

# **Thermodynamik Teil A**

## Einführung in die Grundbegriffe

© Martin Quack 2012

Vorbemerkung: Das vorliegende Skript ist der erste Teil einer vom Konzept her zweigliedrigen Vorlesung. Dieser Teil beruhte ursprünglich auf der Einführung in die Thermodynamik in der Vorlesung Allgemeine Chemie des ersten Studienjahres von Martin Quack (1992/3). Er wurde dann später als Teil A in die Thermodynamikvorlesung integriert und soll in die einfachsten physikalisch-chemischen Grundkonzepte der Thermodynamik einführen. In der vorliegenden Form wurde das Skript 2006 von J. Stohner und M. Quack zur gemeinsam gehaltenen Vorlesung erstellt. Die Vorlesung wurde nach diesem Skript 2007 auch von H.P. Lüthi gehalten. Es ist zu beachten, dass dieses Skript nicht den Teil B der Vorlesung enthält, der die mathematischen und formalen Grundlagen der Thermodynamik entwickelt. Der vorliegende Teil A wird als Wiederholungs- und Ergänzungslektüre zur Kinetikvorlesung verteilt. Er kann ein Lehrbuch der Thermodynamik nicht ersetzen (siehe auch Vorlesung von Gunnar Jeschke 2011 und dort zitierte Literatur, sowie K. Denbigh, Thermodynamics).

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>3</b>
1.1	Überblick und historische Vorbemerkungen . . . . .	3
1.2	Das Rechnen mit Grössen und Einheiten . . . . .	5
1.2.1	Konventionen in Naturwissenschaft und Technik . . . . .	5
1.2.2	Physikalisch-chemische Grössen . . . . .	6
1.2.3	Basisgrössen . . . . .	7
1.3	Partielle Ableitungen, totale Differentiale und einige Rechenregeln . . . . .	9
1.3.1	Totales oder vollständiges Differential . . . . .	9
1.3.2	Weitere nützliche Rechenregeln . . . . .	12
1.4	Systeme und Zustandsgrössen in der Thermodynamik . . . . .	12
1.4.1	Der Begriff 'System' . . . . .	12
1.4.2	Der Begriff der 'Zustandsgrösse', 'Zustandsvariable' und 'Zustandsfunktion' . . . . .	13
1.4.3	Phasen . . . . .	14
1.4.4	Thermodynamisches Gleichgewicht . . . . .	14
1.5	Temperatur, thermisches Gleichgewicht und 'Nullter' Hauptsatz . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Eigenschaften und Zustandsgleichungen von Gasen</b>	<b>21</b>
2.1	Druck . . . . .	22
2.2	Empirische Gesetzmässigkeiten und Zustandsgleichung . . . . .	26
2.3	Gaskinetischer Druck und Partialdrücke in Gasmischungen . . . . .	28
2.4	Innere Energie eines einatomigen Gases als kinetische Energie . . . . .	30
2.5	Kompressibilität und Ausdehnungskoeffizient . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Energie und Erster Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>35</b>
3.1	Innere Energie, Volumenarbeit und spezifische Wärmen . . . . .	35
3.2	Joulesche Experimente . . . . .	39
3.3	Arbeitsformen . . . . .	42
3.4	Reversible isotherme und adiabatische Kompression eines idealen Gases . . . . .	43
3.5	Kalorimetrie . . . . .	47
3.6	Innere Energie und Wärmekapazität $C_V$ . . . . .	47
3.7	Enthalpie und Wärmekapazität $C_p$ . . . . .	49
3.8	Zusammenhang zwischen $C_p$ und $C_V$ . . . . .	51

3.9	Enthalpie und innere Energie aus Messungen der Wärmekapazität . . . . .	51
3.10	Freiheitsgrade, Gleichverteilung, spezifische Wärme . . . . .	52
3.11	Wärme als Stoff und als Bewegungsenergie . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Phasengleichgewichte und Phasenübergänge</b>	<b>57</b>
4.1	Zustandsvariablen, Zahl der Freiheitsgrade und Gibbssche Phasenregel . . . . .	58
4.2	Innere Energie, Enthalpie und spezifische Wärmen bei Phasenübergängen . . . . .	63
4.3	Die Clausius-Clapeyron Gleichung . . . . .	64
4.4	Phasengleichgewichte . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Chemisches Gleichgewicht, ...</b>	<b>73</b>
5.1	Die Entropie als kalorische Zustandsgrösse eines reinen Stoffes . . . . .	74
5.2	Volumenabhängigkeit der Entropie eines idealen Gases . . . . .	78
5.3	Entropie als statistische Grösse und Mischungsentropie . . . . .	79
5.4	Entropie und Information . . . . .	84
5.5	Zweiter Hauptsatz und Wirkungsgrad . . . . .	87
5.6	Formulierungen der Hauptsätze als Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster oder zweiter Art . . . . .	93
5.7	Entropie und Zeitrichtung . . . . .	94
5.8	Entropie und chemische Reaktionen . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Thermochemische Grössen, ...</b>	<b>97</b>
6.1	Gibbs-Energie und Helmholtz-Energie . . . . .	97
6.2	Phasengleichgewicht . . . . .	100
6.3	Gibbs-Energie, chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz . . . . .	103
6.4	Weitere Formen des Massenwirkungsgesetzes . . . . .	106
6.5	van't Hoff-Gleichung . . . . .	108
6.6	Praktische Bestimmung von Reaktionsenthalpien . . . . .	110
<b>7</b>	<b>Dritter Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>117</b>
7.1	Gleichgewichtskonstanten . . . . .	117
7.2	Grundlagenforschung . . . . .	122
<b>8</b>	<b>Elektrochemisches Gleichgewicht</b>	<b>127</b>
<b>9</b>	<b>Rückblick und weitere Aufgaben</b>	<b>135</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>145</b>
10.1	PHYSIKALISCHE FUNDAMENTALKONSTANTEN . . . . .	145

# 1 Einführung

Wir wollen in diesem einführenden Kapitel einen kurzen Überblick geben und einige sehr knappe Überlegungen zu Konventionen, Grundbegriffen und Rechenmethoden der Thermodynamik anstellen.

## 1.1 Überblick und historische Vorbemerkungen

Unserer täglichen Erfahrung sind normalerweise die *makroskopischen* Eigenschaften der Materie zugänglich. Die quantitative Erfassung der makroskopischen *Gleichgewichtseigenschaften* der Stoffe ist Gegenstand der Thermodynamik. Dabei wird als Gleichgewicht (oder *Quasigleichgewicht*) empirisch derjenige Zustand bezeichnet, der sich nach längerer Zeit einstellt, wonach keine weiteren makroskopischen, zeitlichen Veränderungen mehr beobachtet werden. Die zeitabhängigen Vorgänge, die bis zum Erreichen dieses Gleichgewichtes ablaufen, sind Gegenstand der *Kinetik* und wenn es sich um zeitliche Änderungen der chemischen Zusammensetzung handelt, der *chemischen Reaktionskinetik*.

Hauptsatz	Symbol	Grösse
'Nullter'	$T$	Temperatur (Fahrenheit 1714, Celsius 1742, Kelvin ca. 1848)
Erster	$E, U$	Energie (Mayer, Joule, um 1840; vorher auch Rumford und Carnot, später und allgemeiner von Helmholtz), Wärme, Arbeit
Zweiter	$S$	Entropie (Thomson, später Lord Kelvin, 1851 Edinburgh) (Clausius 1850, Berlin und 1865, Zürich)
Dritter	$S$	Reaktionsentropie bei 0 K, absolute Entropie (Nernst 1906)

Tabelle 1.1 Wichtige Zustandsgrößen und die Hauptsätze oder Gesetze, die sich mit den entsprechenden Größen befassen.

Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die Zustandsfunktionen der Thermodynamik, die Gegenstand eines Hauptsatzes der Thermodynamik sind (Temperatur  $T$ , innere

Energie  $U$  und Entropie  $S$ ). Grundsätzlich lassen sich diese Gesetze mit Hilfe der *Statistischen Mechanik* aus dem mikroskopischen Aufbau der Materie herleiten, wie in Bild 1.1 erläutert ist.

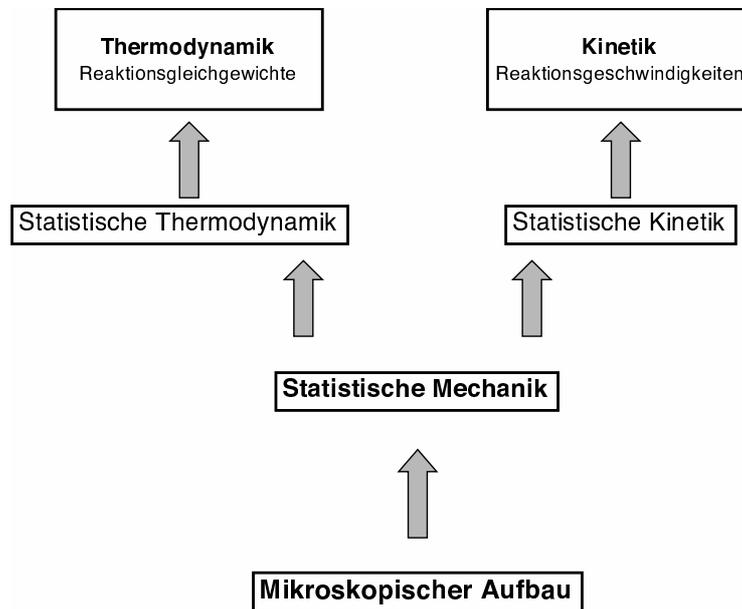


Bild 1.1 Zusammenhang zwischen mikroskopischen (unten) und makroskopischen (oben) Eigenschaften.

Historisch ist jedoch nicht dieser deduktive Weg für Thermodynamik und Kinetik beschritten worden, sondern diese Gebiete wurden durch Auffinden empirischer Gesetzmässigkeiten für makroskopische Materie als selbständige Bereiche der Naturwissenschaften entwickelt. Im Bereich der Thermodynamik sind diese empirischen Gesetzmässigkeiten in den sogenannten Hauptsätzen der Thermodynamik zusammengefasst worden. Der 'nullte' Hauptsatz zählt eigentlich nicht dazu, er enthält die Aussage über das thermische Gleichgewicht bei konstanter Temperatur. Der erste Hauptsatz ist die Verallgemeinerung des Energieerhaltungssatzes der Mechanik auf den Bereich physikalisch-chemisch-thermodynamischer Prozesse. Man formuliert ihn auch als Satz von der *Unmöglichkeit eines perpetuum mobiles erster Art*.

Der zweite Hauptsatz ist entweder als Extremalprinzip für das physikalisch chemische Gleichgewicht zu formulieren (die *Entropie*  $S$  hat im Gleichgewicht für ein völlig isoliertes thermodynamisches System ein Maximum) oder als *Richtungsprinzip* für irreversible Vorgänge beim Erreichen des Gleichgewichtes (die Entropie strebt einem Maximum zu). Man formuliert ihn auch als Satz von der Unmöglichkeit eines *perpetuum mobiles zweiter Art*. Der dritte Hauptsatz schliesslich erlaubt statistisch mechanisch eine *Absolutangabe der Entropie* eines Körpers oder eine Aussage über die Reaktionsentropien in chemischen Reaktionen am absoluten Nullpunkt der Temperaturskala (Nernstsches Wärmetheorem). Wir wollen hier eine propädeutische Diskussion des wesentlichen physikalisch-chemischen Inhaltes dieser Gesetze

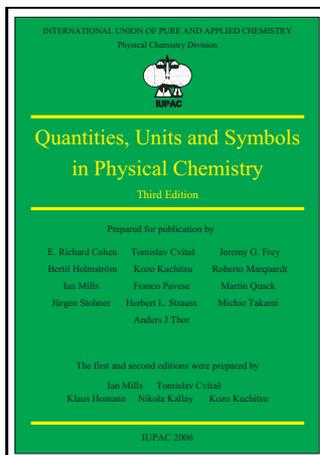
anhand des makroskopischen Verhaltens von Gasen geben, wobei wir auch auf den Zusammenhang mit den mikroskopischen Gesetzmässigkeiten eingehen wollen. Der Name *Thermodynamik* statt *Thermostatik* (was für die Gleichgewichtseigenschaften logisch verständlicher wäre und gelegentlich benutzt wird) rührt vom Ursprung dieser Theorie her. Anfänglich war die Thermodynamik die Theorie der Wärmekraftmaschinen (beginnend 1824 mit den ‘Réflexions sur la puissance motrice du feu’ von Sadi Carnot). Maschinen enthalten offensichtlich ein dynamisches Element. Hieraus erklärt sich auch die historisch und praktisch bedeutsame Formulierung zweier Hauptsätze mit Hilfe der Unmöglichkeit des perpetuum mobile. Auch heute bleibt die Theorie der Energienutzung in Kraftmaschinen und Kraftwerken ein wichtiges Anwendungsgebiet der Thermodynamik. Es gibt kaum einen Grund, von der historisch eingeführten Begriffsbildung Thermodynamik abzuweichen.

## 1.2 Das Rechnen mit Grössen und Einheiten

Zur eindeutigen Vermittlung wissenschaftlicher Informationen ist es oft sinnvoll, allgemeine Konventionen einzuführen.

### 1.2.1 Konventionen in Naturwissenschaft und Technik

Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) kümmert sich



**Bild 1.2:** Das grüne Buch.

um eine allgemein verwendbare und geregelte Sprache in der Chemie und verwandten Wissenschaften. Definitionen, Schreibregeln und nützliche Konstanten und Umrechnungsfaktoren werden tabelliert und werden mehr oder weniger regelmässig dem neusten Stand der Wissenschaften angepasst. Diese Regeln scheinen manchmal überflüssig. Das Nichtbeachten führt aber immer wieder zu gravierenden Zwischenfällen, weil leider noch immer in den USA oder England beispielsweise nicht-metrische Einheitensysteme verwendet werden, während man in der Schweiz, in anderen

Teilen Europas und vielen anderen Ländern das metrische Einheitensystem verwendet. Doch auch die konsequente Verwendung eines einheitlichen Einheitensystems schützt nicht vor Zwischenfällen, wenn abweichende Konventionen nicht richtig berücksichtigt werden.

Im Jahr 1999 hat die NASA den Mars Climate Orbiter (MCO) im Wert von 125 Millionen US-Dollar im Weltraum verloren, weil beim Programmieren der Steuerautomatik von den amerikanischen Ingenieuren zwar metrische Einheiten verwendet wurden, aber Programmteile aus England beruhten auf nicht metrischen Einheiten;

ein Umrechnungsfaktor von 4.45 wurde nicht korrekt berücksichtigt. Neben dem riesigen finanziellen Verlust kam es zu einem unschätzbaren wissenschaftlichen Verlust durch die Zerstörung des MCO.

Im Dezember 2004 wurde die neue Rheinbrücke, die das schweizerische und das deutsche Laufenburg verbindet, eingeweiht. Bereits 2003 stellte man noch während der Bauarbeiten fest, dass zwischen den beiden in die Flussmitte wachsenden Brückenhälften etwas mit der Höhe nicht stimmte: der Höhenunterschied betrug 54 cm. Ursache war, dass die Schweiz Höhenangaben auf das Mittelmeer bezieht, während in Deutschland die Nordsee als Referenz dient. Zwischen beiden Referenzwerten besteht ein Unterschied von 27 cm. Die Korrektur wurde in die falsche Richtung vorgenommen (Plus statt Minus) und damit resultierte ein Unterschied von  $2 \cdot 27 \text{ cm} = 54 \text{ cm}$ ; allerdings konnte eine Korrektur ohne finanzielle Mehrbelastung vorgenommen werden. Der Vorschlag, die Brücke ‘54er Brücke’ oder ‘Differenzbrücke’ zu taufen, wurde abgelehnt; sie heisst weiterhin ‘Hochrheinbrücke’.

In diesen Fällen hat man nur finanzielle Verluste erlitten, beim Bau von chemischen oder biologischen Reaktoren könnten aber solche Fehler zu viel dramatischeren Konsequenzen führen. Es lohnt sich also, Einheiten und deren Umrechnung die nötige Aufmerksamkeit zu widmen.

### 1.2.2 Physikalisch-chemische Grössen

Der Wert einer *physikalischen Grösse*  $Q$  kann als Produkt eines *numerischen Wertes*  $\{Q\}$  und einer *Einheit*  $[Q]$

$$Q = \{Q\} [Q] \quad (1.1)$$

dargestellt werden. Weder der Name der physikalischen Grösse noch das bezeichnende Symbol legen eine bestimmte Wahl einer Einheit fest. Physikalische Grössen, numerische Werte und Einheiten können alle mit den bekannten Regeln der Algebra umgerechnet werden. Wir können beispielsweise für die Wellenlänge  $\lambda$  einer der ‘gelben’ Linien des Spektrums von Natrium schreiben

$$\lambda = 5.896 \times 10^{-7} \text{ m} = 589.6 \text{ nm} \quad (1.2)$$

wobei m das Symbol für die Längeneinheit Meter ist, nm ist das Symbol für Nanometer; die Einheiten Meter und Nanometer sind wie folgt verknüpft

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad (1.3)$$

Die Gleichwertigkeit der beiden Ausdrücke für  $\lambda$  in Gl. (1.2) erkennt man sofort wenn wir die Einheiten mit den Regeln der Algebra umrechnen und die Identität von 1 nm und  $10^{-9} \text{ m}$  in Gl. (1.3) berücksichtigen. Die Wellenlänge kann auch in der Form

$$\lambda/\text{m} = 5.896 \times 10^{-7} \quad (1.4)$$

oder

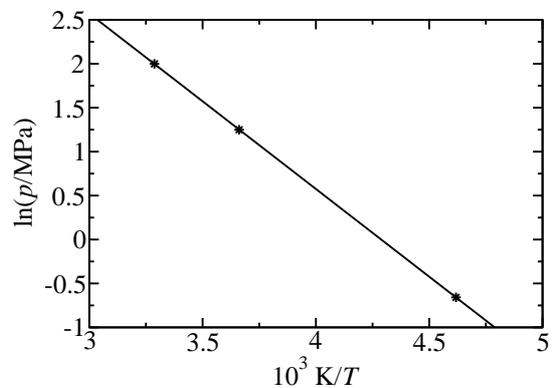
$$\lambda/\text{nm} = 589.6 \quad (1.5)$$

ausgedrückt werden. Wir arbeiten hier mit numerischen Variablen, die durch Division der physikalischen Grösse durch ihre Einheit erhalten wurden. Beim Tabellieren numerischer Werte einer physikalischen Grösse oder bei der Achsenbeschriftung in Graphen kann das nützlich sein: der Zähler enthält die physikalische Grösse und der Nenner die Einheit; dadurch werden die tabellierten Werte reine Zahlen ohne Einheit, wie in Gln. (1.4) und (1.5).

*Beispiel*

$$\ln(p/\text{MPa}) = a + b/T = a + b'(10^3 \text{ K}/T)$$

$T/\text{K}$	$10^3 \text{ K}/T$	$p/\text{MPa}$	$\ln(p/\text{MPa})$
216.55	4.6179	0.5180	-0.6578
273.15	3.6610	3.4853	1.2486
304.19	3.2874	7.3815	1.9990



Anstatt  $10^3 \text{ K}/T$  kann man auch gleichwertige Ausdrücke wie  $\text{kK}/T$  oder  $10^3 (T/\text{K})^{-1}$  verwenden. Gleichungen zwischen numerischen Werten von Grössen hängen von der Wahl der Einheiten ab, während Gleichungen zwischen Grössen den Vorteil haben, unabhängig von der spezifischen Art der Einheit zu sein. Deshalb sollten Gleichungen zwischen Grössen generell bevorzugt verwendet werden.

### 1.2.3 Basisgrössen

Physikalische Grössen sind gemäss einer Konvention in einem Einheitensystem geordnet, das sieben *Basisgrössen* umfasst, wobei jede Basisgrösse ihre eigene Dimension besitzt. Diese Basisgrössen des 'International System of Quantities (ISQ)', auf dem das 'International System of Units (Système International, SI)' beruht, verwendet die folgenden Symbole der Grössen und Dimensionen und die Namen und Symbole der Einheiten:

<i>Name der Basisgrösse</i>	<i>Symbol für</i>		<i>Einheit</i>	
	<i>Grösse</i>	<i>Dimension</i>	<i>Name</i>	<i>Symbol</i>
Stoffmenge	$n$	N	Mol	mol
elektrischer Strom	$I$	I	Ampère	A
Länge	$l$	L	Meter	m
Lichtstärke	$I_v$	J	Candela	cd
Masse	$m$	M	Kilogramm	kg
thermodynamische Temperatur	$T$	$\Theta$	Kelvin	K
Zeit	$t$	T	Sekunde	s

Die ersten SI Basisgrössen waren das Meter, das als Urmeter 1889 eingeführt wurde und das Kilogramm (nach früheren Vorläufern schon am Ende des 18. Jahrhunderts zur Zeit der französischen Revolution). Das Urmeter und das Urkilogramm werden in Paris im Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) aufbewahrt. 1983 wurde das Urmeter als Prototyp für die Längeneinheit durch eine genauere Messvorschrift ersetzt: 1 m ist die Distanz, die Licht im Vakuum in einem Zeitintervall von  $(1/299792458)$  s zurücklegt. Das war auch gleichzeitig die letzte vorgenommene Änderung am SI Basisgrössensystem. Alle anderen Grössen, die keine Basisgrössen sind, heissen *abgeleitete Grössen*, deren Dimensionen algebraisch von den sieben Basisgrössen durch Multiplikation oder Division abgeleitet sind.

*Beispiel* Die Dimension der Energie ist gleich der Dimension von  $M L^2 T^{-2}$ . Das kann mit dem Symbol  $\dim$  für Dimension geschrieben werden:  
 $\dim(E) = \dim(m \cdot l^2 \cdot t^{-2}) = M L^2 T^{-2}$

Gelegentlich wird für das Symbol  $\dim(Q)$  auch das Symbol  $[Q]$  verwendet. Wir werden in der Folge aber  $\dim(Q)$  bevorzugen und  $[Q]$  als Symbol für die Einheit von  $Q$  verwenden.

Für Chemiker und Biologen ist die *Stoffmenge* von besonderer Bedeutung. Die Stoffmenge ist proportional zu der Anzahl spezifischer elementarer Bestandteile einer betrachteten Substanz. Der Proportionalitätsfaktor ist für alle Substanzen gleich; sein Kehrwert ist die *Avogadrokonstante*  $N_A = 6.0221415(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Sie gibt an, wieviele elementare Bausteine in einem Mol einer Substanz enthalten sind. Die SI Einheit der Stoffmenge ist mol. Die physikalische Grösse 'Stoffmenge' sollte nicht mehr Molzahl genannt werden, denn sie ist keine Zahl sondern eine dimensionsbehaftete Grösse. Ausserdem nennt man die physikalische Grösse 'Masse' ja auch nicht 'Kilogrammzahl'. 'Stoffmenge' (Englisch 'amount of substance') wird hier als terminus technicus mit einer wohldefinierten Bedeutung verwendet und nicht als umgangs-



**Bild 1.3:** Amadeo Avogadro (1778-1856).

sprachlicher Begriff. Man kann auch daran denken, es durch ein aus dem Griechischen abgeleitetes Fremdwort ‘Enplethy’ zu ersetzen, das dann in allen Sprachen gleich verwendet werden könnte.

### 1.3 Partielle Ableitungen, totale Differentiale und einige Rechenregeln für Funktionen mehrerer Variablen

In der Thermodynamik haben wir es mit Funktionen zu tun, die von mehr als einer Variablen abhängen. Entsprechend müssen wir Techniken wie Differentiation (Ableitung oder Anlegen einer Tangente an eine Kurve) und Integration (Bestimmen der Fläche unter einer Kurve) auf Funktionen mit mehreren Variablen übertragen. Ein wichtiger Begriff in der Thermodynamik ist das vollständige oder totale Differential einer Funktion. Damit bezeichnet man die infinitesimale Änderung einer bestimmten Funktion, die von mehr als einer Variablen abhängt und deren Änderung man berechnen möchte.

#### 1.3.1 Totales oder vollständiges Differential

Wir betrachten der Anschaulichkeit halber eine Funktion  $z$ , die von zwei Variablen  $x$  und  $y$  abhängen soll, also:  $z = f(x, y)$ . Diese Funktion stellt eine Fläche im dreidimensionalen Raum dar. Wir nehmen an, dass sich am Punkt  $P(x, y, z)$  eine Tangentialebene anlegen lässt. Wenn man vom Punkt  $P$  zum Punkt  $P'$  in unmittelbarer Nachbarschaft voranschreitet, so ändern sich die Koordinaten

$$\begin{aligned}x &\rightarrow x + dx \\y &\rightarrow y + dy \\z &\rightarrow z + dz \\P &\rightarrow P'\end{aligned}\tag{1.6}$$

Der Unterschied der  $z$ -Koordinaten zwischen den Punkten  $P$  und  $P'$  heisst *totales Differential* oder *vollständiges Differential*  $dz$ . Die Tangentialebene hat für einen konstanten  $y$ -Wert die Steigung  $f_x$  in  $x$ -Richtung (das entspricht der Linie  $ab$  in Bild 1.4) und für einen konstanten  $x$ -Wert in  $y$ -Richtung (das entspricht der Linie  $cd$  in Bild 1.4) die Steigung  $f_y$ .

Es gilt

$$\begin{aligned}dz &= f_x \cdot dx + f_y \cdot dy \\dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot dy\end{aligned}\tag{1.7}$$

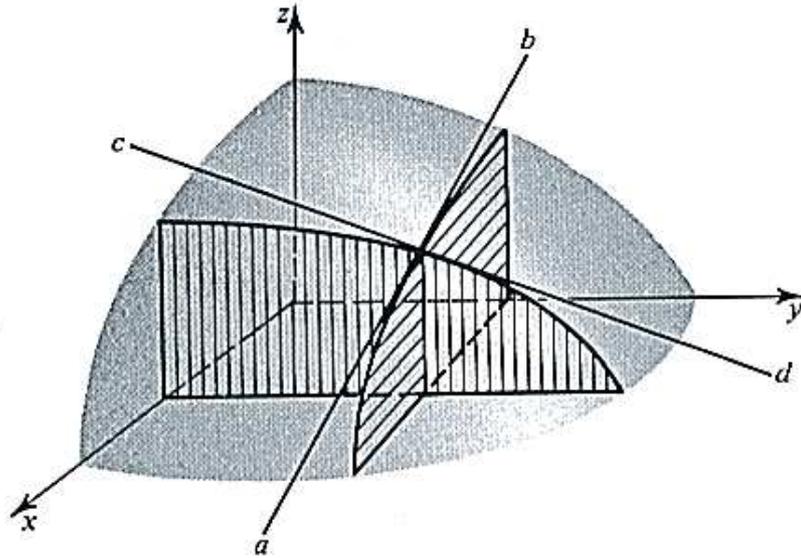


Bild 1.4 Zur Erläuterung des totalen Differentials und der partiellen Ableitungen (nach S.M. Blinder, *Advanced Physical Chemistry* (1969)).

Wir definieren hier die partiellen Ableitungen nach  $x$  bei konstantem  $y$

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

und nach  $y$  bei konstantem  $x$

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Man hat näherungsweise für endliche, kleine Auslenkungen

$$\Delta z \approx f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y)$$

Nützlich ist der Satz von Schwarz: Wenn eine Funktion  $z = f(x, y, \dots)$  stetig und  $k$ -mal differenzierbar ist und wenn die Ableitungen stetig sind, dann sind die gemischten Ableitungen bis zur  $k$ -ten Ordnung unabhängig von der Reihenfolge. Für eine zweidimensionale Funktion hat man

$$f_{xy} = f_{yx}$$

oder anders aufgeschrieben

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \quad (1.8)$$

oder auch

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (1.9)$$

das heisst, die Reihenfolge spielt beim Ableiten keine Rolle. Für das totale Differential in Gl. (1.7) kann man auch schreiben

$$dz = A(x, y) \cdot dx + B(x, y) \cdot dy \quad (1.10)$$

mit den Funktionen

$$A(x, y) \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad (1.11a)$$

und

$$B(x, y) \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (1.11b)$$

Also gilt auch

$$\left( \frac{\partial A(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial B(x, y)}{\partial x} \right)_y \quad (1.12)$$

Man spricht hier von einer Pfaffschen Form oder einem exakten Differential mit Bezug zur Pfaffschen Differentialgleichung und dem Prinzip von Carathéodory (siehe z.B. A. Münster, Chemische Thermodynamik (1969)). Die Gültigkeit von Gl. (1.12) ist eine notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass Gl. (1.10) ein exaktes Differential ist.

Wenn man mehr als zwei Variablen hat (zum Beispiel  $x_1, x_2, x_3$ ), gilt entsprechend

$$f_{x_1x_2x_3} = f_{x_1x_3x_2} = f_{x_3x_1x_2} = f_{x_3x_2x_1} = f_{x_2x_3x_1} \quad (1.13)$$

Wenn bei einer Funktion  $z$  der Schwarzsche Satz erfüllt ist, dann nennt man diese Funktion eine Zustandsfunktion. Für jede Zustandsfunktion lässt sich ein totales Differential angeben; hierzu braucht man nur die Zustandsvariablen (unabhängigen Variablen) der Funktion zu kennen. Integriert man das totale Differential einer Zustandsfunktion  $z$  über einen geschlossenen Weg (Kreisintegral), so ergibt sich Null:

$$\oint dz = 0 \quad (1.14)$$

Zustandsfunktionen, von denen einige schon in der Einleitung erwähnt wurden, sind  $T$ ,  $p$ ,  $V$ , innere Energie  $U$ , Enthalpie  $H$ , Entropie  $S$ , Gibbsenergie  $G$ , Helmholtzenergie  $A$ , etc. Die Wärme  $Q$  und die Arbeit  $W$  sind dagegen in aller Regel keine Zustandsfunktionen, das heisst, dass das Kreisintegral für diese Grössen in der Regel nicht Null ist und dass auch kein totales Differential für  $Q$  und  $W$  existiert. Nur für eine infinitesimale Änderung einer Zustandsfunktion darf man  $dz$  schreiben; bei der Arbeit und Wärme schreibt man  $\delta Q$  und  $\delta W$  weil es sich nicht um Zustandsfunktionen handelt.

### 1.3.2 Weitere nützliche Rechenregeln

Kommen wir nochmals zurück zur Funktion  $z = f(x, y)$ , die wir unter den oben beschriebenen Voraussetzungen als totales Differential schreiben können gemäss

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot dy \quad (1.15)$$

Wenn wir eine Zustandsänderung so durchführen, dass  $z$  sich insgesamt nicht ändert, dass also  $dz = 0$  ist, dann wird

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} \quad (1.16)$$

Man kann diese Beziehung in der folgenden Form schreiben

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (1.17)$$

oder in zyklischer Reihenfolge

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (1.18)$$

Es gilt z.B. auch

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1 \quad (1.19)$$

## 1.4 Systeme und Zustandsgrössen in der Thermodynamik

Die Thermodynamik benötigt, wie andere Bereiche der Physikalischen Chemie, eine klare Definition von Begriffen, die wesentlich für das Verständnis der Thermodynamik sind; diese sind hier zusammengestellt und kurz erläutert.

### 1.4.1 Der Begriff ‘System’

Ein *thermodynamisches System* ist ein in geeigneter Weise abgegrenzter Bereich im Raum, der eine Ansammlung von Materie oder Strahlung enthält, deren Eigenschaften durch Angabe von makroskopischen Messgrössen oder *Zustandsvariablen* wie Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Masse  $m$ , Stoffmenge  $n$  oder Teilchenzahl  $N$ , Energie  $E$  und Temperatur  $T$  beschrieben werden können. Unter gewissen Voraussetzungen gilt insbesondere, dass eine kleine Zahl von Zustandsvariablen den Zustand eines

thermodynamischen Systems im Gleichgewicht vollständig und eindeutig festlegen. Man unterscheidet weiterhin gewisse Klassen von Systemen.

Ein *abgeschlossenes System* ist ein System, das keine Wechselwirkung mit der Umgebung besitzt. Die Systemgrenzen müssen für jede Form des Energie- und Materieaustausches undurchlässig sein. In einem abgeschlossenen System ist die Gesamtenergie (mechanisch, elektrisch, etc.) konstant. Die Gesamtenergie (unter Einschluss der Materie) ist eine Erhaltungsgröße.

Ein *geschlossenes System* ist ein System, in dem Energieaustausch mit der Umgebung zugelassen ist, jedoch kein Materieaustausch stattfindet. Die Energie ist keine Erhaltungsgröße. Die aktuelle Energie des Systems schwankt durch den erlaubten Energieaustausch mit der Umgebung. Im thermischen Gleichgewicht stellt sich jedoch ein bestimmter Mittelwert der Energie ein, der mit der *Temperatur*  $T$  in Verbindung gebracht werden kann.

Ein *offenes System* ist ein System, bei dem sowohl Energie- als auch Materieaustausch mit der Umgebung stattfinden kann. Weder Energie  $E$  noch Materie sind Erhaltungsgrößen.

Es gibt noch weitere, feinere Unterteilungen in verschiedene Typen von Systemen, die wir im Laufe der Vorlesung kennenlernen werden.

### 1.4.2 Der Begriff der 'Zustandsgröße', 'Zustandsvariable' und 'Zustandsfunktion'

Eine *Zustandsgröße* ist eine Größe, die eine makroskopische Eigenschaft möglichst eindeutig kennzeichnet, wie beispielsweise Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Masse  $m$ , innere Energie  $U$ , Ladung  $Q$ , elektrisches Dipolmoment  $\mu_e$ , magnetisches Dipolmoment  $\mu_m$ , Brechungsindex  $n$ , Viskosität  $\eta$ , chemische Zusammensetzung, usw. Thermodynamische Zustandsgrößen lassen sich im *Gleichgewicht* definieren und messen.

Eine *Zustandsvariable* oder eine *Zustandsfunktion* sind Zustandsgrößen, die als variabel betrachtet werden.

Man unterscheidet extensive und intensive Zustandsgrößen. Für eine *extensive* Zustandsgröße gilt, dass für zwei unabhängige Teilsysteme A und B, die Zustandsgröße  $X(A+B)$  des Gesamtsystems gleich der Summe der Zustandsgrößen  $X(A)$  und  $X(B)$  der Teilsysteme ist

$$X(A + B) = X(A) + X(B)$$

Volumen  $V$ , Masse  $m$  und Energie  $E$  sind Beispiele extensiver Zustandsgrößen. *Intensive* Zustandsgrößen sind solche, die an jedem Punkt eines Systems definiert sind und offensichtlich für Teilsysteme nicht additiv sind. Beispiele sind Temperatur

und Druck. Für Teilsysteme, die in einem Kontaktgleichgewicht zueinander stehen (z.B. durch Wärmeleitung im thermischen Gleichgewicht, siehe Kap. 1.5), nehmen sie den gleichen Wert in den beiden Teilsystemen an (im Beispiel die Temperatur).

Eine *Zustandsgleichung* ist eine funktionale Gesetzmässigkeit, die verschiedene Zustandsgrössen miteinander mathematisch verknüpft. In der Thermodynamik werden Zustandsgleichungen eines Systems empirisch bestimmt und sind oft Polynome in den Zustandsvariablen, deren Koeffizienten gelegentlich *Virialkoeffizienten* heissen.

### 1.4.3 Phasen

Ein System heisst *homogen*, wenn dessen Eigenschaften sich zwischen verschiedenen Teilbereichen nicht sprunghaft ändern. Es heisst dagegen *heterogen* oder *inhomogen*, falls sich die Eigenschaften an bestimmten Grenzflächen sprunghaft ändern. *Phase* heisst der homogene Teil eines heterogenen Systems und *Phasengrenzfläche* die trennende Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Manchmal hängen die mikroskopischen Eigenschaften des Systems von der Grösse und gegebenenfalls der Form der Phasengrenzfläche ab. Phasengrenzflächen gibt es zwischen der festen, der flüssigen und der Gasphase eines Stoffes, aber auch zwischen verschiedenen flüssigen oder verschiedenen festen Phasen. Demgegenüber gibt es stets nur eine Gasphase.

### 1.4.4 Thermodynamisches Gleichgewicht

Als *Gleichgewichtszustand* bezeichnet man denjenigen makroskopischen Zustand eines Systems, der sich nach hinreichend langer Wartezeit von selbst einstellt. Im Gleichgewicht ändern sich die makroskopischen Zustandsgrössen nicht mehr mit der Zeit. Thermodynamische Zustandsgrössen lassen sich streng genommen nur im Gleichgewicht definieren und messen. Oft ist aber auch sonst sinnvoll noch vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht zu sprechen, wenn sich die Zustandsgrössen nur langsam mit der Zeit oder mit dem Ort ändern.

*Globales Gleichgewicht* bedeutet, dass sich die Zustandsgrössen in allen Phasen des Systems nicht mit der Zeit ändern. *Lokales thermisches Gleichgewicht* bedeutet, dass sich ein System zwar nicht in einem globalen Gleichgewichtszustand befindet, aber sich in Teilvolumina und in einem begrenztem Zeitraum wie ein Gleichgewichtssystem verhält. In diesem Fall sind die intensiven Variablen immer noch lokal definiert.

## 1.5 Temperatur, thermisches Gleichgewicht und ‘Nullter’ Hauptsatz

Die Temperatur spielt in der Thermodynamik eine zentrale Rolle. Der Begriff ‘Temperatur’ ist uns durch den Tastsinn in Form einer Wärmeempfindung und durch die Verwendung alltäglicher Messapparate wie Thermometer bestens vertraut. Eine Wärmeempfindung heiss, warm oder kalt ist natürlich nicht für eine quantitative Angabe der Temperatur geeignet. Aber auch das Thermometer misst die Temperatur nicht direkt, sondern macht von einer komplizierteren Messvorschrift und dem Begriff des thermischen Gleichgewichts Gebrauch (siehe Bild 1.5).

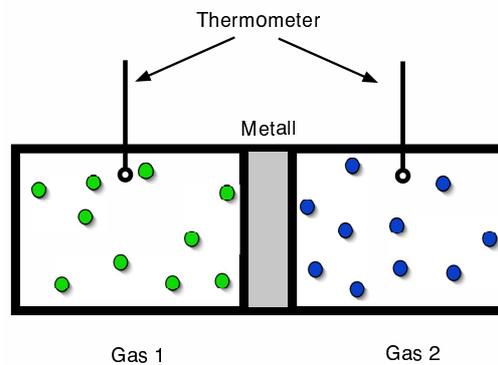


Bild 1.5 Zum thermischen Gleichgewicht zwischen zwei Körpern; ein thermischer Kontakt soll hier nur zwischen den beiden Körpern (vermittelt durch das Metall) möglich sein aber nicht mit der Umgebung.

Wenn man zwei anfänglich mit unterschiedlich warmen Gasen gefüllte Behälter, die mit der Umgebung keine Wärme austauschen können, durch eine gut wärmeleitende Verbindung miteinander in Kontakt bringt (sogenannter thermischer Kontakt, z.B. vermittelt durch ein Metall), so findet man, dass nach einiger Zeit beide Körper dieselbe empirische Eigenschaft haben, die wir Temperatur nennen und umgangssprachlich als Mass für heiss oder kalt verwenden. Beide Körper mit der gleichen empirischen Eigenschaft sind miteinander im thermischen Gleichgewicht. Bringt man nun ein beliebiges aber geeichtes Thermometer in Kontakt mit beiden Gasen, die sich untereinander im thermischen Gleichgewicht befinden und wartet andererseits bis sich jeweils ein thermisches Gleichgewicht mit dem Thermometer eingestellt hat (unter denselben wärmeisolierten Bedingungen wie oben), so findet man dieselbe empirische Temperatur  $\theta = \theta_1 = \theta_2$ .

Der wesentliche Inhalt des ‘nullten’ Hauptsatzes der Thermodynamik ist, dass diese Temperatur existiert und für alle miteinander im thermischen Gleichgewicht befindlichen Körper denselben Wert hat.

