im Abschnitt 8.2.4 gesehen haben, gilt $\mathrm{d_i}s \geq 0$ für jegliche Art von Systemen, abgeschlossen, geschlossen und offen, mithin also auch $\mathrm{d_i}s_k \geq 0$. Die N simultanen Ungleichungen (432) schränken die Evolution des Systems viel stärker ein als die eine Ungleichung (431), d.h. die irreversible Thermodynamik erlaubt stärkere Aussagen über die Evolution des Systems als die klassische.
Mit der Definition der Geschwindigkeit der lokalen Entropieproduktion pro Einheitsvolumen

$$\sigma(\vec{x}, t) = \frac{\mathrm{d_i}\tilde{s}(\vec{x}, t)}{\mathrm{d}t} \tag{433}$$

erhalten wir für die Geschwindigkeit der Entropieproduktion im gesamten betrachteten System

$$\frac{\mathrm{d_i}s}{\mathrm{d}t} = \int \sigma(\vec{x}, t)\mathrm{d}V \ . \tag{434}$$

15.3.2 Die Beziehung zwischen thermodynamischer Kraft und thermodynamischem Fluss

Die lokale Entropieproduktion ist das Resultat verschiedener simultan ablaufender irreversibler Prozesse. Sie kann daher als Summe über die Produkte von thermodynamischer Kraft F_k und thermodynamischem Fluss J_k der einzelnen irreversiblen Prozesse ausgedrückt werden:

$$\sigma = \sum_k F_k J_k \ . \tag{435}$$

Dabei treibt die Kraft F_k primär den Fluss J_k. Die wichtigsten Flüsse sind räumliche Flüsse von Wärme, Stoffmenge und Ladung und der strikt lokale Stoffmengenfluss durch chemische Reaktionen. Die räumlichen Flüsse werden durch Gradienten $\nabla = \partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z$ der Temperatur T (Wärmefluss, Wärmeleitung), des chemischen Potentials μ_i (Stoffmengenfluss, Diffusion) und des elektrischen Potentials ϕ (elektrischer Strom, elektrische Leitung) erzeugt. Ein räumlicher Fluss wird daher durch einen Vektor $\vec{J}_k$ beschrieben. Die Einheit dieser Flüsse ergibt sich aus der Dimensionsbetrachtung *Fließende Größe/(Fläche · Zeit)* und ist z.B. für die Wärmeleitung J m^{-2} s^{-1}. Für die Diffusion ergibt sich die Einheit mol m^{-2} s^{-1} und für den Ladungsfluss C m^{-2} s^{-1} = A m^{-2}.
Chemische Reaktionen sind nichträumliche Flüsse mit der Einheit mol m^{-3} s^{-1}. Eine Übersicht über die wichtigsten thermodynamischen Kräfte und die zugehörigen Flüsse gibt Tabelle 2. Die Flussgleichung ist ein Geschwindig-

keitsgesetz (chemische Kinetik). Obwohl die Kraft den Fluss treibt, können diese Geschwindigkeitsgesetze nicht allgemein aus dem Ausdruck für die Kraft hergeleitet werden. Sie wurden zunächst empirisch gefunden und dann durch mikroskopische Modelle plausibel gemacht. In den folgenden Abschnitten beschränken wir uns der Einfachheit halber auf eindimensionale Flüsse. Obwohl wir keine expliziten Gleichungen mehr verwenden, entspräche das einer Substitution von ∇ durch $\partial/\partial x$ und von $\vec{x}$ durch x. Die Kräfte und Flüsse sind damit skalare Größen.

Tabelle 2: Thermodynamische Kräfte und die zugehörigen Flüsse. Die Symbole bedeuten: κ Wärmeleitkoeffizient, D_i Diffusionskoeffizient der Komponente i, $\vec{E}$ elektrisches Feld, $\rho_{\mathrm{el},i}$ Querschnitt · Widerstand / Länge für den Ladungsträger i, k Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Prozess	Kraft F_k	Fluss $\vec{J}_k$	Geschwindigkeitsgesetz
Wärmeleitung	$\nabla\frac{1}{T}$	Wärmefluss	$\vec{J}_q = -\kappa\nabla T(\vec{x})$
Diffusion	$-\nabla\frac{\mu_i}{T}$	Diffusionsstrom	$\vec{J}_{\mathrm{D},i} = -D_i\nabla n_i(\vec{x})$
Elektrische Leitung	$-\nabla\frac{\phi}{T} = \frac{\vec{E}}{T}$	elektrischer Strom	$\vec{I}_i = \frac{\vec{E}}{\rho_{\mathrm{el},i}}$
Chem. Elementarreaktion j	$\frac{A_j}{T}$	Reaktionsgeschwindigkeit	$r_j = k[X]^a[Y]^b\ldots$

Im Gleichgewicht verschwinden die thermodynamischen Kräfte. Für die räumlichen Flüsse ergibt sich das aus der räumlichen Homogenität eines Systems im Gleichgewicht, weil in einem homogenen System alle Gradienten verschwinden. Für die chemischen Reaktionen ist im Gleichgewicht $A_j = -\Delta_{\mathrm{R}}G_j = 0$. Da die Flüsse von den Kräften getrieben werden, verschwinden im Gleichgewicht auch alle Flüsse. Für die räumlichen Flüsse ist das anhand Tabelle 2 leicht zu verifizieren. Für die chemischen Reaktionen sind im Gleichgewicht die Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion gleich, so dass sich beide Prozesse kompensieren.