‘Nullter Hauptsatz’

Sind zwei Systeme I und II jedes für sich im thermischen Gleichgewicht mit einem System III, so sind auch I und II untereinander im thermischen Gleichgewicht. Die allen drei Systemen gemeinsame Eigenschaft nennt man Temperatur.

Das System III kann man als ‘Thermometer’ auffassen: Wenn es separat beim Kontakt mit I oder II dieselbe Temperatur anzeigt, weiss man, dass I und II dieselbe Temperatur haben und deshalb auch im thermischen Gleichgewicht untereinander sind.

Unsere praktischen Thermometer arbeiten alle mit sogenannten Fixpunkten, die mit wohldefinierten Eigenschaften von Referenzsubstanzen verknüpft sind. Dabei nutzt man die Eigenschaft, dass die Temperatur  $\theta(x)$  linear oder manchmal auch quadratisch mit einer bestimmten Thermometereigenschaft  $x$  zusammenhängt. Nach Anders Celsius (1701-1744) kann man eine Skala für die Temperaturmessung erhalten, wenn man ein Glasrohr mit flüssigem Quecksilber füllt und die Höhe der Quecksilbersäule im thermischen Gleichgewicht mit schmelzendem Eis mit Null Grad markiert und im thermischen Gleichgewicht mit siedendem Wasser bei Atmosphärendruck mit 100 Grad markiert (die Markierung von 0 und 100 °C war ursprünglich umgedreht). Dazwischen nimmt man genau 100 volumengleiche Intervalle. 1 Grad Celsius ist dann gerade 1/100 der Skala zwischen den beiden Fixpunkten. Zwischen beiden Fixpunkten wird linear interpoliert. Daniel Gabriel Fahrenheit hatte schon um 1714 Thermometer mit gut gereinigtem Quecksilber und einer Dreipunktkalibrierung eingeführt (Wasser/Salzschmelze Null Grad ‘Fahrenheit’, schmelzendes Eis 32 Grad ‘Fahrenheit’, kochendes Wasser 212 Grad ‘Fahrenheit’). Entsprechend verwendet man zwei Temperaturskalen, die Celsiusskala  $\theta_C/^\circ\text{C}$  und die Fahrenheitskala  $\theta_F/^\circ\text{F}$ . Beide Temperaturen kann man ineinander umrechnen nach

$$\frac{\theta_C}{^\circ\text{C}} = \frac{5}{9} \left( \frac{\theta_F}{^\circ\text{F}} - 32 \right) \quad (1.20)$$

Die Fahrenheitskala ist zum Beispiel heute noch in den USA gebräuchlich, die Celsiusskala bevorzugt in Europa. Die Benennung nach Celsius erfolgte erst um 1948, vorher war ‘Centigrade’ auf Englisch mit dem gleichen Symbol gebräuchlich. Prinzipiell ist die Skala eines Thermometers für die Einführung des Temperaturbegriffes unwesentlich. Wichtig ist nur, dass wir einen bestimmten Parameter  $x$  (z.B. die Höhe der Quecksilbersäule) eindeutig *einer Temperatur* zuordnen können. Quecksilber ist praktisch sehr gut geeignet, wegen des grossen Temperaturbereiches, in dem es flüssig ist. Wasser ist besonders schlecht geeignet, wegen seines Dichtemaximums um 4 °C. Da Thermometer über Fixpunkte definiert werden, muss man für jeden Temperaturbereich praktische Fixpunkte festlegen. Dazu dienen die Internationalen Temperaturskalen. Die letzte umfangreiche stammt aus dem Jahre 1990 (ITS-90, mit

provisorischen Eränzungen bei Temperaturen unterhalb 1 K aus dem Jahr 2000) und ist in Tabelle 1.2 auszugsweise wiedergegeben.

Die moderne, absolute Temperaturskala ist historisch von der Celsiuskala abgeleitet (siehe unten) und wird nach Lord Kelvin (bürgerlich William Thomson) als Kelvinskala bezeichnet. Sie lässt sich am einfachsten über die Zustandsgleichung idealer Gase definieren:

$$T = \frac{pV}{nR} \quad (1.21)$$

Temperatur		Substanz	Bemerkung
$T/\text{K}$	$\theta/^\circ\text{C}$		
3 bis 5	-270.15 bis -268.15	He	1
13.8033	-259.3467	H <sub>2</sub>	2, 3
≈17 bis 24	≈-256.15 bis -249.14	H <sub>2</sub>	4
24.5561	-248.5939	Ne	2
54.3584	-218.7916	O <sub>2</sub>	2
83.8058	-189.3442	Ar	2
234.3156	-38.8344	Hg	2
273.16	0.01	H <sub>2</sub> O	2
302.9146	29.7646	Ga	5
429.7485	156.5985	In	5
505.078	231.928	Sn	5
692.677	419.527	Zn	5
933.473	660.323	Al	5
1234.93	961.78	Ag	5
1337.33	1064.18	Au	5
1357.77	1084.62	Cu	5

Tabelle 1.2 Fixpunkte der Internationalen Temperaturskala 1990 (ITS-90). Bemerkungen: (1) Der Gleichgewichtsdampfdruck wird gemessen und eine Gleichung gibt die Temperatur als Funktion des Dampfdruckes an; (2) Tripelpunkt (bei der Temperatur des Tripelpunktes liegen feste, flüssige und gasförmige Phase nebeneinander im thermodynamischen Gleichgewicht vor); (3) Tripelpunkt für Gleichgewichtsmischung aus ortho- und para-Wasserstoff; (4) hier wird auch He (Gasthermometer) verwendet; (5) Schmelz- oder Gefrierpunkt (hier liegen bei einem Druck von 101325 Pa feste und flüssige Phase nebeneinander vor). Daten nach [Preston-Thomas 1990].

He, Ne, N<sub>2</sub> und andere Gase verhalten sich bei geringem Druck (genauer  $p \rightarrow 0$ ,  $(V/n) \rightarrow \infty$ ) gemäss Gl. (1.21), in der  $p$  den Druck,  $V$  das Volumen,  $n$  die Stoffmenge und  $R$  die (universelle oder allgemeine) Gaskonstante bezeichnet; die so definierte Temperatur  $T$  nennt man auch oft 'ideale Gastemperatur'. Die ideale Gastemperatur hat den Vorteil einer sehr elementaren Definition und auch einer für höhere Temperaturen relativ einfachen und recht genau realisierbaren, praktischen Messvorschrift, da einfache Gase wie He oder Ne aber auch H<sub>2</sub> und Luft sich ziemlich 'ideal'

verhalten. Die Festlegung des Tripelpunktes von Wasser legt den Wert der idealen Gaskonstante

$$R = 8.314\,472(15) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (1.22)$$

mit der Kelvintemperatur fest. Die Definition über die ideale Gastemperatur hat aber auch Nachteile, da die ideale Gasgleichung nur näherungsweise gilt mit grossen Abweichungen bei tiefen Temperaturen. Die absolute Temperatur  $T$  kann man auch auf andere Weise definieren (siehe später). Weil  $p$  und  $V$  nicht negativ werden können, kann auch  $T$  nicht negativ werden, die Kelvinskala hat also einen absoluten Nullpunkt. Das kann man mit Hilfe des Zusammenhangs von Temperatur und mikroskopischer Energie verstehen, was wir in Kapitel 2 besprechen werden. Wenn festes, flüssiges und gasförmiges Wasser nebeneinander im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, dann spricht man vom Tripelpunkt des Wassers. Die Temperatur am Tripelpunkt ist definiert als 273.16 K. Ein Temperaturunterschied von 1 K entspricht genau einem Temperaturunterschied von 1 °C (auch durch heutige Festlegung). Im Rahmen der früher geringeren Messgenauigkeit sind die Kelvin- und die Celsiuskala nur um 273.15 Einheiten gegeneinander verschoben. Damit erhält man die Umrechnung zwischen der Temperatur  $\theta_C$  in Grad Celsius und der absoluten Temperatur  $T$  in Kelvin

$$\frac{\theta_C}{^\circ\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15 \quad (1.23)$$

Der Tripelpunkt des Wassers liegt damit auch bei 0.01 °C oder 0.01 K über dem Schmelzpunkt von Wasser bei einem Druck von 1 atm. Es gibt noch eine weitere, von der Fahrenheitskala abgeleitete absolute Rankineskala nach

$$\frac{T_R}{^\circ\text{R}} = \frac{9}{5} \frac{T}{\text{K}} \quad (1.24)$$

mit dem Grad Rankine °R. Neben dem Hg- und dem idealen Gasthermometer verwendet man auch andere Thermometer mit linearer oder nichtlinearer Interpolation zwischen Fixpunkten. Tabelle 1.3 gibt als Beispiel die Anzeige verschiedener Thermometer im Vergleich zum nahezu idealen Gasthermometer mit H<sub>2</sub> bei linearer Interpolation zwischen 0 °C und 100 °C.

Gas H <sub>2</sub> (ideal)	Gas (Luft)	Pt (Widerstand)	Hg (Flüssigkeit)
0	0	0	0
20	20.008	20.24	20.091
40	40.001	40.36	40.19
60	59.990	60.36	60.086
80	79.987	80.24	80.041
100	100	100	100

Tabelle 1.3 Temperaturskala in °C mit verschiedenen Thermometern.

Ein Gasthermometer mit Luft ist praktisch über den ganzen Bereich auf ca. 0.01 K genau, während die Abweichungen bei linearer Interpolation für das Pt-Widerstandsthermometer bis zu 0.4 °C betragen, für das Hg-Flüssigkeitsthermometer bis zu 0.2 °C. Natürlich kann man diese Thermometer auch mit einer nichtlinearen Skala versehen, die nach Eichung mit einem Gasthermometer dann genaue Werte anzeigt.

Literatur zur Temperatur und Entwicklung der Celsiuskala: Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 57, Leipzig (1904)



## 2      **Eigenschaften und Zustandsgleichungen von Gasen**

“Das Ausdehnungsgesetz der Gase besitzt nicht nur als Ausdruck einer wichtigen und allgemeinen Eigenschaft einer Körperklasse an sich eine erhebliche Bedeutung, sondern es hat durch seine Beziehung zu einem der wichtigsten Begriffe der Thermodynamik, dem der absoluten Temperatur, einen Einfluss gewonnen welcher weit über seine unmittelbare physikalische Anwendung hinausgeht.”

(Wilhelm Ostwald)

(Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 44, Das Ausdehnungsgesetz der Gase, Abhandlungen 1802-1842)

Ziel dieses Kapitels ist ein erstes Verständnis von thermodynamischen Zustandsgleichungen am besonders einfachen Beispiel von Gasen. Weiterhin werden wir hierbei die Druckmessung an Gasen sowie eine mikroskopische Interpretation von Druck und Temperatur in idealen Gasen geben.

Wir befassen uns mit Gasen und deren Eigenschaften, da deren quantitative Beschreibung noch relativ einfach ist. Gase breiten sich in dem ihnen zur Verfügung stehenden Volumen schnell aus. Unter ‘normalen’ Bedingungen haben sie im Gegensatz zu Flüssigkeiten oder Festkörpern eine geringe Dichte. Man kann sich einprägen, dass bei normalem Atmosphärendruck der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Gas etwa ein Faktor 1000 beträgt. Gase können leicht expandiert oder komprimiert werden. Zur quantitativen Beschreibung der Eigenschaften von Gasen benötigen wir einen funktionalen Zusammenhang zwischen dem Volumen  $V$ , dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  (und eventuell der Stoffmenge  $n_i$  in Mischungen). Diesen Zusammenhang vermittelt beispielsweise das Volumen  $V$

$$V = V(T, p) \tag{2.1}$$

das eine Zustandsfunktion ist und sich als totales Differential schreiben lässt

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \tag{2.2}$$

Es gilt der Schwarzsche Satz

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} \tag{2.3}$$

Gl. (2.1) und (2.2) können als allgemeine Formen einer Zustandsgleichung aufgefasst werden, das heisst einer Gleichung, die den thermodynamischen Zustand eines Gases beschreibt und quantitativ festlegt. Es ist vorteilhaft, wenn wir bei der Besprechung mit möglichst einfachen Zustandsgleichungen beginnen. Man kann erwarten, dass sich Gase einfacher verhalten als Flüssigkeiten und Festkörper. Betrachtet man allerdings Gase bei hohen Drücken und gleichzeitig vielleicht auch bei tiefen Temperaturen, so findet man kompliziertere Verhältnisse. Ein besonders einfacher Grenzzustand findet sich bei verschwindend kleinem Druck ( $p \rightarrow 0$  und  $V/n \rightarrow \infty$ ) den man als ideales Gas bezeichnet.

## 2.1 Druckmessung, hydrostatischer Druck und Atmosphärendruck

Wir haben schon von der mechanischen Grösse Druck mit dem Symbol  $p$  Gebrauch gemacht.

$$p = F/A = \text{Kraft}/\text{Fläche} = \frac{dF}{dA} \quad (2.4)$$

Wir wollen hier noch eine Ergänzung zur Messung und zur Interpretation des Gasdruckes (und des Druckes allgemein) geben. Die einfachste Messung und Interpretation des Atmosphärendruckes gelingt mit Hilfe des *hydrostatischen* Druckes einer Flüssigkeitssäule.

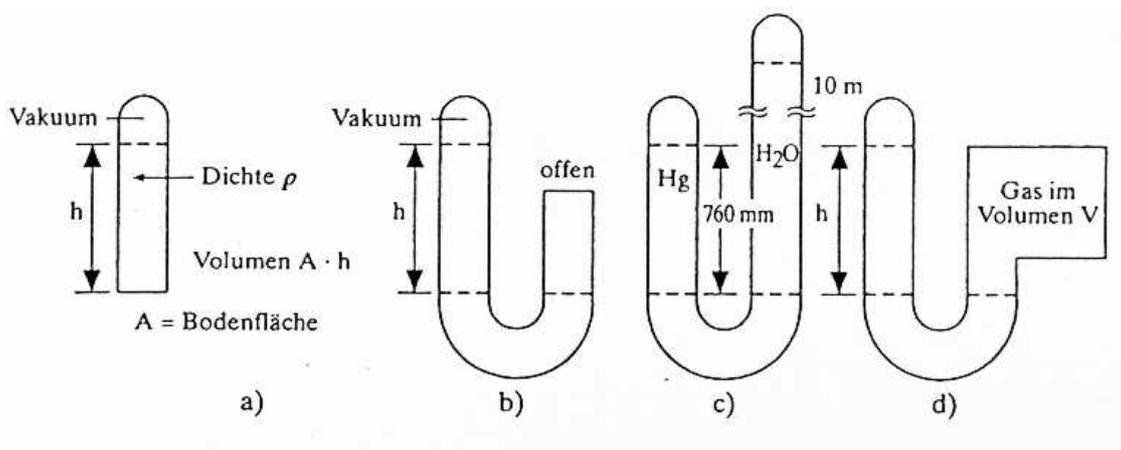


Bild 2.1 Zum hydrostatischen Druck und zur Druckmessung.

Bild 2.1 zeigt links den hydrostatischen Druck, den eine Flüssigkeitssäule der Höhe

$h$  auf die Bodenfläche  $A$  ausübt. Man hat

$$\text{Kraft } F = \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung} \quad (2.5a)$$

$$= \rho \cdot V \cdot g \quad (2.5b)$$

$$= \rho \cdot A \cdot h \cdot g \quad (2.5c)$$

$$p = F/A \quad (2.5d)$$

also folgt:

$$p = \rho \cdot g \cdot h \quad (2.6)$$

$g$  ist die Beschleunigung, z.B. Erdbeschleunigung am Erdboden,  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit und  $V = A \cdot h$  ist das Volumen des Zylinders mit der Grundfläche  $A$ .

Anmerkung: Gl. (2.6) gilt unabhängig von der Form des Volumens,  $p$  ist nur abhängig von der Höhe  $h$  der Flüssigkeit, was als ‘hydrostatisches Paradoxon’ für merkwürdig geformte Volumina bezeichnet wird. Man zeige dies.

Lässt man die Röhre nach einer Seite offen gegen die Atmosphäre (Bild 2.1b), dann findet man im Gleichgewicht eine Höhendifferenz in beiden Schenkeln des Rohres, die man als hydrostatischen Druck der Atmosphäre deuten kann (das Vakuum übe keinen Druck auf die Säule aus). Das Gerät ist ein einfaches Flüssigkeitsmanometer (oder Barometer, von griechisch βαρυς schwer, drückend, bzw. μανος, dünn). Für Quecksilber ( $\rho = 13.55 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ) findet man eine Höhe von etwa 760 mm bei Atmosphärendruck:

$$p = \rho g h \approx 13.55 \frac{\text{g}}{\text{cm}^{-3}} \cdot 9.80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 760 \text{ mm} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm} \quad (2.7)$$

Man kann den hydrostatischen Druck zweier Flüssigkeitssäulen vergleichen (Bild 2.1c). Mit Wasser als Barometerflüssigkeit hätte man eine Säule von etwa 10 m Höhe. Wenn man für trockene Luft eine Dichte von  $1.21 \text{ mg cm}^{-3}$  annimmt, dann hätte man bei  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1 \text{ atm}$  als Höhe der Atmosphäre etwa 8.5 km. Das ist aber für Gase nicht realistisch.

Im Gegensatz zu Flüssigkeiten, die praktisch inkompressibel sind, also bei gewöhnlichen Drücken ein nahezu druckunabhängiges Volumen aufweisen, ist aber Luft nach dem Gasgesetz leicht komprimierbar. Das führt dazu, dass die Dichte der unteren Luftschichten auf der Erde durch die Kompression aufgrund des erhöhten hydrostatischen Druckes höher ist als die Dichte oberer Luftschichten, die mit zunehmender Höhe geringer wird, so dass die Atmosphäre keine scharfe Grenze aufweist. Man kann die Abhängigkeit des Luftdruckes (und der Dichte) von der Höhe mit Hilfe von drei vereinfachenden Annahmen leicht berechnen: (i) Die Temperatur sei konstant, (ii) Luft verhalte sich als ideales Gas, (iii) die Erdbeschleunigung  $g$  sei unabhängig von der Höhe. Bild 2.2 erläutert die Berechnung.

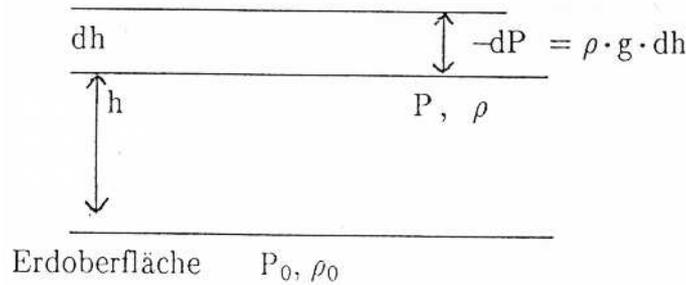


Bild 2.2 Zur Herleitung der barometrischen Höhenformel.

Auf einer Höhe  $h$  über der Erdoberfläche habe man den Druck  $p$  und die Dichte  $\rho$ . Steigt man um den differentiellen Wert  $dh$  auf, so ergibt sich eine differentielle Druckänderung  $dp$ , da die Schicht der Höhe  $dh$  nicht mehr zum hydrostatischen Druck beiträgt

$$-dp = \rho \cdot g \cdot dh \quad (2.8)$$

Diese Differentialgleichung gilt für jede Höhe  $h$ . Nach der Zustandsgleichung für ideale Gase gilt (mittlere Molmasse  $M_L$  für Luft)

$$\rho = \frac{n \cdot M_L}{V} = \frac{p \cdot M_L}{RT} \quad (2.9)$$

$$-dp = p \cdot M_L (RT)^{-1} \cdot g \cdot dh \quad (2.10)$$

Trennung der Variablen und bestimmte Integration zwischen der Erdoberfläche ( $h = 0, p = p_0$ ) und einer bestimmten Höhe  $h$  mit dem Druck  $p$  ergibt:

$$\int_{p'=p_0}^{p'=p} \frac{dp'}{p'} = -\frac{M_L}{RT} \cdot g \cdot \int_{h'=0}^{h'=h} dh' \quad (2.11)$$

Vorgehensweise und Integral sind uns schon aus PC0 Kapitel 0.3 bestens geläufig, wir erhalten

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = -\frac{M_L}{RT} \cdot g \cdot h \quad (2.12)$$

$$p = p_0 \exp \left[ -M_L \cdot g \cdot h / (RT) \right] \quad (2.13)$$

Diese Formel wird auch barometrische Höhenformel genannt. Ebenso gilt für die Dichte ( $\rho \propto p$ )

$$\rho = \rho_0 \exp \left[ -M_L \cdot g \cdot h / (RT) \right] \quad (2.14)$$

$M_L \cdot g \cdot h$  ist die potentielle Energie  $E$  von einem Mol Luft im Schwerfeld der Erde auf der Höhe  $h$ . Das führt zu einer interessanten Interpretation der barometrischen Höhenformel

$$\rho = \rho_0 e^{-E/(RT)} \quad (2.15)$$

Die Dichte nimmt bei gegebener Temperatur  $T$  exponentiell mit der Energie ab (hier der potentiellen Energie im Schwerfeld der Erde). Diese Aussage lässt sich im

Rahmen der statistischen Mechanik viel allgemeiner fassen und heisst dann Boltzmannsches Verteilungsgesetz.

Wie bei anderen Exponentialgesetzen (s. Kap. 0.3) kann man eine Halbwertshöhe  $h_{1/2}$  berechnen, nach der jeweils  $\rho$  auf die Hälfte des Wertes absinkt

$$\rho(h + h_{1/2}) = \frac{1}{2}\rho(h) \quad (2.16)$$

Für Luft ergibt sich ein Wert (bei 273 K) von etwa

$$h_{1/2} = 5540 \text{ m}$$

Bild 2.3 erläutert das unterschiedliche Verhalten der Druckabnahme in einer Gasatmosphäre und in einer Flüssigkeitssäule für die Beispiele Luft und Wasser (mit  $p_0 = 1 \text{ atm}$ ).

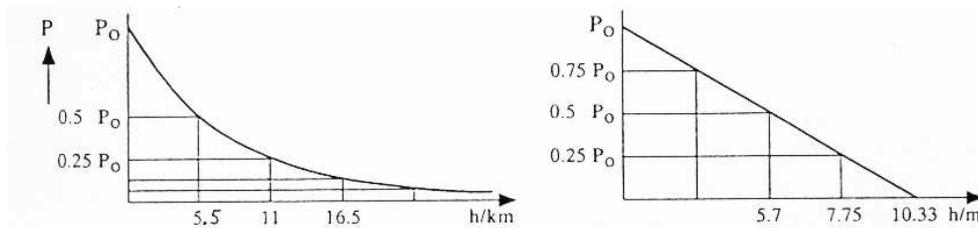


Bild 2.3 Druckabfall in der Atmosphäre (exponentiell, links) und in Wasser (linear, rechts).

Dies ist unsere zweite Begegnung mit der Exponentialfunktion in der physikalischen Chemie.

### Aufgaben

1. Berechnen Sie die Höhe der Säule eines Quecksilberbarometers bei einem Druck von genau  $10^5 \text{ Pa}$  (1000 mbar) und folgenden Temperaturen und Dichten des Quecksilbers

$\theta/^\circ\text{C}$	-10	0	10	20	30
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	13.6202	13.5955	13.5708	13.5462	13.5217

2. Berechnen Sie den Druck der Atmosphäre, der bei  $0^\circ\text{C}$  auf Meereshöhe gerade 1 atm betrage, auf den Höhen 10 m, 1000 m, 5000 m, 10000 m, 100 km.

3. Versuchen Sie, die barometrische Höhenformel mit variabler Erdbeschleunigung  $g(h)$  herzuleiten (Schwieriger, Sie müssen hierzu das Newtonsche Gravitationsgesetz kennen. Anleitung: Nehmen Sie an, dass die Erdmasse im Erdmittelpunkt vereinigt ist und im Abstand der Erdoberfläche gerade  $g = 9.806 \text{ m s}^{-2}$  gilt).

## 2.2 Empirische Gesetzmässigkeiten und Zustandsgleichung

Das ‘ideale Gas’ ist ein spezieller Grenzzustand, der nur annähernd realisiert werden kann. Der Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur, Volumen (und Molzahl) wurde bei Gasen schon sehr früh untersucht. Einige Beobachtungen seien hier zusammengestellt:

1. Misst man bei konstanter Temperatur  $T$  für eine feste Stoffmenge (oder Masse) Gas das Produkt aus  $p$  und  $V$ , so stellt man empirisch fest, dass mit steigendem Druck das Volumen abnimmt. Das Produkt  $pV$  ist konstant

$$pV = \text{konstant} \quad (T = \text{const}) \quad (2.17)$$

Dieser Zusammenhang wurde von Robert Boyle (1662) und Edme Mariotte (1676) schon früh erkannt und wird als Boyle-Mariottesches Gesetz bezeichnet.

2. Weiterhin findet man ein lineares Anwachsen des Volumens mit der Temperatur bei konstantem Druck

$$V = \text{konstant} \cdot T \quad (p = \text{const}) \quad (2.18)$$

3. Schliesslich besagt die Avogadrosche Hypothese, dass gleiche Volumina idealer Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Zahl von Molekülen enthalten, oder ausgedrückt durch die Stoffmenge  $n$  und das Molvolumen  $\bar{V} = V/n$ , welches dann nur von  $p$  und  $T$  abhängt mit einer universellen Konstanten

$$V/n = V_m = \bar{V} = \frac{RT}{p} \quad (2.19)$$

Die Kombination dieser drei experimentellen Befunde führt direkt zum *idealen Gasgesetz* mit der in Kapitel 1.5 diskutierten absoluten Temperatur  $T$  auf der Kelvin-skala

$$pV = nRT \quad (2.20)$$

Für reale Gase findet man Abweichungen vom idealen Gasgesetz, die man in einer Potenzreihe als Funktion des Druckes ausdrücken kann

$$\frac{pV}{n} = RT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \quad (2.21)$$

wobei  $B(T), C(T), \dots$  nur von der Temperatur und nicht vom Druck abhängen. Dies ist eine Variante der sogenannten Virialgleichung, die auch abstrakter geschrieben werden kann

$$\begin{aligned} \frac{pV}{n} &= C_0(T) + C_1(T)p + C_2(T)p^2 + \dots \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} C_i(T)p^i \end{aligned} \quad (2.22)$$

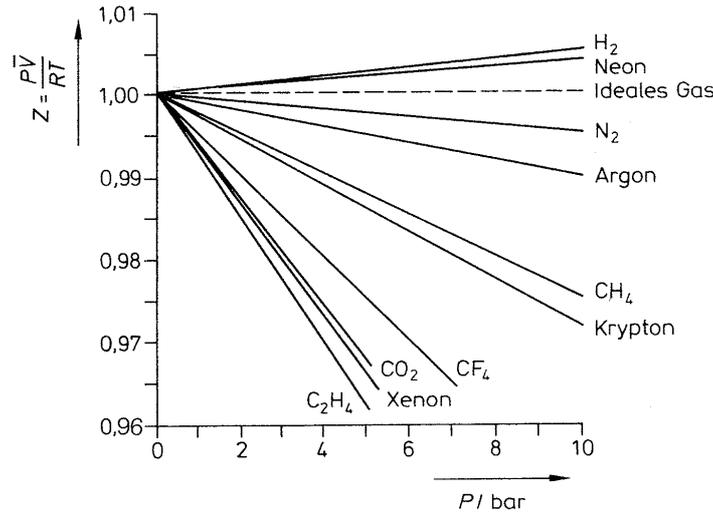


Bild 2.4 Kompressibilitätsfaktor  $Z$  aufgetragen gegen den Druck  $p/\text{bar}$  für verschiedene Gase bei  $0\text{ °C}$ .

Hierbei ist  $C_0(T) = RT$ ,  $C_1(T) = B(T)$ , usw. Nimmt man an, dass diese Reihe für nicht zu grosse Drücke schnell konvergiert, so hat man

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{pV}{n} \right) = RT + B(T)p = RT \quad (2.23)$$

mit einer linearen Extrapolation für kleine  $p$  und einer universellen Konstanten  $R$ , die eine Temperaturskala festlegt. Gl. (2.23) enthält dann gleichzeitig eine Messvorschrift zur Bestimmung von  $T$  mit Hilfe von realen Gasen.

Trägt man die Grösse  $Z$  (Kompressibilitätsfaktor)

$$Z = pV_m/(RT) = p\bar{V}/(RT) \quad (2.24)$$

gegen den Druck  $p$  auf ( $R$ : universelle Gaskonstante, siehe Gl. (1.22)), so erhält man für verschiedene Gase bei Drücken kleiner als 10 bar die in Bild 2.4 dargestellten nahezu linearen Funktionen, im Einklang mit einem Abbrechen der Reihententwicklung nach dem linearen Glied. Die untersuchten Gase verhalten sich im Grenzzustand  $p \rightarrow 0$  alle gleich 'ideal'. Das Molvolumen beträgt bei 298.15 K und 1 bar ( $10^5$  Pa)  $24.790\text{ L mol}^{-1}$ . Man erkennt, dass die Abweichung vom Wert  $Z = 1$  (dem Wert für ein ideales Gas) für die gezeigten Gase unterhalb 1 bar kleiner als ein Prozent beträgt. In der Formulierung des idealen Gasgesetzes gehen die individuellen Eigenschaften der Gasmoleküle nicht ein und man darf erwarten, dass diese Gleichung auch für verdünnte Mischungen gültig ist.

## 2.3 Gasketischer Druck und Partialdrücke in Gasmischungen

Die hydrostatische Interpretation des Atmosphärendruckes gibt keine Erklärung dafür, warum ein Gas, welches in einem Volumen  $V$  mit festen Wänden eingesperrt ist, einen Druck  $p$  ausübt (Bild 2.1d). Hierfür müssen wir die mikroskopische Beschreibung des Gases als Ansammlung von Atomen oder Molekülen heranziehen, die chaotisch im Volumen  $V$  umherfliegen und gelegentlich aufeinander oder auf die Wände stossen (das Wort ‘Gas’ ist vom griechischen Wort Chaos,  $\chi\alpha\omicron\varsigma$  abgeleitet). Ein solches Teilchen habe die Masse  $m$ . Wenn wir das Teilchen mit der Kraft  $F$  beschleunigen, erhöhen wir seine Geschwindigkeit  $v$  und seinen Impuls  $P$  (wir verwenden ein grosses  $P$  für den Impuls)

$$P \equiv mv \quad (2.25)$$

Wegen

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung} \quad (2.26)$$

$$F = m \frac{dv}{dt}$$

gilt bei konstanter Masse  $m$

$$F = \frac{d(mv)}{dt} = \frac{dp}{dt} \quad (2.27)$$

Solange keine Kraft auf das Teilchen wirkt, ist  $dp/dt = 0$  oder  $P = \text{const}$ , der Impuls bleibt bei Abwesenheit äusserer Kräfte konstant, erhalten (Impulserhaltungssatz). Andererseits können wir aus jeder Änderung des Impulses  $dP/dt$  die Kraft  $F$  berechnen.

Der Druck eines Gases ist die Kraft, die von den Atomen (oder Molekülen) pro Flächeneinheit ausgeübt wird, das ist die Änderung des Impulses pro Zeiteinheit und Flächeneinheit. Wenn ein Atom mit der Geschwindigkeit  $v$  senkrecht auf die Wand stösst, überträgt es den Impuls  $2mv$ .

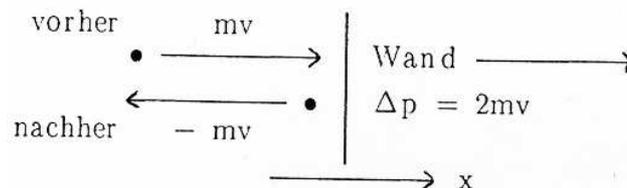


Bild 2.5 Impulsübertragung beim Stoss.

Wegen des Impulserhaltungssatzes ist die Summe der Impulsänderungen null. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, dass  $1/6$  der Atome eine Geschwindigkeit

$v$  in positive  $x$ -Richtung hat ( $5/6$  in die verbleibenden Raumrichtungen). Dann ist die Zahl der Stösse auf die Fläche  $A$  pro Zeiteinheit

$$Z = \frac{C}{6} \cdot vA \quad (2.28)$$

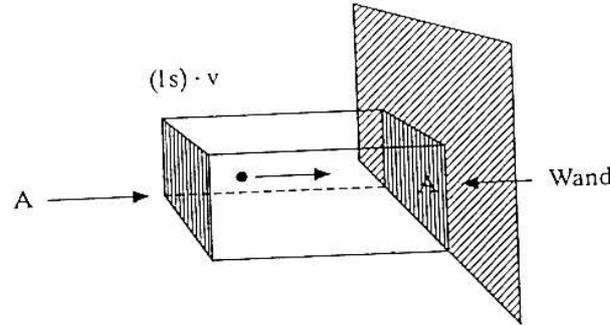


Bild 2.6 Alle Atome in der Säule  $A \cdot v \cdot (1\text{ s})$  erreichen in der Zeiteinheit  $(1\text{ s})$  die hintere Wandfläche und stossen (Flugrichtung  $\bullet \rightarrow$  vorausgesetzt).

$C$  ist die Konzentration der Atome als Teilchenzahldichte,  $C \cdot v \cdot A \cdot (1\text{ s})$  ist die Zahl der Atome in der Säule  $(1\text{ s}) \cdot v \cdot A$ , wovon  $1/6$  in die richtige Richtung für einen Stoss mit der Wand hat. Also gilt

$$\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Impulsübertragung}}{\text{Zeiteinheit} \cdot \text{Fläche}} = \frac{C}{6} \cdot v \cdot A \cdot 2mv/A \quad (2.29)$$

$$p = \frac{C}{3}mv^2 \quad (2.30)$$

Eine genauere Rechnung mit Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung der Atome zeigt, dass gilt

$$p = \frac{C}{3}m \langle v^2 \rangle \quad (2.31)$$

Hierbei ist  $\langle v^2 \rangle$  die mittlere quadratische Geschwindigkeit. Der Druck ist proportional zur Konzentration  $C$  und damit umgekehrt proportional zum Volumen  $V$ , weil die Zahl der stossenden Teilchen proportional zu  $C$  wächst. Für  $C$  können wir mit der Stoffmenge  $n$  schreiben

$$C = \frac{n \cdot N_A}{V} \quad (2.32)$$

Also gilt

$$pV = \frac{n \cdot N_A}{3}m \langle v^2 \rangle \quad (2.33)$$

Diese Gleichung erklärt den gaskinetischen Druck und die 'linke' Gleichungsseite des idealen Gasgesetzes. Berücksichtigt man, dass  $nN_A m/V$  die Massendichte  $\rho$  (z.B. in  $\text{kg m}^{-3}$ ) ist, so lässt sich Gl. (2.33) auch schreiben als

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3p}{\rho} \quad (2.34)$$

Aus der Messung zweier makroskopischer Grössen Druck (in Pa) und Dichte (in  $\text{kg m}^{-3}$ ) erhält man also eine interessante Aussage über die mikroskopische mittlere quadratische Geschwindigkeit der Moleküle, eine recht bemerkenswerte Tatsache. Mit einer Dichte von  $1.21 \text{ mg cm}^{-3} = 1.21 \text{ kg m}^{-3}$  und einem Druck von ca. 1 bar =  $10^5 \text{ Pa}$  bei  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  findet man so für Luft

$$\langle v^2 \rangle \approx 25 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \quad (2.35)$$

oder eine typische Geschwindigkeit (als Wurzel aus der mittleren quadratischen Geschwindigkeit) von

$$v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 500 \text{ m s}^{-1} \quad (2.36)$$

für die Moleküle in Luft. Dabei werden die Unterschiede in den Massen von  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  zunächst einmal vernachlässigt.

In einer idealen Gasmischung kann man annehmen, dass jede Atom- und Molekülsorte unabhängig von den anderen auf die Wände stösst. Dann lässt sich für jeden Stoff  $i$  der Mischung ein Partialdruck  $p_i$  berechnen, der proportional zum Molenbruch  $x_i$  und zum Gesamtdruck  $p$  ist:

$$\text{Partialdruck } p_i = x_i p \quad (2.37a)$$

$$\sum_i p_i = p \cdot \sum_i x_i = p \quad (2.37b)$$

$$p_i = n_i RT / V \quad (2.37c)$$

$$\sum_i n_i \equiv n \quad (2.37d)$$

$$x_i = n_i / \sum_i n_i \quad (2.37e)$$

*Aufgabe:*

Berechnen Sie die Partialdrücke in mbar von  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$  in Luft von 1 atm (Zusammensetzung siehe Aufgabe 2 am Ende von Kapitel 0.3.7, Seite 69).

## 2.4 Innere Energie eines einatomigen Gases als kinetische Energie

Wird ein Teilchen mit der Masse  $m$  (ein Atom) durch eine konstante Kraft über eine differentielle Wegstrecke  $dx$  beschleunigt, so führt die hierbei aufgewendete Arbeit  $dW$  zu einer Erhöhung der Bewegungsenergie des Teilchens (der 'kinetischen

Energie',  $E_{\text{kin}}$ , von griechisch  $\kappa\iota\nu\epsilon\omega$ , ich bewege):

$$dW = F \cdot dx = m \left( \frac{dv}{dt} \right) \cdot dx \quad (2.38a)$$

$$= m \left( \frac{dx}{dt} \right) \cdot dv \quad (2.38b)$$

$$F \cdot dx = m \cdot v \cdot dv \quad (2.38c)$$

$$= d \left( \frac{m}{2} v^2 \right) = dE_{\text{kin}} \quad (2.38d)$$

Die letzten Gleichungen kann man auch so lesen (mit Hilfe der Kettenregel der Differentialrechnung):

$$F = \frac{dE_{\text{kin}}}{dx} = \frac{d \left[ \frac{m}{2} v^2 \right]}{dx} = \frac{d \left[ \frac{m}{2} v^2 \right]}{dv} \cdot \frac{dv}{dx} \quad (2.39a)$$

$$= (m \cdot v) \cdot \frac{dv}{dx} \quad (2.39b)$$

Die kinetische Energie eines Teilchens (Atoms) der Masse  $m$  mit der Geschwindigkeit  $v$  ist

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.40)$$

In Abwesenheit äusserer Kräfte ( $F = 0$ ) bleibt die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  konstant (Energieerhaltungssatz). Weiterhin gilt für die molare kinetische Energie ( $N_A$  Atome):

$$E_{\text{kin}}(\text{molar}) = N_A \cdot \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle \quad (2.41)$$

also

$$pV = n \cdot \frac{2}{3} E_{\text{kin}}(\text{molar}) \quad (2.42)$$

Mit dem idealen Gasgesetz gilt

$$pV = nRT$$

also

$$\frac{2}{3} E_{\text{kin}}(\text{molar}) = RT \quad (2.43)$$

$$E_{\text{kin}}(\text{molar}) = \frac{3}{2} RT \quad (2.44)$$

Die kinetische Energie des einatomigen Gases ist zur Temperatur proportional. Interpretieren wir die kinetische Energie als den temperaturabhängigen Teil der molaren inneren Energie  $U$ , so können wir schreiben ( $U_0 =$  innere Energie bei 0 K):

$$U = U_0 + \frac{3}{2} RT \quad (2.45)$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (2.46)$$

Wenn  $U_0$  nicht vom Volumen abhängt, dann hängt auch  $U$  für das ideale Gas nicht vom Volumen ab.  $U_0 = N_A m_0 c^2$  kann als molare Ruheenergie der freien Atome angesehen werden. Das Experiment bestätigt die Beziehung für  $C_V$  sehr gut. Weiterhin zeigt sich, dass für ideale Gase in der Tat die innere Energie  $U$  unabhängig vom Volumen ist. Lässt man ein ideales Gas ‘adiabatisch’ (irreversibel, ohne Verrichtung von Arbeit) in ein Vakuum ausströmen, so ändern sich seine innere Energie und seine Temperatur nicht.

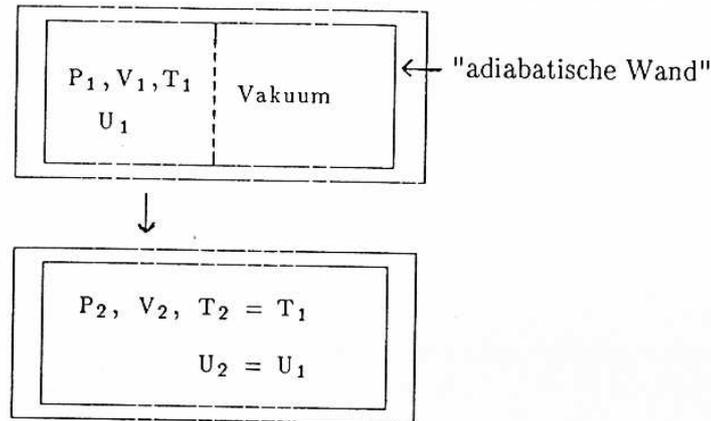


Bild 2.7 Irreversible, adiabatische Expansion eines idealen Gases.

Der Begriff ‘adiabatisch’ (von griechisch  $\alpha - \delta i \alpha - \beta \alpha i \nu \omega =$  nicht-hindurch-schreiten) bedeutet, dass keine Energie durch die adiabatische Wand hindurch aufgenommen oder abgegeben werden kann

$$U = \text{const} = U_1 = U_2$$

Bei *nichtidealen* Gasen kommt es allerdings zu Temperaturänderungen bei der adiabatischen Expansion (Joule-Thomson-Effekt, sowohl Erwärmung als auch Abkühlung sind möglich).

Wir können nun die Frage nach der Natur der ‘Wärme’ als innerer Energie wenigstens für ein ideales, einatomiges Gas beantworten: Es handelt sich um die kinetische Energie der regellos, chaotisch umherfliegenden Atome. Je höher diese kinetische Energie ist, desto höher ist der ‘Wärmeinhalt’ und die Temperatur. Man muss diese kinetische Energie der regellosen Bewegung (bezogen auf den Schwerpunkt des Gases) von der gesamten kinetischen Energie sorgfältig unterscheiden. Erhöht man die kinetische Energie einer Gaswolke, indem man das gesamte Gas (d.h. den Schwerpunkt der Gaswolke) beschleunigt, so erhöht sich die *Temperatur der Gaswolke natürlich überhaupt nicht*. Für mehratomige Gase oder andere Aggregatzustände bleibt diese Interpretation der ‘Wärme’ und inneren Energie im wesentlichen gültig, wenn wir jetzt sowohl kinetische als auch potentielle Energie berücksichtigen.

Ein Skeptiker könnte noch den berechtigten Einwand machen, dass unsere Interpretation der kinetischen inneren Energie und des gaskinetischen Druckes eine reine Modellvorstellung sei und nicht direkt durch das Experiment prüfbar. Obwohl wir die Experimente hierzu erst später kennenlernen werden, sei hier vorausgeschickt, dass man die auf die Wand treffenden Atome und Moleküle sehr wohl messen kann, indem man in eine der Wände des Gasbehälters ein kleines Loch macht, aus dem die Gasatome allmählich austreten können, jeweils wenn sie zufällig auf das Loch stossen. Sie bilden dann im Hochvakuum hinter dem Loch einen Atomstrahl, dessen einzelne Atome durch geeignete Detektoren nachgewiesen werden können (als Zählereignisse in dem Detektor). Weiterhin kann man die Geschwindigkeiten  $v$  der Atome messen. Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeiten nicht alle gleich sind, sondern dem sogenannten Maxwell-Boltzmann Verteilungsgesetz folgen, dessen mittlere quadratische Geschwindigkeiten  $\langle v^2 \rangle$  genau im Einklang stehen mit den hier stark vereinfacht in Gl. (2.41) bis (2.44) dargestellten Ergebnissen. Unter Einbeziehung dieser vorweggenommenen Messergebnisse haben wir also nun präzise Vorstellungen für die Begriffe Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , Volumen  $V$  und innere Energie  $U$  im Sinne von geeigneten Messvorschriften.

## 2.5 Kompressibilität und Ausdehnungskoeffizient

Für die Tabellierung von Stoffeigenschaften definiert man den isobaren (Index  $p$ ) Volumenausdehnungskoeffizienten (oder kubischen Ausdehnungskoeffizienten)  $\alpha$  und die isotherme (Index  $T$ ) Kompressibilität  $\kappa_T$ .

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (2.47a)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T \quad (2.47b)$$

Diese beiden Grössen lassen sich für ein ideales Gas einfach berechnen

$$\alpha^{(\text{ideal})} = \frac{1}{T} \quad (2.47c)$$

$$\kappa_T^{(\text{ideal})} = \frac{1}{p} \quad (2.47d)$$

Nach Gl. (2.2) können wir bei konstantem Volumen ( $dV = 0$ ) mit dem totalen Differential schreiben

$$0 = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.48)$$

Hieraus folgt

$$0 = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.49)$$

oder (siehe Kapitel 1.3.2) aufgelöst nach  $(\partial p/\partial T)_V$

$$\beta = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (2.50)$$

Die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur bei konstantem Volumen (Druckkoeffizient  $\beta$ ) kann also aus gemessenen Werten  $\alpha$  und  $\kappa_T$  erhalten werden.

### 3 Energie und Erster Hauptsatz der Thermodynamik

#### 3.1 Innere Energie, Volumenarbeit und spezifische Wärmen

Wir haben im Kapitel 2 gesehen, dass bei einatomigen, idealen Gasen die Temperatur proportional zu einer mikroskopischen mittleren kinetischen Energie der Moleküle ist, die als eine Art ‘innere Energie’  $U$  des Gases interpretiert werden kann, die von der Temperatur abhängt. Eine makroskopisch-thermodynamische Einführung der inneren Energie  $U$  als Zustandsfunktion, soll nun schrittweise empirisch begründet werden, ohne auf die mikroskopische Deutung einzugehen.

Führt man einem idealen Gas bei guter thermischer Isolation von der Umgebung und konstantem Volumen  $V$  Energie zu, etwa in Form von elektrischer Energie, die in einem Heizdraht in ‘Joulesche Wärme’ umgewandelt wird, so erhöht sich die Temperatur des Gases (Bild 3.1). Unter Annahme der Energieerhaltung ergibt sich aus der Energiebilanz, dass die ‘Energie im Gas’ sich hierbei um einen entsprechenden Wert erhöhen muss (wir werden diese Annahme unten bestätigen). Man spricht von einem Zuwachs  $\Delta U$  an *innerer Energie*  $U$  des Gases

$$\Delta U = U(T_2) - U(T_1) = U_{\text{el}} \cdot Q_{\text{el}} = U_{\text{el}} I \Delta t \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $U_{\text{el}}$  die elektrische Spannung, die wir durch den Index hier von der inneren Energie  $U$  (ohne Index) unterscheiden.  $Q_{\text{el}}$  ist die über den Heizdraht geflossene Ladung ( $I$  die Stromstärke,  $\Delta t$  die Zeitspanne).

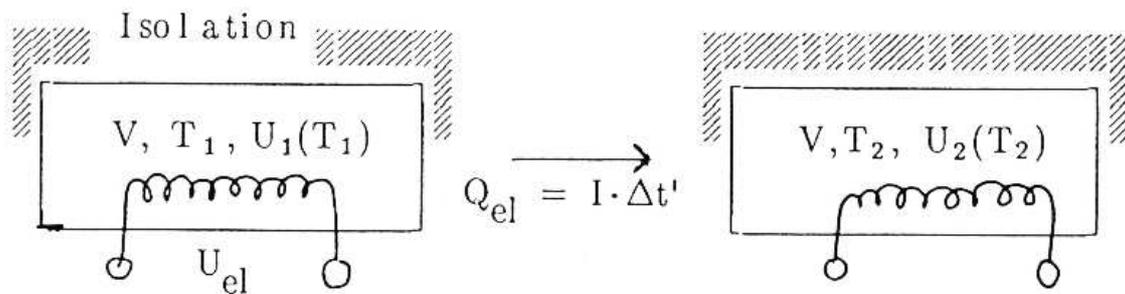


Bild 3.1 Innere Energie und elektrische Energie.

Den Differentialquotienten für die Änderung der inneren Energie  $U$  mit der Temperatur (bei konstantem Volumen  $V$ ) bezeichnet man als spezifische Wärme oder Wärmekapazität

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (3.2)$$

Für 1 mol hat man die molare (spezifische) Wärmekapazität  $C_V^{\text{mol}}$  (auch ‘Molwärme’ oder  $\bar{C}_V$  oder  $C_V$ , wo keine Verwechslung möglich ist, werden wir meist  $C_V$  schreiben). Das entspricht der Änderung der inneren Energie bei Temperaturerhöhung um 1 K. Führt man die Temperaturerhöhung durch Energiezufuhr bei konstantem Druck aus, so muss mehr Energie aufgewendet werden, da die Expansion des Gases bei konstantem Aussendruck einer *Arbeit*  $p \cdot \Delta V$  entspricht.

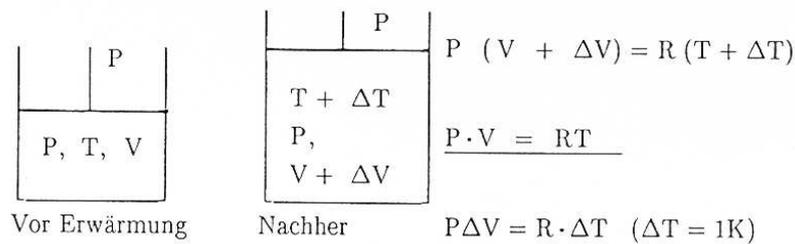


Bild 3.2 Spezifische Wärme bei konstantem Druck (Volumenarbeit schematisch, für 1 mol).

Die entsprechend höhere molare Wärmekapazität bezeichnet man als  $\bar{C}_p$ . Es gilt offenbar für das ideale Gas (Energieunterschied für  $\Delta T = 1$  K einsetzen)

$$\bar{C}_p = \bar{C}_V + R \quad (3.3)$$

Man kann die Temperaturerhöhung des Gases nicht nur durch Zufuhr elektrischer Energie erreichen, sondern auch durch Kontakt mit einem Wärmereservoir (z.B. Wasserbad)

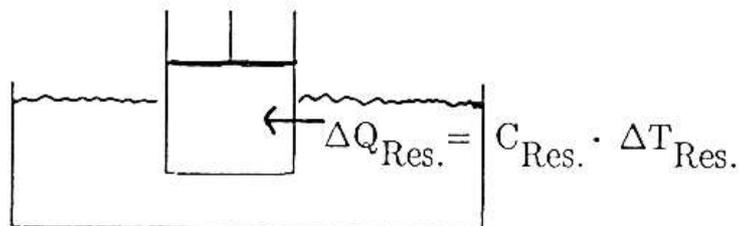


Bild 3.3 Übertragung von Energie als ‘Wärme’  $\Delta Q$ .

Wenn die Temperatur des Reservoirs beim Kontakt mit dem Gas um  $\Delta T$  abnimmt, nimmt die Energie des Reservoirs um  $\Delta Q = C_{\text{Res.}} \cdot \Delta T$  ab (das Volumen des Reservoirs sei konstant). Man sagt, die Wärmemenge  $\Delta Q$  ‘fließt’ vom Reservoir in das

Gas. Für 1 mol Gas und 1 K Temperaturzuwachs gilt bei konstantem Volumen des Gases

$$Q_V = \bar{C}_V \cdot 1 \text{ K} = -\Delta Q_{\text{Res}} \quad (3.4a)$$

bei konstantem Druck

$$Q_p = \bar{C}_P \cdot 1 \text{ K} \quad (3.4b)$$

$$Q_p - Q_V = R \cdot 1 \text{ K} = p \cdot \Delta V \quad (3.4c)$$

Diese einfachen Überlegungen sind historisch interessant, da erstmals *Robert Mayer* hiermit zwischen 1841 und 1845 das ‘mechanische Wärmeäquivalent’ berechnete.  $Q_p - Q_V$  ist ein Unterschied in der übertragenen ‘Wärmemenge’.  $p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T$  ist eine rein mechanische Energie ( $W = \text{work}$  für Arbeit,  $A$  für area = Fläche,  $F$  für force = Kraft):

$$W = \text{Arbeit} = \text{Kraft} \times \text{Weg} = F \cdot \Delta r \quad (3.5a)$$

$$p = \text{Druck} = \text{Kraft}/\text{Fläche} = F/A \quad (3.5b)$$

$$F = p \cdot A \quad (3.5c)$$

$$\delta W = F \cdot dr = p \cdot A dr = p dV \quad (3.5d)$$

$$W = \int_{r_1}^{r_2} p \cdot A \cdot dr = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \cdot \Delta V \quad (p = \text{const.}) \quad (3.5e)$$

Mayer fand aus dieser Rechnung, dass (für 1 mol Gas, ‘Wärmefluss’ von Wasser als Wärmereservoir = 2 cal)

$$Q_p - Q_V = 2 \text{ cal} \simeq 8 \text{ Newton} \cdot \text{Meter} = 8 \text{ Joule} \quad (3.6)$$

Genauere Messungen zwischen 1840 und 1849 von Joule sowohl für elektrische als auch mechanische Energie ergaben schliesslich einen ‘Bestwert’

$$1 \text{ cal} = 4.154 \text{ Joule}$$

Hierbei ist eine cal (Calorie) die ‘Wärme’, die man durch Abkühlung von 1 g Wasser um 1 °C erhielt.

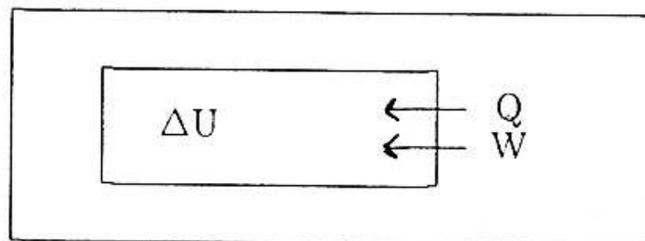


Bild 3.4 Erster Hauptsatz.

Heute betrachten wir Wärme als eine Form der Energie und formulieren den ersten Hauptsatz der Thermodynamik als Energieerhaltungssatz

$$\Delta U = Q + W \quad (3.7)$$

Die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  des 'Systems' (z.B. Gas) ist gleich der Summe der am System verrichteten Arbeiten  $W$  (dem Gas *zugeführte* Energie) und der dem System (Gas) *zugeführten* Wärme  $Q$ . Betrachtet man das Gesamtsystem (mit der äusseren Wand) als isoliert, so kann man den *Energieerhaltungssatz* schreiben

$$\Delta E_{\text{ges}} = \Delta U - Q - W = 0 \quad (3.8)$$

Die moderne Energieeinheit für alle Formen der Energie ist das Joule

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Ws} = 1 \text{ VC} = 1 \text{ VAs} = 1 \text{ Nm} \quad (3.9a)$$

Die 'thermochemische' Kalorie ist *definiert* als

$$1 \text{ cal}_{\text{th}} \stackrel{\text{def.}}{=} 4.184 \text{ J} \quad (3.9b)$$

Andere 'Kalorien' sind die 'internationale' Kalorie

$$1 \text{ cal}_{\text{IT}} \stackrel{\text{def.}}{=} 4.1868 \text{ J} \quad (3.9c)$$

und die 15 ° (Wasser) Kalorie, die benötigt wird, um 1 g Wasser bei 15 °C um 1 °C zu erwärmen

$$1 \text{ cal}_{15} \cong 4.1855 \text{ J} \quad (3.9d)$$

Bei der Verwendung älterer Tabellen muss man also auf die Definition der verwendeten 'Kalorien' achten, wobei bis zu einer Genauigkeit von 1% der Unterschied keine Rolle spielt.

Es liegt nahe, eine Funktion zu definieren, welche die Energieaufnahme eines Körpers unter Berücksichtigung der Volumenarbeit misst, da ja viele Experimente bei konstantem Druck ausgeführt werden. Man nennt diese Funktion Enthalpie (Wärmeinhalt),  $H$

$$H = U + pV \quad (3.10)$$

$Q_p = \Delta H$  (Wärmeübertragung bei konstantem Druck)

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (3.11a)$$

$$\text{oder } dH = C_p dT \quad (p = \text{const}) \quad (3.11b)$$

$$H(T_2) - H(T_1) \equiv \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (p = \text{const}) \quad (3.11c)$$

$$= C_p \cdot \Delta T \quad (\text{wenn } p \text{ und } C_p \text{ konstant sind}) \quad (3.11d)$$

### 3.2 Die Jouleschen Experimente und die thermodynamische Formulierung des ersten Hauptsatzes als Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster Art

Es ist von Interesse, die historische Entwicklung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik noch etwas genauer zu beleuchten. Um 1800 war der Begriff der ‘Wärme’ als Quelle der Energie in Wärmekraftmaschinen noch mit der Existenz eines ‘Fluidums’ verbunden, das von einem höheren zu einem tieferen Potential ‘fließt’, wenn die Maschine betrieben wird. Graf Rumford hat in der Folge seiner berühmten Experimente zum Kanonenbohren darauf hingewiesen, dass hierbei anscheinend die mechanische Energie in eine Form der inneren Bewegung der Materie umgewandelt wird, die als ‘Wärme’ erscheint. Er hat auch einen ersten, recht ungenauen Wert des ‘mechanischen Wärmeäquivalents’ bestimmt.

Diese Ideen wurden von Joule in Experimenten hoher Präzision aufgegriffen. Wir betrachten eine Reihe von Experimenten, die von Joule zwischen 1843 und 1849 durchgeführt wurden. Er hat bei konstantem Druck adiabatisch geschlossene Systeme betrachtet, das heisst solche, die keinen Wärmeaustausch mit der Umgebung zulassen. Verschiedene Formen von Arbeit wurden dazu benutzt, um bei 1 kg Wasser die Temperatur um 1 Grad zu erhöhen.

1. Ein herabfallendes Gewicht treibt einen Rührer an und führt zu einer Temperaturerhöhung des Wassers;
2. Ein herabfallendes Gewicht treibt einen Dynamo an, damit wird Strom erzeugt, der durch einen Heizdraht fließt und so das Wasser aufheizt;
3. Ein herabfallendes Gewicht wird zur Kompression eines Gases in einem Zylinder benutzt, der in ein Wasserbad taucht und so das Wasser aufheizt;
4. Zwei Eisenstücke werden unter Wasser aneinander gerieben, und so das Wasser aufgeheizt.

In allen vier Fällen wird unter adiabatischer Isolation dieselbe mechanische Arbeit (von einer bestimmten Höhe herabfallendes Gewicht definierter Masse) dazu genutzt, dieselbe Zustandsänderung herbeizuführen, nämlich bei 1 kg Wasser die Temperatur um 1 Grad zu erhöhen. Man startet also beim selben Anfangszustand und kommt zum selben Endzustand, allerdings auf verschiedenen Wegen, da die Form der Arbeitsumwandlung in allen vier Fällen unterschiedlich ist (Rühren, elektrischer Strom, Gaskompression, Reibung), siehe Bild 3.5. Offenbar hat Joule hier eine Zustandsfunktion gemessen: Die Änderungen an einem adiabatisch eingeschlossenen Körper von einem bestimmten Anfangszustand (1 kg Wasser bei 14.5 °C) zu einem bestimmten Endzustand (1 kg Wasser bei 15.5 °C) erfordert immer die gleiche

Arbeit und ist unabhängig davon, auf welchem Weg die Zustandsänderung herbeigeführt wurde. Wegen der Bedeutung der Jouleschen Experimente benennt man die heutige SI Einheit der Energie nach ‘Joule’ (Symbol J). Die Beobachtungen von

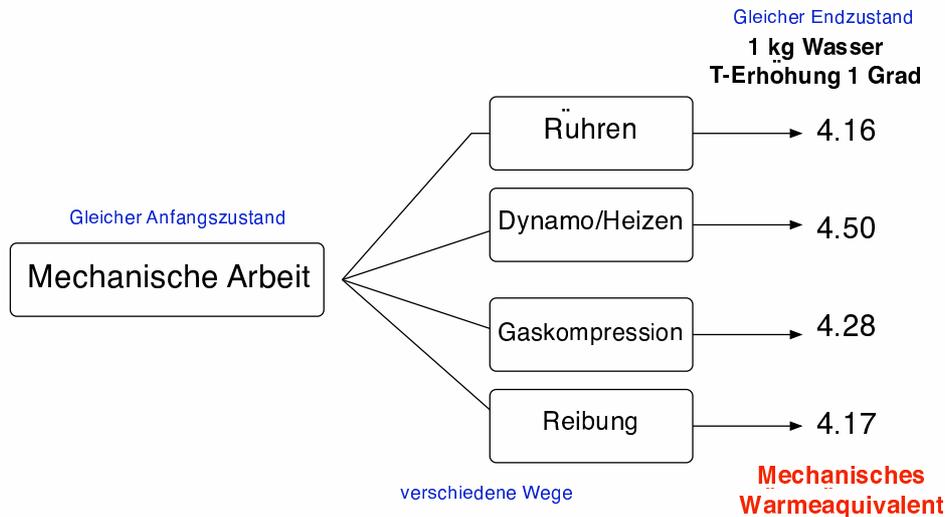


Bild 3.5 Joulesches Experiment zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents (nach Denbigh (1974)).

Joule führen uns unmittelbar zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik, den man als eine besondere Form des aus der Physik bekannten Energieerhaltungssatzes für ein abgeschlossenes System (der einen Erfahrungssatz darstellt) auffassen kann und worin die Wärme nur eine spezielle Form der Energie darstellt. Die Gesamtenergie  $E_{\text{total}}$  eines Körpers teilt man auf in potentielle und kinetische Energie ( $E_{\text{pot}}$ ,  $E_{\text{kin}}$ ) und einen ‘Rest’, der als *innere Energie*  $U$  bezeichnet wird.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} + U \quad (3.12)$$

oder

$$U = E_{\text{total}} - E_{\text{pot}} - E_{\text{kin}} \quad (3.13)$$

$E_{\text{pot}}$  und  $E_{\text{kin}}$  sind die makroskopischen Energien; diese hängen nur von äusseren Variablen (Lagekoordinaten, Geschwindigkeiten, etc.) ab. Bei thermodynamischen Prozessen sind diese in der Regel konstant.

Die Gesamtenergie ist eine Zustandsfunktion. Sind  $E_{\text{pot a}} = E_{\text{pot e}}$  und  $E_{\text{kin a}} = E_{\text{kin e}}$ , d.h. die kinetische und die potentielle Energie sind dieselben beim Anfangszustand (Index a) und beim Endzustand (Index e), dann ist

$$\Delta E = E_e - E_a = \Delta U = U_e - U_a \quad (3.14)$$

$U$  ist also eine Zustandsfunktion. Wir können unser Ergebnis jetzt auf die Experimente von Joule anwenden. Dort führt ja bei einem adiabatisch isolierten System

jede Arbeitsleistung zum selben Endzustand und da der Wärmeaustausch mit der Umgebung von vorneherein ausgeschlossen wurde, ist

$$\Delta E = E_e - E_a = E(V_e, T_e) - E(V_a, T_a) = \Delta U = W_{\text{adiabatisch}} \quad (3.15)$$

Das letzte Gleichheitszeichen ist eine Folge der adiabatischen Prozessführung, wo offensichtlich

$$\Delta U - W_{\text{adiabatisch}} = 0 \quad (3.16)$$

ist. Betrachtet man hingegen ein System, das nicht adiabatisch isoliert ist, also Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden kann, dann steht auf der rechten Seite der letzten Gleichung nicht Null:

$$\Delta U - W = Q \neq 0 \quad (3.17)$$

Wir kommen zur thermodynamischen Formulierung des Energieerhaltungssatzes (und betrachten fortan immer  $\Delta E_{\text{pot}}$  und  $\Delta E_{\text{kin}} = 0$ ) als erster Hauptsatz der Thermodynamik:

#### Erster Hauptsatz

Für ein geschlossenes System mit konstanten äusseren Zustandsvariablen existiert eine extensive Zustandsfunktion, die innere Energie  $U$  des Systems. Deren differentielle Änderung ergibt sich aus der Summe der am System verrichteten Gesamtarbeit  $\delta W_{\text{total}}$  und der zugeführten Wärme  $\delta Q$  nach

$$dU = \delta W_{\text{total}} + \delta Q \quad (3.18)$$

Das Energieschema des ersten Hauptsatzes ist in Bild 3.6 in Bezug auf eine Wärmekraftmaschine gezeigt. Nach dem ersten Hauptsatz könnte eine der Maschine zugeführte Wärme  $Q$  vollständig in Arbeit  $W$  umgewandelt werden. Wir werden später sehen, dass solche Prozesse obwohl nach dem ersten Hauptsatz erlaubt wegen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik aber verboten sind. Der erste Hauptsatz

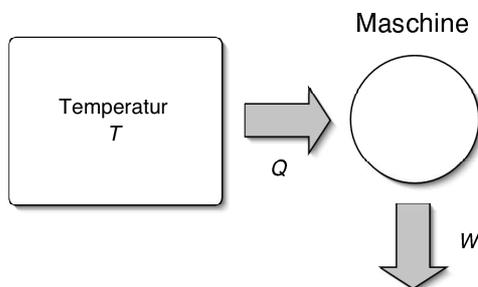


Bild 3.6 Energieschema des ersten Hauptsatzes. Nach dem ersten Hauptsatz wäre die vollständige Umwandlung von Wärme  $Q$  in Arbeit  $W$  erlaubt.

der Thermodynamik wird auch als Satz über die Unmöglichkeit der Konstruktion

eines ‘perpetuum mobile erster Art’ formuliert. Ein perpetuum mobile ist eine Maschine, die sich ohne äussere Zufuhr von Energie ständig bewegt und dauernd Arbeit leisten soll. Die Geschichte der Konstruktion des perpetuum mobile beginnt bereits im 12. Jahrhundert in Indien und setzt sich bis in die heutige Zeit fort, allerdings ohne Erfolg (siehe F. Klemm, ‘Perpetuum mobile’, Die bibliophilen Taschenbücher, Nr. 369, Harenberg (1983); der Autor war Direktor der Bibliothek des Deutschen Museums in München).

Die Schreibweise  $dU$  verdeutlicht, dass es sich bei  $U$  um eine Zustandsfunktion handelt (totales Differential), was für die infinitesimale Arbeit  $\delta W$  und Wärme  $\delta Q$  in der Regel nicht zutrifft. Die Integration von  $dU$  über einen geschlossenen Weg ergibt Null.  $U$  ist nur vom Zustand des Systems abhängig und nicht vom Weg auf welchem dieser erreicht wird.

$$\oint dU = \int_a^e dU + \int_e^a dU = 0 \quad (3.19)$$

Die allgemeine Formulierung des ersten Hauptsatzes als Energieerhaltungssatz geht auf die Arbeit ‘Über die Erhaltung der Kraft’ von Hermann von Helmholtz zurück, wobei das Wort ‘Kraft’ für Energie steht (Ostwalds Klassiker, Band 1, Leipzig 1889).

### 3.3 Arbeitsformen

Zunächst betrachten wir verschiedene Formen von Arbeit. Die mechanische Arbeit lautet in differentieller Form

$$\delta W = F dz \quad (3.20)$$

wobei  $F$  die Kraft ist, die längs des infinitesimalen Wegstückes  $dz$  wirkt. Die Einheit der Arbeit ist demnach Nm mit  $1 \text{ Nm} = 1 \text{ J}$ . In der Thermodynamik spielt die Volumenarbeit eine besondere Rolle und wird von den anderen Arbeiten  $\delta W^*$  unterschieden. Mit der Definition des Druckes  $p$  als Kraft  $F$  pro Fläche  $A$  ist

$$\delta W = -p A dz = -p dV \quad (3.21)$$

Das negative Vorzeichen kommt durch eine spezielle Konvention zustande: die von der Umgebung am System verrichtete Arbeit soll positiv gezählt werden: Wenn man ein Gas in einer Luftpumpe von einem Anfangsvolumen  $V_a$  auf ein Endvolumen  $V_e$  komprimiert, dann ist die Volumenänderung negativ (Zustandsfunktionsänderungen kann man immer berechnen im Sinne von ‘Endwert minus Anfangswert’, wie beim Integrieren); bei der Kompression verrichtet die Umgebung (nämlich die Person, die die Luftpumpe bedient) Arbeit am System (dem Gas) dessen Energieinhalt zunimmt, aus der Sicht des Systems also positiv ist.

Aus Gl. (3.21) für die infinitesimale Volumenarbeit kann man die endliche Arbeit durch Integration zwischen einem Anfangszustand (a) und einem Endzustand (e)

bestimmen nach

$$\int_a^e \delta W = W_{a \rightarrow e} = - \int_{V_a}^{V_e} p dV \quad (3.22)$$

Arbeitsform	differentieller Ausdruck	Symbole
Mechanisch	$\delta W = F dz$	
Volumenarbeit	$\delta W = -p dV$	
Längenausdehnung	$\delta W = T dl$	$T$ : Schubspannung (positiv), Dehnungsspannung (negativ)
Oberflächenarbeit	$\delta W = \gamma dA_s$	$\gamma$ : Oberflächenspannung; $A_s$ : Oberfläche
Gravitation	$\delta W = mg dh$	
Elektrisch	$\delta W = Q_{el} d\phi$	$d\phi$ : differentielle Änderung des elektrischen Potentials (oder diff. Spannung); $Q_{el}$ : el. Ladung
Magnetisch	$\delta W = (\mu_0/4\pi)V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$	$\mu_0$ : Permeabilität (Vakuum); $\mathbf{H}$ : magn. Feldstärke (Vektor); $\mathbf{M}$ : Magnetisierung (Vektor)

Tabelle 3.1 Verschiedene Arbeitsformen in differentieller Schreibweise.

Tabelle 3.1 zeigt einige Arbeitsformen in differentieller Schreibweise, die gelegentlich in der Thermodynamik noch vorkommen können. Für die Gesamtarbeit kann man schreiben

$$\delta W_{\text{total}} = \delta W + \delta W^* \quad (3.23)$$

wobei  $\delta W^*$  alle Arbeitsformen ausser der Volumenarbeit  $\delta W$  bezeichnen soll. Berücksichtigt man nur die Volumenarbeit, so wird aus dem ersten Hauptsatz

$$dU = \delta Q - pdV \quad (3.24)$$

wobei  $p$  der konstante (äussere) Druck darstellt, gegen den das System Arbeit verrichtet. Ein adiabatischer Prozess bedeutet  $\delta Q = 0$  und damit  $dU = -pdV$ ; ein isochorer Prozess ( $dV = 0$ ) bedeutet  $dU = \delta Q$ .

### 3.4 Reversible isotherme und adiabatische Kompression eines idealen Gases

Wir betrachten die Kompression (oder Expansion) eines idealen Gases unter Gleichgewichtsbedingungen, wobei also stets die Zustandsgleichung

$$pV = nRT \quad (3.25)$$

den gerade eingestellten Zustand beschreibt. Man nennt eine solche Zustandsänderung reversibel. Bei der isothermen Kompression (z.B. Gaszylinder in einem Wärmebad bei der stets gleichen Temperatur, griechisch 'ισοος' = gleich) ändert sich die innere Energie des idealen Gases nicht. Die bei der Kompression verrichtete Arbeit wird also restlos als Wärme an das Wärmebad abgegeben.

$$\Delta U = 0 = Q + W \quad (3.26)$$

Sie berechnet sich wie folgt, mit der Kolbenposition  $x$  im Zylinder

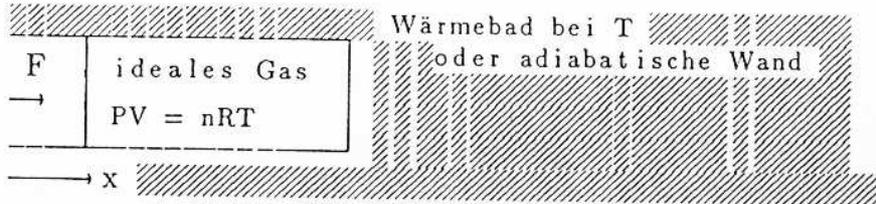


Bild 3.7 Zur reversiblen Kompression eines idealen Gases (isotherm oder adiabatisch).

$$\delta W = F dx = -pdV = -\frac{1}{V}nRTdV \quad (3.27)$$

Man beachte, dass für positives  $dx$  die Änderung des Gasvolumens  $dV$  negativ ist (also  $-pdV$  positiv, da der Druck  $p$  immer positiv ist).

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V(x_1)}^{V(x_2)} \frac{1}{V'} \cdot nRT dV' = -nRT \int_{V(x_1)}^{V(x_2)} \frac{1}{V'} \cdot dV' \\ &= -nRT \ln \left( \frac{V(x_2)}{V(x_1)} \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Das ist die am Gas verrichtete Arbeit (positiv, wenn  $V(x_2) < V(x_1)$ ). Nach Gl. (3.26) gilt für die an das Wärmebad abgegebene Wärme

$$Q = -W = nRT \ln \left( \frac{V(x_2)}{V(x_1)} \right) \quad (3.29)$$

Diese Wärme ist als 'Wärmezufuhr' für das Gas genommen negativ (eben Wärmeabgabe, wenn  $V(x_2) < V(x_1)$ ).

Man kann offensichtlich  $Q$  im Kalorimeter messen und so das 'mechanische' Wärmeäquivalent  $|Q|/|W|$  bestimmen.

Wenn wir in einem zweiten Experiment das Gas im Zylinder thermisch gut isolieren, also die Kompression unter 'adiabatischen' Bedingungen durchführen, so ist  $Q = 0$  und die gesamte Arbeit dient zur Erhöhung der inneren Energie des idealen Gases, was notwendigerweise eine Erhöhung der Temperatur bedingt. Diese errechnet sich wie folgt

$$dU = \delta W + (\text{Null}) \quad (3.30)$$

$$\delta W = -pdV = dU = nC_V dT \quad (3.31a)$$

$$-\frac{nRT}{V}dV = nC_V dT \quad (3.31b)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich wiederum sehr einfach durch Trennung der Variablen und bestimmte Integration lösen

$$\frac{C_V}{T}dT = -\frac{R}{V}dV \quad (3.32)$$

$$\int_{T(x_1)}^{T(x_2)} \frac{C_V}{T'} dT' = - \int_{V(x_1)}^{V(x_2)} \frac{R}{V'} dV' \quad (3.33)$$

$$C_V \ln \left( \frac{T(x_2)}{T(x_1)} \right) = -R \ln \left( \frac{V(x_2)}{V(x_1)} \right) \quad (3.34a)$$

$$\ln \left( \left\{ \frac{T(x_2)}{T(x_1)} \right\}^{C_V} \right) = \ln \left( \left\{ \frac{V(x_2)}{V(x_1)} \right\}^{-R} \right) \quad (3.34b)$$

In der letzten Gleichung haben wir bei der Integration angenommen, dass  $C_V$  unabhängig von der Temperatur ist. Das gilt gut für einatomige Gase mit  $C_V = 3R/2$ . Für mehratomige Gase gilt es wenigstens näherungsweise über kleine Temperaturbereiche (allgemeiner müsste das Integral in Gl. (3.33) mit temperaturabhängigem  $C_V(T')$  graphisch oder numerisch ausgeführt werden).

Bildet man auf beiden Seiten der Gleichung (3.34) die Exponentialfunktion, so erhält man mit  $R = C_p - C_V$

$$\left\{ \frac{T(x_2)}{T(x_1)} \right\}^{C_V} = \left\{ \frac{V(x_1)}{V(x_2)} \right\}^R = \left\{ \frac{V(x_1)}{V(x_2)} \right\}^{(C_p - C_V)} \quad (3.35)$$

oder für das Verhältnis der Temperaturen

$$\frac{T(x_2)}{T(x_1)} = \left\{ \frac{V(x_1)}{V(x_2)} \right\}^{(\kappa - 1)} \quad (3.36)$$

Hierbei ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen eingesetzt worden:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} > 1 \quad (3.37)$$

Man kann auch schreiben

$$T(x_2) \cdot V(x_2)^{\kappa - 1} = T(x_1) \cdot V(x_1)^{\kappa - 1} \quad (3.38a)$$

oder allgemein die ‘Adiabatengleichung’

$$TV^{\kappa - 1} = \text{const} \quad (3.38b)$$

Die Temperaturen  $T$ ,  $T(x_1)$ ,  $T(x_2)$  lassen sich jeweils auch durch die entsprechenden Drücke  $p$ ,  $p(x_1)$ ,  $p(x_2)$  ersetzen, mit Hilfe der Zustandsgleichung (3.25), also  $pV \propto T$

$$\begin{aligned} p(x_1)V(x_1)^\kappa &= p(x_2)V(x_2)^\kappa \\ pV^\kappa &= \text{const} \end{aligned}$$

Die gesamte Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  ergibt sich unmittelbar aus der Temperaturänderung

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= U [T(x_2)] - U [T(x_1)] = nC_V [T(x_2) - T(x_1)] \\ &= nC_V \Delta T \end{aligned} \quad (3.38c)$$

Für die letzte Gleichung ist wiederum  $C_V \simeq \text{const}$  angenommen worden.

Bringt man ein Gasvolumen in der Atmosphäre schnell von grosser Höhe auf eine geringere Höhe, so dass es keinen grossen Wärmeaustausch mit der Umgebung gibt, so wird es ‘adiabatisch’ komprimiert und daher erwärmt. Das erklärt warme Fallwinde wie den ‘Föhn’ der Alpen. Auch die Erwärmung der Fahrradluftpumpe beim Aufpumpen eines Reifens erklärt sich hierdurch.

Bild 3.8 erläutert die ‘Isotherme’ und die ‘Adiabate’ für ein ideales Gas bei isothermer oder adiabatischer Kompression oder Expansion.

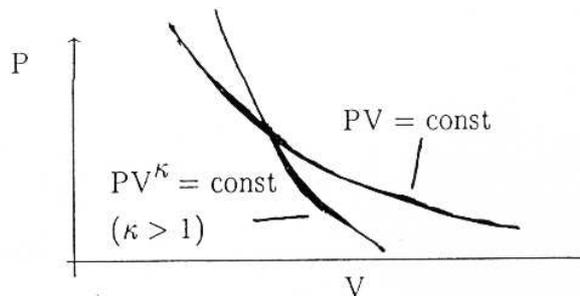


Bild 3.8 Graphik der Isotherme und der Adiabate im  $pV$ -Diagramm.

### 3.5 Kalorimetrie

Die Änderung der inneren Energie  $U$  bei einem Prozess kann mit einem sogenannten adiabatischen Kalorimeter gemessen werden. Dieser Prozess kann eine chemische Reaktion sein, die in einem Behälter  $G$  mit konstantem Volumen abläuft. Das Kalorimeter ist von Wasser umgeben, das permanent schwach gerührt wird.