15.4 Nahe dem Gleichgewicht: Die Onsager-Reziprozitäts-Beziehung

Nahe dem Gleichgewicht kann man annehmen, dass der Fluss proportional zur Kraft ist (lineares Regime). Dabei kommt es zu Kreuzeffekten,

$$J_k = \sum_j L_{kj}F_j \ , \tag{436}$$

d. h. eine Kraft F_j kann den Fluss J_k einer anderen Größe treiben. Ein Beispiel sind thermoelektrische Effekte, bei denen entweder ein Temperaturgradient zu einem elektrischen Strom führt (Seebeck-Effekt) oder eine Potentialdifferenz zu einem Wärmefluss (Peltier-Effekt). Auch Kreuzdiffusion wird beobachtet. Dabei erzeugt der Gradient des chemischen Potentials eines Stoffes einen Stoffmengenfluss eines anderen Stoffes.
Für die Entropieproduktion im linearen Regime konnte Onsager die Beziehung

$$\sigma = \sum_{jk} L_{jk} F_j F_k \tag{437}$$

herleiten, wobei die einzelnen Kräfte positiv oder negativ sein können. Um für jede beliebige Kombination positiver und negativer Kräfte die Ungleichung $\sigma > 0$ zu erfüllen, die aus dem 2. Hauptsatz folgt, muss die Matrix $\mathbf{L}$ der Koeffizienten L_{jk} positiv definit sein. Daraus folgt, dass alle Diagonalelemente L_{kk} positiv sein müssen, während Kreuzkoeffizienten L_{kj} mit $k \neq j$ positiv oder negativ sein können.
Da im Gleichgewicht das Prinzip der detaillierten Balance (*Synonym:* Prinzip der mikroskopischen Reversibilität) gilt, muss nahe am Gleichgewicht

$$L_{jk} = L_{kj} \tag{438}$$

gelten. Diese Gleichung ist die *Onsager-Reziprozitäts-Beziehung.* Aus Messungen zum Seebeck-Effekt kann man daher den Peltier-Effekt im gleichen System quantitativ vorhersagen. Ebenso steht die Kreuzdiffusion eines Stoffes B, getrieben durch einen Konzentrationsgradienten des Stoffes A in einer Reziprozitätsbeziehung zur Kreuzdiffusion des Stoffes A getrieben durch einen Konzentrationsgradienten des Stoffes B.

15.5 Fern vom Gleichgewicht: Dissipative Strukturen und Symmetriebruch

Unter dem Einfluss der statistischen Thermodynamik wurde die Entropie s mit der „Unordnung“ eines Systems assoziiert. Diese intuitive Vorstellung ist noch heute in den meisten Lehrbüchern zu finden, weil sie das sehr abstrakte Konzept der Entropie veranschaulicht. Für *einfache Systeme* ist sie auch durchaus korrekt. Allerdings darf man nicht folgern, dass Entropiezuwachs auch in komplexen Systemen grundsätzlich zu einem Zuwachs an Unordnung, also zur Auflösung von Strukturen und zur “Homogenisierung“

des Systems führt.
Fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht können die spontan ablaufenden irreversiblen Prozesse Selbstorganisation induzieren. Die in diesen Prozessen gebildeten Strukturen entstehen durch Dissipation freier Energie bei gleichzeitiger Entropieproduktion und werden deshalb als dissipative Strukturen bezeichnet. Offene Systeme können durch Energie- und Materiefluss für unbegrenzte Zeit fernab vom Gleichgewicht verharren. Daher können auch die dissipativen Strukturen für unbegrenzte Zeit aufrecht erhalten werden.

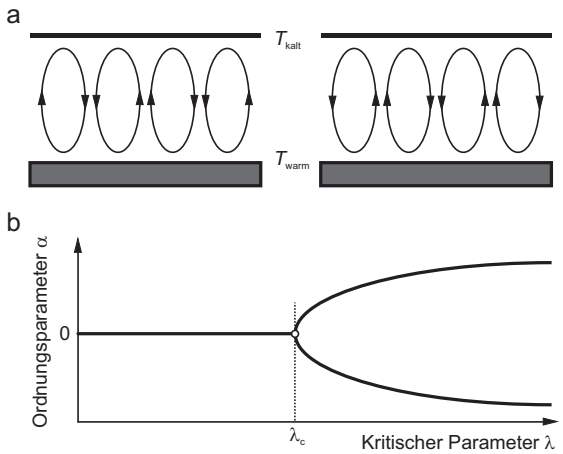

Abb. 19: Dissipative Strukturen. (a) Zwei äquivalente dissipative Strukturen, die sich in einer Flüssigkeit bei einer hinreichend großen Temperaturdifferenz $\lambda = T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}$ ausbilden können. (b) Abhängigkeit des Ordnungsparameters α vom kritischen Parameter λ. Für $\lambda > \lambda_c$ ist eine der beiden in (a) gezeigten Strukturen realisiert.

Als einfaches Beispiel einer dissipativen Struktur betrachten wir Konvektionsmuster, die z.B. beobachtet werden, wenn eine Flüssigkeit mit darin enthaltenen Schwebstoffen in einem Glastopf auf einer Herdplatte erhitzt wird (zur Illustration einer idealisierten Situation, siehe Abb. 19). Die Ausbildung dieser Strukturen wird durch den *kritischen Parameter* $\lambda = T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}$ kontrolliert. Im Gleichgewichtszustand ist $\lambda = 0$ und die Flüssigkeit ist in Ruhe. Eine dissipative Struktur existiert nicht. Der mit dieser Struktur verbundene *Ordnungsparameter* α ist ebenfalls Null.

critical parameter

order parameter

Durch Heizen der Herdplatte und Energieabgabe an die kältere Umgebung an der Flüssigkeitsoberfläche kann nun eine Temperaturdifferenz $\lambda > 0$ erreicht werden. So lange das System sich nahe am Gleichgewicht befindet

(niedrige Heizstufe), bleibt die Flüssigkeit in Ruhe und der Wärmetransport erfolgt ausschließlich durch Wärmeleitung. Das kann auch außerhalb des linearen Regimes noch der Fall sein.

Bei einem *kritischen Wert* λ_c bzw. *Schwellwert* des kritischen Parameters λ wird das System instabil und die Flüssigkeit kommt in Bewegung. Es bildet sich eines der beiden in Abb. 19(a) dargestellten Konvektionsmuster aus. Die beiden Muster unterscheiden sich durch die Richtung des Konvektionsstroms in der Topfmitte. Dieser Konvektionsstrom ist parallel ($\alpha > 0$ oder antiparallel ($\alpha < 0$) zum Temperaturgradienten. Die Geschwindigkeit des Konvektionsstroms kann mit dem Betrag des Ordnungsparameters assoziiert werden. Die Existenz eines Schwellwerts des kritischen Parameters ist ein allgemeines Merkmal dissipativer Strukturen. Unterhalb des Schwellwerts beträgt der Ordnungsparameter grundsätzlich $\alpha = 0$. Oberhalb des Schwellwerts ist $\alpha \neq 0$ und es bildet sich ein organisiertes Muster aus. Der Betrag von α ist für $\lambda > \lambda_c$ von λ abhängig, kann aber für große λ asymptotisch einen Sättigungswert anstreben.

critical value
threshold

Welches der beiden Muster in unserem Beispiel realisiert wird, hängt von zufälligen Fluktuationen im System ab. In einem Fall bewegt sich die Flüssigkeit in der Topfmitte nach oben, in anderen nach unten. Es kommt zu einem Symmetriebruch- in jedem einzelnen Fall wird nur einer der beiden Zweige im α-λ-Diagramm realisiert. Wenn in einem gleichen oder gleichartigen System sehr oft dissipative Strukturen ausgebildet werden, so werden im Mittel beide Zweige gleich oft realisiert. Der Symmetriebruch und die *Verzweigung* sind weitere allgemeine Merkmale dissipativer Strukturen.

bifurcation

Ein weiteres Beispiel für eine dissipative Struktur ist die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, bei der eine Oszillation von Produktkonzentrationen auftreten kann. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine recht komplexe Abfolge verschiedener Reaktionsschritte, die mit bis zu 22 Schritten modelliert worden ist. Entsprechend komplex ist auch das Verhalten des Systems, das mit nur einem kritischen Parameter und einem Ordnungsparameter nicht ausreichend beschrieben werden kann.

Zum Nachlesen

Atkins,2001: S. 975–992

Kondepudi,2008: p. 327–341, 345–352

A Die Mathematik der Thermodynamik

A.1 Zustandsfunktionen

Die Thermodynamik beschreibt Zustandsänderungen von stofflichen Systemen. Der Zustand eines Systems kann dabei durch die Werte von Zustandsgrößen charakterisiert werden. Er hängt von einer Reihe von Parametern, wie z.B. Temperatur, Druck, Volumen, Oberfläche und Stoffmengen der Komponenten ab. Diese Parameter bezeichnet man als Zustandsvariablen. Allgemein ist also eine Zustandsgröße von mehreren Zustandsvariablen abhängig. Die Form dieser Abhängigkeit bezeichnet man als Zustandsfunktion. Betrachten wir z.B. die Abhängigkeit der Enthalpie h von der Temperatur T und dem Druck p, so benötigen wir die Funktion

$$h = h\left(T, p\right) \ . \tag{439}$$

Die Schwierigkeit besteht darin, dass für die Zustandsfunktion in der Regel keine einfache Funktionsgleichung gefunden werden kann. Da uns aber zunächst *Zustandsänderungen* interessieren, brauchen wir diese Gleichung eigentlich auch nicht. In unserem Beispiel benötigen wir nur die Änderung der Enthalpie

$$\Delta h = h\left(T_2, p_2\right) - h\left(T_1, p_1\right) \ , \tag{440}$$

die bei einer Änderung der Zustandsvariablen von T_1, p_1 nach T_2, p_2 auftritt. Wenn wir nur eine Funktion $f(x)$ einer Variablen betrachten müssten, würden wir nur die Ableitung $f'(x) = \mathrm{d}f/\mathrm{d}x$ benötigen, denn es gilt

$$f\left(x_2\right) = f\left(x_1\right) + \int_{x_1}^{x_2} f'\left(x\right) \mathrm{d}x \ , \tag{441}$$

also

$$\Delta f = \int_{x_1}^{x_2} f'\left(x\right) \mathrm{d}x \ . \tag{442}$$

Für eine Funktion mehrerer Variablen können wir prinzipiell genauso arbeiten, wenn wir nacheinander Integrationen für die Änderung jeder einzelnen Variablen durchführen. Bei jeder dieser Integrationen müssen wir alle anderen Zustandsvariablen konstant halten. In unserem Beispiel müssen wir also $f'(x)$ nacheinander durch partielle Ableitungen $\left(\partial h/\partial T\right)_p$ und $\left(\partial h/\partial p\right)_T$

ersetzen und erhalten

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial h\,(T, p_1)}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}T + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial h\,(T_2, p)}{\partial p} \right)_T \mathrm{d}p \ . \tag{443}$$

Diese Idee lässt sich einfacher formulieren, wenn wir die Gleichung in differentieller Form schreiben. Wir gelangen so zum *totalen Differential*

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \mathrm{d}p \ . \tag{444}$$

Anschaulich betrachtet beschreibt diese Gleichung eine differentielle Änderung der Enthalpie, die durch eine Änderung von Temperatur und Druck verursacht wird, als Summe der allein durch die Temperaturänderung bei konstantem Druck verursachten Änderung und der allein durch die Druckänderung bei konstanter Temperatur erzeugten Änderung der Enthalpie.