Die in der Kalorimeterkammer im Verlauf des betrachteten Prozesses auftretende Temperaturänderung  $\Delta T$  ist proportional zur Wärme  $Q$ , die die Reaktion abgibt oder aufnimmt.

$$Q = C \Delta T = c m \Delta T \quad (3.39)$$

Die Proportionalitätskonstante oder Kalorimeterkonstante  $C$  muss über eine Kalibration bestimmt werden. Das kann man zum Beispiel elektrisch erreichen, indem man durch Stromfluss über eine wohlbestimmte Zeit  $t$  dem Kalorimeter Energie zuführt:

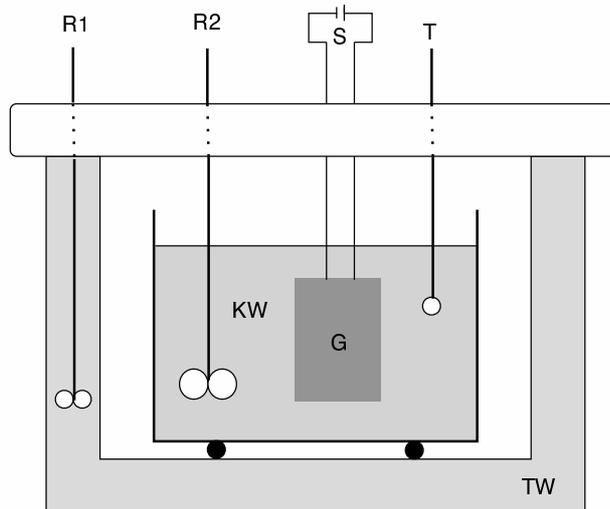


Bild 3.9 Kalorimeter zur Messung einer Reaktionswärme ( $V = \text{const}$ ). R1, R2: Rührer; S: Spannungsquelle; T: Thermometer; TW: Thermostatwasser; KW: Kalorimeterwasser; G: Reaktionsgefäß (z.B. eine Substanz in reiner  $O_2$ -Atmosphäre zur Bestimmung der Verbrennungswärme).

$$Q = I \Delta\phi t = R I^2 t \quad (3.40)$$

Darin bedeutet  $I$  der Strom, der während einer Zeit  $t$  durch Anlegen einer Spannung  $\Delta\phi = RI$  fließt. Auch kann man eine definierte Menge Substanz verbrennen deren Verbrennungswärme man kennt und so die Apparatekonstante  $C$  bestimmen. Mit bekannter Kalorimeterkonstante  $C$  lässt sich dann aus der Messung von  $\Delta T$  die zugehörige Wärmemenge  $Q$  bestimmen. Misst man die Reaktionswärmen von chemischen Reaktionen bei konstantem Volumen, so spricht man auch von einem 'Bombenkalorimeter'. Die Kalorimetrie ist eine weit entwickelte Experimentierkunst, die hier nicht näher besprochen werden soll (siehe Praktikum PCP1).

### 3.6 Innere Energie und Wärmekapazität $C_V$

Die innere Energie ist eine Zustandsfunktion. Sie lässt sich im Prinzip als totales Differential in einer der drei Kombinationen von Zustandsvariablen  $(p, V)$ ,  $(p, T)$  oder  $(V, T)$  schreiben. Es zeigt sich, dass für die Berechnung der inneren Energie

das Variablenpaar  $(V, T)$  am bequemsten ist. Wir haben also neben dem ersten Hauptsatz Gl. (3.24) eine weitere Bestimmungsgleichung für die innere Energie

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.41)$$

Die partielle Ableitung

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (3.42)$$

heißt Wärmekapazität bei konstantem Volumen und hat die Einheit  $\text{J K}^{-1}$ . Sie beschreibt, wie sich die innere Energie  $U$  ändert, wenn man die Temperatur variiert und das Volumen konstant hält. Man definiert auch die spezifische Wärmekapazität  $\tilde{C}_V = C_V/m$  durch Division mit der Masse  $m$  oder die molare Wärmekapazität  $\bar{C}_V = C_{mV} = C_V/n$  durch Division mit der Stoffmenge  $n$ .

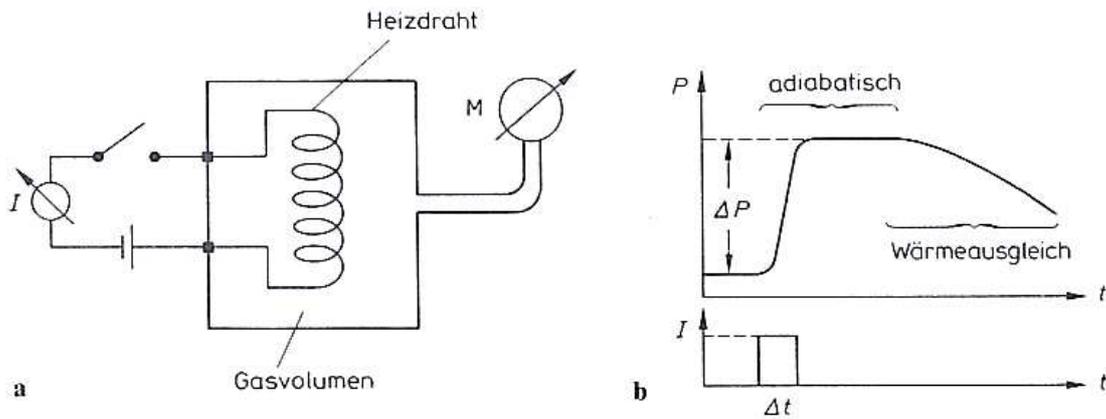


Bild 3.10 Zur Messung der inneren Energie. (a) Hier ist die Substanz in einen Behälter mit festem Volumen eingeschlossen. Durch einen Heizdraht wird eine definierte elektrische Energie ( $I = \text{const}$  über einen Zeitraum  $\Delta t$ ) zugeführt und an einem Manometer der Druck  $p(t)$  registriert. (b) Messkurve  $p(t)$  und Strompuls. Man sieht, dass nach einer gewissen Zeit der Druck abnimmt; die Apparatur ist nicht wirklich adiabatisch isoliert. Im Laufe der Zeit treten immer Wärmeverluste auf (nach Adam (2003)).

Wir wollen jetzt die Messung der inneren Energie im Detail besprechen. In Bild 3.10 ist die Apparatur skizziert. Der Einfachheit halber betrachten wir wieder ein reines ideales Gas, das in einem Behälter mit konstantem Volumen eingeschlossen ist. Dadurch wird  $dV = 0$  und wir müssen uns mit der Bedeutung des zweiten Differentialquotienten  $(\partial U/\partial V)_T$  in Gl. (3.41) im Moment noch nicht beschäftigen. Mit einem Manometer kann man den Druck in dem Gefäß messen. Mit einem Heizdraht wird dem Gas eine definierte Energiemenge in Form von elektrischer Energie  $W_{\text{elektrisch}}$  über einen definierten kurzen Zeitraum  $\Delta t \approx 0.01 - 0.1\text{s}$  zugeführt und die Druckänderung als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Mit

$$W_{\text{elektrisch}} = R' I^2 \Delta t \quad (3.43)$$

und

$$\Delta T \approx \frac{V_m}{R} \Delta p \quad (3.44)$$

folgt nach dem ersten Hauptsatz gemäss den Ausführungen im Text

$$\Delta U = W_{\text{elektrisch}} = R' I^2 \Delta t = \int_{T_1}^{T_2} C_V^* dT \approx C_V^* \Delta T \quad (3.45)$$

$C_V^* = C_V + C'_V$  besteht aus zwei Anteilen, nämlich dem Anteil  $C_V = n\bar{C}_V$ , der dem Gas zuzurechnen ist und dem Anteil der Apparatur  $C'_V \approx m'\tilde{C}'_V$ , der im Wesentlichen aus dem Beitrag des Heizdrahtes der Masse  $m'$  besteht. Man erhält also

$$\bar{C}_V \approx \frac{1}{n} \left( C_V^* - m'\tilde{C}'_V \right) = \frac{R' I^2 \Delta t R}{V \Delta p} - \frac{m'}{n} \tilde{C}'_V \quad (3.46)$$

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, kann man aus der Druckänderung die zugehörige Temperaturänderung  $\Delta T$  berechnen (Gl. (3.44)), falls das Gas sich ideal verhält. Andernfalls misst man die Temperatur mit einem geeigneten Thermometer an Stelle des Manometers. Wichtig ist dabei, dass das Experiment adiabatisch isoliert durchgeführt wird. Tabelle 3.2 zeigt molare Wärmekapazitäten  $\bar{C}_V$  von Argon bei verschiedenen Temperaturen und Drucken und von einatomigen Kristallen bei 20 °C.

$\bar{C}_V / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ von Argon					
$T/\text{K}$	200	300	400	1000	2000
$p = 1 \text{ bar}$	12.5	12.47	12.47	12.47	12.47
$p = 10 \text{ bar}$	12.64	12.55	12.49	12.47	12.47
$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , einatomige Kristalle					
Al	Cr	Cu	Ag	Pt	Na
23.4	23.4	23.8	24.7	25.5	26.4

Tabelle 3.2  $\bar{C}_V$  von Argon bei verschiedenen Drucken und Temperaturen und von einatomigen Kristallen.

In Kapitel 2.4 haben wir für  $\bar{C}_V$  eines einatomigen, idealen Gases den Wert  $(3/2)R \approx 12.47 \text{ J mol}^{-2} \text{ K}^{-1}$  berechnet, was gut mit dem Wert für Argon in Tabelle 3.2 übereinstimmt.

### 3.7 Enthalpie und Wärmekapazität $C_p$

Für kondensierte Phasen ist die Untersuchung der Energieänderung mit dem Variablenpaar  $(p, T)$  vorteilhafter, da bei der Randbedingung konstanten Volumens

enorme Drücke auftreten würden. Zweckmässigerweise definiert man eine zusätzliche Zustandsfunktion  $H$ , die Enthalpie, nach (siehe auch Kapitel 3.1, Gl. (3.10))

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad (3.47)$$

oder in differentieller Form

$$dH = dU + \underbrace{d(pV)} = dU + \underbrace{Vdp + pdV} = (\delta Q + \delta W + \delta W^*) + Vdp + pdV \quad (3.48)$$

Hat man es nur mit Volumenarbeit zu tun, dann vereinfacht sich der Ausdruck (siehe Gl. (3.18) und (3.23)) wegen  $\delta W = -pdV$  und  $\delta W^* = 0$  zu

$$dH = \delta Q + Vdp \quad (3.49)$$

Gl. (3.49) ist der erste Hauptsatz in der neuen Funktion  $H$  geschrieben. Auch  $H$  ist eine Zustandsfunktion und wir können als weitere Bestimmungsgleichung schreiben

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (3.50)$$

Die partielle Ableitung

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (3.51)$$

heisst Wärmekapazität bei konstantem Druck mit der Einheit  $\text{J K}^{-1}$ . Sie beschreibt, wie sich die Enthalpie  $H$  ändert, wenn man die Temperatur variiert und den Druck konstant hält. Man definiert auch hier die spezifische Wärmekapazität  $\tilde{C}_p = C_p/m$  durch Division mit der Masse  $m$  oder die molare Wärmekapazität  $\overline{C}_p = C_{m,p} = C_p/n$  durch Division mit der Stoffmenge  $n$ .

Tabelle 3.3 zeigt molare Wärmekapazitäten  $\overline{C}_p$  einiger Substanzen bei 25 °C und 1 bar.

$\overline{C}_p / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$						
Ag	Cu	Pt	Graphit	Diamant	NaCl	Quarz
25.50	24.50	25.69	8.527	6.061	50.79	44.48
Hg	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CCl <sub>4</sub>	Glycerin	Benzol
27.98	75.29	81.6	111.4	131.67	223.6	136.1
Edelgase	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
20.79	28.82	29.12	29.36	37.11	35.7	35.7

Tabelle 3.3  $\overline{C}_p$  einiger Festkörper, Flüssigkeiten und Gase.

Die Enthalpie  $H$  oder  $C_p$  liesse sich mit einer modifizierten Apparatur Bild 3.10 experimentell analog bestimmen. Statt bei einem konstantem Volumen müsste man hier bei konstantem Druck arbeiten, indem man als Gefäss ein solches mit beweglichem Stempel verwendet. Es wäre dann  $dp = 0$  und auch hier müssen wir uns mit der Bedeutung des zweiten Differentialquotienten  $(\partial H / \partial p)_T$  noch nicht beschäftigen.

### 3.8 Zusammenhang zwischen $C_p$ und $C_V$

Welcher Zusammenhang besteht zwischen den beiden Wärmekapazitäten? Für  $C_p$  haben wir gefunden

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.52)$$

ferner ist

$$dU = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.53)$$

und durch Ableiten nach  $T$  mit  $p = \text{const}$  wird

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.54)$$

oder mit Gl. (3.52)

$$C_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.55)$$

Wie wir später sehen werden, kann man dies noch weiter vereinfachen. Für ein ideales Gas wird der Zusammenhang besonders einfach, man erhält nämlich

$$C_p = C_V + nR \quad (3.56)$$

### 3.9 Enthalpie und innere Energie aus Messungen der Wärmekapazität

Mit unseren bisherigen Ergebnissen, können wir die innere Energie und die Enthalpie einer reinen Substanz aus Messdaten der temperaturabhängigen Wärmekapazitäten bestimmen. Aus

$$dU = C_V(T) dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.57a)$$

$$dH = C_p(T) dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (3.57b)$$

erhält man die integrierte Form

$$U(T) - U(T_0) = \int_{T_0}^T C_V(T') dT' \quad (V = \text{const}) \quad (3.58a)$$

$$H(T) - H(T_0) = \int_{T_0}^T C_p(T') dT' \quad (p = \text{const}) \quad (3.58b)$$

wenn man das Experiment für die Bestimmung von  $U$  bei konstantem  $V$  oder dasjenige für die Bestimmung von  $H$  bei konstantem  $p$  durchführt, denn dann muss man

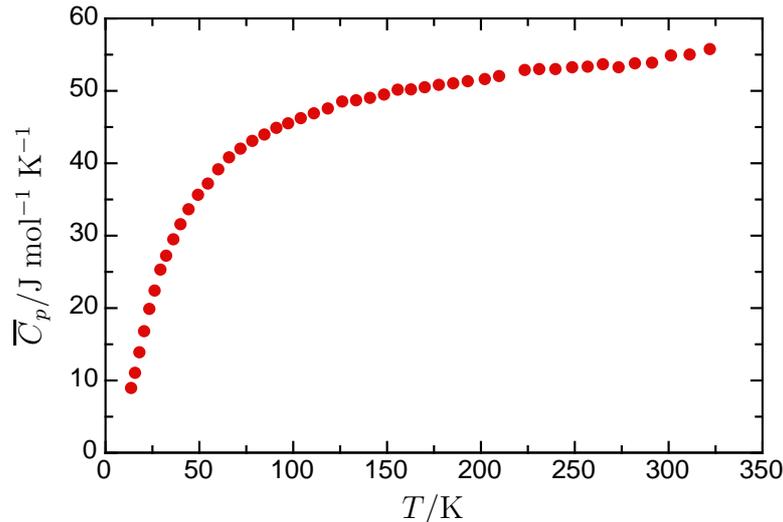


Bild 3.11  $\bar{C}_p/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  für Iod zwischen 13 und 327 K als Funktion der Temperatur (aus Shirley, Giaouque (1959)).

jeweils die Summanden mit den betreffenden partiellen Ableitungen in Gl. (3.57) nicht berücksichtigen.

Die Wärmekapazitäten sind im Allgemeinen eine Funktion der Temperatur, wie in Bild 3.11 für festes Iod zwischen 13 und 327 K gezeigt. Man darf sie dann bei der Integration in Gl. (3.58) nicht vor das Integralzeichen ziehen. Wir haben deshalb die Symbole  $C_V(T)$  und  $C_p(T)$  verwendet. Stellt man die Apparatur Bild 3.10 in Wärmebäder unterschiedlicher Temperatur, dann kann man wie oben beschrieben die Wärmekapazitäten im Prinzip auch als Funktion der Temperatur bestimmen. Es zeigt sich, dass sie recht gut durch Polynome in der Temperatur dargestellt werden können, womit die Integration dann auch recht einfach wird. Im Bereich von Phasenumwandlungen beobachtet man Unstetigkeiten im Temperaturverlauf. Bei Unstetigkeiten darf man die integrierte Form Gl. (3.58) nicht verwenden, sondern muss die Umwandlungsenergien und Umwandlungsenthalpien bei den Phasenumwandlungen hinzufügen, die wir noch besprechen werden.

### 3.10 Zahl der Freiheitsgrade, Gleichverteilungssatz und spezifische Wärme von mehratomigen, idealen Gasen

Als Zahl der Freiheitsgrade bezeichnet man in der Mechanik die Zahl der Koordinaten, die zur Angabe der Position aller Teilchen eines Systems benötigt werden. Für ein Atom im Raum sind das 3 Koordinaten  $(x, y, z)$  oder 3 Freiheitsgrade. Da die Bewegung des Atoms eine Translation bei konstanter potentieller Energie ist, spricht man von drei Translationsfreiheitsgraden. Pro Translationsfreiheitsgrad (TFG) ist

also die spezifische Wärme für ein Mol eines idealen Gases

$$C_V(\text{TFG}) = \frac{1}{2}R \quad (3.59)$$

Für ein lineares Molekül benötigt man zwei Winkel, um die Rotationsrichtung im Raume anzugeben: Es hat zwei Rotationsfreiheitsgrade

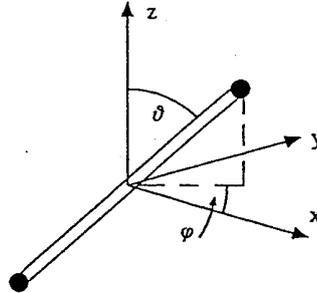


Bild 3.12 Rotationswinkel und -freiheitsgrade beim linearen Rotator.

Für ein nichtlineares Molekül benötigt man noch einen dritten Winkel  $\chi$ , der die Rotation des Moleküls um eine durch  $\vartheta$  und  $\varphi$  vorgegebene Achse angibt. Das nicht-lineare Molekül hat drei Rotationsfreiheitsgrade. Für diese kann man zeigen, dass der Beitrag zur inneren Energie pro Freiheitsgrad (und pro Mol)  $RT/2$  ist (Gleichverteilungssatz). Also gilt

$$C_V(\text{Atom}) = C_V(\text{Translation}) = \frac{3}{2}R \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned} C_V(\text{lineares Molekül}) &= C_V(\text{Translation}) + C_V(\text{Rotation}) \\ &= \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R = \frac{5}{2}R \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$C_V(\text{nichtlineares Molekül}) = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = 3R \quad (3.62)$$

Um die Lage aller  $N$  Atomkerne eines Moleküls im Raume zu beschreiben, benötigt man  $3N$  Koordinaten. Für ein gewöhnliches, 'starres' Molekül sind alle Freiheitsgrade ausser Rotations- und Translationsfreiheitsgraden Schwingungsfreiheitsgrade. Also gilt (erweiterter Gleichverteilungssatz):

*Lineares* Molekül: (Index  $\ell$ ),

$$\text{Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade: } s_\ell = 3N - 5 \quad (3.63)$$

$$\text{Nichtlineares Molekül: } s_{n\ell} = 3N - 6 \quad (3.64)$$

Die klassische statistische Mechanik zeigt, dass jeder Schwingungsfreiheitsgrad für eine harmonische Schwingung pro Mol den Beitrag  $R$  zur spezifischen Wärme liefern sollte (also doppelt so viel wie ein Translations- oder Rotationsfreiheitsgrad, da hier im Mittel auch die *potentielle* Energie bei Energiezufuhr erhöht werden muss)

$$\frac{C_V(\text{Schwingung})}{\text{mol} \cdot \text{Freiheitsgrade der Schwingung}} = R \quad (3.65)$$

Experimentell findet man in der Tat bei *hohen Temperaturen* ( $T \gg 1000 \text{ K}$ )

$$C_V = C_V(\text{Translation}) + C_V(\text{Rotation}) + C_V(\text{Schwingung, 'klassisch'}) \quad (3.66)$$

Bei tiefen Temperaturen findet man meist

$$C_V \simeq C_V(\text{Translation}) + C_V(\text{Rotation}) + \dots (+ \text{Null oder geringer Beitrag}) \quad (3.67)$$

Dieser Befund war im Rahmen der klassischen Mechanik unerklärlich. Er folgt aus der Quantenmechanik und wird in der Vorlesung über statistische Thermodynamik im Detail besprochen. Ebenso ergibt sich, dass die *elektronischen* Freiheitsgrade gewöhnlich nicht zur spezifischen Wärme beitragen.

	$C_P/R = (C_V + R)/R$	
	$T = 100 \text{ K}$	$T = 2000 \text{ K}$
Ar (Experiment und berechnet) <sup>(b)</sup>	2.50	2.50
Cl <sub>2</sub> (Experiment, Gas) <sup>(b)</sup> (linear, berechnet)	3.52 $(3.5 = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + 1)^{(a)}$	4.62 $(4.5 = 3.5 + 1)$
CF <sub>4</sub> (Experiment, Gas) (nicht linear, berechnet)	4.179 $(4 = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + 1)$	12.69 $(13 = 4 + 9)$

Tabelle 3.4 Vergleich der Wärmekapazitäten (Experimentell und berechnet). (a) Schätzungen in Klammern; (b) Siedepunkt von Cl<sub>2</sub> (1 atm): 239.1 K, von Ar: 87.294 K, von CF<sub>4</sub>: 145 K.

Die einfachen Formeln sind nur zur *Schätzung* gut. Im Temperaturbereich zwischen den beiden Grenzwerten ändert sich die spezifische Wärme erheblich.

*Aufgaben:*

1. Berechnen Sie die Zahl der Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade und die Zahl der elektronischen Freiheitsgrade für die Moleküle H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>.
2. Schätzen Sie die spezifischen Wärmen von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> jeweils bei 'tiefen' und 'hohen' Temperaturen in Einheiten von  $R$  und vergleichen Sie mit Tabellenwerten.

### 3.11 Wärme als Stoff und als Bewegungsenergie

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts stellte sich die Frage nach der Natur der Wärme. Oft wurde die Wärme als 'Stoff' interpretiert, der von einem Körper in den anderen 'fließen' kann (man vergleiche mit der Natur der Elektrizität, die von den Elektronen getragen wird). Um 1860 wurde die 'Wärme' als kinetische Energie der Bewegung der atomaren Bestandteile z.B. eines Gases interpretiert. Heute können

wir eine Betrachtungsweise einnehmen, die beiden Interpretationen eine gewisse Berechtigung zuweist. Erläutern Sie dies anhand der folgenden Aufgabe, die eines der klassischen Experimente der physikalischen Chemie behandelt.

*Aufgabe zum ‘Gewicht der Wärme’:*

Graf Rumford hat vor knapp 200 Jahren in einem einfachen Experiment versucht, das ‘Gewicht der Wärme’ zu bestimmen – die Wärme sollte nach einer früheren Hypothese ein ‘Stoff’ sein, der von einem Körper auf einen anderen übergehen kann – oder die Abwesenheit eines solchen Gewichtes (und damit vermutlich des Wärmestoffes) nachzuweisen. Hierzu hat er eine zum Massenvergleich geeignete Waage, gemäss Bild 3.13, auf einer Seite mit Wasser, auf der anderen mit Alkohol gefüllt. Diese Anordnung wurde in einem warmen Raum austariert und dann in ein kaltes Zimmer gebracht. Bei tiefer Temperatur gefriert das Wasser, aber nicht der Alkohol. Es wurde bei jeder Temperatur (in einem geheizten oder ungeheizten Raum im Winter) die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes abgewartet (2 Tage).

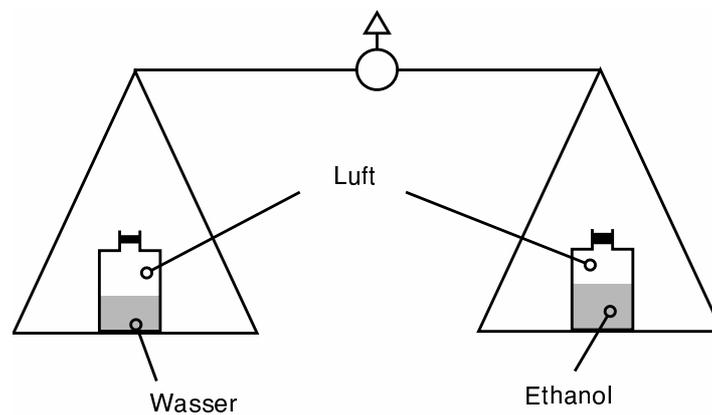


Bild 3.13 Das Experiment von Graf Rumford zum Gewicht der Wärme.

Massenänderungen wurden durch Austarieren mit feinem Golddraht bestimmt.

1. Die beiden Temperaturen sind in der ursprünglichen Arbeit mit 61 °F (Fahrenheit) und 29 °F angegeben. Geben Sie die Temperaturen in Kelvin an.
2. Die Wassermenge wurde mit ‘4 107.86 grains Troy’ angegeben. Versuchen Sie herauszufinden, welche Masse (in kg) das ist. Rechnen Sie für den Rest mit 1 kg Wasser und 1 kg Alkohol.
3. Welcher Massenunterschied müsste sich bei geöffneten Flaschen bei 1 bar ergeben? (Schlagen Sie hierzu die Dichten von Wasser, Eis, Alkohol und Luft bei den Temperaturen des Experiments nach).
4. Welcher Massenunterschied könnte prinzipiell bei hermetisch verschlossenen Flaschen bestimmt werden? (Schlagen Sie hierzu die Schmelzenthalpie von Eis bei Standardbedingungen nach; die Wärmeaufnahme des Alkohols, des Eises, des Wassers

und der Luft können vernachlässigt werden). Wieviel mol und wie vielen Atomen Gold entspricht das?

5. Nennen Sie einige Fehlerquellen für das Experiment.

6. Rumfords Schlussfolgerung war: Abwesenheit eines ‘Gewichtes’ des Wärmestoffes (und Abwesenheit des Wärmestoffes). Könnte man aus heutiger Sicht von der Existenz eines ‘Wärmestoffes’ sprechen?

Anmerkung : Ziel der Aufgabe ist es, Sie zum Nachdenken über naturwissenschaftliche Grundprinzipien und einfache Experimente anzuregen. Die historischen Experimente sind beschrieben in ‘The complete works of Count Rumford’, Vol. II, Boston 1873 (S. 1ff).

## 4 Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

Eine *Phase* (im physikalisch-chemischen Sinne) ist ein makroskopischer, materiegefüllter Bereich des Raumes, in dem sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht sprunghaft ändern.

Wenn sich also an einer Grenzfläche die physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Dichte  $\rho$ , Brechungsindex  $n$  usw. sprunghaft ändern, liegt mehr als eine Phase vor, mit einer Phasengrenze zwischen diesen. Als Beispiel zeigt Bild 4.1 Wasser und Diethylether in einem Gefäß mit dickem Quarzboden (die Wände sind nur als Striche gezeichnet, man betrachtet also nur die Abhängigkeit in  $x$ -Richtung).

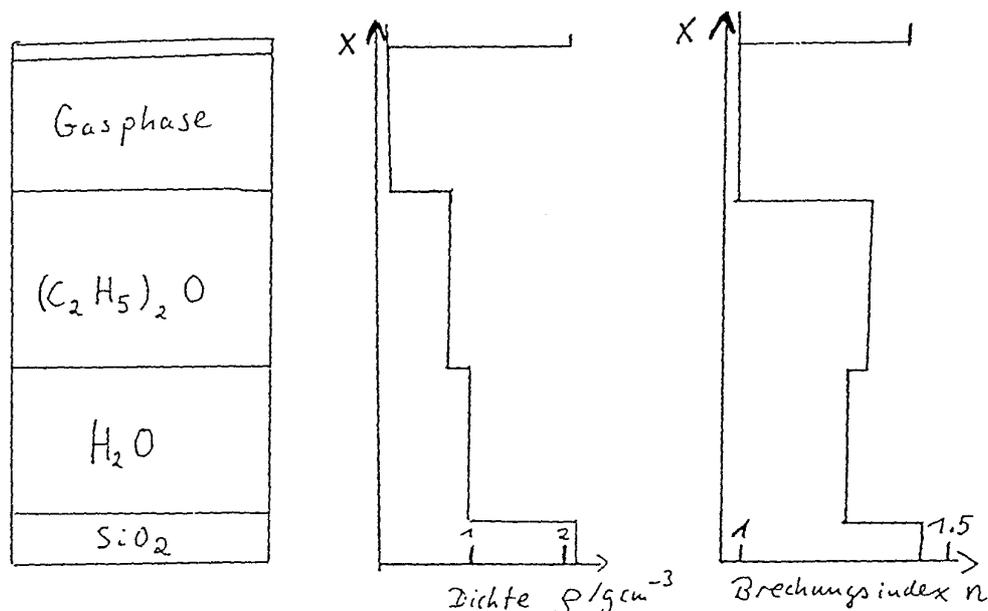


Bild 4.1 Phasengrenzen und Phasen (nur  $x$ -Abhängigkeit schematisch gezeichnet).

Jeweils an den Phasengrenzen springt der Wert von  $\rho$  oder  $n$  von dem Wert in einer Phase auf den Wert in der anderen Phase. Prinzipiell können sich die physikalischen Eigenschaften auch innerhalb einer Phase (z.B. wie für die Gasphase gezeigt) *allmählich* ändern (wie z.B. die Dichte der Erdatmosphäre mit der Höhe). Entscheidendes Charakteristikum für die Phasenvielfalt ist also die *sprunghafte* Änderung an den Phasengrenzen. Man unterscheidet auch den Begriff der Phase vom Begriff des Aggregatzustandes (fest, flüssig oder gasförmig), der später noch ausführlicher diskutiert wird. In Bild 4.1 sehen wir *zwei* flüssige Phasen. Wasser hat allgemein

eine gasförmige, eine flüssige, aber mehrere feste Phasen.

Es gibt häufig mehrere feste Phasen auch für reine Stoffe oder Elemente wie Schwefel, bei dem wir bei gewöhnlichen Temperaturen und Drücken zwei feste Phasen (eine mit einer rhombischen, eine mit einer monoklinen Kristallstruktur) kennen. Seltener gibt es bei Elementen mehrere flüssige Phasen (z.B. 2 flüssige Phasen des Heliums). Es gibt stets nur *eine* Gasphase (auch bei Mischungen).

Auf der mikroskopischen Ebene kann man sich die ‘Phasen’ eines reinen, festen, kristallinen Stoffes als ‘Isomere’ vorstellen, wobei der ganze Kristall einer Phase als ein riesiges Makromolekül, der Kristall der zweiten Phase eben als ‘isomeres’ Makromolekül aus vielen Atomen betrachtet wird.

Wir werden hier die einfachsten Grundlagen von Phasengleichgewichten und thermischen Effekten bei Phasenübergängen besprechen, wobei wir uns in erster Linie auf reine Stoffe konzentrieren wollen.

## 4.1 Zustandsvariablen, Zahl der Freiheitsgrade und Gibbssche Phasenregel

Der thermodynamische Zustand eines physikalisch-chemischen Systems wird durch die Zustandsvariablen oder Zustandsfunktionen (Zustandsgrößen) wie etwa  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$ ,  $U$  festgelegt. Man unterscheidet *extensive* Zustandsgrößen wie  $V$  und  $n$ , die sich additiv für mehrere Untersysteme zusammensetzen und *intensive* Zustandsgrößen, die für jeden Punkt definiert sind, wie etwa  $p$  und  $T$ . Wenn wir etwa ein Teilsystem 1 und ein Teilsystem 2 zu einem Gesamtsystem kombinieren, so gilt

$$V_{\text{gesamt}} = V_1 + V_2 \quad (4.1a)$$

$$n_{\text{gesamt}} = n_1 + n_2 \quad (4.1b)$$

dagegen gilt für die intensiven Variablen im Gleichgewicht

$$p_{\text{gesamt}} = p_1 = p_2 \quad (4.2a)$$

$$T_{\text{gesamt}} = T_1 = T_2 \quad (4.2b)$$

Wir können die beiden extensiven Variablen  $V$  und  $n$  zu einer intensiven Variablen kombinieren, der Konzentration  $c$ :

$$c = \frac{n}{V} \quad (4.3a)$$

Allgemein ist  $c$  an allen Stellen im Raum definiert. Wenn wir die Materieverteilung als praktisch kontinuierlich auffassen, können wir  $c$  als Differentialquotienten definieren

$$c = \left( \frac{\partial n}{\partial V} \right)_{p,T} \quad (4.3b)$$

In der Regel braucht man nun nicht alle möglichen intensiven Zustandsvariablen festzulegen, um den Zustand eines Systems zu bestimmen. Wenn wir als Beispiel ein ideales reines Gas betrachten, so haben wir die Beziehung

$$p = \frac{n}{V}RT = cRT \quad (4.4)$$

Wenn  $c$  und  $T$  festgelegt sind, so ist der Zustand, und über die Zustandsgleichung damit auch  $p$ , festgelegt. Natürlich kann man auch  $p$  und  $T$  oder  $p$  und  $c$  als unabhängige Variable wählen. Der Zustand des Gases ist durch zwei intensive Variablen festgelegt. Man nennt die minimale Zahl der intensiven Variablen, die man angeben muss, um den Zustand des Systems vollständig festzulegen, die *Zahl der Freiheitsgrade*  $F$ . Beim reinen Gase sind das offenbar zwei,  $F = 2$ . Der Begriff ist völlig analog zur Zahl der Freiheitsgrade als Zahl der frei wählbaren Koordinaten eines oder mehrerer Massenpunkte im Raum, den wir in Kap. 3.10 kennengelernt haben. Mathematisch ist es genau dasselbe, die physikalische Anwendung ist allerdings verschieden. Im vorliegenden Fall wäre etwa jeder Punkt in der  $(p, T)$ -Ebene ein möglicher Zustand des idealen Gases.

Wenn mehrere Phasen und mehrere stoffliche Komponenten vorliegen, so gibt die *Gibbssche Phasenregel* Auskunft über die Zahl der Freiheitsgrade

$$P + F = K + 2 \quad (4.5)$$

$P$  ist hier die Zahl der Phasen,  $F$  die Zahl der Freiheitsgrade,  $K$  die Zahl der Komponenten (für einen reinen Stoff ist  $K = 1$ , allgemein ist  $K$  die Zahl der Stoffe oder ‘Molekülsorten’ abzüglich der Zahl der linear unabhängigen Gleichgewichtsreaktionen zwischen diesen). Die Gibbssche Phasenregel lässt sich noch näher thermodynamisch begründen und ist eigentlich keine ‘Regel’ (mit Ausnahmen), *sondern eine strenge Gesetzmässigkeit* (ohne Ausnahmen). Wir werden sie hier zunächst als empirisch gefundenes Gesetz auffassen und später eine weitergehende Begründung geben. Für ein Gas ( $P = 1$ ) mit einer Komponente ( $K = 1$ ) ergibt sich  $F = 2$ . Nach dem Gasgesetz entspricht also jeder Punkt in der  $(p, T)$ -Ebene oder  $(p, V_m)$ -Ebene ( $V_m = c^{-1}$  ist eine *intensive* Variable) einem möglichen ‘frei wählbaren’ Zustand des Gases. Steht das Gas im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit, so wird mit  $P = 2$  auch  $F = 1$ . Man kann nur noch eine Variable frei wählen, die zweite ergibt sich von selbst. Im  $(p, T)$ -Diagramm entspricht das einer Linie, die man als Angabe des Gleichgewichtsdampfdruckes  $p_g$  über der Flüssigkeit lesen kann (Dampfdruckkurve). Bild 4.2 zeigt die Verhältnisse halbquantitativ als Überblick für Wasser. Oberhalb des kritischen Punktes verschwindet die Unterscheidung zwischen flüssiger Phase und Gasphase. Man spricht dann von einer ‘fluiden’ Phase.

Bei tiefer Temperatur bildet sich Eis. Wenn drei Phasen gleichzeitig vorliegen, so folgt mit  $K = 1$  aus Gl. (4.5)

$$F = 1 + 2 - 3 = 0$$

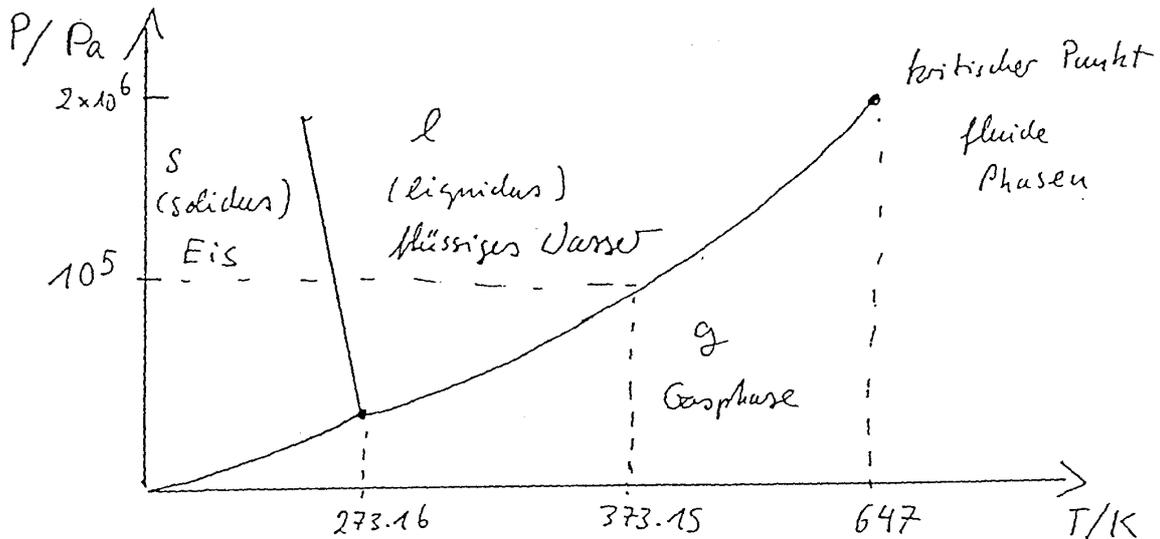


Bild 4.2 Zustandsdiagramm (Phasendiagramm) des Wassers in der  $(p, T)$ -Ebene (schematisch, nichtlineare Skalen).

Es ist also keine Variable mehr frei wählbar. Dem entspricht genau ein Punkt im Phasendiagramm, der Tripelpunkt des Wassers. Offensichtlich eignet sich ein solches Dreiphasensystem gut zur Festlegung eines Eichpunktes für  $p$  und  $T$ . Auch die Konzentration  $c$  (oder hiermit die Dichte  $\rho$ ) ist an diesem Punkt für alle drei Phasen genau bestimmt. Bei tieferen Temperaturen findet man die Dampfdruckkurve von Eis und die Gleichgewichtskurve für Wasser und Eis (Schmelzkurve der 'festen Phase I'). Man erkennt an der durch die nichtlineare Skala übertrieben hervortretenden Steigung, dass die Schmelztemperatur des Eises mit steigendem Druck fällt.

Bild 4.3 zeigt, dass bei sehr hohen Drücken für weitere feste Phasen (III, V, VI) des Eises der Schmelzpunkt wieder steigt.

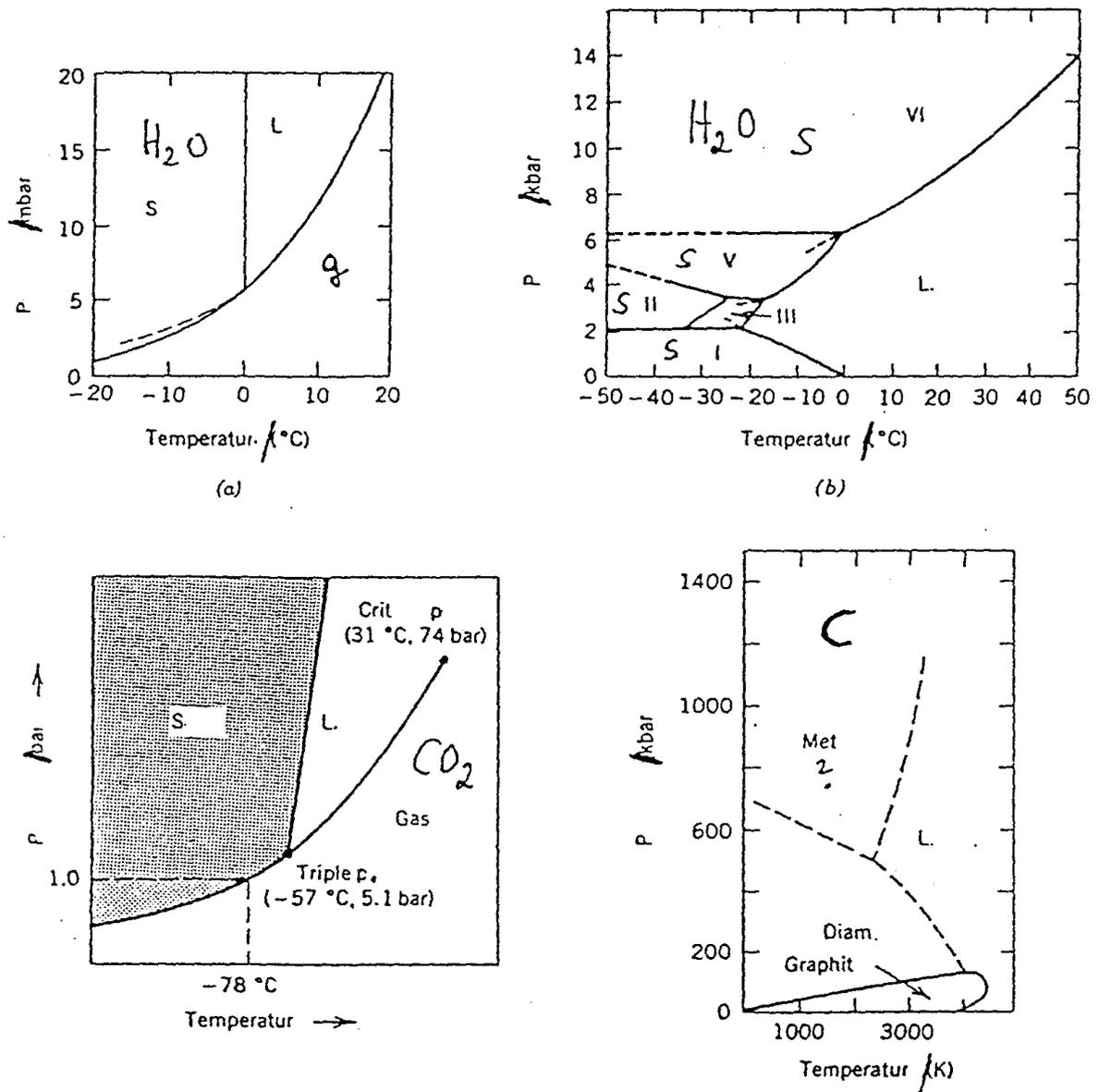


Bild 4.3 Einige Zustandsdiagramme für H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und C (nach R. A. Alberty und R.J. Silbey, Physical Chemistry, John Wiley, New York 1992, Fig. 6.2).

Bild 4.4a zeigt das Phasendiagramm des Heliums mit zwei flüssigen Phasen bei sehr tiefen Temperaturen.

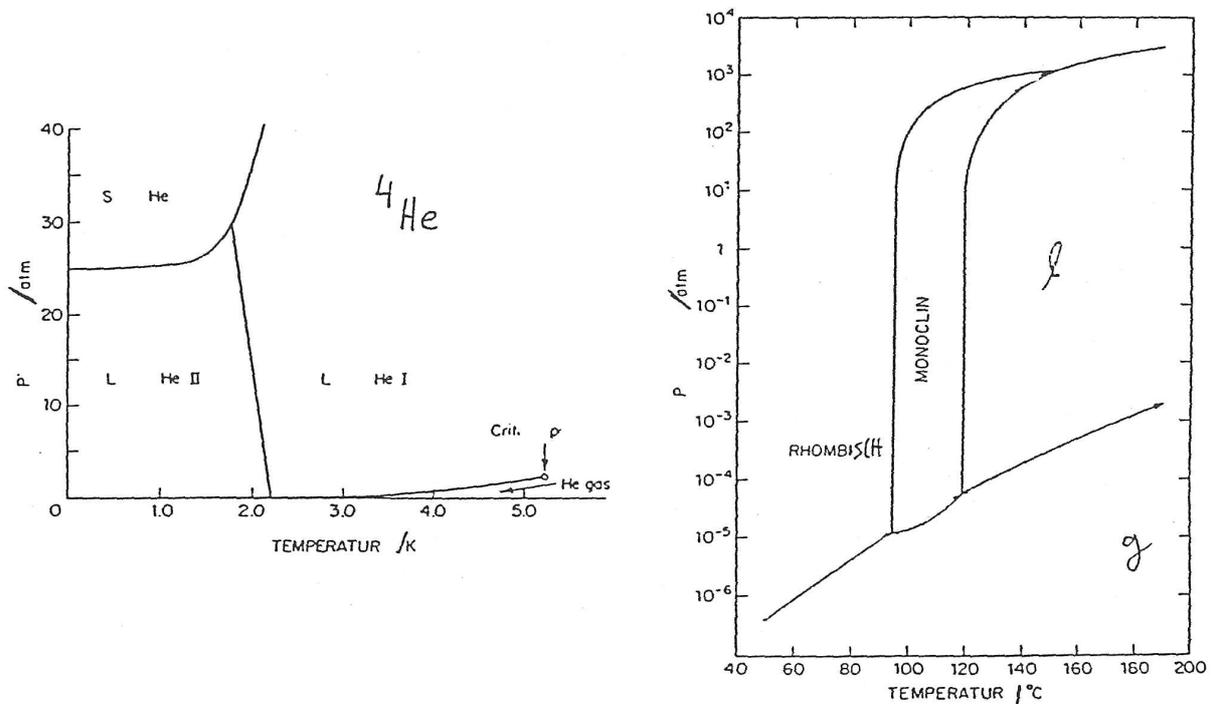


Bild 4.4 (a) Zustandsdiagramm des Heliums ( $^4\text{He}$ ) bei tiefen Temperaturen (nach Moore, Physical Chemistry) (b) Zustandsdiagramm von Schwefel (rhombische und monokline feste, kristalline Phasen, Flüssigkeit, l, und Gas, g).

#### Aufgaben:

1. Interpretieren Sie die Zustandsdiagramme in Bild 4.3 und 4.4. Ziehen Sie die wichtigsten Schlussfolgerungen hieraus knapp in Ihren eigenen Worten.
2. Ist es prinzipiell denkbar, in einem Behälter, in dem man den Druck  $p$  und die Temperatur  $T$  gemessen hat, gleichzeitig Schwefel in gasförmiger, flüssiger, rhombischer und monokliner fester Form zu finden? Diskutieren Sie Ihre Überlegungen im Rahmen der Gibbschen Phasenregel.

## 4.2 Innere Energie, Enthalpie und spezifische Wärmen bei Phasenübergängen

Bei Phasenübergängen (z.B. Schmelzen von Eis, Verdampfen von flüssigem Wasser) kommt es bei Energiezufuhr zu einer Erhöhung der inneren Energie (bei konstantem Volumen des Körpers) oder, praktisch nützlicher, der Enthalpie (bei konstantem Druck, z.B. Atmosphärendruck), ohne Temperaturerhöhung. Die Enthalpie macht einen ‘Sprung’ jeweils bei der Temperatur des Phasenüberganges, wie im Bild 4.5 schematisch gezeigt ist.

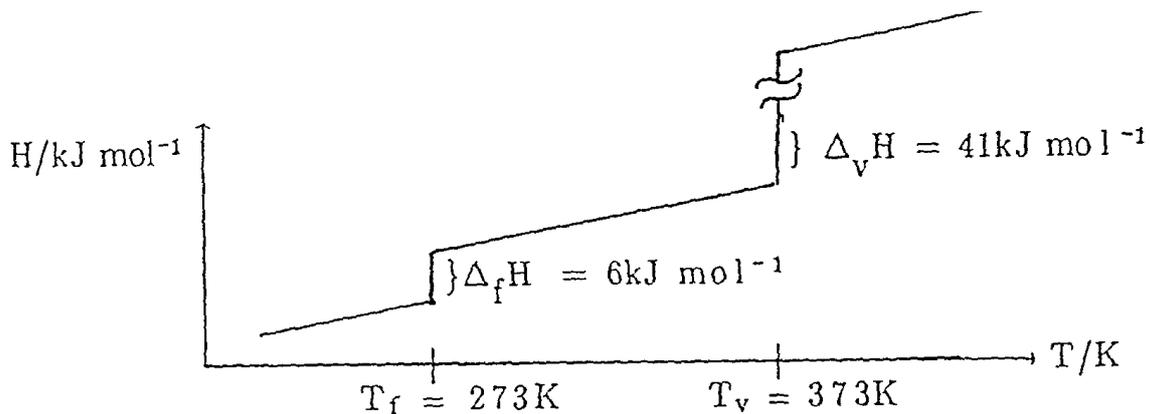


Bild 4.5 Enthalpie von Wasser als Funktion der Temperatur (f für ‘fusion’, schmelzen, v für verdampfen).

Formal ist die Ableitung der Funktion  $H(T)$  nach der Temperatur bei diesen Temperaturen unendlich ( $\partial H/\partial T)_p \rightarrow \infty$ .  $C_p$  ist also nicht definiert. Man beachte, wie gross die Energieaufnahme bei den Phasenübergängen ist. Sie beruht auf einem gleichzeitigen Bruch vieler schwacher Bindungen im Kristall oder in der Flüssigkeit. Bei der Umwandlungstemperatur ist im Eis/Wasser-System die Enthalpie nicht genau definiert. Vertauscht man die Rolle der abhängigen und der unabhängigen Variablen, so erhält man ein  $T = f(H)$ -Diagramm, das auch das Messverfahren für die Umwandlungsenthalpien wiedergibt. Das ist in Bild 4.6 schematisch für das Beispiel der Phasenumwandlungen des Schwefels gezeigt.

Das  $T(H)$ -Diagramm lese man als Messprotokoll der Temperatur während einer Erhöhung der Enthalpie  $H$  durch Heizung, (z.B. mit einer elektrischen Energiezufuhr  $U_{el} \cdot I \cdot t$  bei konstantem Druck  $p$ , gestrichelte Linie im oberen Bild 4.6). Bei den Umwandlungstemperaturen  $T_{u_1}$  (Übergang von rhombischem zu monoklinem Schwefel),  $T_f$  (‘fusion’ für Schmelzen) und  $T_v$  (Verdampfung) kommt es zu Haltepunkten, aus denen man direkt die Umwandlungsenthalpien ablesen kann. Ähnliche Schmelzkurven oder Erstarrungskurven kann man auch als  $T = f(t)$  als Funktion der Zeit bei gleichbleibender Wärmezufuhr (oder -abgabe) aus einem Wärmebad darstellen. Auch hier lassen sich aus den Haltepunkten die Umwandlungstemperaturen und

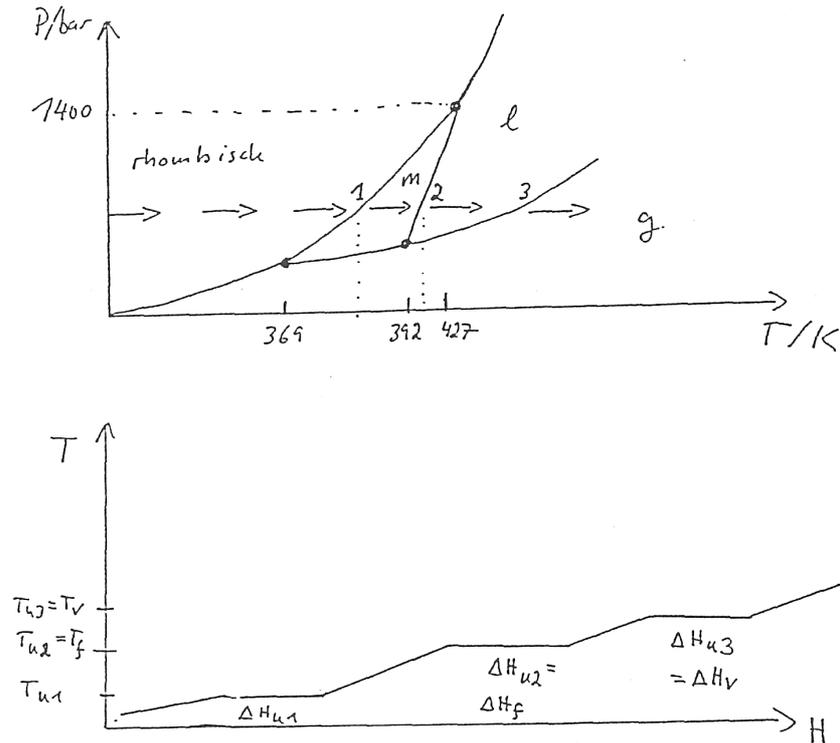


Bild 4.6 Phasendiagramm  $p(T)$  und Temperatur-Diagramm  $T(H)$  für Schwefel, schematisch.

(weniger genau) die Umwandlungswärmen  $\Delta_u H$  ablesen.

### 4.3 Die Clausius-Clapeyron Gleichung

Die Clausius-Clapeyron Gleichung gibt die Beziehung zwischen der Gleichgewichtslinie im  $(p, T)$ -Diagramm und der molaren Enthalpie- und Volumenänderung beim Phasenübergang wieder, die wir wiederum als experimentell gefundene Beziehung akzeptieren wollen:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{gl}} = \frac{\Delta_u H}{T \Delta_u V} = \frac{H_b - H_a}{T (V_b - V_a)} \quad (4.6)$$

Die Indices a und b geben die beiden Phasen an. Die Steigung der Gleichgewichtskurve im  $(p, T)$ -Diagramm ist positiv, wenn

$$\frac{H_b - H_a}{V_b - V_a} > 0$$

da  $T$  immer positiv ist. Im umgekehrten Fall ist die Steigung negativ (siehe Phasendiagramm Eis-Wasser).

Das wollen wir am wichtigen Beispiel der Verdampfung noch näher erläutern. Hier gilt stets  $\Delta_v H = H_g - H_l > 0$  und  $\Delta_v V = V_g - V_l > 0$ . Weiterhin ist bei *kleinem*

Druck (Atmosphärendruck oder geringer) das Molvolumen des Gases ungefähr gleich dem Idealgasvolumen und wesentlich grösser als das Molvolumen der Flüssigkeit (oder des Festkörpers im Falle der Sublimation,  $V_g \gg V_l$  oder  $V_g \gg V_s$ ).

$$\Delta_v V = V_g - V_l \approx V_g \approx \frac{RT}{p} \quad (4.7)$$

Mit diesen Näherungen können wir schreiben

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{gl} = \frac{\Delta_v H \cdot p}{RT^2} \quad (4.8)$$

oder

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_v H}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (4.9)$$

Wir verwenden die folgenden Ableitungen

$$\frac{d \ln(p/p^\ominus)}{dp} = \frac{1}{p} \quad (4.10)$$

$$\frac{d(T^{-1})}{dT} = -T^{-2} \quad (4.11)$$

oder

$$p^{-1} dp = d \ln(p/p^\ominus) \quad (4.12)$$

$$T^{-2} dT = -d(T^{-1}) \quad (4.13)$$

also

$$d \ln(p/p^\ominus) = -\Delta_v H \cdot R^{-1} d(T^{-1}) \quad (4.14a)$$

$$\frac{dy}{dx} \equiv \frac{d \ln(p/p^\ominus)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_v H}{R} \quad (4.14b)$$

Wenn wir den Gleichgewichtsdampfdruck über einer Flüssigkeit in einem Diagramm  $y = \ln p$ ,  $x = 1/T$  darstellen, so ist die Steigung näherungsweise  $-\Delta_v H/R$ , was eine Gerade ergibt, wenn  $\Delta_v H$  nicht von der Temperatur abhängt. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Verdampfungswärmen  $\Delta_v H$  aus Dampfdruckmessungen und zur Interpolation des Dampfdruckes zwischen Messpunkten (*lineare* Interpolation im Diagramm  $\ln p$  als Funktion von  $1/T$ ). Man muss aber daran denken, dass Gl. (4.14) nur eine *Näherungsgleichung* ist, während Gl. (4.6) thermodynamisch exakt gilt. Bei der Verwendung der Näherungsgleichung muss man die Gültigkeit der Bedingungen im Ansatz jeweils prüfen.

*Aufgaben:*

1. In der folgenden Tabelle finden Sie den Dampfdruck von Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Bestimmen Sie  $\Delta_v H$  näherungsweise bei Zimmertemperatur ( $\approx 300$  K) und bei 600 K.

$T/\text{K}$	273.15	283	293	303	313	323	373
$p/\text{Pa}$	610	1226	2336	4240	7370	12330	101310
$T/\text{K}$	423	473	523	573	623	647	
$p/\text{Pa}$	$4.76 \cdot 10^5$	$1.55 \cdot 10^6$	$3.97 \cdot 10^6$	$8.61 \cdot 10^6$	$1.65 \cdot 10^7$	$2.20 \cdot 10^7$	

2. Fertigen Sie eine geeignete Graphik an und lesen Sie hieraus den Dampfdruck von Wasser bei 15 °C ab.

3. Berechnen Sie  $\Delta_v H$  genauer bei 300 K und bei 600 K unter Berücksichtigung des Volumens von flüssigem Wasser bei diesen Temperaturen (aber mit Verwendung des idealen Gasgesetzes für Wasserdampf).

4. Bei welcher Temperatur siedet Wasser in einer heißen Quelle in einem 100 m tiefen Süßwassersee und in der Tiefsee bei 10'000 m Wassertiefe (nehmen Sie auch hier unberechtigterweise reines Wasser zur Vereinfachung an)?

5. Bei Phasenumwandlungen zwischen kondensierten Phasen kann man oft näherungsweise annehmen, dass  $\Delta_u H$  und  $\Delta_u V$  wenig oder gar nicht von  $p$  und  $T$  abhängen. Welche Funktionen von  $p$  und  $T$  müsste man auftragen, um eine näherungsweise lineare Darstellung für die Gleichgewichtskurve zu erhalten?

6. Diskutieren Sie die Steigungen der Gleichgewichtskurven in den gezeigten Beispielen in den Abbildungen ( $\Delta_u H$ ,  $\Delta_u V$ ?)!

7. Nach der sogenannten Troutonschen Regel gilt am Normalsiedepunkt für viele Flüssigkeiten  $\Delta_v H/T_v \approx (85 \pm 10) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Prüfen Sie diese Beziehung für Wasser und für einige Alkane (Daten nachschlagen).

8. Nach einer Faustregel für die Planung der Destillation unter verringertem Druck gilt, dass eine Druckerniedrigung um einen Faktor zwei eine Absenkung des Siedepunktes um 15°C erbringt. Diskutieren Sie das in Bezug auf die Clausius-Clapeyron Gleichung und Werte von  $\Delta_v H$  und  $\Delta_v T$ .

## 4.4 Phasenübergang, kritischer Punkt und van-der-Waals Gleichung für reale Gase und Flüssigkeiten

Wir haben die van-der-Waals Gleichung für reale Gase in Kap. 0.3.5 schon kennengelernt.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT \quad (4.15a)$$

Mit einer kleinen Erweiterung kann diese Zustandsgleichung auch den Zustand im Übergangsbereich zwischen Gas und Flüssigkeit und einige wichtige Phänomene halbquantitativ beschreiben. Wir wollen das am Beispiel der Isothermen im  $(p, V)$ -Diagramm der van-der-Waals Gleichung für  $\text{CO}_2$  erläutern. Bei Atmosphärendruck sublimiert  $\text{CO}_2$  bei tiefen Temperaturen (siehe Bild 4.3). Bei erhöhtem Druck liegt jedoch auch flüssiges  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht mit dem Gas vor. Bild 4.7 zeigt die Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes, der für  $\text{CO}_2$  nur wenig über Zimmertemperatur liegt.

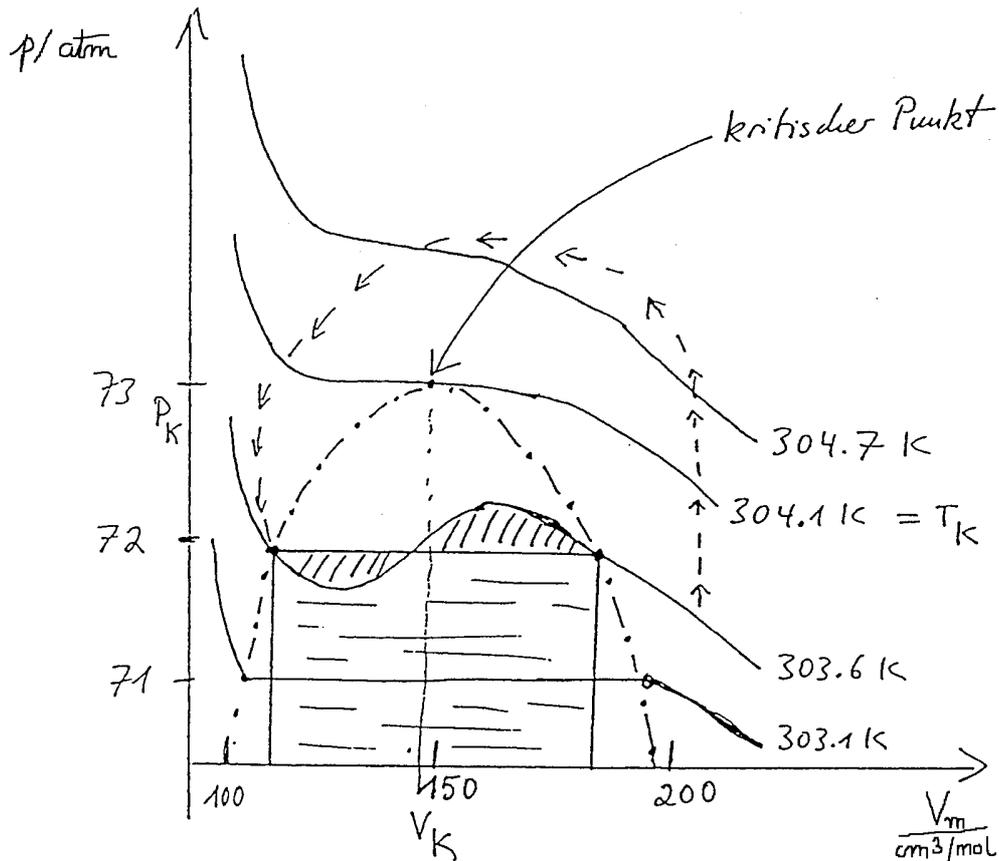


Bild 4.7 Van-der-Waals Isothermen und Zustandsfunktion im  $(p, V_m)$ -Diagramm in der Nähe des kritischen Punktes für  $\text{CO}_2$ .

Bei der kritischen Temperatur  $T_K$  zeigt die van-der-Waals Isotherme einen Sattelpunkt (beim kritischen Druck  $p_K$  und dem kritischen Volumen  $V_K$ ). Unterhalb der kritischen Temperatur zeigen die Isothermen (z.B. bei 303.6 K) der van-der-Waals Gleichung je ein Minimum und ein Maximum, die aber einen physikalisch nicht realisierbaren Bereich einschliessen. Denn in diesem Bereich würde ja eine Vergrößerung des Volumens eine Erhöhung des Druckes erbringen, was mechanisch instabil wäre. Die van-der-Waals Gleichung gibt also auch qualitativ keine korrekte Beschreibung des Zustandes in diesem Bereich, der dem Phasenübergang von Flüssigkeit zum Gas entspricht. Hier wächst das Volumen sprunghaft, bei konstantem Druck und kon-

stanter Temperatur, vom Flüssigkeitsvolumen auf das Gasvolumen (mit einer ebenso sprunghaften Änderung der Dichte).

Man kann sich fragen, wie die van-der-Waals Gleichung abgeändert werden müsste, damit sie im Bereich des Phasenüberganges flüssig-gasförmig die Verhältnisse richtig wiedergibt. Es ist experimentell bekannt, dass die Isotherme im  $(p, V_m)$ -Diagramm in diesem Bereich parallel zur  $V_m$ -Achse verläuft, da ja bei Koexistenz der flüssigen und der Gasphase das Volumen so lange bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vergrößert werden kann, bis die gesamte Flüssigkeit verdampft ist. Eine solche waagrechte Zustandlinie ist als Beispiel für die Isotherme bei 303.6 K im Bild 4.7 eingezeichnet. Die **modifizierte van-der-Waals Gleichung** heisst also in diesem Bereich

$$p(V_m, T) = p_{\text{gl}}(T) \quad \text{für} \quad V_{\text{lm}}(T) \leq V_m(T) \leq V_{\text{gm}}(T) \quad (4.15b)$$

$$V_m(T) \equiv x_g V_{\text{gm}}(T) + x_l V_{\text{lm}}(T) \quad (4.15c)$$

und ausserhalb dieses Bereiches

$$p(V_m, T) = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad (4.15d)$$

für  $V_m(T) < V_{\text{lm}}(T)$  und für  $V_m(T) > V_{\text{gm}}(T)$ .

Die erweiterte Gleichung unterscheidet also Definitionsbereiche, wobei  $V_m(T)$  im Koexistenzbereich als Mittelwert aus Flüssigkeits- und Gasvolumen berechnet wird, mit dem Wichtungsfaktor  $x_g = n_g/(n_g + n_l)$  und  $x_g + x_l = 1$ . Für jede Temperatur  $T$  wird der Koexistenzbereich durch das molare Gasvolumen  $V_{\text{gm}}(T)$  und das molare Flüssigkeitsvolumen  $V_{\text{lm}}(T)$  als Werte der unabhängigen Variablen  $V_m$  im  $(p, V_m)$ -Diagramm abgegrenzt. Grundsätzlich könnte man hier die experimentellen Werte einsetzen. Eine theoretisch konsistente Festlegung im Rahmen der van-der-Waals Gleichung ergibt sich nach Maxwell aus der Überlegung, dass die Expansionsarbeit beim Verdampfen der Flüssigkeit durch die modifizierte und die ursprüngliche van-der-Waals Gleichung gleich berechnet wird

$$A_{\text{lg}}(T) = \int_{V_{\text{lm}}}^{V_{\text{gm}}} p dV \quad (4.16)$$

Diese Arbeit entspricht gerade der Fläche des Rechtecks unter der modifizierten Funktion, die gleich der Fläche unter der unmodifizierten S-förmigen van-der-Waals Funktion sein muss.  $V_{\text{lm}}$  und  $V_{\text{lg}}$  müssen also genau so festgelegt werden, dass die beiden gestrichelten Flächen jeweils unterhalb und oberhalb der van-der-Waals Isothermen gleich gross sind. Diese Überlegung wird auch durch genauere thermodynamische Betrachtungen bestätigt.

Oberhalb der kritischen Temperatur gibt es für keine der Isothermen eine sprunghafte Änderung der Dichte bei Kompression, also auch keine Phasengrenze für den

Übergang Gas–Flüssigkeit. Es ist also nicht möglich, von einer Gasphase oder einer flüssigen Phase zu sprechen. Vielmehr gibt es eine neue Phase, die man ‘überkritische fluide Phase’ nennen kann. Mit dieser Definition wäre der kritische Punkt durch die Koexistenz dreier Phasen ausgezeichnet (überkritische fluide Phase, Gasphase und Flüssigkeit sind im Gleichgewicht). Anwendung der Phasenregel ergäbe für eine Komponente  $K$

$$F = K + 2 - P = 0$$

Der kritische Punkt ist mit  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$  eindeutig definiert, ohne Freiheitsgrad. Die hier angegebene Überlegung zur Anwendung der Gibbsschen Phasenregel am kritischen Punkt eignet sich gut als *Eselsbrücke* zur Berechnung der Zahl der Freiheitsgrade. Eine genauere Überlegung zeigt, dass der kritische Punkt durch eine besondere, *kritische Phase* charakterisiert ist, die mit keiner weiteren Phase im Gleichgewicht steht. Bei Existenz *einer kritischen Phase* neben  $P'$  weiteren Phasen nimmt die Gibbssche Phasenregel die Form an

$$F = K - 1 - P'$$

Die kritische Phase zählt also gewissermassen in der gewöhnlichen Phasenregel dreifach (vergl. Gl. (4.5)), genau wie in der Eselsbrücke verlangt. Die Einführung einer kritischen Phase (auch in Mischungen von mehreren Komponenten) geht auch auf Gibbs zurück. Allerdings führt eine Diskussion kritischer Phänomene in Mischungen hier zu weit.

Man muss sich vor der Vorstellung hüten, zwischen der überkritischen fluiden Phase und der flüssigen Phase oder der Gasphase gebe es einen Phasenübergang wie zwischen flüssig und gasförmig. Das ist nicht der Fall. Vielmehr stellt die überkritische Phase eine Vereinigung der flüssigen und der Gasphase dar. Oberhalb der kritischen Temperatur lässt sich kein Gas mehr verflüssigen, auch bei noch so hohen Drücken nicht. Allerdings sind die Eigenschaften bei sehr hohen Dichten mehr denen einer Flüssigkeit ähnlich, bei geringen Dichten mehr denen eines Gases. Es gibt aber nur einen allmählichen Übergang, keine sprunghafte Änderung der Eigenschaften. Ändert man in Bild 4.7 den Zustand des Stoffes entlang der gestrichelten Linie (mit Pfeilen), so gelangt man vom ‘Gasbereich’ in den ‘Flüssigkeitsbereich’, ohne je einen Phasenübergang zu machen. Ein Phasenübergang tritt nur auf, wenn man auf dem Weg die Isotherme der kritischen Temperatur im Grenzgebiet Gas–Flüssigkeit nicht überschreitet.

Die Werte für die kritischen Daten  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$  lassen sich aus der van-der-Waals Gleichung berechnen, da für den Sattelpunkt gilt, dass die erste und die zweite

Ableitung verschwinden müssen.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_K} = 0 = -\frac{RT_K}{(V_K - b)^2} + \frac{2a}{V_K^3} \quad (4.17a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_K} = 0 = +\frac{2RT_K}{(V_K - b)^3} - \frac{6a}{V_K^4} \quad (4.17b)$$

Weiterhin gilt natürlich auch am Sattelpunkt Gl. (4.15d), also

$$p_K = \frac{RT_K}{V_K - b} - \frac{a}{V_K^2} \quad (4.17c)$$

Man kann die van-der-Waals Konstanten  $a$  und  $b$  hiermit aus dem kritischen Druck  $p_K$  und der kritischen Temperatur  $T_K$  oder aus  $T_K$  und dem Molvolumen am kritischen Punkt,  $V_K$  berechnen.

$$a = \frac{27R^2T_K^2}{64p_K} = \frac{9}{8}RT_KV_K \quad (4.18a)$$

$$b = \frac{RT_K}{8p_K} = \frac{V_K}{3} \quad (4.18b)$$

$$V_K = \frac{3RT_K}{8p_K} \quad (4.18c)$$

Da die van-der-Waals Gleichung nur zwei Parameter  $a$  und  $b$  enthält, folgt aus ihr eine Beziehung zwischen den drei theoretischen Stoffparametern  $p_K$ ,  $T_K$  und  $V_K$  (Gl. (4.18c)). Diese Beziehung ist aber für die wirklichen, gemessenen Stoffkonstanten  $p_K$ ,  $T_K$ ,  $V_K$  in der Regel nicht gut erfüllt. Das unterstreicht den Näherungscharakter der van-der-Waals Gleichung. Wenn man  $a$  und  $b$  aus kritischen Daten berechnet, geht man in der Praxis von  $p_K$  und  $T_K$  aus, die auch experimentell leichter und genauer zu bestimmen sind als  $V_K$ .

Stoff	$T_K$	$p_K/\text{bar}$	$\rho_K/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$V_K/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$^4\text{He}$	5.20	2.275	69.64	0.0575
$\text{H}_2$	33.24	12.98	30.09	0.0670
$\text{N}_2$	126.20	33.999	314.03	0.0892
$\text{NH}_3$	405.55	114.80	235	0.07
$\text{NO}$	180.15	64.85	520	0.06
$\text{O}_2$	154.576	50.43	436.1	0.073
$\text{Ar}$	150.86	48.98	537.7	0.074
$\text{Cl}_2$	417.15	77	573	0.12
$\text{HCl}$	324.55	82.58	420	0.09
$\text{HF}$	461.15	64.85	290	0.07
$\text{Br}_2$	584.15	103.35	1260	0.13
$\text{CO}$	132.91	34.987	301	0.09
$\text{H}_2\text{O}^{(*)}$	647.30	221.1	305	0.06
$\text{CO}_2$	304.21	73.825	464	0.092
$\text{SO}_2$	430.8	78.84	525	0.12
$\text{CH}_4$	190.53	45.96	162.8	0.099
$\text{C}_2\text{H}_6$	305.42	48.839	205.6	0.146
$\text{C}_3\text{H}_8$	369.82	42.50	217	0.20
n-Butan	425.18	37.96	228	0.25
Isobutan	408.13	37.2	221	0.26
Ethylen	282.65	50.76	218	0.13
Propylen	364.75	46.10	232.5	0.181
$\text{CFCl}_3$	471.15	43.74	554.2	0.248
$\text{CHClF}_2$	369.15	49.36	525	0.16

Tabelle 4.1 Kritische Daten aus: "Encyclopédie des gaz", ed. l'air liquide (division scientifique), Elsevier, Scientific publishing company, (1976) <sup>(\*)</sup> aus: "Water: A Comprehensive Treatise", ed. F. Franks, 1, (1972).

### Aufgaben:

- Tabelle 4.1 enthält experimentelle kritische Daten  $p_K$ ,  $T_K$ ,  $V_K$  für einige Gase.
  - Berechnen Sie die van-der-Waals Konstanten  $a$  und  $b$  aus  $p_K$  und  $T_K$ .
  - Berechnen Sie  $V_K^{\text{vdW}}$  aus den so ermittelten Werten  $a$  und  $b$  und vergleichen Sie mit den experimentellen Werten für  $V_K$ .
  - Berechnen Sie den Ausdruck

$$\frac{RT_K}{V_K p_K}$$

für ein van-der-Waals Gas und für die Gase in der Tabelle.

- Zeigen Sie explizit durch Ableitung und Einsetzen, dass Gl. (4.17a) bis (4.17c) für den Sattelpunkt (Wendepunkt mit horizontaler Tangente) in der van-der-Waals Gleichung gelten.

3. Zeigen Sie explizit, dass Gl. (4.18a) bis (4.18c) aus Gl. (4.17a) bis (4.17c) folgen.

4. R. Clausius hat eine gegenüber der van-der-Waals Gleichung erweiterte Zustandsgleichung angegeben

$$p = \frac{RT}{V_m - a} - \frac{c}{T(V_m + b)^2} \quad (4.19)$$

Die drei Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  haben alle eine andere Bedeutung als die Konstanten in der van-der-Waals Gleichung. Versuchen Sie,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  aus den kritischen Daten  $p_K$ ,  $T_K$ ,  $V_K$  zu berechnen (allgemeiner Ausdruck und Anwendung mit Zahlen für  $\text{CO}_2$  aus der Tabelle). Fertigen Sie nach Möglichkeit eine ‘Computergraphik’ für die van-der-Waals- und die ‘Clausius’-Isothermen von  $\text{CO}_2$  in der Nähe des kritischen Punktes an (jeweils getrennt  $a$ ,  $b$ , bei der Clausius-Gleichung auch  $c$ , aus den kritischen Daten berechnen).

5. Eine Gasflasche mit  $\text{H}_2$  habe ein Volumen von  $100 \text{ dm}^3$  und einen Inhalt von  $0.1 \text{ kg}$ . Berechnen Sie  $p$  bei  $25 \text{ C}$  mit der idealen Gasgleichung und der van-der-Waals Gleichung und schätzen Sie so den Fehler der idealen Gasgleichung für  $p$  (in %).

6. Für die Zwecke der Aufgabe definieren wir die Höhe der Erdatmosphäre als die Höhe, unterhalb der wir 99% der Atmosphäre finden (also eben die ‘99%-Höhe’). Wir nehmen weiter an, daß nur Stickstoff bei  $1 \text{ atm}$  Druck und  $273 \text{ K}$  an der Erdoberfläche vorliegt (Näherungsrechnungen genügen!).

(a) Berechnen Sie die Gesamtmasse der Atmosphäre.

(b) Berechnen Sie die 99% Höhe bei  $273 \text{ K}$  mit idealem Gasverhalten.

(c) Berechnen Sie die 99% Höhe bei  $273 \text{ K}$ ,  $100 \text{ K}$ ,  $10 \text{ K}$  mit Hilfe der van-der-Waals Gleichung ( $a$ ,  $b$  aus den kritischen Daten berechnen).

## 5 Chemisches Gleichgewicht, Entropie und zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

*”Die Energie der Welt ist konstant.*

*Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.”*

Rudolf Clausius, Zürich 1865

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik gibt eine Formulierung des *Erhaltungssatzes* für die Gesamtenergie während eines physikalisch-chemischen Prozesses, etwa auch einer chemischen Reaktion. Er erklärt uns, *was sich nicht ändert*, wenn ein physikalisch-chemischer Vorgang abläuft. (Die Gesamtenergie ändert sich nicht.) Offensichtlich wichtig wäre es, noch zu wissen *was sich ändert*, wenn ein physikalisch-chemischer Vorgang abläuft, bis er im Gleichgewicht einen Ruhezustand erreicht, in dem diese Änderungsgrösse oder ‘Wandlungsgrösse’ dann einen festen, zeitlich konstanten Wert hat. Diese Grösse würde uns eine allgemeine Beschreibung der Richtung physikalisch-chemischer Prozesse erlauben. In einem *abgeschlossenen System*, in dem also bei konstantem Volumen die innere Energie konstant bleibt und kein Materieaustausch mit der Umgebung stattfindet, ist diese Wandlungsgrösse die **Entropie**. Wenn wir in den beiden Zitaten am Anfang dieses Kapitels ‘die Welt’ durch ‘abgeschlossenes thermodynamisches System’ ersetzen, so handelt es sich um die Formulierungen des 1. Hauptsatzes (Energieerhaltung) und des 2. Hauptsatzes (Entropiemaximierung). Clausius hat den Begriff der Entropie ursprünglich mit dem deutschen Wort (Ver)Wandlungsinhalt bezeichnet, der anschaulich beschreibt, wie weit sich ein chemisches System schon in Richtung auf das Gleichgewicht hin ‘verwandelt’ hat. Im Gleichgewicht ist der Verwandlungsinhalt dann eben maximal, so dass keine weitere Veränderung mehr eintreten kann (bei einem weiteren Vorgang müsste der Wandlungsinhalt ja nochmals wachsen). In Analogie zur Energie (‘Arbeitsinhalt’ von griechisch  $\epsilon\nu\text{-}\epsilon\rho\gamma\omicron\nu$  ‘in-Arbeit’, eben Energieinhalt) hat Clausius dann die ‘Entropie’ eingeführt (von  $\epsilon\nu\text{-}\tau\rho\omicron\pi\eta$  ‘in-Wandlung’, eben Wandlungsinhalt,  $\eta\ \tau\rho\omicron\pi\eta$  hat diverse Bedeutungen, aber besonders auch Wandlung, Änderung, Wechsel). Clausius hat in seiner Zürcher Arbeit die Übersetzung des deutschen Wortes in ein Fremdwort griechischen Ursprungs bewusst gewählt, um einen abstrakten, wissenschaftlichen terminus technicus zu schaffen, der sprachlich von der deutschen Quelle losgelöst international verwendbar sein sollte. Das ist ihm gelungen. Der Sprachstamm ist dem Hobbychemiker und der Biologin auch aus dem

Atropin der Tollkirsche *Atropa belladonna* bekannt, benannt nach der griechischen Schicksalsgöttin, der Moire *Atropos* (die Unwandelbare, Unabwendbare), die den Schicksalsfaden abschneidet. Auch diese Deutung passt zur Entropie, auch wenn sie historisch nicht begründbar ist.

Die Entropie wird oft unnötig nebelhaft, theoretisch diskutiert. Wir werden sehen, dass sie zunächst eine einfache thermochemische Messgröße ist, die sich dann aber später in mehreren Stufen noch tiefer verstehen lässt. Die Entropie ist für die Chemie ebenso wichtig wie die Energie. Wir müssen also ihre Messung und Anwendung gut verstehen.