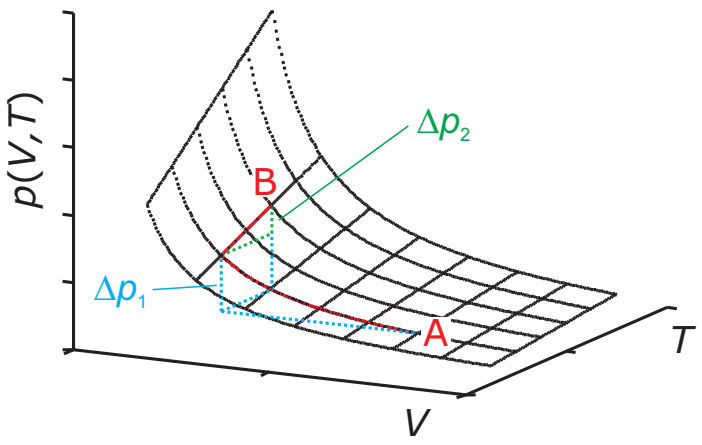

Abb. 20: Illustration von Gl. (443) am Beispiel der Funktion $p(T, V)$ anstelle der Funktion $h(T, p)$. Um die Druckänderung Δp bei der Zustandsänderung vom Zustand A zum Zustand B zu berechnen, kann man die Druckänderung bei einer isothermen Kompression Δp_1 und die Druckänderung bei einer isochoren Temperaturerhöhung Δp_2 addieren.

Um mit dem totalen Differential praktisch arbeiten zu können, benötigen wir die partiellen Ableitungen. Diese partiellen Ableitungen sind häufig selbst wieder thermodynamische Zustandsfunktionen. Dadurch können wir mit dem totalen Differential einer Zustandsfunktion oft eine Anschauung verbinden. Zum Beispiel ist der Koeffizient für die Druckabhängigkeit der

Enthalpie durch

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = V\left(1 - T\alpha\right) = V\left(T,p\right)\left(1 - T\alpha\left(T,p\right)\right) \tag{445}$$

und der Koeffizient für deren Temperaturabhängigkeit durch

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = nC_p = nC_p\left(T,p\right) \ , \tag{446}$$

gegeben.

A.2 Der Satz von Schwarz

Zwischen den verschiedenen partiellen Ableitungen in einem totalen Differential können mit dem Satz von Schwarz

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \tag{447}$$

Zusammenhänge hergestellt werden.
Da der Koeffizient für die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie das Volumen des Systems ist

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = V = V\left(T,p\right) \tag{448}$$

und der Koeffizient für deren Temperaturabhängigkeit die negative Entropie

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s = -s\left(T,p\right) \ , \tag{449}$$

muss also gelten

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \ . \tag{450}$$

Diese Zusammenhänge sind oft überraschend, also nicht einfach aus der physikalischen Anschauung ersichtlich.

A.3 Näherungen

A.3.1 Näherungen von Zustandsfunktionen

Wie in den Gl. (445), (446), (448) und (449) schon angedeutet, hängen die partiellen Ableitungen selbst auch wieder von den Zustandsvariablen ab. In der Regel kann keine einfache Funktionsgleichung angegeben werden. Um

trotzdem Zustandsänderungen berechnen zu können, behilft man sich mit Näherungen.
Die einfachste Näherung ist es, die partielle Ableitung als konstant zu betrachten. In einem kleinen Temperaturbereich ist das für die Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck oft eine gute Näherung. Selbst für das Volumen kann die Näherung gut sein, wenn man kondensierte Phasen betrachtet.
Mitunter kann man eine Funktionsgleichung für die partiellen Ableitungen finden, wenn man vereinfachende Modellannahmen trifft. Solche Gleichungen sind dann in der Regel nur in einem begrenzten Bereich der Zustandsvariablen gültig. Beispiele wären die Zustandsgleichung des idealen Gases, die wir nach dem Volumen umstellen können

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = V = \frac{nRT}{p} \ \langle \text{ideales Gas} \rangle \ . \tag{451}$$

Diese Gleichung ist nur für relativ kleine Drücke eine gute Näherung.
Wenn man die partiellen Ableitungen nicht explizit berechnen kann, behilft man sich oft damit, Messwerte durch eine einfach integrierbare Funktion anzupassen. Dazu bieten sich Potenzreihen an, z. B.

$$C_p\,(T) = a + bT + cT^2 + \ldots \tag{452}$$

Die Parameter a, b und c werden so bestimmt, dass eine minimale Abweichung der Voraussage von den Messwerten auftritt.
Man kann auch die Abweichung einer Zustandsfunktion von idealem Verhalten durch eine Potenzreihe beschreiben. Dieses Vorgehen wird als *Virialansatz* bezeichnet. Aus dem Virialansatz für ein reales Gas

$$pV_\mathrm{m} = RT + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \ldots \tag{453}$$

erhalten wir z. B.

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = V = n\left(\frac{RT}{p} + B' + C'p + D'p^2 + \ldots\right) \ \langle \text{reales Gas} \rangle \ . \tag{454}$$

A.3.2 Näherungen der Exponentialfunktion und der Logarithmusfunktion

In vielen Gleichungen der Thermodynamik tritt die Exponentialfunktion oder die Logarithmusfunktion auf. Für numerische Rechnungen ist das heut-

zutage kein Problem mehr. Will man aber auf der Basis dieser Gleichungen weitere Herleitungen durchführen, bei denen man analytisch rechnen muss, so können schnell unhandliche Ausdrücke auftreten oder das Auflösen nach bestimmten Variablen kann unmöglich sein.
Oft ist aber nur das Verhalten der Funktion in der Nähe eines bestimmten Punkts im Zustandsraum von Interesse. Man kann die Funktionen dann an diesem Punkt in eine unendliche Reihe entwickeln und nach einem oder wenigen Gliedern abbrechen. Die wichtigsten Reihenentwicklungen sind