## 5.1 Die Entropie als kalorische Zustandsgröße eines reinen Stoffes

Wir betrachten zunächst als Wiederholung die Enthalpie eines reinen Stoffes, die wir durch kalorimetrische Messung von spezifischen Wärmen  $C_p(T)$  und Umwandlungsenthalpien (Schmelzenthalpie  $\Delta_f H$  und Verdampfungsenthalpie  $\Delta_v H$ , f steht hier für ‘fusion’, v für verdampfen oder ‘vaporization’) bestimmen können (bei gegebenem Druck  $p$ , z. B. Atmosphärendruck)

$$H(T) = H(0 \text{ K}) + \int_0^{T_f} C_p(T) dT + \Delta_f H + \int_{T_f}^{T_v} C_p(T) dT + \Delta_v H + \int_{T_v}^T C_p(T') dT' \quad (5.1)$$

$C_p(T)$  wird im allgemeinen eine beliebige Funktion der Temperatur sein, jeweils verschieden für die feste, flüssige und Gasphase. Wenn es noch weitere Phasenumwandlungen gibt, müssen die Umwandlungswärmen  $\Delta_u H$  hierfür noch hinzugezählt werden. Wie in Bild 4.6 gezeigt, können wir auch die Temperatur als Funktion der Enthalpie messen, und die so erhaltene Funktion dann umkehren. Die Enthalpiefunktionen  $H(T) - H(0 \text{ K})$  (oder  $H(T) - H(298 \text{ K})$ ) sind für viele Stoffe gemessen und tabelliert worden (siehe Beispiel in Tabelle 5.1).

Wir können nun, zunächst einmal als Ansatz, eine zweite kalorische Funktion des Stoffes aus genau denselben Messungen bestimmen, die wir Entropie  $S$  nennen. Einen solchen Ansatz wird man uns kaum verbieten können, und er erweist sich später als fruchtbar!

$$\begin{aligned} S(p, T) = S(0 \text{ K}) &+ \int_0^{T_f} C_p(T) T^{-1} dT + \frac{\Delta_f H(T_f)}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} C_p(T) T^{-1} dT \\ &+ \frac{\Delta_v H(T_v)}{T_v} + \int_{T_v}^T C_p(T') (T')^{-1} dT' \end{aligned} \quad (5.2)$$

Wenn wir berücksichtigen, dass

$$dH = C_p dT \quad (5.3)$$

gesetzt werden kann, ausser bei den Umwandlungspunkten, wo  $C_p$  divergiert, so lassen sich die Integrale in Gl. (5.2) noch einfacher schreiben

$$S(p, T) - S(0 \text{ K}) = \int_{H(0 \text{ K})}^{H(T)} T^{-1}(H) dH \quad (5.4)$$

Führen wir die Messungen bei konstantem Volumen durch, so gilt analog

$$S(V, T) - S(0 \text{ K}) = \int_{U(0 \text{ K})}^{U(T)} T^{-1}(U) dU \quad (5.5)$$

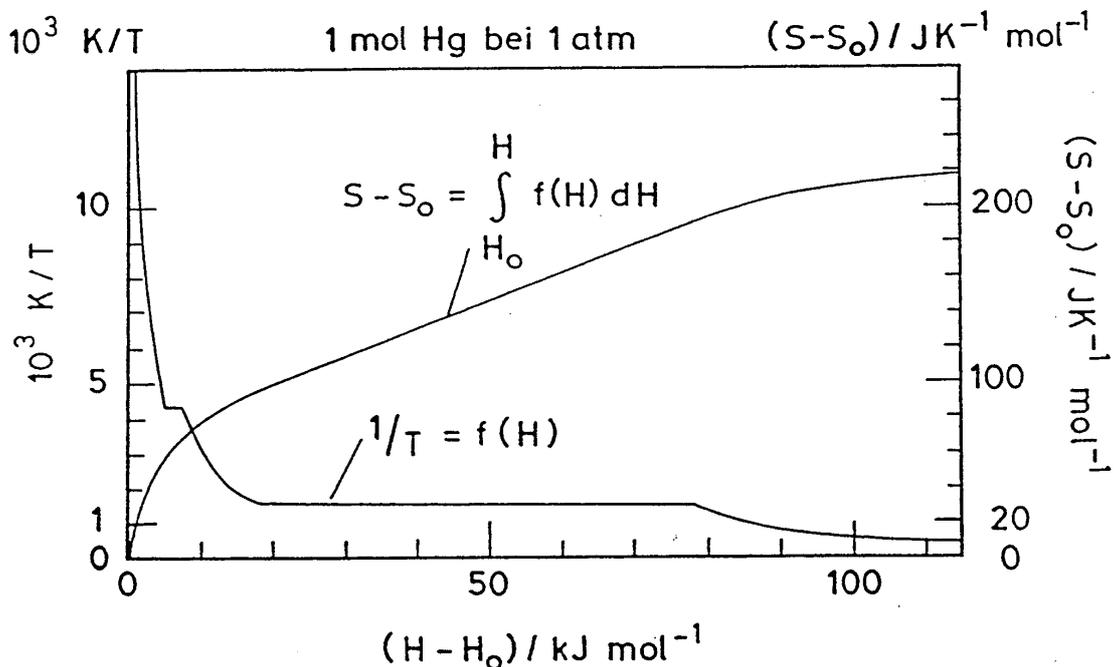


Bild 5.1 Zur Bestimmung der Entropie von Quecksilber aus kalorischen Messungen ( $S_0 = S(0 \text{ K})$ ).

Wir können also die Funktion  $T^{-1} = f(H)$  (wir schreiben auch  $T^{-1}(H)$ ) aus unseren Messungen  $T = g(H)$  (Bild 4.6) gewinnen und graphisch darstellen, wie in Bild 5.1 für Quecksilber gezeigt ist. Bei den Umwandlungstemperaturen  $T_f$  und  $T_v$  ändert sich  $T^{-1}$  nicht mit Erhöhung von  $H$ , man findet Parallelen zur  $H$ -Achse, aus denen man die Umwandlungsenthalpien direkt ablesen kann. Gemäss Gl. (5.4) ist das Integral oder die Fläche unter der Funktion  $1/T = f(H)$  gerade gleich der Entropie des Stoffes (hier Quecksilber). Man kann diese Fläche leicht aus der Graphik oder durch numerische Integration auf dem Computer gewinnen. Die integrierte Funktion  $S(T) - S(0 \text{ K}) = S - S_0$  ist auch in der Graphik gezeigt. Gemäss der Definition wächst  $S$  monoton mit  $T$  oder  $H$ , da  $T$  und  $T^{-1}$  stets positiv sind (ausser bei 0 K). Am absoluten Nullpunkt der Temperatur stellt sich grundsätzlich die Frage nach

der Konvergenz des Integrals, da  $T^{-1}$  unendlich wird. Es zeigt sich, dass  $C_p(T)$  noch schneller gegen Null geht als  $T$  (meist  $C_p \approx \alpha T^3$ , also  $C_p/T \approx \alpha T^2$ ), so dass das Integral auch konvergiert, wenn  $T$  gegen 0 K strebt. Wie die Enthalpie, so ist auch die Entropie  $S(T)$  für viele Stoffe gemessen und tabelliert worden (in den Tabellen findet man direkt die Angabe  $S(T)$  in  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ , da  $S(0 \text{ K})$  nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik in der Regel verschwindet).  $H(T)$  und  $S(T)$  sind grundsätzlich *extensive Funktionen*, additiv für Subsysteme, mit den Einheiten J für  $H$  und  $\text{J K}^{-1}$  für  $S$ , man verwendet aber in der Regel dieselben Symbole auch für die molaren Größen (genau wie bei  $C_p$ ). Man muss also aus der Einheit oder aus dem Zusammenhang erkennen, ob es sich um die extensive Funktion oder die molare Größe (also für 1 mol Stoffmenge mit der Einheit  $\text{J mol}^{-1}$  oder  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) handelt. Tabelle 5.1 zeigt am Beispiel von Quecksilber die Daten für  $S$  und  $H$  neben anderen Funktionen, die wir später kennenlernen werden.

$T/\text{K}$	$C_p^\ominus$ (in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	$S^\ominus$	$H^\ominus - H^\ominus(T_r)$	$\Delta_f H^\ominus$	$\Delta_f G^\ominus$	$\log K_f$
			(in $\text{kJ mol}^{-1}$ )			
0	0.	0.	-9.343	0.	0.	0.
100	24.255	37.219	-7.637	0.	0.	0.
200	27.275	55.022	-5.052	0.	0.	0.
234.290	28.465	59.428	-4.097	fest $\leftrightarrow$ flüssig		
234.290	28.476	69.225	-1.802	0.	0.	0.
250	28.351	71.069	-1.355	0.	0.	0.
298.15	27.978	76.028	0.	0.	0.	0.
300	27.963	76.201	0.052	0.	0.	0.
350	27.639	80.486	1.441	0.	0.	0.
400	27.414	84.161	2.817	0.	0.	0.

Tabelle 5.1 Thermodynamische Funktionen von Quecksilber, Hg, bei Standarddruck  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ ,  $T_r = 298.15 \text{ K}$ . Die Schmelzwärme ist  $\Delta_{\text{Sch}} H^\ominus = 2.2953 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Betrachten wir nun den in Bild 5.2 schematisch gezeigten Vorgang des Temperaturausgleichs zwischen zwei Körpern, wir nehmen einmal an, es handle sich um je ein Mol derselben reinen Substanz, die durch eine diathermane Wand, die Wärme gut leitet, getrennt und nach aussen insgesamt abgeschlossen seien. Für die extensive Funktion Entropie gilt

$$S = S_1 + S_2 \quad (5.6)$$

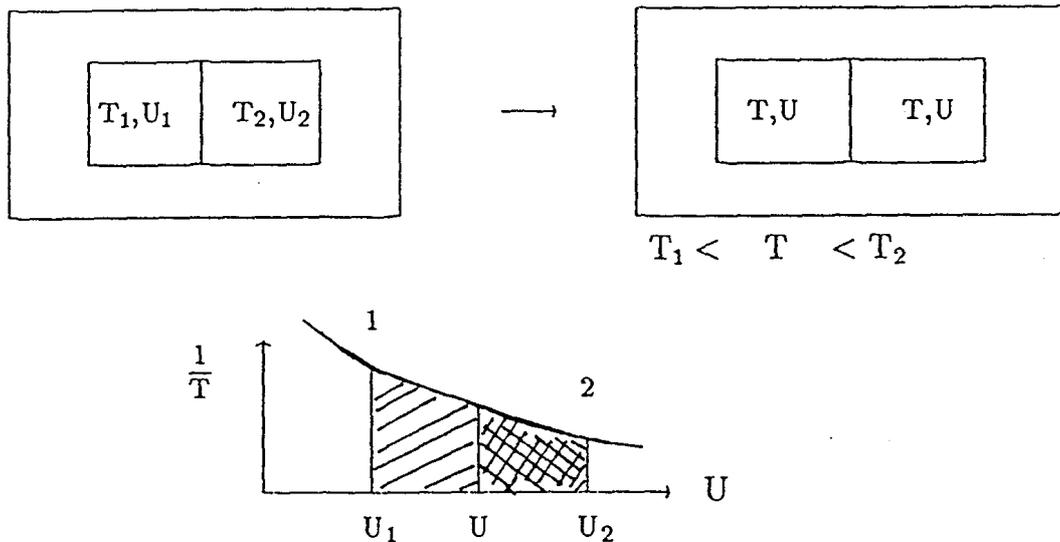


Bild 5.2 Der Entropiezuwachs beim Temperaturnausgleich entspricht dem Unterschied der beiden Flächen unter der Funktion  $1/T$ , also  $\Delta S > 0$ .

Für die Entropieänderung beim Temperaturnausgleich gilt (siehe auch Bild 5.2):

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} = \int_{U_1}^U \frac{1}{T} dU + \int_{U_2}^U \frac{1}{T} dU \\ &= \int_{U_1}^U T^{-1} dU - \int_U^{U_2} T^{-1} dU > 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

Die letzte Ungleichung folgt unmittelbar aus dem Verhalten der Funktion  $T^{-1}(U)$ . Es ist eine empirische Tatsache, dass ein spontaner, natürlicher Prozess in einem isolierten System immer in Richtung eines Temperaturnausgleichs stattfindet, wenn

$$\frac{d(1/T)}{dU} \leq 0 \quad (5.8a)$$

$$\frac{dU}{dT} > 0 \quad (5.8b)$$

ist, was für die üblichen physikalisch-chemischen Systeme stets der Fall ist. Hierbei nimmt die Entropie um den Unterschied zwischen den beiden eingezeichneten Flächen zu.

Diese empirische Tatsache führt zu einer Formulierung des 2. Hauptsatzes nach Clausius

‘Wärme kann nie von selbst vom kälteren zum wärmeren Körper fließen.’

Anders ausgedrückt heisst das im vorliegenden Beispiel, dass bei der spontanen Einstellung des Temperaturgleichgewichtes (in einem abgeschlossenen System) die Entropie stets zunimmt und ein Maximum annimmt (bezogen auf die Vorgänge des Wärmeaustausches zwischen den Körpern), wenn Gleichgewicht herrscht. Der umgekehrte Vorgang einer spontanen Temperaturdifferenzierung aus dem thermischen Gleichgewicht heraus, mit Entropieabnahme, wird nie beobachtet. Da die Erhöhung der inneren Energie oder Enthalpie durch Wärmeübertragung bei Gleichgewichtsbedingungen formuliert werden kann, schreibt man auch:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (5.9)$$

$\delta Q_{\text{rev}}$  ist die ‘reversibel’ (d.h. unter Gleichgewichtsbedingungen) bei der Temperatur  $T$  übertragene, differentielle Wärmemenge.

Wir haben nun eine genaue Messvorschrift für die Entropie  $S$  eines beliebigen Körpers (aus einem reinen Stoff). Diese Vorschrift ist nicht komplizierter als etwa für  $U$  oder  $H$ . Ebenso wie wir für den Körper sein Volumen  $V$ , seine Masse  $m$ , die innere Energie  $U$  und Enthalpie  $H$  messen und mit Zahl und Einheit angeben können, so können wir auch seine *Entropie* angeben. Eine Einheit der Entropie ist  $\text{J K}^{-1}$  (ältere Einheit:  $\text{cal K}^{-1}$ ). Die Entropie ist *extensiv*, das heisst die Entropie zweier unabhängiger Körper ist gleich der Summe der Entropien der einzelnen Körper (wie für die Masse oder die innere Energie). Wenn wir die Entropie eines reinen Stoffes durch die Stoffmenge  $n$  dividieren, erhalten wir die *molare* Entropie (Einheit  $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ). Diese molare Entropie ist in Tabelle 5.1 gezeigt.

Die Entropie ist ausserhalb des Gleichgewichtes nicht zeitlich konstant. Beim Temperaturengleich zwischen zwei Körpern strebt sie einem Maximum zu (jedenfalls einem relativen Maximum, bezogen auf den Vorgang des Temperaturengleichs). Aus der Art, wie die Entropie aus Messungen von  $H$  oder  $C_p$  bei konstantem Druck oder  $U$  und  $C_V$  bei konstantem Volumen bestimmt wird, ergibt sich auch für ideale Gase eine Volumenabhängigkeit der Entropie bei konstanter Temperatur, die wir jetzt berechnen werden.

## 5.2 Volumenabhängigkeit der Entropie eines idealen Gases

Wir hatten in Kapitel 3.6 die reversible, isotherme Kompression eines idealen Gases betrachtet und gefunden (Gl. (3.29))

$$Q_{\text{rev}} = -W = nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.10)$$

Man muss hierbei beachten, dass anders als im Fall des irreversiblen Temperaturausgleichs zwischen Körpern verschiedener Temperatur im vorliegenden Fall das Wärmebad (Bild 3.7) und das Gas stets *dieselbe Temperatur*  $T$  haben, also thermisches Gleichgewicht herrscht. Der Betrag der Änderung der Entropie des Wärmebades ist gleich dem Betrag der Änderung der Entropie  $|\Delta S|$  des Gases mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Summe der Entropieänderungen ist Null (eben im Gleichgewicht). Die Entropieänderung für das Gas beträgt nach Gl. (5.9) und Gl. (5.10).

$$\Delta S = S(V_2) - S(V_1) = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.11)$$

Bei isothermer Kompression ( $V_2 < V_1$ ) nimmt die Entropie des Gases ab, bei isothermer Expansion nimmt sie zu ( $V_2 > V_1$ ,  $\Delta S$  positiv,  $Q_{\text{rev}}$  positiv). Da die Entropie für das ideale Gas nur vom Zustand (im Gleichgewicht) des Gases abhängt, tritt dieselbe Entropieänderung auch bei der irreversiblen, adiabatischen Expansion des idealen Gases auf (Bild 2.7). Der Anfangs- und der Endzustand sind jeweils Gleichgewichtszustände derselben Temperatur. Beim irreversiblen Prozess gilt offenbar  $Q_{\text{irrev}} \neq T \cdot \Delta S$ , da im Fall der adiabatischen, irreversiblen Expansion  $Q_{\text{irrev}} = 0$ , aber  $\Delta S \neq 0$ . Die Berechnung der Volumenabhängigkeit der Entropie des idealen Gases mag zunächst wie ein fauler Trick erscheinen, man kann sich aber leicht klarmachen, dass alle Ergebnisse aus den Grundgleichungen zur Bestimmung der kalorischen Entropie (Gl. (5.2) bis (5.5)) folgen, mit etwas mehr Rechnung. Wir werden gleich sehen, dass die Volumenabhängigkeit der Entropie des idealen Gases noch eine zweite interessante Deutung hat, die zu einem weiteren Verständnis der Entropie führt.

*Aufgaben:*

1. Berechnen Sie die Entropieänderung bei der isothermen Expansion von 1 mol He vom Volumen bei 1 atm und 273 K auf das Volumen bei 0.1 atm und 273 K (Idealgasgleichung verwenden).
2. Berechnen Sie die Entropieänderung bei der reversiblen adiabatischen Expansion des idealen Gases (leicht, ohne Rechnung, geht aber auch kompliziert mit Rechnung).
3. Berechnen Sie die Entropieänderung, wenn zwischen 100 g Ar in einem Gasbehälter von 100 dm<sup>3</sup> bei anfänglich 1000 K und 100 g He in 200 dm<sup>3</sup> bei anfangs 300 K Temperaturengleich stattfindet (Wärmekapazität der Wände vernachlässigen, für die Gase abschätzen, Idealgasgleichung verwenden und zuerst die gemeinsame Endtemperatur berechnen).

### 5.3 Entropie als statistische Grösse und Mischungsentropie

Wir betrachten die irreversible Expansion eines idealen Gases vom Volumen  $V$  auf das Volumen  $2V$ , indem wir den Verschluss in Bild 5.3 öffnen und das Gas in der

linken Behälterseite ins Vakuum rechts strömen lassen.

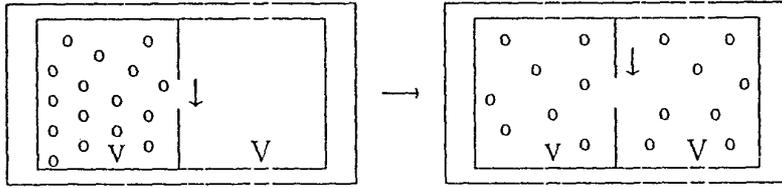


Bild 5.3 Irreversible Expansion eines Gases im abgeschlossenen System der Volumina  $V + V = 2V$ .

Es ist wohlbekannt, dass ein Ausgleich der Gaskonzentration spontan stattfindet bis sich in den beiden gleichen Volumina  $V$  gleiche Gasmengen befinden. Der umgekehrte Prozess, dass sich ein gleichmässig verteiltes Gas plötzlich durch die Öffnung auf eine Seite des Behälters zurückzieht, wird nie beobachtet, obwohl er nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik durchaus möglich wäre, die Energie bleibt ja erhalten. Wenn wir das Gas als eine Anhäufung einer grossen Zahl von regellos im Raume umherfliegenden Atomen oder Molekülen betrachten, verstehen wir intuitiv, warum eine solche spontane Kontraktion nicht beobachtet wird: Es ist sehr ‘unwahrscheinlich, dass alle Teilchen gleichzeitig den Entschluss fassen, auf dieselbe Seite des Behälters zu fliegen’. Den Begriff der Wahrscheinlichkeit wollen wir noch etwas präzisieren, da er ein unmittelbares Verständnis der Entropieänderung bei der irreversiblen Expansion erlaubt.

Bei völlig regelloser Verteilung ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im Volumen  $V$  links zu finden  $p_L = 1/2$ , dasselbe gilt rechts  $p_R = 1/2$ , die Wahrscheinlichkeit, das Molekül links *oder* rechts im gesamten Volumen  $2V$  zu finden, ist  $p = p_L + p_R = 1$ . Allgemein ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in einem Teilvolumen  $V_t$  eines gesamten Volumen  $V_g$  zu finden

$$p_t = \frac{V_t}{V_g} \quad (5.12a)$$

$$\sum_t p_t = \frac{1}{V_g} \sum_t V_t = 1 \quad \text{mit} \quad \sum_t V_t = V_g \quad (5.12b)$$

Die Wahrscheinlichkeit, gleichzeitig zwei Teilchen im selben Teilvolumen zu finden ist bei regelloser, unkorrelierter Verteilung gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten

$$p_t(2) = p_t^2 = \left(\frac{V_t}{V_g}\right)^2 \quad (5.13a)$$

für  $nN_A$  Teilchen

$$p_t(nN_A) = \left(\frac{V_t}{V_g}\right)^{n \cdot N_A} \quad (5.13b)$$

Wenn  $n \cdot N_A$  in der Grössenordnung  $10^{23}$  ist, so ist dies eine unvorstellbar kleine Wahrscheinlichkeit, selbst wenn nur eine bescheidene Kontraktion  $V_t/V_g \approx 1/2$  oder

gar  $V_t/V_g \approx 0.999$  verlangt wird (man versuche, sich die Grössenordnung der Zahlen klar zu machen). Logarithmieren ergibt

$$\ln [p_t (n \cdot N_A)] = \ln \left( \frac{V_t}{V_g} \right)^{n \cdot N_A} = n \cdot N_A \ln \left( \frac{V_t}{V_g} \right) \quad (5.14)$$

Multiplikation mit der Boltzmannkonstanten  $k$ , die die Dimension der Entropie hat, ergibt ein Resultat, das Gl. (5.11) für die Entropieänderung bei der Kontraktion gleichgesetzt werden kann:

$$k \ln [p_t (n \cdot N_A)] = n N_A k \ln \left( \frac{V_t}{V_g} \right) = n R \ln \left( \frac{V_t}{V_g} \right) = \Delta S \quad (5.15)$$

Die Entropieverringerng, die dem spontanen Eintreten dieses unwahrscheinlichen Ereignisses entspricht, ist gleich  $k$  mal dem natürlichen Logarithmus der *Wahrscheinlichkeit* des Ereignisses.

Wir haben hier die Wahrscheinlichkeit  $p_t$  definiert durch die Randbedingung, dass die Wahrscheinlichkeit, das Gas im Volumen  $V_g$  zu finden, gleich 1 ist; das Gas ist in  $V_g$  eingesperrt. Nun hat der Zustand mit Ausfüllung des Volumens  $V_g$  und der Wahrscheinlichkeit  $p_g = 1$  auch eine endliche Entropie, die wiederum kleiner ist, als wir ein grösseres Gasvolumen  $V'_g > V_g$  annehmen. Es wäre schön, eine Gleichung zur Absolutangabe der Entropie zu besitzen, also nicht nur  $\Delta S$ , sondern  $S$  zu berechnen. Wenn wir in Gedanken das Volumen in ‘Plätze’ aufteilen, so ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem Volumen  $V_t$  zu finden, offensichtlich proportional zur Zahl der ‘Plätze’ in diesem Volumen. Es lässt sich zeigen, dass diese Plätze allgemein die abzählbaren, diskreten Quantenzustände für das Teilchen bei der Energie  $E$  im Volumen  $V_t$  sind. Die Zahl  $W$  solcher Quantenzustände ist für ein ideales Gas relativ leicht zu berechnen (Seminar oder Vorlesung über statistische Thermodynamik). Hier genügt uns die ohnehin plausible Annahme, dass die Zahl der Quantenzustände oder ‘Plätze’ für ein Teilchen proportional zum Volumen  $V$  ist. Also sind die Verhältnisse von Wahrscheinlichkeiten

$$\frac{p_t (n N_A)}{p_r (n N_A)} = \frac{W_{t1} W_{t2} \dots}{W_{r1} W_{r2} \dots} = \left( \frac{V_t}{V_r} \right)^{n N_A} \quad (5.16)$$

Die angegebenen Beziehungen sind alle vereinbar mit der Absolutangabe

$$S = k \ln W \quad (5.17)$$

$W$  ist die Gesamtzahl der Quantenzustände für das Gas (alle Teilchen) oder allgemeiner ein beliebiges thermodynamisches System. Da  $W$  mit einer geeigneten Randbedingung proportional zu einer statistischen Wahrscheinlichkeit gesetzt werden kann, spricht man auch von der ‘thermodynamischen Wahrscheinlichkeit’. Im Gegensatz zur mathematischen Wahrscheinlichkeit  $p$ , die immer die Bedingung  $0 \leq p \leq 1$

erfüllt, ist  $W$  aber als Zustandszahl immer grösser oder gleich 1, in der Regel ist  $W \gg 1$  für ein makroskopisches, thermodynamisches System.

Für zwei unabhängige Systeme 1 und 2 mit Wahrscheinlichkeiten  $W_1$  und  $W_2$  ist bekanntlich die Gesamtwahrscheinlichkeit  $W_{12}$  gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, woraus sich die Extensität (Additivität) der Entropie ergibt.

$$W_{12} = W_1 \cdot W_2 \quad (5.18a)$$

$$\begin{aligned} S_{12} &= k \ln W_{12} = k \ln(W_1 \cdot W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2 \\ &= S_1 + S_2 \end{aligned} \quad (5.18b)$$

Dasselbe Ergebnis erhält man auch, wenn man  $W_1$  und  $W_2$  als ‘Platzzahl’ (Zahl der Quantenzustände) erläutert, da man ja jede Platznummer des einen Systems mit jeder Platznummer des anderen kombinieren kann, die Zahl der kombinierten Plätze also  $W_{12} = W_1 \cdot W_2$  ist.



Bild 5.4 Grabstein von Ludwig Boltzmann (1844–1906) auf dem Wiener Zentralfriedhof. Über dem Kopf von Boltzmann erkennt man die Gleichung  $S = k \log W$ .

Gleichung (5.17) ist eine der Grundgleichungen der statistischen Thermodynamik und erlaubt es prinzipiell, die Entropie absolut aus der (Quanten)mechanik der Atome und Moleküle zu berechnen. Da die Berechnung von  $W$  absolut schwierig ist, verwendet man in der Praxis noch weitere Formeln, die sich aus Gl. (5.17) herleiten lassen, zusammen mit experimentellen Daten der Atom- und Molekülspektroskopie, die wir in einer späteren Vorlesung kennenlernen werden. Gl. (5.17) wurde von Lud-

wig Boltzmann gefunden und ist auf seinem Grabstein in Wien eingemeisselt (Bild 5.4).

Wenn ein Gas sich ins Vakuum ausdehnt, könnte man meinen, es handle sich eigentlich um ein mechanisches Phänomen des *Druckausgleiches*, etwa wie wenn eine Kugel von einer gespannten Feder in die Höhe geschleudert wird. Dass der mechanische Druckausgleich hier nicht wesentlich ist, kann man leicht durch Berechnung der Mischungsentropie für zwei ideale Gase bei gleichem Druck zeigen (Bild 5.5).

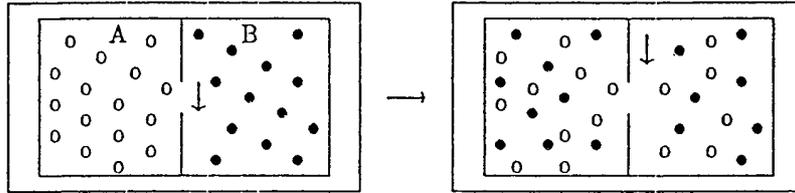


Bild 5.5 Spontane Mischung für zwei Gase A (hell) und B (dunkel) in einem abgeschlossenen System (schematisch).

Auch hier dehnen sich beide Gase spontan bei geöffnetem Verschluss auf das gesamte Volumen aus und verteilen sich durch Diffusion gleichmässig, ohne dass sich der Druck ändert. Der umgekehrte Prozess, die spontane Entmischung der idealen Gase, wird nie beobachtet. Der Entropiezuwachs bei der Mischung der vorher ungemischten Gase lässt sich direkt mit den schon angegebenen Wahrscheinlichkeitsüberlegungen berechnen:

$$\Delta_{\text{misch}}S = -(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2) \quad (5.19)$$

Pro Mol Mischung erhält man (Molenbruch  $x_i$ )

$$\Delta_{\text{misch}}S^{\text{molar}} = \frac{\Delta_{\text{misch}}S}{n_1 + n_2} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (5.20)$$

oder allgemein für eine beliebige Mischung von  $m$  idealen Gasen

$$\Delta_{\text{misch}}S^{\text{molar}} = -R \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (5.21)$$

Da  $1 \geq x_i \geq 0$  ist, ist stets  $\Delta_{\text{misch}}S \geq 0$ .

Eine Frage, die durch Gl. (5.17) für die Gleichgewichtsentropie noch nicht beantwortet wird, ist die Frage der Entropiemaximierung während der irreversiblen Relaxation eines abgeschlossenen Systems der Energie  $E$  ins Gleichgewicht. Hierzu benötigt man noch einen Ausdruck für die Entropie ausserhalb des Gleichgewichts. Unter gewissen Voraussetzungen lässt sich zeigen, dass hierfür gilt

$$S = -k \sum_{j=1}^w \langle p_j \rangle \ln \langle p_j \rangle \quad (5.22)$$

Hierbei ist  $\langle p_j \rangle$  die mittlere Wahrscheinlichkeit des einzelnen Quantenzustandes ('Platzes') Nr. 'j' bei der Energie  $E$ . Für 'Gleichverteilung' auf alle Quantenzustände ('Plätze') gilt offenbar gleiche Wahrscheinlichkeit

$$\langle p_j \rangle = 1/W \quad (5.23)$$

$$S = k \ln W = S_{\max} \quad (5.24)$$

Gl. (5.24) folgt also aus der allgemeineren Gleichung (5.22). Die Herleitung dieser Gleichungen soll hier aber nicht näher besprochen werden. Es ist jedoch interessant zu bemerken, dass der Gleichgewichtszustand maximaler Entropie in einem gewissen Sinne 'demokratischer Gleichverteilung' entspricht. Man merke sich auch die Ähnlichkeit der Gleichungen (5.21) und (5.22).

*Aufgaben:*

1. Zeigen Sie, dass Gleichung (5.19) für die Mischungsentropie idealer Gase aus Gl. (5.12) folgt.
2. Berechnen Sie die Mischungsentropie für 1000 m<sup>3</sup> Luft (trocken) bei 290 K. Welche Temperaturerhöhung ergäbe dieselbe Entropieänderung?
3. (Zum Nachdenken) Berechnen Sie die Zustandszahl (Zahl der Quantenzustände) von 1 mol Quecksilber bei 300 K.

## 5.4 Entropie und Information

*'It is already in use under that name and besides it will give you a great edge in debates because nobody really knows what entropy is anyway.'*

John von Neumann zu Claude Shannon zur Empfehlung 'Entropie' als Benennung des statistischen Informationsbegriffes.

Im Zeitalter der Datenverarbeitung ist noch eine Analogie zwischen Entropie und Information (gemessen in Bits oder 'Bytes', 1 Byte = 8 Bits) von Interesse. Wenn wir annehmen, dass wir die Moleküle in Bild 5.3 willkürlich verschieben können, so ist die Situation völlig analog zur Schaltung eines Speicherelementes eines Informationsspeichers, z.B. der Änderung der Magnetisierungsrichtung eines Magnetspeichers. Pro Schaltelement (im Bild 5.3 also pro Molekül) rechnet man hier mit einer *Information* (Speicherkapazität) von 1 bit. Dieser statistische Informationsbegriff folgt allgemein der Definition:

$$I = - \sum_{i=1}^N x_i \text{ld } x_i \text{ (bit)} \quad (5.25)$$

$I$  ist die mittlere Information pro Symbol in einem Buchstabensystem mit  $N$  Symbolen, wobei  $x_i$  die mittlere Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit) des Symbols in einem

Text ist. Bei dem genannten Speichersystem ist also mit zwei gleich wahrscheinlichen Einstellungen (= 2 Buchstaben oder Ziffern, z.B. 0 oder 1)  $N = 2$  und  $x_i = 1/2$ , also  $I = 1$  bit pro Symbol. Gelegentlich fasst man 8 bit zu 1 byte zusammen und verwendet schliesslich die Zusätze k (gelegentlich K), M, G nicht strikt korrekt für  $10^3$ ,  $10^6$ ,  $10^9$ , sondern auch für Vielfache von  $2^{10} = 1024$  statt 1000. Rechnet man mit dem natürlichen Logarithmus  $\ln$  statt  $\log_2 = \text{ld}$ , so hat man die Einheit nat (im Plural ‘nats’ wie ‘bits’)

$$I' = - \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \text{ (nat)} \quad (5.26)$$

Der Maximalwert von  $I'$  (oder  $I$ ) wird für Gleichverteilung,  $x_i = 1/N$ , erzielt

$$I'_{\max} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = \ln N \quad (5.27)$$

Man kann noch mit der Boltzmannkonstanten  $k$  multiplizieren, was die Einheit  $\text{J K}^{-1}$  ergibt

$$I'' = -k \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (5.28)$$

Offensichtlich hat die statistische Information  $I$  dieselbe mathematische Struktur wie die Entropie und wird deshalb auch oft Informationsentropie oder einfach (irreführend) Entropie genannt. Die Zahl der Zustände  $W$  ist hier durch die Zahl der Buchstabensymbole  $N$  ersetzt. Man muss sich davor hüten, die Informationsentropie mit der thermodynamischen Entropie gleichzusetzen. Es handelt sich vielmehr um die Verwendung derselben mathematischen Methode (aus dem Bereich der mathematischen Statistik) auf verschiedene Fragestellungen. In der Informationstheorie lässt sich mit  $I$  in Gl. (5.26) z.B. die mittlere Information pro Symbol in einem beliebigen Text mit Buchstaben berechnen und hiermit die benötigte primäre Speicherkapazität z.B. für ein Buch. Das hat sehr wenig mit der kalorischen Entropie  $S$  des Buches oder des Binärspeichers zu tun, ausser dass man eben die kalorische Entropie mit derselben Formel (aber völlig anderen Argumenten in der Formel, nämlich den Häufigkeiten von Quantenzuständen) berechnen kann.

Eine weitere Verwendung derselben Formel taucht in der Spieltheorie auf. Hier beantwortet  $S$ ,  $I$  oder neu  $\eta$  etwa die folgende Frage: Angenommen wir wissen, dass bei sehr vielen Würfeln mit einem ‘realen’, das heisst nicht ganz genau ‘ehrlichen’ Würfel (mit 1-6 Augen) im **Mittel** die Augenzahl 3.9 erreicht wird (ehrlicher Würfel: 3.5), was ist die ‘beste’ Häufigkeitsverteilung, die man vermuten sollte, um für spätere Würfe möglichst gute Voraussagen zu machen? (Wenn man sonst **nichts** weiss.) Die Antwort ist, am ‘besten’ ist die Verteilung der  $x_i$  mit  $\sum x_i = 1$ , die die Funktion  $\eta$

(‘Entropie’) *maximal* macht

$$\sum_{K=1}^6 x_K \cdot K = \langle K \rangle = 3.9 \quad (5.29a)$$

$$\eta = - \sum_{i=1}^6 x_i \ln x_i \quad (5.29b)$$

$$\text{mit } \eta_{\text{opt}} = \eta_{\text{max}} (\langle K \rangle = 3.9) \quad (5.29c)$$

Ein Spieler, der diese Kenntnis besitzt und benützt, wird in der Regel auf die Dauer *gewinnen*, wenn die anderen Spieler *nichts* wissen. Beim ehrlichen Würfel ist  $\eta_{\text{max}} (\langle K \rangle = 3.5) = \ln 6$  mit  $x_i = 1/6$  für alle  $i$ .

Dass dieselben mathematischen Gleichungen auf unterschiedliche Probleme angewendet werden können, ist ein häufiges Phänomen (z.B. gewisse algebraische oder Differentialgleichungen). Solche unterschiedlichen Probleme sind mathematisch verwandt, aber nicht unbedingt physikalisch-chemisch. Bei dem Zusammenhang zwischen Informationsentropie und thermodynamischer Entropie entsteht durch die Namensgebung bisweilen Verwirrung. Man muss sich vor der Vorstellung hüten, die thermodynamische Entropie eines Speichers werde durch ‘Laden’ einer Information wesentlich geändert. Erst recht macht es thermodynamisch keinen Unterschied, ob man Sinn oder Unsinn in den Speicher lädt (das macht allerdings auch informationstheoretisch keinen Unterschied).

*Aufgaben:*

1. Berechnen Sie die mittlere Information pro Symbol in bits und nats,
  - (a) in einem Ziffernsystem mit 10 Ziffern und
  - (b) in einem Buchstabensystem mit 26 Buchstaben bei Gleichverteilung.
2. Der ‘genetische Code’ zum Aufbau der DNS hat 4 ‘Buchstaben’ (die Basen T, A, C, G).
  - (a) Was wäre die mittlere Information pro Symbol bei Gleichverteilung?
  - (b) Hiermit werden Aminosäuren (Proteine) mit 20 Aminosäurebausteinen kodiert. Was ist die mittlere Information pro Aminosäurebaustein bei Gleichverteilung der 20 Aminosäuren?
  - (c) Die DNS des Menschen habe eine Kettenlänge von ca.  $3 \times 10^9$  (T, A, C, G) Bausteinen, die von dem Bakterium E-coli eine Länge von ca.  $4 \times 10^6$ . Was ist die entsprechende Information in bit? (auch  $I'$  in nat und  $I''$  in  $\text{J K}^{-1}$ ).
3. Wie ändert sich die mittlere Information pro Symbol, wenn die Symbole in einem Buchstabensystem nicht mit gleicher Häufigkeit vorkommen? Wird sie grösser oder kleiner? (Begründung).
4. Wieviel Mbyte Speicher braucht man für ein Buch von 500 Seiten und 2000 Buchstaben a-z pro Seite? (Gleichverteilung annehmen, nur Kleinbuchstaben).

5. Die spezifische Wärme eines Speichers mit der Masse 1 kg betrage  $C_p = 151 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bei 300 K (z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Was ist die Entropieänderung bei Temperaturerhöhung um  $10^{-6}$  K? Vergleichen Sie mit der ‘Informationsentropie’  $I$  (in  $\text{J K}^{-1}$ ), wenn die Speicherkapazität 100 Gbyte beträgt.
6. Berechnen Sie die ‘beste’ Verteilung  $x_K$  der Würfelergebnisse  $K$  für das angegebene Beispiel mit  $\langle K \rangle = 3.5$  und  $\langle K \rangle = 3.9$ .