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots \tag{455}$$

und

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + - \dots \tag{456}$$

Häufig bricht man bereits nach dem ersten Glied ab, das von x abhängt, also

$$e^x \approx 1 + x \ , \ (|x| \ll 1) \tag{457}$$

und

$$\ln(1+x) \approx x \ , \ (|x| \ll 1) \ . \tag{458}$$

A.4 Berechnung von Zustandsänderungen durch Integration

Wie in Gl. (443) können Änderungen einer Zustandsgröße prinzipiell berechnet werden, indem man den bequemsten Rechenweg wählt, der von dem gegebenen Anfangszustand zum gewünschten Endzustand führt. Man zerlegt die Zustandsänderung in fiktive Schritte, so dass sich in jedem Schritt nur eine Zustandsvariable ändert. Ob die Zustandsänderung experimentell wirklich so durchgeführt werden kann, spielt dabei keine Rolle. Die Änderung der Zustandsgröße hängt nur von Anfangs- und Endzustand ab, nicht aber vom Weg.
Bei den einzelnen Integrationen muss allerdings noch beachtet werden, dass nicht über Unstetigkeitsstellen der partiellen Ableitung integriert werden darf. Solche Unstetigkeitsstellen treten z. B. bei Phasenänderungen auf. So ändert sich die Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck sprunghaft am Schmelzpunkt und Siedepunkt einer Substanz. An solchen Unstetigkeitsstellen tritt dann ein zusätzlicher Beitrag zur Änderung der Zustandsgröße auf. In unserem Beispiel der Enthalpie sind das die Schmelzenthalpie $\Delta_\mathrm{m} h$ bzw. die Verdampfunsenthalpie $\Delta_\mathrm{v} h$. Man integriert also nur innerhalb stetiger

Bereiche und berücksichtigt die zusätzlichen Beiträge. Liegt also z. B. bei der Anfangstemperatur T_1 eine flüssige Phase vor, bei der Endtemperatur T_2 und dem Druck p_1 eine Gasphase und bei T_2, p_2 ebenfalls eine Gasphase, so ist die Enthalpieänderung durch

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_\mathrm{v}} C_p \mathrm{d}T + \Delta_\mathrm{m} h + \int_{T_\mathrm{v}}^{T_2} C_p \mathrm{d}T + \int_{p_1}^{p_2} V\left(T_2, p\right) \mathrm{d}p \tag{459}$$

gegeben, wobei T_v die Siedetemperatur beim Druck p_1 ist.

A.5 Prozessgrößen

Prozessgrößen wie die Wärme q und die Arbeit w können nicht als Funktion von Zustandsvariablen ausgedrückt werden. Sie sind im Allgemeinen nicht einfach Änderungen einer Zustandsgröße. Während die Änderung einer Zustandsgröße wegunabhängig ist, sind Prozessgrößen vom genauen Verlauf der Zustandsänderung abhängig.
Für unser Beispiel gilt

$$\Delta h = \Delta q + \Delta w \ , \tag{460}$$

wobei die Enthalpieänderung Δh wegunabhängig ist, die Aufteilung der gesamten Änderung auf Wärme und Arbeit aber vom Weg der Zustandsänderung abhängt. Mit anderen Worten kommt es darauf an, wie die Änderungen der Zustandsvariablen T und p miteinander zusammenhängen. Prozessgrößen kann man also nur berechnen, wenn dieser Zusammenhang bekannt ist.

B Zusätzliche Herleitungen

B.1 *Van-der-Waals*sche Zustandsgleichung

Wir gehen von der Zustandsgleichung des idealen Gases in der Form $V = nRT/p$ aus und bringen zwei Korrekturen an, die die Wechselwirkungen zwischen Gasteilchen berücksichtigen. Aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Teilchen lässt sich das Volumen auch für $p \to \infty$ nicht auf Null reduzieren. Es verbleibt ein ausgeschlossenes Volumen, das der Stoffmenge proportional ist. Die molare Größe für dieses ausgeschlossene Volumen ist das Kovolumen b, so dass wir zunächst

$$V - bn = \frac{nRT}{p} \tag{461}$$

erhalten.
Die anziehende Wechselwirkung zwischen den Teilchen verringert den Druck, den das Gas nach außen hin ausübt. Wir stellen die Gleichung um und führen die Druckkorrektur δp ein:

$$p = \frac{nRT}{V - bn} - \delta p \ . \tag{462}$$

Der Druck wird durch Kollisionen der Gasteilchen mit der Behälterwand verursacht. Der Druck ist deshalb zur Anzahl von Kollisionen pro Einheitsfläche der Behälterwand und Zeit proportional und diese Anzahl wiederum ist proportional zur Teilchendichte (bzw. Konzentration) n/V.[30] Die Verringerung δp dieses Drucks kommt daher, dass ein Teilchen nahe der Behälterwand eine mittlere Rückholkraft erfährt, weil die Anziehung durch die Gasteilchen im Behälterinneren nicht durch eine ebensolche Anziehung aus Richtung der Wand kompensiert wird. Die mittlere Rückholkraft muss ebenfalls zur Teilchendichte n/V proportional sein, weshalb gilt

$$p = \frac{nRT}{V - bn} - a\frac{n^2}{V^2} \ . \tag{463}$$

Diese Gleichung kann in die übliche Form der *van-der-Waals*schen Zustandsgleichung (Gl. (41)) umgeformt werden:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{464}$$

B.2 Maxwell-Konstruktion und Hebelgesetz

Wenn die mit einer Zustandsgleichung berechnete p-V-Isotherme nicht monoton fällt, so gibt es einen Bereich dieser Isotherme, der nicht realisiert wird. Stattdessen zerfällt das System in diesem Bereich in zwei Phasen. Dieser Fall tritt beispielsweise für die p-V_m-Isothermen entsprechende der *van-der-Waals*schen Zustandsgleichung unterhalb der kritischen Temperatur auf. Die beiden koexistierenden Phasen sind die Gasphase und die flüssige Phase. Der Koexistenzbereich erstreckt sich von einem Punkt minimalen Volumens I zu einem Punkt maximalen Volumens II (siehe Abb. 4) und entspricht einem konstanten Druck (gepunktete Linie). Innerhalb des Koexistenzbereichs reagiert das System auf eine Volumenverringerung mit Kondensation