## 5.5 Zweiter Hauptsatz und Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen

*‘Personne n’ignore que la chaleur peut être la cause du mouvement, qu’elle possède même une grande puissance motrice: les machines à vapeur, aujourd’hui si répandues, en sont une preuve parlant à tous les yeux.’*

Sadi Carnot in ‘Réflexions sur la puissance motrice du feu’, 1824 (Nachdruck bei Gauthiers Villars, Paris 1878)

Die erste Formulierung des zweiten Hauptsatzes stammt aus einer theoretischen Behandlung der Dampfmaschine oder allgemeiner der Wärmekraftmaschinen durch Sadi Carnot im Jahre 1824. Allerdings wurde die allgemeine Bedeutung des Gesetzes erst sehr viel später erkannt, da der erste Hauptsatz 1824 noch nicht bekannt war und Carnot zunächst noch mit einem falschen Konzept der ‘Wärme’ arbeitete. Er betrachtete sie als ein Fluidum, das zwischen verschiedenen Temperaturen als Potentialstufen fließen kann, ähnlich wie Wasser zwischen verschiedenen Höhen oder elektrische Ladungen durch Leiter zwischen verschiedenen elektrischen Potentialen fließen.

Die Theorie der Wärmekraftmaschine ist für den Chemiker nicht unbedingt zum Verständnis des zweiten Hauptsatzes nötig, gehört aber zur wissenschaftlichen Allgemeinbildung, da der begrenzte Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen auch heute noch von grosser energietechnischer Bedeutung ist. Ausserdem ist die Verbrennungskraftmaschine (als Benzin-, Dieselöl- oder Gasmotor, Gas- oder Dampfturbine) die Grundlage des grössten technisch-chemischen Prozesses der Menschheit und für den Ingenieurchemiker ein weites Tätigkeitsfeld. Wir werden hier nach Carnot eine stark idealisierte Behandlung geben, die alle wesentlichen Elemente enthält, aber von spezifischen Maschineneigenschaften unabhängig ist.

Wärmekraftmaschinen arbeiten in Zyklen, die wir in Bild 5.6 mit einem Zylinder und Kolben, der durch ein ideales Gas angetrieben wird, schematisch erläutern. Die Wärmekraftmaschine arbeitet idealisiert zwischen zwei Temperaturen, einem Heizungsreservoir bei der höheren Temperatur  $T_2$  ( $\vartheta_2$  empirisch, Aufnahme der Wärme

$|Q_2|$ ) und einem Kühlreservoir bei der Temperatur  $T_1$  ( $\vartheta_1$  empirisch, Abgabe der Wärmemenge  $|Q_1|$ ). Der Unterschied der Wärmemengen ist gleich der im Zyklus abgegebenen Arbeit  $-W$  der Maschine, da nach Abschluss eines Zyklus die Maschine wieder im Ausgangszustand ist und die Änderung der inneren Energie  $U$  der Maschine deshalb Null ist, also nach dem ersten Hauptsatz

$$\Delta U = Q + W = 0 \quad (5.30a)$$

$$Q_1 + Q_2 + W = |Q_2| - |Q_1| + W = 0 \quad (5.30b)$$

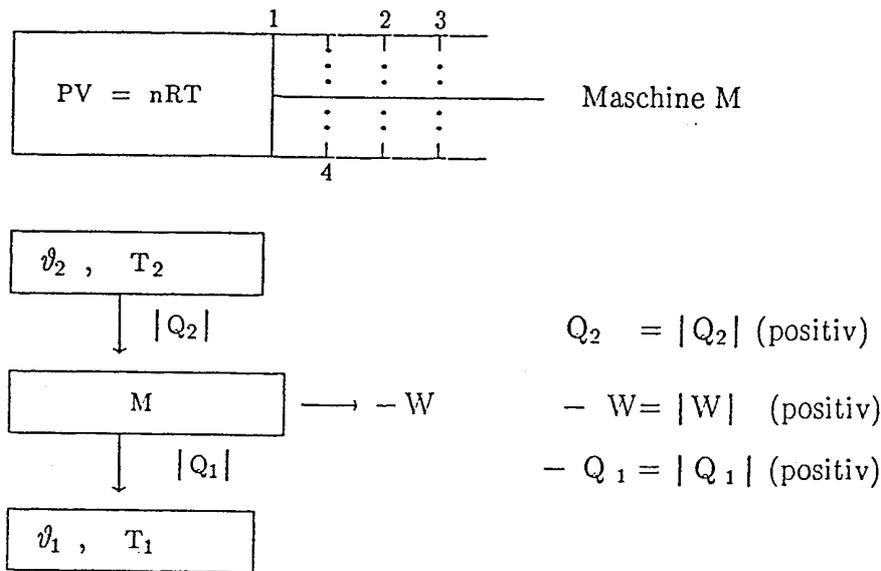


Bild 5.6 Wärmekraftmaschine (Kolben mit idealem Gas, schematisch).

Als *Wirkungsgrad* der Maschine bezeichnet man das Verhältnis aus gewonnener Arbeit ( $-W$  ist positiv, da  $W$  von der Maschine abgegeben wird, also negativ ist) und vom Wärmereservoir bei  $T_2$  entnommener Wärme  $|Q_2|$  (die Wärme  $Q_1$  geht 'verloren', d.h. sie ist nicht mehr für die Maschine zur Arbeitsgewinnung nutzbar, da sie sich am Schluss eines Arbeitszyklus im Kühlreservoir bei  $T_1$  befindet):

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_2|} = \frac{-W}{Q_2} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \quad (5.31a)$$

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (5.31b)$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$  befindet sich zwischen den Grenzwerten Null (die Wärme  $|Q_2| = |Q_1|$  wird ohne Betreiben einer Maschine durch irreversiblen Wärmeausgleich auf die tiefere Temperatur  $T_1$  gebracht) und 1 (die Wärme  $|Q_2|$  wird vollständig in Arbeit  $|W|$  umgesetzt,  $|Q_1| = 0$ ). Die Berechnung des Wirkungsgrades ist von offensichtlicher technischer Bedeutung, sie ist aber auch grundsätzlich für die Thermodynamik bedeutsam.

Wir wollen diese abstrakten Überlegungen nun an einem Beispiel einer Maschine mit einem idealen Gas als Substanz durchrechnen, wobei das ideale Gas stets im Gleichgewicht durch seine Zustandsgleichung beschrieben werde. Einen solchen Gleichgewichtszyklus bezeichnet man als ‘reversiblen Kreisprozess nach Carnot’. In dem Kreisprozess unterscheidet man die Expansion des Gases, die in einen isothermen und einen adiabatischen Teil zerlegt wird und die Kompression, die ebenfalls aus isothermem und adiabatischem Teil besteht. Das ist im  $(p, V)$ -Diagramm des Gases in Bild 5.7 gezeigt.

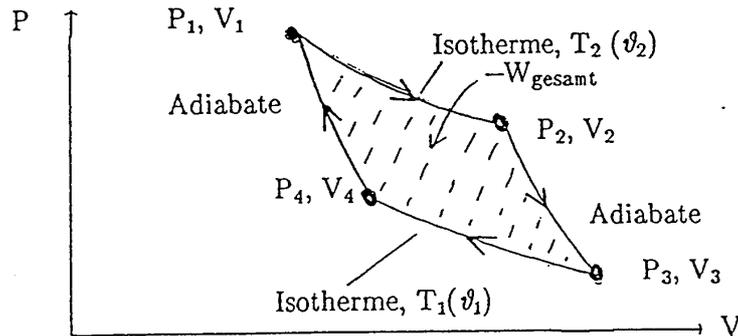


Bild 5.7 Carnotscher Kreisprozess im  $(p, V)$ -Diagramm.

Diese Schritte führen zu folgenden Ergebnissen für die Arbeit und Wärme:

1. Schritt von Punkt 1 zu Punkt 2 im Diagramm:

*Isotherme, reversible Expansion*

(siehe Kap. 3.4, Gl. (3.28), (3.29))

$$W_{12} = -nRT_2 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = -Q_2 = -|Q_2| \quad (5.32)$$

$W_{12}$  ist negativ, da  $V_2 > V_1$ , die Maschine gibt Arbeit an die Umgebung ab.  $Q_2$  ist positiv, die Wärme wird von der Maschine aufgenommen.

2. Schritt, von Punkt 2 zu Punkt 3 im Diagramm:

*adiabatische, reversible Expansion*

(siehe Kap. 3.4, Gl. (3.38c))

$$Q = 0 \quad (5.33a)$$

$$W_{23} = \Delta U = nC_V(T_1 - T_2) = -nC_V(T_2 - T_1) \quad (5.33b)$$

$W_{23}$  ist auch negativ.

3. Schritt, von Punkt 3 zu Punkt 4 im Diagramm:

*isotherme, reversible Kompression*

$$W_{34} = -nRT_1 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) = +nRT_1 \ln \left( \frac{V_3}{V_4} \right) = -Q_1 = |Q_1| \quad (5.34)$$

$W_{34}$  ist positiv, es wird Arbeit am Gas verrichtet,  $Q_1$  ist negativ, die Wärme von Betrag  $|Q_1|$  wird von dem Gas an das Reservoir auf der Temperatur  $T_1$  abgegeben.

4. Schritt, von Punkt 4 zurück zu Punkt 1 im Diagramm:

*adiabatische, reversible Kompression*

$$Q = 0 \quad (5.35a)$$

$$W_{41} = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (5.35b)$$

$W_{41}$  ist positiv.

Die gesamte Arbeit, die am Gas verrichtet wird, ist (mit  $W_{23} + W_{41} = 0$ )

$$\begin{aligned} W_{\text{gesamt}} \equiv W &= W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \\ &= -nRT_2 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + nRT_1 \ln \left( \frac{V_3}{V_4} \right) \end{aligned} \quad (5.36)$$

Dies lässt sich mit Gl. (3.36) noch weiter vereinfachen, da für die Adiabaten gilt:

$$\left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^{\kappa-1} = \left( \frac{V_4}{V_1} \right)^{\kappa-1} \quad (5.37)$$

Also gilt auch

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad (5.38a)$$

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (5.38b)$$

Einsetzen in Gl. (5.36) ergibt

$$W = -nR(T_2 - T_1) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.39)$$

Die gesamte am Gas verrichtete Arbeit ist negativ, da  $T_2 > T_1$  und  $V_2 > V_1$ . Das bedeutet, dass das Gas beim Durchlaufen eines Zyklus Arbeit nach aussen abgibt, wie man es von einer Maschine erhofft,  $-W$  ist positiv und entspricht der Fläche, die von dem Zyklus im  $(p, V)$ -Diagramm in Bild 5.7 eingeschlossen wird. Der Wirkungsgrad ist gegeben durch

$$\eta = -\frac{W}{|Q_2|} = \frac{nR(T_2 - T_1) \ln(V_2/V_1)}{nRT_2 \ln(V_2/V_1)} \quad (5.40a)$$

$$\eta = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (5.40b)$$

Der Wirkungsgrad dieser reversiblen Wärmekraftmaschine ist also nur von den absoluten, idealen Gastemperaturen  $T_1$  und  $T_2$  abhängig und stets kleiner als 1, solange  $T_1/T_2 > 0$  (d.h.  $T_1$  nicht 0 K oder  $T_2$  nicht  $\rightarrow \infty$ ). Es lässt sich nun zeigen, dass

andere Wärmekraftmaschinen keinen höheren Wirkungsgrad haben können als eine reversible Maschine, deren Richtung wir definitionsgemäss umkehren können. Wenn wir das tun, dann wirkt die Maschine als Wärmepumpe oder Kühltisch (Klimaanlage). Unter Aufnahme der Arbeit  $W$  und der Wärmemenge  $|Q_1|$  (bei der tiefen Temperatur  $T_1$ ) gibt sie die Wärmemenge  $|Q_2|$  auf der höheren Temperatur ab. Man muss die Richtung der Prozesse im Bild 5.7 nur alle umkehren, d.h. die Folge  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ . Schalten wir eine reversible ( $M_1$ ) und eine beliebige Maschine ( $M_2$ ) zusammen, so ergibt sich folgendes Bild 5.8:

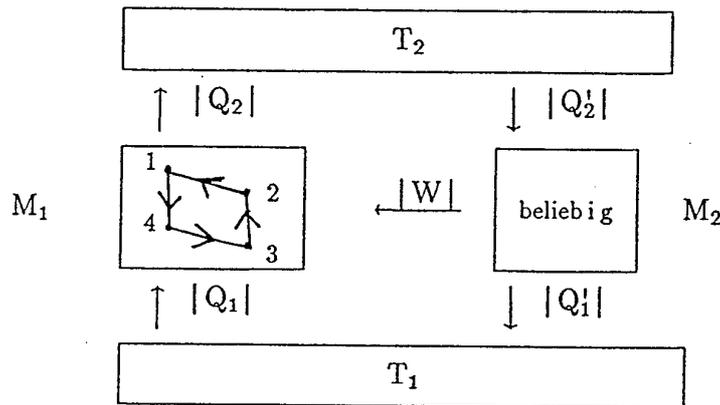


Bild 5.8 Zwei Wärmekraftmaschinen (als reversible Wärmepumpe und beliebige andere Maschine geschaltet).

Wenn wir annehmen, daß bei gleichem Betrag von  $W$  der Wirkungsgrad von  $M_2$  höher wäre als der von  $M_1$ , so hätte man

Annahme:

$$\eta' = -\frac{W}{|Q'_2|} > \eta \quad (5.41a)$$

Konsequenz:

$$|Q'_2| < |Q_2| \quad (5.41b)$$

$$|Q'_1| < |Q_1| \quad (5.41c)$$

Betrachten wir das Gesamtsystem als abgeschlossen, so wären nach einem Zyklus beide Maschinen wieder unverändert in ihrem Ausgangszustand und der einzige bleibende Effekt wäre der Fluss der Wärme ( $|Q_2| - |Q'_2|$ ) vom Körper auf der tieferen Temperatur  $T_1$  zum Körper auf der höheren Temperatur  $T_2$ , was den Erfahrungstatsachen des 2. Hauptsatzes widerspricht. Also gibt es keine Wärmekraftmaschine mit einem höheren Wirkungsgrad als dem der reversiblen Maschine (mit dem idealen Gas), unter der Voraussetzung, dass der 2. Hauptsatz gilt. Mit genau dem gleichen Argument lässt sich zeigen, dass *alle reversiblen* Maschinen mit beliebigen Betriebsstoffen den gleichen Wirkungsgrad, Gl. (5.40) haben, der also nur von

den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  abhängt. Diese Tatsache kann man dazu verwenden, eine absolute, *thermodynamische Temperaturskala* zu definieren, die nur auf dem gemessenen Wirkungsgrad  $\eta$  und der Festlegung einer Referenztemperatur (Tripelpunkt von Wasser) beruht, also unabhängig von der Existenz idealer Gase ist. Die moderne Temperaturskala ist genau so definiert und ist so gewählt, dass sie gerade mit der idealen Gastemperatur übereinstimmt, wie sich durch unsere Anwendung des Carnotschen Kreisprozesses mit dem Beispiel des idealen Gases ergibt.

Der durch Naturgesetz begrenzte Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen ist von grösster technischer Bedeutung. Die Kühltemperatur  $T_1$  ist praktisch durch die Umgebungstemperatur nahe 300 K nach unten begrenzt. Prinzipiell könnte der Wirkungsgrad durch Erhöhung von  $T_2$  auf sehr hohe Werte gebracht werden. Technisch sind dem Grenzen gesetzt, so dass die besten Wärmekraftmaschinen zur Elektrizitätserzeugung heute bei einem Wirkungsgrad von 40 bis 50% arbeiten, recht nahe am theoretischen Grenzwert, der durch die Betriebstemperaturen vorgegeben ist. Das heisst, dass bei Stromerzeugung aus Verbrennung in Wärmekraftmaschinen etwa 50 - 60% der Verbrennungsenergie als Abwärme  $Q_1$  verloren geht, so dass man einschliesslich der Verteilverluste auf etwa 1/3 Ausnutzung beim Endverbraucher kommt. Zu Heizzwecken sollte man also Elektrizität nur nutzen, wenn sie in Form einer Wärmepumpe (als  $W$ ) benutzt wird, wobei ein Teil der verlorenen Energie als Wärme aus der Umgebung zurückgewonnen wird (prinzipiell ist je nach Anwendung mehr als ein Faktor drei möglich, so dass sich dann ein Nettogewinn ergäbe). Andernfalls wäre es sinnvoller, die Verbrennungswärme direkt am Verbrauchsort einzusetzen. Der ideale Einsatz wäre eine ‘Wärmekraftkopplung’, wobei die Abwärme eines Motors zum Heizen und die erzeugte elektrische Energie zu anderen Zwecken verwendet werden. Eine ausführliche Diskussion der Thermodynamik von Maschinen wollen wir hier nicht geben. Diese lässt sich sehr schön (und elementar) dargestellt finden z.B. bei John B. Fenn, ‘Engines, Energy and Entropy’, wo allerdings noch sehr alte Einheiten und Konventionen benutzt werden.

#### *Aufgaben:*

1. Eine Wärmekraftmaschine arbeite zwischen den Temperaturen  $T_2 = 800$  K und  $T_1 = 373$  K (Dampf/Wasser). Berechnen Sie den maximalen Wirkungsgrad  $\eta$ .
2. Mit der Maschine unter 1 werde Elektrizität erzeugt, verlustlos transportiert und mit einem Elektromotor (Arbeit  $W$ ) eine Wärmepumpe zwischen  $0$  °C (kaltes Wasser) und  $30$  °C (Heizkörpertemperatur) betrieben. Berechnen Sie den Nutzeffekt ideal, insgesamt, d.h. erzielte Wärmemenge  $Q_H$  in der Heizung bei  $30$  °C dividiert durch eingesetzte Verbrennungswärme  $Q_v$  im Kraftwerk (dieser wird in der Praxis aber in der Regel bei weitem nicht erreicht). Wie kann es sein, dass  $Q_H$  grösser als  $Q_v$  wird?
3. Beweisen Sie, dass alle reversiblen Wärmekraftmaschinen (mit beliebigen Arbeits-

stoffen) denselben Wirkungsgrad haben wie die Maschine mit dem idealen Gas als Arbeitssubstanz (wenn der 2. Hauptsatz als Erfahrungssatz Gültigkeit hat).

4. Als ‘Wirkungsgrad’ der Kältemaschine wird gelegentlich das Verhältnis  $e_K = |Q_1| / |W|$  = Wärme, die von der tieferen Temperatur  $T_1$  wegtransportiert wird, dividiert durch die Arbeit (z.B. Elektromotor), die hierfür nötig ist. Berechnen Sie  $e_K$  für die reversible Maschine als Ausdruck, in dem nur die Temperaturen  $T_1, T_2$  vorkommen und diskutieren Sie Ihr Ergebnis.

5. Als ‘Wirkungsgrad’ der Wärmepumpe wird gelegentlich das Verhältnis  $e_{WP} = |Q_2| / |W|$  bezeichnet (d.h. Wärme, die an das wärmere Reservoir abgegeben wird, dividiert durch die Arbeit, die hierfür nötig ist). Berechnen Sie  $e_{WP}$  als Funktion von  $T_1, T_2$  für die reversible Wärmepumpe und diskutieren Sie das Ergebnis.

## 5.6 Formulierungen der Hauptsätze als Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster oder zweiter Art

Die 2 Hauptsätze der Thermodynamik lassen sich als Aussagen über die Unmöglichkeit gewisser Maschinen formulieren. Eine solche anthropomorphe, auf menschliche Nützlichkeitsabwägungen zugeschnittene Formulierung mag zwar wissenschaftlich nicht sehr fundamental erscheinen, ist aber gelegentlich brauchbar in Diskussionen um die Bedeutung und Gültigkeit der thermodynamischen Sätze. Falls diese nämlich angezweifelt wird, was besonders beim 2. Hauptsatz gelegentlich geschieht, so kann der Zweifler aufgefordert werden, eine der ‘unmöglichen’ Maschinen, nämlich das perpetuum mobile erster oder zweiter Art zu konstruieren, und hiermit den experimentellen Beweis für seine Behauptung anzutreten. Da die Existenz solcher hypothetischer Maschinen, falls konstruierbar, von offensichtlicher praktisch-technischer Bedeutung wäre, wird auf diese Weise die praktische Bedeutung der abstrakten Hauptsätze der Thermodynamik deutlich sichtbar.

*1. Hauptsatz:* Es ist unmöglich, eine Maschine zu konstruieren, die nichts weiter bewirkt als die Hebung einer Last (perpetuum mobile erster Art).

*Erläuterung:* Der erste Hauptsatz besagt, dass für die Änderung der inneren Energie gilt:

$$\Delta U = Q + W$$

Hierbei ist  $U$  eine Funktion nur des *Zustandes* des thermodynamischen Systems. Wenn dieser unverändert bleibt, ist  $\Delta U = 0$ . Weiterhin ist bei der Maschine  $Q = 0$ , wenn man sie als in einem größeren Kasten adiabatisch eingeschlossen betrachtet. (Es wird ja vorausgesetzt, dass keine Veränderung der Umwelt durch Wärmeaufnahme oder -abgabe eintritt). Nach dem ersten Hauptsatz muss dann auch  $W = 0$

sein. Das hypothetische perpetuum mobile erster Art könnte aber Arbeit  $W$  verrichten ('Hebung einer Last'). Bis heute ist das nie gelungen oder beobachtet worden. Der Energieerhaltungssatz, der die Grundlage des ersten Hauptsatzes bildet, wird auch sehr selten angezweifelt. Allerdings gibt es eine Theorie des Universums, die eine Verletzung des ersten Hauptsatzes voraussetzt (steady state theory von Bondi, Hoyle und Gold). Diese Theorie gilt heute nicht mehr als sehr glaubwürdig.

*2. Hauptsatz:* 'Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs' (perpetuum mobile zweiter Art). Formulierung nach Max Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Berlin 1897, 11. Auflage, W. de Gruyter, Berlin 1964).

Wenn dieses möglich wäre, so könnte man eine solche Wärmekraftmaschine benutzen, um Schiffe auf dem Meer mit dem ungeheuren Energiereservoir der inneren Energie des Wassers anzutreiben, oder wo auch sonst Maschinen mit Wärme aus Luft, Erde, Wasser zu betreiben. Diese widerspräche nicht dem Energieerhaltungssatz, wohl aber der Erfahrungstatsache, die im 2. Hauptsatz der Thermodynamik enthalten ist. Zahlreiche Erfinder haben die Konstruktion eines perpetuum mobile 2. Art versucht, stets ohne Erfolg. Der 2. Hauptsatz ist so und durch zahlreiche andere Untersuchungen einer der am besten geprüften empirischen Befunde.

Eine Ergänzung zum 2. Hauptsatz besagt, dass auch die Erzeugung eines Kühlsystems bei  $T_1 = 0\text{ K}$  unmöglich ist, so dass auch dieser Weg, den 2. Hauptsatz zu umgehen (siehe Gl.(5.40)!), versperrt ist. Der Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunktes  $T = 0\text{ K}$  ist eine Formulierung des 3. Hauptsatzes, den wir im nächsten Abschnitt noch erläutern werden.

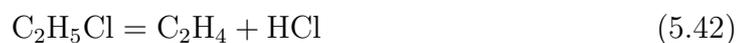
## 5.7 Entropie und Zeitrichtung

Der zweite Hauptsatz und das Anwachsen der Entropie mit fortschreitender Zeit in einem abgeschlossenen System sind von grösster Bedeutung für die Festlegung einer *Richtung* der Zeit. Die Messung der *Zeitdauer* beruht normalerweise auf periodischen, mechanischen Vorgängen wie der Erdumdrehung, einer Pendelbewegung, einer Oszillation eines Quarzkristalls in einer Quarzuhr oder schliesslich auf atomaren Oszillationen in der Atomuhr. Diese mechanischen Vorgänge sind alle reversibel. Nehmen wir einen Film eines solchen mechanischen, periodischen Vorganges auf, so erscheint er uns auch sinnvoll, wenn wir den Film rückwärts laufen lassen ('Zeitumkehr', es bleibt eine mögliche Erdumdrehung, eine Pendelbewegung, etc.). Man bezeichnet das als Zeitumkehrsymmetrie mechanischer Vorgänge. Lassen wir dagegen einen Film des Durchmischungsvorganges in Bild 5.5 rückwärts laufen, so erscheint er uns sinnlos, unnatürlich (wie die meisten, eben nichtmechanischen Vorgänge des

täglichen Lebens nach Zeitumkehr). Der spontane Entmischungsprozess von Gasen wird eben nie beobachtet. Mit dieser Feststellung sind wir also in der Lage, eine Zeitrichtung festzulegen, Zukunft und Vergangenheit zu unterscheiden. Man könnte nun auf die Idee kommen, dass die Durchmischung zweier Gase auch nur ein Vorgang der Mechanik, nämlich der Atommechanik der hin- und herfliegenden und stossenden Atome sei, nicht anders als die durch den Weltraum fliegenden Planeten und Sterne. Dann müsste der Vorgang der Mischung mechanisch umkehrbar sein, und die durch den 2. Hauptsatz vorgegebene Zeitrichtung wäre nur scheinbar vorhanden (man bezeichnet das als Loschmidts Umkehrinwand gegen den zweiten Hauptsatz, wenn er als Satz der statistischen Atommechanik betrachtet wird). Unsere Wahrnehmung der Zeitrichtung von Vergangenheit zu Zukunft wäre dann nur eine Konsequenz der Anfangsbedingungen unseres Universums, mit relativ geringer Entropie. Eine andere mögliche Deutung für den Ursprung des 2. Hauptsatzes besteht in der Annahme, dass es eine gesetzmässige Asymmetrie der Zeitrichtung auch für mechanische Vorgänge gibt, die zwar so geringfügig ist, dass sie normalerweise nicht beobachtbar ist, aber bei der Vielzahl komplexer Vorgänge in makroskopischen Systemen ihre Wirkung sichtbar entfaltet. In der Tat gibt es heute Hinweise, dass diese Asymmetrie für die Mechanik von Elementarteilchen und vielleicht Atomen und Molekülen zutreffen könnte. Die Asymmetrie der Zeit ist möglicherweise eng verknüpft mit der Asymmetrie des Raumes, in dem rechtshändige und linkshändige chirale Moleküle nicht äquivalent sind. Es handelt sich hierbei aber um Fragen, die bis heute nicht definitiv geklärt sind.

## 5.8 Entropie und chemische Reaktionen

Der zweite Hauptsatz beschreibt auch die Richtung chemischer Reaktionen. In einem abgeschlossenen System bei konstantem Volumen strebt die Entropie einem Maximum zu. Wie dies stattfindet, können wir leicht für das Beispiel einer chemischen Reaktion berechnen, deren Geschwindigkeit wir kennen:



Lässt man diese Reaktion bei 800 K in einem Überschuss von  $\text{N}_2$  (1 atm) mit einem Molenbruch  $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 10^{-4}$  (zur Zeit  $t = 0$ ) ablaufen, so findet man den in Bild 5.9 gezeigten Verlauf der Entropie. Nach etwa 10 Minuten hat die Entropie praktisch ihren Gleichgewichtswert erreicht. Sie lässt sich zu jedem Zeitpunkt  $t$  berechnen, wenn wir die Konzentration  $c(t)$  der Stoffe kennen und die Entropie jedes reinen Stoffes bei den gegebenen Bedingungen (gemäss Kapitel 5.1) summieren und schliesslich die Mischungsentropie (Kap. 5.3) addieren.  $c(t)$  kann man entweder messen oder aus den Differentialgleichungen der chemischen Reaktionskinetik berechnen. Chemisches

Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn bei konstantem  $U$  und  $V$  die Entropie maximal ist. Hierbei muss man berücksichtigen, dass unter diesen Bedingungen Druck und Temperatur im Reaktionssystem nicht genau konstant bleiben. Wegen der positiven Reaktionsenergie für die Reaktion (5.42) wird etwas Wärme (aus dem ‘Wärmebad’  $N_2$ ) im Lauf der Reaktion verbraucht, was im gesamthaft adiabatischen System zu einer Absenkung der Temperatur  $\Delta T \simeq -0.285 \text{ K}$  führt. Die gesamte Entropieänderung ist  $S_m - S_0 \approx 0.0125 \text{ J K}^{-1}$  für 1 mol  $N_2$ . Den Fall des Gleichgewichtes bei *konstanter* Temperatur behandeln wir im nächsten Abschnitt.

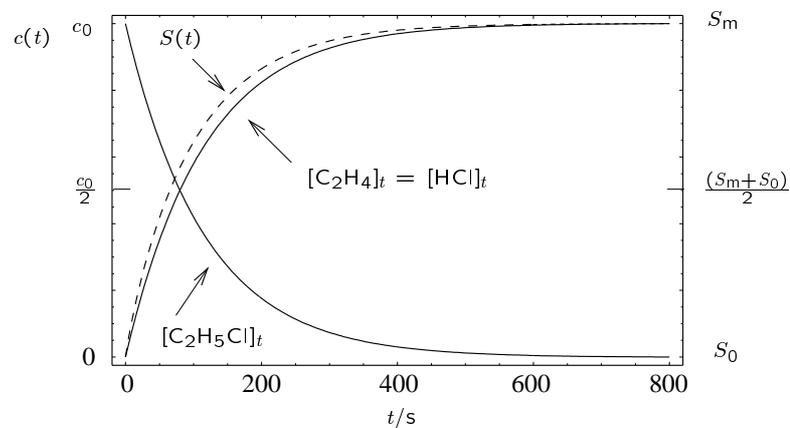


Bild 5.9 Entropie und Konzentrationen als Funktion der Zeit beim Zerfall von Chlorethan bei 800 K (aus M. Quack und S. Jans-Bürli, Molekulare Thermodynamik und Kinetik, Teil 1, Verlag der Fachvereine, Zürich 1986).

## 6 Thermochemische Grössen und Chemisches Gleichgewicht

In aller Regel laufen chemische Reaktionen allmählich bis zu ihrem Gleichgewichtszustand ab, in dem alle Konzentrationen von Reaktanden und Produkten zeitlich konstant bleiben (eben die *Gleichgewichtskonzentrationen*). Eine besonders wichtige Frage der Chemie bezieht sich auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes und die Berechnung der dazu gehörenden Konzentrationen. So möchte man etwa bei der Synthese von Ammoniak aus den Elementen wissen, wo das chemische Gleichgewicht liegt, wieviel Ammoniak also bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur im Gleichgewicht mit den Elementen Stickstoff und Wasserstoff vorliegt



Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, dass wir hierzu für ein adiabatisch abgeschlossenes Reaktionssystem den Zustand maximaler Entropie berechnen müssen. Da die Entropie grundsätzlich aus kalorischen Messungen zugänglich ist, ist es nahelegend zu vermuten, dass die Frage nach der Lage des chemischen Gleichgewichtes grundsätzlich aus kalorischen Messungen beantwortet werden kann. Das ist für den Chemiker eine äusserst wichtige Feststellung. Es zeigt sich ausserdem, dass die Lage des Gleichgewichtes auch mit elektrochemischen Messungen bestimmt werden kann, worauf wir zum Schluss des Abschnittes eingehen.

### 6.1 Gibbs-Energie und Helmholtz-Energie

Wir können physikalisch-chemische Prozesse allgemein nach der dazu gehörenden Entropieänderung ordnen

$$\Delta S > 0 \quad \text{natürlicher Prozess (spontan)} \quad (6.2a)$$

$$\Delta S = 0 \quad \text{reversibler Prozess (im Gleichgewicht)} \quad (6.2b)$$

$$\Delta S < 0 \quad \text{unnatürlicher Prozess (unmöglich oder nicht } \textit{spontan} \text{ möglich)} \quad (6.2c)$$

Man könnte nun prinzipiell jeden Prozess durch Einschliessen in ein grösseres, abgeschlossenes Gesamtsystem auf die Entropieänderungen einzeln untersuchen und

damit die Gleichgewichtsbedingungen festlegen. Praktisch tut man das ein für alle Mal etwa für die praktisch wichtige Bedingung, dass im Teilsystem konstante Temperatur und konstanter Druck herrschen. Es zeigt sich, dass dann eine neue Funktion für das betrachtete Teilsystem die Rolle der Entropie zur Gleichgewichtsbestimmung übernimmt, die *Gibbs-Energie*  $G$ , benannt nach einem der Schöpfer der Thermodynamik im 19. Jahrhundert, Josiah Willard Gibbs

$$G = H - TS \quad (6.3)$$

Früher wurde  $G$  wegen des Zusammenhanges mit der Enthalpie  $H$  auch als ‘freie Enthalpie’ bezeichnet.

Wir können die Betrachtung des Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Druck  $p$  auf ein Gleichgewicht in einem *abgeschlossenen System* bei konstantem Volumen und konstanter Energie zurückführen, indem wir ein Teilsystem in einem sehr grossen Thermostaten bei der Temperatur betrachten, der nach aussen abgeschlossen ist (Bild 6.1).

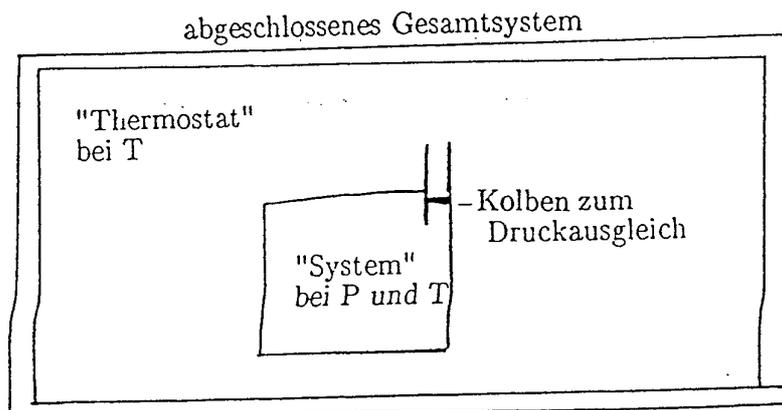


Bild 6.1 ‘Geschlossenes System’ bei  $p, T$  und ‘Thermostat’ bei  $T$  bilden ein ‘abgeschlossenes Gesamtsystem’ bei  $U$  und  $V$ .

Ein solches ‘System’ bei  $p$  und  $T$  bezeichnet man auch als ‘geschlossenes System’, da kein Materieaustausch mit der Umgebung stattfindet, wohl aber Energieaustausch (Wärmefluss und Arbeit). Das abgeschlossene Gesamtsystem erfüllt die Entropiebedingungen in Gl. (6.2). Die Änderung der Entropie lässt sich in einen Beitrag vom System und vom Thermostaten zerlegen

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S(\text{System}) + \Delta S(\text{Thermostat}) \quad (6.4)$$

Für den Thermostaten gilt (bei konstanter Temperatur  $T$  soll er stets im inneren Gleichgewicht bleiben)

$$\Delta S(\text{Thermostat}) = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (6.5)$$

Die vom Thermostaten aufgenommene Wärmemenge  $Q_{\text{rev}}$  stammt offenbar aus dem ‘System’,  $Q_p$  bei konstantem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$ , wobei wir nicht annehmen brauchen, dass das ‘System’ im Gleichgewicht ist. Es gilt offenbar

$$\Delta H(\text{System}) = Q_p(\text{System}) = -Q_{\text{rev}}(\text{Thermostat}) \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{gesamt}} &= \Delta S(\text{System}) - \frac{Q_p}{T} \\ &= \Delta S(\text{System}) - \frac{\Delta H(\text{System})}{T} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Bei konstanter Temperatur  $T$  ist allgemein nach der Definition in Gl. (6.3)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6.8)$$

also mit Gl. (6.7)

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = -\frac{\Delta G(\text{System})}{T} \quad (6.9)$$

Wir können nun die Entropiebedingungen Gl. (6.2) für das Gesamtsystem neu aufschreiben als Bedingungen für  $\Delta G(\text{System})$ , wobei wir verwenden, dass  $T$  stets positiv sein soll.

Bei konstantem  $p$  und  $T$  gilt:

$$\Delta G(\text{System}) < 0 \quad \text{natürlicher Prozess (spontan)} \quad (6.10a)$$

$$\Delta G(\text{System}) = 0 \quad \text{reversibler Prozess (im Gleichgewicht)} \quad (6.10b)$$

$$\Delta G(\text{System}) > 0 \quad \text{unnatürlicher Prozess (unmöglich oder nicht spontan möglich)} \quad (6.10c)$$

Die Änderung der Gibbs-Energie  $G$  eines beliebigen geschlossenen Systems bei  $p$  und  $T$  beschreibt also die Richtung der Prozesse, ebenso wie die Entropie die Richtung der Prozesse in *abgeschlossenen* Systemen beschreibt.

Insbesondere ist die Bedingung für das Phasengleichgewicht oder das chemische Gleichgewicht bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, dass  $G$  minimal sein soll, wie in Bild 6.2 schematisch gezeigt ist:

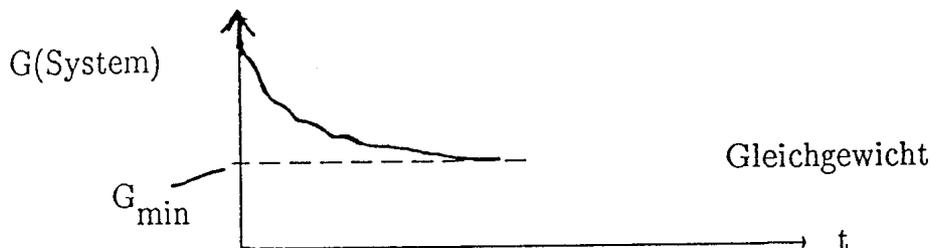


Bild 6.2 Verlauf von  $G$  bei Einstellung des chemischen Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Druck  $p$ .

Da die experimentellen Bedingungen konstanten Druckes und konstanter Temperatur besonders leicht herzustellen sind, ist  $G$  eine praktisch besonders wichtige Funktion für chemische Gleichgewichtsberechnungen.

Bei Gasen lässt sich auch konstantes Volumen leicht experimentell festlegen. Mit genau den gleichen Überlegungen wie für die Einführung von  $G$  lässt sich hier die *Helmholtz-Energie*  $A$  einführen

$$A = U - TS \quad (6.11)$$

$A$  ist nach einem weiteren Begründer der Thermodynamik, Hermann von Helmholtz (1821-1894) benannt. Früher wurde für  $A$  auch oft das Symbol  $F$  (Name 'Freie Energie') verwendet. Wir sind nun in der Lage, einige praktische Gleichgewichtsrechnungen durchzuführen.

## 6.2 Phasengleichgewicht

Wir betrachten als erste, einfache Anwendung das Phasengleichgewicht zwischen flüssigem Wasser und Eis beim normalen Schmelzpunkt unter Atmosphärendruck (bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_f = 273.15\text{ K}$ ). Die Schmelzwärme ist  $Q_p = \Delta_S H = 6008\text{ J mol}^{-1}$ , die Kristallisationswärme  $\Delta_C H$  ist negativ, also  $-\Delta_S H = \Delta_C H$ . *Im Gleichgewicht* ist (bei  $273.15\text{ K}$ )

$$\Delta_S G = 0 = \Delta_C G = \Delta_C H - T \Delta_C S \quad (6.12a)$$

$$= \Delta_S H - T \Delta_S S \quad (6.12b)$$

Also ist

$$\Delta_S S = \frac{\Delta_S H}{T_S} = -\Delta_C S = -\frac{\Delta_C H}{T_S} = 22.00\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \quad (6.13)$$

Die allgemeine Gleichung ist uns schon aus der kalorimetrischen Messung der Entropie bekannt. Die Schmelzentropie ist positiv, die Kristallisationsentropie negativ und vom selben Betrage.

Es ist nun interessant, den Fall der spontanen Kristallisation von unterkühltem Wasser bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes (also *nicht* im Gleichgewicht) zu betrachten. Wir können in erster Näherung annehmen, dass  $\Delta_C H$  und  $\Delta_C S$  nicht von der Temperatur abhängen. Dann berechnen wir für die Gibbs-Energie der spontanen Kristallisation bei  $270\text{ K}$  ( $-3.15\text{ }^\circ\text{C}$ )

$$\begin{aligned} \Delta_C G(270\text{ K}) &= -6008\text{ J mol}^{-1} - 270\text{ K}(-22.0\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \\ &= -68\text{ J mol}^{-1} < 0 \end{aligned} \quad (6.14)$$

Der Prozess der Kristallisation läuft mit  $\Delta_C G < 0$  unterhalb von  $273.15\text{ K}$  *spontan* ab. Führen wir dieselbe Rechnung für  $T > 273.15\text{ K}$  aus, so finden wir  $\Delta_C G > 0$ , es gibt 'natürlich' keine spontane Kristallisation oberhalb des Schmelzpunktes.