[30] Diese Beziehung ist aus der kinetischen Gastheorie bekannt, die im Vorlesungskurs zur Kinetik näher behandelt wird

eines Teils der Gasphase und auf eine Volumenerhöhung mit Verdampfung eines Teils der flüssigen Phase und hält den konstanten Druck aufrecht. Der Koexistenzbereich enthält das lokale Maximum und das lokale Minimum der p-V_m-Isothermen.
Zu ermitteln sind nun die Grenzvolumina $V_\mathrm{m,I}$ und $V_\mathrm{m,II}$ des Koexistenzbereichs und der zugehörige konstante Druck p_vap. Dazu ist eine Maxwell-Konstruktion durchzuführen, für die wir auf das Konzept des chemischen Potentials und die Gibbs-Duhem-Gleichung zurückgreifen müssen. Außerdem ist von Interesse, welche Anteile der Substanz bei einem vorgegebenen Volumen V im Koexistenzbereich flüssig bzw. gasförmig sind. Diese Anteile erhalten wir über das Hebelgesetz.

B.2.1 Maxwell-Konstruktion

Im Koexistenzbereich müssen die chemischen Potentiale der flüssigen Phase und der Gasphase gleich sein (Koexistenzbedingung). Da im Koexistenzbereich Druck und Temperatur (Isotherme) konstant sind, bleibt das chemische Potential darüber hinaus im ganzen Bereich gleich. Daher ist die Änderung des chemischen Potentials über den gesamten Koexistenzbereich gleich Null:

$$\int_\mathrm{I}^\mathrm{II} \mathrm{d}\mu = 0 \ . \tag{465}$$

Für eine Isotherme gilt ferner nach der Gibbs-Duhem-Gleichung $\mathrm{d}\mu = V_\mathrm{m}\mathrm{d}p$. Die abhängige Variable ist hier der Druck, d.h. die Integration ist entlang der Ordinate (p-Achse) im p-V-Diagramm. Seinen p_min der durch die Isotherme gegebene Druck im lokalen Minimum im p-V-Diagramm und p_max der maximale Druck, so lässt sich das Integral in Gl. (465) als Summe von vier Teilintegralen berechnen:

$$\begin{aligned} &\int_{p_\mathrm{vap}}^{p_\mathrm{min}} V_\mathrm{m}^{(\mathrm{I,min})}\mathrm{d}p + \int_{p_\mathrm{min}}^{p_\mathrm{vap}} V_\mathrm{m}^{(\mathrm{min,M})}\mathrm{d}p \\ &+ \int_{p_\mathrm{vap}}^{p_\mathrm{max}} V_\mathrm{m}^{(\mathrm{M,max})}\mathrm{d}p + \int_{p_\mathrm{max}}^{p_\mathrm{vap}} V_\mathrm{m}^{(\mathrm{max,II})}\mathrm{d}p = 0 \ . \end{aligned} \tag{466}$$

Die Zerlegung ist notwendig, weil $V_\mathrm{m}(p)$ keine eindeutige Funktion ist, deshalb sind auch die Teilbereiche, in denen $V_\mathrm{m}(p)$ als Funktion behandelt werden kann als obere Indices in Klammern angegeben. Dabei ist M der Punkt zwischen dem lokalen Minimum und Maximum, indem die Isobare bei p_vap (gepunktete Linie) die Isotherme gemäß der Zustandsgleichung schneidet

(siehe Abb. 4).
Die Fläche A_1 in Abb. 4 ist

$$\begin{aligned} A_1 &= \int_{p_{\mathrm{min}}}^{p_{\mathrm{vap}}} V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{min,M})} \mathrm{d}p - \int_{p_{\mathrm{min}}}^{p_{\mathrm{vap}}} V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{I,min})} \mathrm{d}p \\ &= \int_{p_{\mathrm{vap}}}^{p_{\mathrm{min}}} V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{I,min})} \mathrm{d}p + \int_{p_{\mathrm{min}}}^{p_{\mathrm{vap}}} V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{min,M})} \mathrm{d}p \ . \end{aligned} \tag{467}$$

Analog ist die Fläche A_2 durch

$$\begin{aligned} A_2 &= \int_{p_{\mathrm{vap}}}^{p_{\mathrm{max}}} V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{max,II})} \mathrm{d}p - \int_{p_{\mathrm{vap}}}^{p_{\mathrm{max}}} V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{M,max})} \mathrm{d}p \\ &= - \int_{p_{\mathrm{vap}}}^{p_{\mathrm{max}}} V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{M,max})} \mathrm{d}p - \int_{p_{\mathrm{max}}}^{p_{\mathrm{vap}}} V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{max,II})} \mathrm{d}p \ . \end{aligned} \tag{468}$$

gegeben. Der Vergleich der rechten Seiten von Gl. (467) und (468) mit Gl. (466) ergibt

$$A_1 - A_2 = 0 \ . \tag{469}$$

Die Isobare by p_{vap} muss also so konstruiert werden, dass die beiden Flächen A_1 und A_2 gleich sind.

B.2.2 Hebelgesetz

Im Punkt I ist die gesamte Substanz in der flüssigen Phase, im Punkt II die gesamte Substanz in der Gasphase. Die Molvolumina der beiden Phasen sind im gesamten Koexistenzbereich konstant, da ja p und T konstant sind. Sie betragen V_{I} für die flüssige und V_{II} für die Gasphase. Sei x der Anteil (Molenbruch) in der Gasphase, so ist das Gesamtvolumen daher

$$V = xV_{\mathrm{II}} + (1-x)V_{\mathrm{I}} \ , \tag{470}$$

woraus folgt

$$x = \frac{V - V_{\mathrm{I}}}{V_{\mathrm{II}} - V_{\mathrm{I}}} \ . \tag{471}$$

Daraus lässt sich eine Analogie mit dem Hebelgesetz in der Mechanik herleiten:

$$(V - V_{\mathrm{I}})\, x = (V_{\mathrm{II}} - V)\,(1-x) \ , \tag{472}$$

so dass Gl. (472) als *Hebelgesetz* bekannt geworden ist, obwohl eigentlich Gl. (471) für die Anwendung geeigneter ist. lever rule

C Symbole, Einheiten und Naturkonstanten

C.1 Bedeutung wichtiger Symbole und Korrespondenz zu gängigen Lehrbüchern

Für die Erklärung der Symbole siehe Tabellen 3-6. Bei mehrdeutigen Symbolen ist die Hauptbedeutung fett gekennzeichnet. Die Symbolkorrespondenz ist für die wichtigsten Symbole, bei mehrdeutigen Symbolen nur für die Hauptbedeutung, in den Tabellen 7-9 verzeichnet.

Tabelle 3: Liste der Symbole, ihrer Bedeutung und der Einheit der entsprechenden Größen. Teil 1: Sonderzeichen und Großbuchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
*	tiefgestellter Index für den Zustand reiner Stoffe	–
$^\ominus$	hochgestellter Index für den Standardzustand	–
A	**Affinität**	J K^{-1}
A	Fläche (selten)	m^2
C	Anzahl der Komponenten	1
C_p	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck	J mol^{-1} K^{-1}
C_V	molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen	J mol^{-1} K^{-1}
E	Anzahl der Einschränkungen	1
F	**molare freie Energie**	J mol^{-1}
F	thermodynamische Kraft	K^{-1}
F	mechanische Kraft (selten)	kg m s^{-2}
F	Anzahl der Freiheitsgrade	1
G	molare freie Enthalpie	J mol^{-1}
H	molare Enthalpie	J mol^{-1}
I	elektrischer Strom	A
J_x	thermodynamischer Fluss der Energiegröße x	J s^{-1}
K_e	ebullioskopische Konstante	K kg mol^{-1}
K_c	Konzentrations-Gleichgewichtskonstante	*variabel*
K_k	kryoskopische Konstante	K kg mol^{-1}
K_p	Gleichgewichtskonstante in Druckeinheiten	*variabel*
K_x	Molenbruch-Gleichgewichtskonstante	1
$K^\dagger$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante	1
M	molare Masse	kg mol^{-1}
P	Anzahl der Phasen	1
S	molare Entropie	J mol^{-1} K^{-1}
T	Temperatur	K
T_cr	kritische Temperatur	K
T_i	Inversionstemperatur	K
U	molare innere Energie	J mol^{-1}
U_el	elektrische Spannung	V
V	Volumen	m^3, L
V_cr	kritisches Volumen	m^3
V_m	Molvolumen	m^3 mol^{-1}
V_sp	spezifisches Volumen	m^3 kg^{-1}

Tabelle 4: Liste der Symbole, ihrer Bedeutung und der Einheit der entsprechenden Größen. Teil 2: Kleinbuchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Binnendruck	m^6 Pa mol^{-2}
a_i	Aktivität (nichtideale Konzentration) der Komponente i	mol L^{-1}
$a_{x,i}$	Molenbruchaktivität der Komponente i	1
b	Kovolumen	m^3 mol^{-1}
c	Wärmekapazität	J K^{-1}
c_i	Konzentration der Komponente i	mol L^{-1}
$\mathrm{d_e}s$	differentielle mit der Umgebung ausgetauschte Entropie	J K^{-1}
$\mathrm{d_e}s$	differentielle im System produzierte Entropie	J K^{-1}
f	freie Energie	J
f_i	**Aktivitätskoeffizient**/Fugazitätsfaktor der Komponente i	1
g	freie Enthalpie	J
h	Enthalpie	J
m	Masse	kg
n	Objektmenge, Stoffmenge	mol
$\widehat{m}_i$	Molalität der Komponente i	mol kg^{-1}
p_{cr}	kritischer Druck	Pa
p_i	Partialdruck der Komponente i	1
q	Wärme	J
q_{el}	elektrische Ladung	A s, C
q_{rev}	reversibel ausgetauschte Wärme	J
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
s	Entropie (des betrachteten Systems)	J K^{-1}
s'	Entropie der Umgebung	J K^{-1}
$\tilde{s}$	Entropiedichte	J K^{-1} m^{-3}
t	Zeit	s
u	innere Energie	J
$\tilde{u}$	Dichte der inneren Energie	J m^{-3}
w	Arbeit	J
w_i	Massenbruch der Komponente i	1
w_{el}	elektrische Arbeit	J
w_{surf}	Oberflächenarbeit	J
w_{vol}	Volumenarbeit	J
x_i	Molenbruch der Komponente i	1

C.2 Einheiten und deren Umrechnung

Die in der Thermodynamik und Elektrochemie verwendeten SI-Einheiten, gültigen SI-fremden Einheiten und Umrechnungen veralteter Einheiten in SI-Einheiten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

C.3 Naturkonstanten

Die in der Thermodynamik wichtigsten Naturkonstanten sind in Tabelle 11 definiert.

Tabelle 5: Liste der Symbole, ihrer Bedeutung und der Einheit der entsprechenden Größen. Teil 3: Griechische Großbuchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\Delta_\mathrm{R}G$	(molare) freie Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta_\mathrm{R}H$	(molare) Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta_\mathrm{R}S$	(molare) Reaktionsentropie	J mol^{-1} K^{-1}
Γ	Oberflächenkonzentration	mol m^{-2}
Φ	reduziertes Molvolumen	1
Π	reduzierter Druck	1
Π	**osmotischer Druck**	Pa
Π	Oberflächendruck	Pa m (J m^{-2})
Θ	reduzierte Temperatur	1
Θ	**Bedeckungsgrad einer Oberfläche**	1

Tabelle 6: Liste der Symbole, ihrer Bedeutung und der Einheit der entsprechenden Größen. Teil 4: Griechische Kleinbuchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	**thermischer Ausdehnungskoeffizient**	K^{-1}
α	Dissoziationsgrad	1
γ	**Poisson-Koeffizient** C_p/C_V	1
γ	Oberflächenspannung	J m^{-2}
ϵ	Wirkungsgrad	1
ϕ	elektrisches Potential	V
ϕ_i	Fugazität der Komponente i	1
κ_T	Kompressibilitätskoeffizient	Pa^{-1}
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient des Reaktionspartners i	1
θ	Temperatur	°C
ρ	Dichte	kg m^{-3}
ρ_i	Massenkonzentration der Komponente i	kg L^{-1}
σ	Oberfläche	m^2
ξ	Reaktionslaufzahl	mol
ψ_i	Fugazität (nichtidealer Partialdruck) der Komponente i	Pa

Tabelle 7: Symbolkorrespondenz. Teil 1: Sonderzeichen und Großbuchstaben

Skript	$*$	$\ominus$	A	C_p	C_V	F	G	H	J_x	K_p	$K^\dagger$	M	S	T	V	V_m
Atkins	$*$	$\ominus$	A	$C_{p,\mathrm{m}}$	$C_{V,\mathrm{m}}$	F_m	G_m	H_m	J_i	–	K	M	S_m	T	V	V_m
Engel/Reid	$*$	$\circ$	–	$C_{p,\mathrm{m}}$	$C_{V,\mathrm{m}}$	F_m	G_m	H_m	–	–	K_p	M	S_m	T	V	V_m
Wedler	$*$	$\ominus$	–	c_p	c_V	f	g	h	–	$K_{(p)}$	K	M	s	T	V	v
Kondepudi	$*$	0	A	$C_{\mathrm{m}p}$	$C_{\mathrm{m}V}$	F_m	G_m	H_m	J_k	–	K	M	S_m	T	V	V_m

Tabelle 8: Symbolkorrespondenz. Teil 2: Kleinbuchstaben. Die in *Kondepudi, 1998* verwendete lokale Stoffmengendichte n_k ist gleich der lokalen Konzentration c_k.

Skript	a	a_i	b	c	c_i	f	f_i	g	h	m	$\widehat{m}$	n	p	q	q_{el}	s	w	x_i
Atkins	a	a_{X}	b	$--$	$--$	F	γ_i	G	H	m	m	n	p	q	–	S	w	x_i
Engel/Reid	a	a_i	b	$--$	c_i	F	γ_i	G	H	m	–	n	p	q	Q	S	w	x_i
Wedler	a	a_i	b	C	c_i	F	f_i	G	H	m	m	n	p	Q	Q	S	W	x_i
Kondepudi	a	a_k	b	C	c_k	F	–	G	H	–	m_k	N	p	Q	–	S	W	x_k

Tabelle 9: Symbolkorrespondenz. Teil 3: Griechische Buchstaben

Skript	Γ	Π	Θ	α	γ	ϵ	ϕ	ϕ_i	κ_T	μ_i	ν_i	θ	ρ	σ	ξ
Atkins	–	Π	θ	α	γ	ϵ	ϕ	f_i	κ_T	μ_i	$\nu(\mathrm{X})$	–	–	σ	ξ
Engel/Reid	–	π	θ	β	γ	ϵ	ϕ	f_i	κ	μ_i	$\nu(\mathrm{X})$	–	–	–	ξ
Wedler	Γ	Π	θ	α	γ	η	ϕ	f_i	κ	μ_i	ν_i	θ	ρ	A	ξ
Kondepudi	–	π	–	α	γ	η	ϕ	f_k	κ_T	μ_k	ν_j	–	ρ	Σ	ξ

Beachten Sie: Der Standarddruck ist in älteren Lehrbüchern noch als $1.01325 \cdot 10^5$ Pa angegeben.

Tabelle 10: Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems SI (fett) wichtige abgeleitete Einheiten und einige häufig verwendete alte Einheiten.

Größe	SI-Einheiten	Gültige SI-fremde Einheiten	veraltete Einheiten
Länge	m		1 Å= $1 \cdot 10^{-10}$ m
Volumen	m^3	1 L = $1 \cdot 10^{-3}$ m^3	
Zeit	s	1 min = 60 s 1 h = 3600 s 1 d = 86400 s	
Masse	kg	1 t = 10^3 kg	
Kraft	1 N = 1 m kg s^{-2}		1 p = $0.980665 \cdot 10^{-2}$ N 1 dyn = $1 \cdot 10^{-5}$ N
Druck	1 Pa = 1 m^{-1} kg s^{-2}	1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa	1 atm = 101325 Pa 1 at = 98066.5 Pa 1 Torr = 133.3224 Pa
Energie, Arbeit, Wärme	1 J = 1 m^2 kg s^{-2}	1 eV = $1.60219 \cdot 10^{-19}$ J	1 erg = $1 \cdot 10^{-7}$ J 1 cal = 4.1868 J Btu = 1055.06 J
Temperatur	K	°C	1 grd = 1 K
Stoffmenge	mol		
Elektrische Stromstärke	A		
Elektrische Ladung	1 C = 1 A s		
Elektrische Spannung	1 V = 1 J C^{-1} = 1 kg m^2 s^{-3} A^{-1}		
Lichtstärke	cd		

Tabelle 11: Wichtige Naturkonstanten und Definitionen für die Thermodynamik.

Größe	Symbol (Gleichung)	Wert
Universelle Gaskonstante	R	8.31451 J mol $^{-1}$ K^{-1}
Nullpunkt der Celsius-Skala	T_0	273.15 K
Standarddruck	$p^{\ominus}$	10^5 Pa
Boltzmann-Konstante	$k = R/N_A$	$1.380662 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
Avogadro-Konstante	N_A	$6.02214 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Faraday-Konstante	$F = N_A e$	$9.648456 \cdot 10^4$ C mol^{-1}
Elementarladung	e	$1.602177 \cdot 10^{-19}$ C
Plancksches Wirkungsquantum	h	$6.626176 \cdot 10^{-34}$ J s