Allgemein kann man am Beispiel des Phasengleichgewichtes sehr schön den Ausgleich zwischen zwei sehr verschiedenen Summanden sehen, die das Gleichgewicht bestimmen. Betrachten wir etwa den Schmelzvorgang, so wird hierfür Energie benötigt. Der ‘enthalpische’ Beitrag  $\Delta_S H$  zu  $\Delta_S G$  ist positiv, was ungünstig für die flüssige Phase ist. Mit wachsender Temperatur nimmt aber der negative ‘entropische’ Beitrag  $-T\Delta_S S$  zu  $\Delta_S G$  betragsmässig zu, bis er am Schmelzpunkt genau den gleichen Betrag wie  $\Delta_S H$  hat (also  $\Delta_S G = 0$ ) und oberhalb des Schmelzpunktes der Betrag von  $-T\Delta_S S$  grösser als  $\Delta_S H$  ist, also  $\Delta_S G$  negativ. Analoge Beobachtungen macht man bei anderen Gleichgewichten, insbesondere chemischen Reaktionen. Eine Besonderheit des Phasengleichgewichtes von reinen Stoffen ist, dass bei vorgegebenem  $p$  und  $T$  in der Regel nur eine Phase im Gleichgewicht vorliegt (wegen der Gibbschen Phasenregel) und endliche Mengen in zwei Phasen im Gleichgewicht nur genau bei einer Gleichgewichtstemperatur (und gegebenem Druck) vorliegen. Die Phasenumwandlung fest–flüssig ist also eine ‘Alles oder Nichts’-Entscheidung. Bei der Sublimation oder Verdampfung stellt sich für jede Temperatur ein Gleichgewichtsdampfdruck und damit eine *Gleichgewichtskonzentration* im Gas ein. Das ist schon wesentlich enger verwandt mit den Verhältnissen beim chemischen Gleichgewicht.

*Aufgaben:*

1. Ebenso wie unterkühltes Wasser gibt es auch überhitztes Wasser, bei  $T > T_v$ , (Siedetemperatur). Dieses überhitzte Wasser kann schlagartig, ‘spontan’ verdampfen (‘Siedeverzug’ bei der Destillation).

Führen Sie eine Überlegung und Rechnung analog zur spontanen Kristallisation aus. Nun seien aber die wirklichen, temperaturabhängigen Werte von  $\Delta_v H$  und  $\Delta_v S$  bekannt. Berechnen Sie  $\Delta_v G$  mit der Annahme  $\Delta_v H = \text{const}$  und  $\Delta_v S = \text{const}$  (beide bei 372.78 K) bei den vier Temperaturen der Tabelle und ohne diese Annahme. Berechnen Sie ebenfalls  $\Delta G_{\text{Kond.}}$  für die spontane Kondensation von Wasserdampf bei den vier Temperaturen.

$T/\text{K}$	$S^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$		$[H - H(298 \text{ K})]/(\text{J mol}^{-1})$	
	Flüssig	Gas	Flüssig	Gas
360	84.164	194.575	4664	45840
372.78 ( $T_v$ )	86.808	195.911	5633	46304
380	88.267	196.524	6182	46566
400	92.189	198.473	7711	47293

Tabelle 6.1 Thermodynamische Funktionen von Wasser bei  $p = 1$  bar.

Anmerkung: Die spontane Kondensation in unterkühltem, übersättigtem Wasserdampf wird in der Wilsonschen Nebelkammer als Teilchendetektor verwendet. Durch adiabatische Expansion wird unterkühlter Wasserdampf erzeugt, wobei die Nebelbildung in der Nähe der Bahn hochenergetischer Teilchen zuerst eintritt (die Ionen

im Gas dienen als Katalysator der Kondensation). ‘Überhitzter’ flüssiger Wasserstoff wird in der ‘Blasenkommer’ benutzt. Dampfblasen aus dem Siedeverzug bilden sich zuerst wiederum an der Bahn der hochenergetischen Teilchen. Die Dampfspuren in der Nebelkommer und die Blasen Spuren in der Blasenkommer werden photographisch aufgezeichnet.

2. Schon viel früher als die Dampfmaschine wurde der Phasenübergang von festem zu flüssigem Wasser zur Gewinnung von mechanischer Arbeit beim Sprengen von Felsen genutzt. Flüssiges Wasser wurde in Felsspalten (künstliche Ritzen) gefüllt. Beim Gefrieren über Nacht dehnt es sich aus und sprengt den Felsen in zwei Teile. Wenn man das Verfahren als Teil eines zyklischen Prozesses auffasst, kann man es mit dem Carnotschen Kreisprozess für Wärmekraftmaschinen analysieren, wie in Bild 6.3 gezeigt ist. Überlegen Sie sorgfältig, welche Temperatur in dem Kreisprozess höher und welche tiefer ist (die Volumenänderung beim Gefrieren ist  $V_{\text{Eis}} - V_{\text{Fl}} \approx 0.0906 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ).

Bei welchen Teilvorgängen wird Wärme abgegeben oder aufgenommen? Der Druck beim Schmelzen und Gefrieren ist jeweils konstant, die Volumenänderung bei den adiabatischen Prozessen im Eis oder flüssigen Wasser ohne Phasenübergang vernachlässigbar klein.

Leiten Sie aus diesem Kreisprozess für kleine  $\Delta T$  und  $\Delta p$  die Clausius-Clapeyron-Gleichung her (Clapeyron 1834, mit späteren Ergänzungen durch Clausius). Der Prozess soll als reversibel behandelt werden. Bei der wirklichen Sprengung gibt es auch irreversible Vorgänge.

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \quad (6.15)$$

Diese Aufgabe benötigt gründliches Nachdenken! (siehe Kap. 1.5).

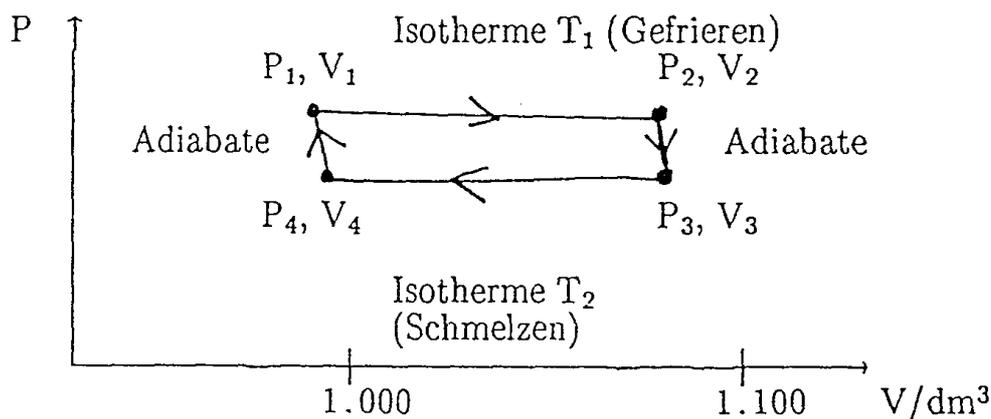


Bild 6.3 Carnotscher (reversibler) Kreisprozess mit Wasser, Eis als Betriebsstoffen (1 kg  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $V_{\text{Fl}} = 1.001 \text{ dm}^3$  und  $V_{\text{Eis}} = 1.0907 \text{ dm}^3$  bei 1 atm und 273.15 K).

3. Schätzen Sie den Anteil der Verdampfungsentropie von Wasser am normalen Siedepunkt (1 bar), der ‘nur von der Volumenänderung herrührt’, indem Sie die ent-

sprechende Entropieänderung für die Expansion eines idealen Gases vom Flüssigkeitsvolumen des Wassers auf das ideale Gasvolumen berechnen. Begründen Sie mit dieser Überlegung die Troutonsche Regel (Kap. 4.3, Aufgabe 7) und die bessere Hildebrandsche Regel: ‘ $\Delta_v H/T_v$  ist näherungsweise gleich für alle Flüssigkeiten, wenn die Verdampfungstemperatur so gewählt wird, dass der Dampf für alle Substanzen das gleiche Molvolumen hat.  $\Delta_v H/T_v = 93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  für ein Dampfvolumen von ca.  $50 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (genauer  $49.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )’.

### 6.3 Gibbs-Energie und chemisches Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck: Massenwirkungsgesetz

Wir betrachten ein chemisches Gleichgewicht zwischen idealen Gasen, etwa die Ammoniaksynthese in Gl. (6.1). Das Gleichgewicht ist charakterisiert durch die Partialdrücke der beteiligten Reaktionspartner nach Gleichgewichtseinstellung (also  $G = G_{\min}$ ,  $\Delta G = 0$ ). Zur Berechnung der Gibbs-Energie der Gasmischung ermitteln wir zunächst die Druckabhängigkeit der Gibbs-Energie eines idealen Gases bei konstanter Temperatur  $T$ .

$$G(p) - G(p_0) = H(p) - H(p_0) - T(S(p) - S(p_0)) \quad (6.16)$$

$$= -T(S(p) - S(p_0)) \quad (6.17)$$

$p$  sei der betrachtete Druck und  $p_0$  ein beliebiger Standarddruck, z.B.  $p_0 = p^\ominus \equiv 1 \text{ bar}$ . Die molare Enthalpie eines idealen Gases ist unabhängig vom Druck ( $H = U + pV = U + RT$ ,  $U$  ist nur von  $T$  abhängig, also ist  $(\partial H/\partial p)_T = 0$ ), also ist  $H(p) - H(p_0) = 0$ . Die Druckabhängigkeit der Entropie des idealen Gases ergibt sich unmittelbar aus der Volumenabhängigkeit mit  $p = nRT/V$ , also

$$S(p) - S(p_0) = nR \ln \left( \frac{V(p)}{V(p_0)} \right) = nR \ln \left( \frac{p_0}{p} \right) = -nR \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (6.18)$$

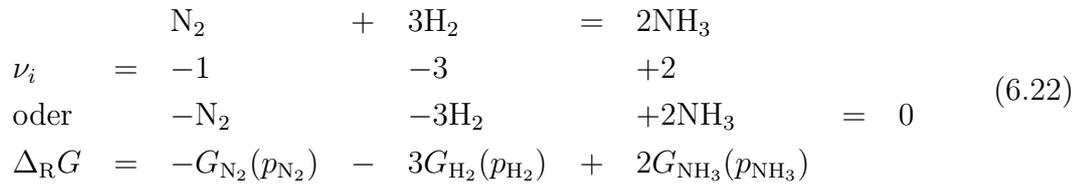
$$G(p) - G(p_0) = nRT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (6.19)$$

Diese Gleichung gilt für jedes ideale Gas in der chemischen Reaktion. Wir betrachten nun die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta_R G$  in einer chemischen Reaktion (mit Stoffsymbolen  $B_i$ )

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad (6.20)$$

$$\Delta_R G \equiv \sum_i \nu_i G_i(p_i) \quad (6.21)$$

In Worten ausgedrückt ist  $\Delta_R G$  die Gibbs-Energie der Produkte (stöchiometrische Koeffizienten positiv) minus die Gibbs-Energie der Reaktanden ( $\nu_i$  ist negativ). Am Beispiel der Ammoniaksynthese hatten wir



$G_i(p_i) \equiv G(p_i)/n_i$  ist jeweils die *molare Gibbs-Energie* bei dem vorliegenden Druck.  $\Delta_R G$  entspricht der Umwandlung von 1 mol  $\text{N}_2$  (bei  $p_{\text{N}_2}$  und  $T$ ) mit 3 mol  $\text{H}_2$  (bei  $p_{\text{H}_2}$  und  $T$ ) zu 2 mol  $\text{NH}_3$  (bei  $p_{\text{NH}_3}$  und  $T$ ). Aus Gl. (6.21) und (6.19) folgt

$$\sum_i \nu_i G_i(p_i) - \sum_i \nu_i G_i(p_0) = \sum_i \nu_i RT \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (6.23a)$$

oder

$$\Delta_R G - \Delta_R G(p_0) = \sum_i RT \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \quad (6.23b)$$

$$= RT \ln \prod_i \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \quad (6.23c)$$

Hierbei haben wir verwendet, dass

$$a \ln x = \ln x^a \quad (6.23d)$$

$$\text{und } \ln y + \ln z = \ln(y \cdot z) \quad (6.23e)$$

Das Produktsymbol  $\prod_i x_i$  steht für

$$\prod_{i=1}^N x_i = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \dots \cdot x_N \quad (6.23f)$$

$\Delta_R G$  ist die Änderung der Gibbs-Energie bei der chemischen Reaktion, wenn die Reaktanden und Produkte bei ihren jeweiligen Drücken  $p_i$  vorliegen.  $\Delta_R G(p_0)$  ist die Änderung, wenn alle Reaktanden und Produkte bei  $p_0$  vorliegen. Setzt man für  $p_0$  den *Standarddruck*  $p_0 = p^\ominus$  (1 bar für ideale Gase, früher auch 1 atm, was die Zahlenwerte ein wenig ändert), so schreibt man auch

$$\Delta_R G(p_0 \equiv p^\ominus) \equiv \Delta_R G^\ominus = f(T) \quad (6.24)$$

$\Delta_R G^\ominus$  bezeichnet man auch als Standard-Gibbs-Energie der Reaktion. Sie ist *nur eine Funktion der Temperatur*, da der Druck ja definitionsgemäss festgelegt ist, keine Funktion des Druckes.

Im Gleichgewicht gilt (bei  $p$  und  $T$ )

$$\Delta_{\text{R}}G = 0 \quad (6.25)$$

$$p_i = p_i^{\text{e}} \quad (\text{Gleichgewichtspartialdruck, e für 'equilibrium'}) \quad (6.26)$$

also

$$-\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} = RT \ln \left( \prod_i \left( \frac{p_i^{\text{e}}}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_i} \right) \quad (6.27)$$

$$= RT \ln K_p \quad (6.28)$$

Die Grösse

$$K_p = \prod_i \left( \frac{p_i^{\text{e}}}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_i} \quad (6.29)$$

ist nur eine Funktion der Temperatur, *keine Funktion der diversen Drücke*, da  $\Delta_{\text{R}}G^{\ominus}$  ja nur von der Temperatur abhängt. Da  $K_p$  bei einer beliebigen Variation einzelner Partialdrücke im chemischen Reaktionsgemisch *konstant* bleibt, bezeichnet man es als *Gleichgewichtskonstante* für die chemische Reaktion. Für das Beispiel der Ammoniaksynthese ergibt sich aus der allgemeinen Gleichung, wenn wir das Symbol 'e' für Gleichgewicht weglassen, da wir ab jetzt nur noch von Gleichgewichtsbedingungen sprechen:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \cdot (p^{\ominus})^2 \quad (6.30)$$

$K_p$  ist als Argument des Logarithmus dimensionslos. Oft schreiben wir anschaulich für eine chemische Reaktion ( $K'_p$  hat eine Dimension):



$$K'_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (6.31b)$$

$$K_p = K'_p \cdot (p^{\ominus})^{a+b-c-d} \quad (6.31c)$$

Wir haben hier zwei ausserordentlich wichtige Ergebnisse erhalten. Erstens haben wir eine allgemeine Beziehung für den Zusammenhang der Partialdrücke (und damit Konzentrationen) der Reaktionspartner hergeleitet, nämlich Gl. (6.29) bis (6.31), die als 'Massenwirkungsgesetz' mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  bezeichnet werden. Zweitens haben wir einen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und den thermodynamischen Funktionen der Reaktionsstoffe in ihrem 'Standardzustand', d.h. beim Standarddruck  $p^{\ominus}$  der idealen Gase, hergeleitet:

$$K_p = e^{-\Delta_{\text{R}}G^{\ominus}/RT} = e^{\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}/R} e^{-\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}/RT} \quad (6.32)$$

mit

$$\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} = \Delta_{\text{R}}H^{\ominus} - T\Delta_{\text{R}}S^{\ominus} \quad (6.33)$$

Wenn  $\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} < 0$ , so ist  $K_p > 1$ , das Gleichgewicht liegt mehr auf der Seite der Produkte (Zähler in Gl. (6.31b) ist grösser als der Nenner). Wenn  $\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} > 0$ , so ist  $K_p < 1$ , das Gleichgewicht liegt mehr auf der Seite der Reaktanden. Wenn  $|\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}| \gg |T\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}|$ , so spricht man von einer enthalpiedominierten Reaktion. Nach dem *falschen* ‘Prinzip von Berthelot und Thomsen’ glaubte man im 19. Jahrhundert, die Richtung einer chemischen Reaktion werde durch die Reaktionsenthalpie bestimmt. ‘Eine Reaktion läuft von selbst so ab, dass sie exotherm ist’. Gl. (6.33) zeigt, dass dies eben nur für die ‘enthalpiedominierten’ Reaktionen gilt. Für entropiedominierte Reaktionen, die oft bei hohen Temperaturen  $T$  vorliegen, gilt

$$|T\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}| \gg |\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}| \quad (6.34)$$

Solche Reaktionen laufen häufig als *endotherme* Reaktionen ab ( $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$  positiv).

$T/K$	$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} / \text{kJ mol}^{-1}$	$K_p$
300	-91.878	-32.366	$4.32 \cdot 10^5$
400	-96.082	-11.882	35.6
500	-99.714	+9.600	0.0995
600	-102.748	+31.758	$1.72 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6.2 Thermodynamische Daten ( $p^{\ominus} = 1 \text{ bar}$ ) zur Ammoniaksynthese (siehe Gl. (6.1)).

Man kann am Beispiel der Ammoniaksynthese sehr schön sehen, wie diese exotherme Reaktion bei tiefen Temperaturen zunächst in Richtung des Reaktionsproduktes  $\text{NH}_3$  abläuft, bei höheren Temperaturen aber entropiedominiert wird und in Richtung einer Rückbildung der Elemente  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  aus  $\text{NH}_3$  verlagert wird. Die negative Reaktionsentropie lässt sich qualitativ durch die Entropieänderung bei der Kompression von 4 mol Idealgas (Volumen  $V = 4RT/p$ ) auf 2 mol ( $V = 2RT/p$ ) verstehen, was mit einem Entropieverlust einhergeht. Tiefe Temperaturen begünstigen also die Ammoniakbildung. Nach dem Massenwirkungsgesetz (Gl. (6.30)) wird die Ammoniakbildung auch durch hohe Drücke der Reaktanden  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  begünstigt ( $K_p$  wird hierdurch aber in der Näherung des idealen Gases nicht beeinflusst). Bei hohen Drücken muss man allerdings genauer  $K_p$  mit einem Ausdruck berechnen, der statt der Drücke  $p_i$  die Fugazitäten  $\gamma_i p_i$  enthält und für reale Gase gilt.

## 6.4 Weitere Formen des Massenwirkungsgesetzes

Für ideale Gase gibt es einen Zusammenhang zwischen Partialdruck  $p_i$  und Konzentration  $c_i$

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT} \quad (6.35)$$

Damit erhält man aus Gl. (6.29)

$$K_c \equiv \prod_i (c_i)^{\nu_i} = \prod_i ((p_i)^{\nu_i} / (RT)^{\nu_i}) \quad (6.36)$$

$$= \prod_i \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\nu_i} \cdot \prod_i \left( \frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} \quad (6.37)$$

$$= K_p \cdot \prod_i \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\nu_i} \quad (6.38)$$

Der zweite Faktor hängt von der Temperatur ab, nicht von den einzelnen Konzentrationen.  $K_c$  lässt sich also ebensogut als Form des Massenwirkungsgesetzes verstehen wie  $K_p$ . Man kann die Umrechnung noch etwas vereinfachen

$$\prod_i \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\nu_i} = \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\sum \nu_i} \equiv \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\Delta \nu} \quad (6.39)$$

$$\Delta \nu \equiv \sum_i \nu_i \quad (6.40)$$

Man kann also im Beispiel der Ammoniaksynthese schreiben

$$K_c = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} \quad (6.41)$$

Im Gegensatz zu  $K_p$  hat  $K_c$  eine Dimension, nämlich

$$[K_c] = \left[ \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\Delta \nu} \right] = \left[ \left( \frac{n}{V} \right)^{\Delta \nu} \right] = [c^{\Delta \nu}] \quad (6.42)$$

Gelegentlich verwendet man allerdings auch mit dem Druck die dimensionsbehaftete Grösse

$$K_p' = \prod_i p_i^{\nu_i} = K_p \cdot (p^\ominus)^{\Delta \nu} \quad (6.43)$$

$$[K_p'] = [(p^\ominus)^{\Delta \nu}] \quad (6.44)$$

Die Gleichung für  $K_c$  wird allgemeiner auch für Reaktionen in Lösung verwendet, obwohl unsere thermodynamische Herleitung für ideale Gase hier nicht mehr gilt. Hier bezieht man dann oft auf eine Standardkonzentration von  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

$$K_c = \prod_i (c_i / c^\ominus)^{\nu_i} \quad (6.45)$$

Eine weitere, analoge Gleichung, die wir nicht näher begründen, gilt für  $K_m$ , mit den Molalitäten  $m_i$  der Reaktionsstoffe (Standardmolalität z.B.  $m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ )

$$K_m = \prod_i \left( \frac{m_i}{m^\ominus} \right)^{\nu_i} \quad (6.46)$$

Für reale Gase und Lösungen gilt allgemein die Gleichgewichtskonstante mit den Aktivitäten  $a_i$

$$K_a = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (6.47)$$

Die Aktivität  $a_i$  lässt sich schreiben als Produkt

$$\text{Aktivität} = \text{Aktivitätskoeffizient} \times \text{Konzentrationsgrösse} \quad (6.48)$$

zum Beispiel für  
Gase

$$a_i = \gamma_i \cdot p_i \quad (6.49)$$

Lösungen

$$a_i' = \gamma_i' \cdot c_i \quad (6.50)$$

oder

$$a_i'' = \gamma_i'' \cdot m_i \quad (6.51)$$

Mischungen

$$a_i''' = \gamma_i''' \cdot x_i \quad (6.52)$$

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  für Gase heisst auch Fugazitätskoeffizient und das Produkt  $\gamma_i \cdot p_i$  'Fugazität'. Auf Details soll hier nicht eingegangen werden, aber für  $K_a$  gilt wiederum die thermodynamische Gleichung

$$K_a = e^{-\Delta_R G^\ominus / RT} \quad (6.53)$$

Zur korrekten Berechnung der Gibbs-Energie  $\Delta_R G^\ominus$  ist allerdings ein gutes Verständnis des Standardzustandes unter den verschiedenen Bedingungen nötig. Für Gase ist der Standardzustand, wie schon besprochen, das ideale Gas bei 1 bar (oder früher 1 atm) Druck. Für kondensierte Phasen verwendet man in der Regel als Standardzustand den *reinen Stoff* bei 1 bar (oder 1 atm) Druck, für Lösungen gelegentlich 1 mol gelöster Stoff/kg Lösungsmittel, umgerechnet auf 'unendliche Verdünnung'. Weitergehende Angaben findet man in den Lehrbüchern der Physikalischen Chemie und der Thermodynamik.

Aufgabe: Berechnen Sie  $K_c$  für die Ammoniaksynthese für die Temperaturen in Tabelle 6.2.

## 6.5 Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten: van't Hoff-Gleichung

Es gilt für die Reaktion idealer Gase

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_R S^\ominus}{R} \quad (6.54)$$

Wenn wir annehmen, dass  $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$  und  $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}$  nicht von der Temperatur abhängen, ist das die Gleichung einer Geraden  $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}}{R} \quad (6.55)$$

mit der Steigung  $-\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}/R$  und dem Achsenabschnitt  $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}/R$ . Differenzieren wir Gl. (6.55) nach  $(1/T)$ , so erhalten wir

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}}{R} \quad (6.56)$$

Es lässt sich nun allgemein zeigen, dass Gl. (6.56) auch mit temperaturabhängigem  $\Delta_{\text{R}}H(T)$  gilt (van' t Hoff-Gleichung).  $-\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}(T)/R$  ist die Steigung der Funktion  $\ln K_p = f(1/T)$  an der Stelle  $1/T'$ , wie im van't Hoff-Diagramm in Bild 6.4 gezeigt ist.

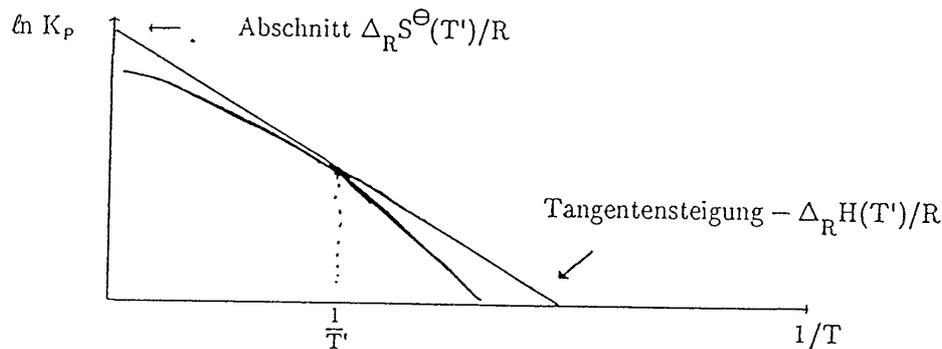


Bild 6.4 Van't Hoff-Diagramm (schematisch, die Krümmung der Funktion ist stark übertrieben gezeichnet).

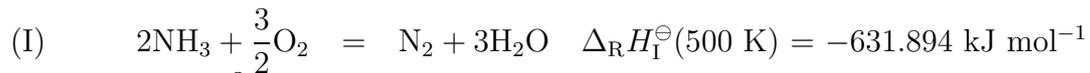
Durch Messung der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  als Funktion der Temperatur und Bestimmung der Steigung und des Achsenabschnittes der Tangente lässt sich so bei jeder Temperatur die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie bestimmen. Über kleine Temperaturbereiche ist das van't Hoff-Diagramm in der Regel sehr gut durch eine Gerade wiederzugeben. Dies erlaubt uns, thermodynamische Funktionen ( $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$  und  $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}$ ) aus Gleichgewichtsmessungen ( $K_p$ ) zu bestimmen. Interessanter wäre es noch, umgekehrt Gleichgewichtskonstanten nur aus Messung der Reaktionsentropie und -enthalpie zu erhalten.

#### Aufgabe:

Tragen Sie die Daten für  $K_p$  in Tabelle 6.2 nach van't Hoff graphisch auf und bestimmen Sie aus dem Achsenabschnitt und der Steigung  $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}$  und  $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$  in diesem Temperaturbereich (vergleichen Sie mit den Tabellenwerten).

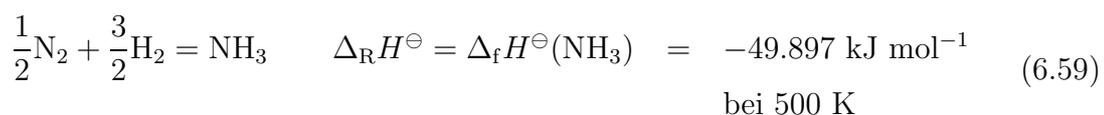
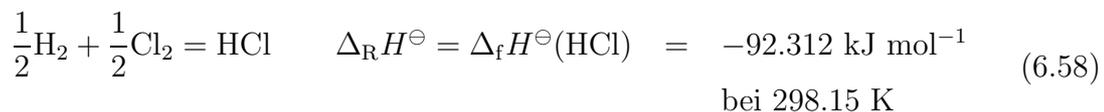
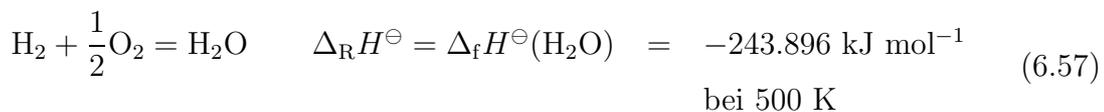
## 6.6 Praktische Bestimmung von Reaktionsenthalpien: Verbrennungswärmen und Standardbildungsenthalpien

Oft lässt sich die Reaktionsenthalpie der betrachteten chemischen Reaktion nicht genau direkt messen, da sich die Gleichgewichte nicht schnell genug einstellen, oder andere Reaktionen der Reaktionsstoffe stören. Hier wählt man den Umweg über andere Reaktionen, oft Verbrennungsreaktionen, deren Reaktionsenthalpien zur gewünschten Grösse kombiniert werden. Dies sei am Beispiel der Ammoniaksynthese erläutert. Unter geeigneten Bedingungen verbrennt Ammoniak zu Stickstoff und Wasser



Die so gewonnenen Reaktionsenthalpien können in vielen Fällen mit Werten aus der van't Hoff-Auswertung der Gleichgewichtsmessungen verglichen werden. Im Rahmen der Messfehler (im Fall des Ammoniaks um  $0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) stimmen solche Ergebnisse überein, was als eine indirekte Bestätigung des 1. und 2. Hauptsatzes der Thermodynamik gewertet werden kann.

Da es recht unpraktisch wäre, für alle möglichen chemischen Reaktionen die Werte der Reaktionsenthalpien und Gibbs-Energien zu tabellieren, verwendet man eine Verallgemeinerung dieses Kombinationsverfahrens zur Tabellierung von Reaktionsenergien. Für jeden chemischen Stoff wird die Reaktionsenthalpie (und Gibbs-Energie) für die chemische Reaktion der Bildung von 1 mol dieses Stoffes in seinem Standardzustand aus den reinen Elementen im Standardzustand der stabilen Form bei der betreffenden Temperatur entweder direkt oder indirekt bestimmt und tabelliert. Diese Grösse heisst *Standardbildungsenthalpie* (Standardbildungs-Gibbs-Energie), mit dem Symbol  $\Delta_{\text{f}}H^{\ominus}$  oder  $\Delta_{\text{B}}H^{\ominus}$  (f für 'formation', engl. für Bildung, für die Gibbsenergie analog  $\Delta_{\text{f}}G^{\ominus}$ ). Beispiele für solche Bildungsreaktionen sind



Auf der rechten Seite dieser Gleichungen für Bildungsreaktionen muss immer *ein Stoff* mit dem stöchiometrischen Koeffizienten 1 stehen, auf der linken Seite die Elemente mit dem dazu passenden, richtigen stöchiometrischen Koeffizienten. Es

gilt

$$\Delta_f H_i^\ominus(\text{Stoff } i) = H_i^\ominus(\text{Stoff } i) + \sum_{j \neq \text{Stoff } i} \nu_{fij} H_j^\ominus(\text{Element } j) \quad (6.60)$$

Nun kann man offensichtlich jede chemische Reaktion aus den Bildungsreaktionen der beteiligten Stoffe so zusammensetzen, dass gilt

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_i \nu_i H_i^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\ominus \quad (6.61)$$

Diese Gleichung folgt algebraisch aus

$$\sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\ominus = \sum_i \nu_i \left\{ H_i^\ominus(\text{Stoff } i) + \sum_j \nu_{fij} H_j^\ominus \right\} \quad (6.62)$$

$$= \sum_i \nu_i H_i^\ominus(\text{Stoff } i) + \sum_i \sum_j \nu_i \nu_{fij} H_j^\ominus \quad (6.63)$$

Hier haben wir abgekürzt geschrieben

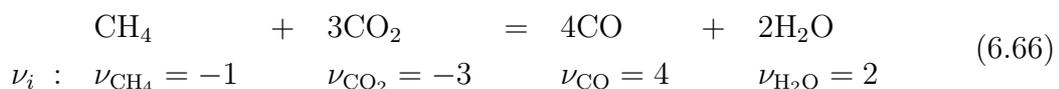
$$H_{jE}^\ominus = H_j^\ominus(\text{Element } j) \quad (6.64)$$

$\nu_{fij}$  = stöchiometrischer Koeffizient des Elementes  $j$  in der Bildungsreaktion des Stoffes  $i$ . Nun heben sich aber beim Zusammensetzen der Reaktionen aus Bildungsreaktionen die Elemente gerade wieder heraus, so dass gilt

$$\sum_i \sum_j \nu_i \nu_{fij} H_{jE}^\ominus = \sum_j H_{jE}^\ominus \sum_i \nu_i \nu_{fij} = 0 \quad (6.65a)$$

$$\sum_i \nu_i \nu_{fij} = 0 \quad (6.65b)$$

Jeder Wert  $H_{jE}^\ominus$  kommt in dieser Summe gleich oft mit positiven und negativen Koeffizienten vor. Zur Tabellierung und Berechnung von Reaktionsenthalpien aus den Tabellendaten genügen also Tabellen der  $\Delta_f H_i^\ominus$  und völlig analog der  $\Delta_f G_i^\ominus$ . Diese Werte findet man in den thermodynamischen Tabellen. Da die Reaktionsenthalpie für die Bildung eines Elementes in seinem stabilen Zustand aus sich selbst definitionsgemäss Null ist, findet man bei den stabilen Elementen den Tabellenwert  $\Delta_f H_i^\ominus(\text{Element}) = 0 = \Delta_f G_i^\ominus(\text{Element})$  für alle Temperaturen (siehe z.B. Tabelle 5.1). Die etwas abstrakten Formeln sollen noch an einem Beispiel erläutert werden (bei 1000 K):



Bildungsreaktionen (1000 K,  $p^\ominus = 1$  bar):

				$\frac{\Delta_f H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$
	C	+ 2H <sub>2</sub>	= CH <sub>4</sub>	-89.849	+19.492
$\nu_{f \text{CH}_4 j}$	= -1	-2			
“j”	= “C”	“H <sub>2</sub> ”			
	C	+ O <sub>2</sub>	= CO <sub>2</sub>	-394.623	-395.886
$\nu_{f \text{CO}_2 j}$	= -1	-1			
“j”	= “C”	“O <sub>2</sub> ”			
	C	+ $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub>	= CO	-111.983	-200.275
$\nu_{f \text{CO} j}$	-1	$-\frac{1}{2}$			
“j”	= “C”	“O <sub>2</sub> ”			
	H <sub>2</sub>	+ $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub>	= H <sub>2</sub> O	-247.868	-192.593
$\nu_{f \text{H}_2\text{O} j}$	-1	$-\frac{1}{2}$			
“j”	= “H <sub>2</sub> ”	“O <sub>2</sub> ”			

Damit können wir folgende Tabelle der stöchiometrischen Koeffizienten und ihrer Produkte erstellen:

$\nu_i$	Element C		Element O <sub>2</sub>		Element H <sub>2</sub>	
	$\nu_{fij}$	$(\nu_i \cdot \nu_{fij})$	$\nu_{fij}$	$(\nu_i \cdot \nu_{fij})$	$\nu_{fij}$	$(\nu_i \cdot \nu_{fij})$
$\nu_{\text{CH}_4} = -1$	-1	+1	0	0	-2	+2
$\nu_{\text{CO}_2} = -3$	-1	+3	-1	+3	0	0
$\nu_{\text{CO}} = 4$	-1	-4	-1/2	-2	0	0
$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$	0	0	-1/2	-1	-1	-2
$\sum_i \nu_i \nu_{fij} =$	0		0		0	

Wie erwartet verschwindet die Summe  $\sum_i (\nu_i \cdot \nu_{fij})$  in Gl. (6.65b).

Natürlich kann man auch ohne lange Rechnung sofort sehen, dass dies direkt aus der Erhaltung der Elemente in jeder stöchiometrischen Gleichung folgt. Falls in der betrachteten Reaktion Elemente vorkommen, wäre formal die Bildungsreaktion

$$\text{Element} = \text{Element}$$

und der stöchiometrische Koeffizient des Reaktanden ist in dieser Gleichung (und der Summe) als  $-1$  zu setzen. Für die Reaktionsenthalpie der Reaktion (6.66) errechnen

wir für  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{R}}H^\ominus(1000 \text{ K}) &= -\Delta_{\text{f}}H^\ominus(\text{CH}_4) - 3\Delta_{\text{f}}H^\ominus(\text{CO}_2) + 4\Delta_{\text{f}}H^\ominus(\text{CO}) + 2\Delta_{\text{f}}H^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 330.072 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}\quad (6.67\text{a})$$

Analog ( $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ )

$$\Delta_{\text{R}}G^\ominus(1000 \text{ K}) = -18.114 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6.67\text{b})$$

$$K_p = e^{-\Delta_{\text{R}}G^\ominus/RT} = 8.83 = \frac{p_{\text{CO}}^4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}^3} \cdot (p^\ominus)^{-2} \quad (6.67\text{c})$$

Die Reaktion ist endotherm, das Gleichgewicht liegt aber bei 1000 K eher auf der Produktseite. Bei tieferen Temperaturen könnte man aber Methan aus CO und H<sub>2</sub>O bilden.

*Aufgaben:*

1. Rechnen Sie das Beispiel Gl. (6.66) sorgfältig nach, auch für 500 K und 300 K.
2. Welche anderen Stoffe könnten bei der Reaktion von CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O gebildet werden? Formulieren Sie eine oder mehrere Reaktionen und berechnen Sie eine geeignete Gleichgewichtskonstante für die Bildung von H<sub>2</sub>.

*Demonstrationsexperiment*

Kalorische Bestimmung der Bildungsenthalpie von Eisensulfid FeS.

Kohlenmonoxid (CO Gas)

T/K	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		kJ mol <sup>-1</sup>			
	C <sub>P</sub> <sup>⊖</sup>	S <sup>⊖</sup>	H <sup>⊖</sup> -H <sup>⊖</sup> (T <sub>r</sub> )	Δ <sub>f</sub> H <sup>⊖</sup>	Δ <sub>f</sub> G <sup>⊖</sup>	Log K <sub>f</sub>
0	0.	0.	-8.671	-113.805	-113.805	∞
100	29.104	165.850	-5.769	-112.415	-120.239	62.807
200	29.108	186.025	-2.858	-111.286	-128.526	33.568
289.15	29.142	197.653	0.	-110.527	-137.163	24.030
300	29.142	197.833	0.054	-110.516	-137.328	23.911
400	29.342	206.238	2.976	-110.102	-146.338	19.110
500	29.794	212.831	5.931	-110.003	-155.414	16.236
600	30.443	218.319	8.942	-110.150	-164.486	14.320
700	31.171	223.066	12.023	-110.469	-173.518	12.948
800	31.899	227.277	15.177	-110.905	-182.497	11.916
900	32.577	231.074	18.401	-111.418	-191.416	11.109
1000	33.183	234.538	21.690	-111.983	-200.275	10.461
1100	33.710	237.726	25.035	-112.586	-209.075	9.928
1200	34.175	240.679	28.430	-113.217	217.819	9.481
1300	34.572	243.431	31.868	-113.870	-226.509	9.101
1400	34.920	246.006	35.343	-114.541	-235.149	8.774
1500	35.217	248.426	38.850	-115.229	-243.740	8.488

C<sub>1</sub>O<sub>1</sub>(g)

Kohlendioxid (CO<sub>2</sub> Gas)

T/K	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		kJ mol <sup>-1</sup>			
	C <sub>P</sub> <sup>⊖</sup>	S <sup>⊖</sup>	H <sup>⊖</sup> -H <sup>⊖</sup> (T <sub>r</sub> )	Δ <sub>f</sub> H <sup>⊖</sup>	Δ <sub>f</sub> G <sup>⊖</sup>	Log K <sub>f</sub>
0	0.	0.	-9.364	-393.151	-393.151	∞
100	29.208	179.009	-6.456	-393.208	-393.683	205.639
200	32.359	199.975	-3.414	-393.404	-394.085	102.924
298.15	37.129	213.795	0.	-393.522	-394.389	69.095
300	37.221	214.025	0.069	-393.523	-394.394	68.670
400	41.325	225.314	4.003	-393.583	-394.675	51.539
500	44.627	234.901	8.305	-393.666	-394.939	41.259
600	47.321	243.283	12.907	-393.803	-395.182	34.404
700	49.564	250.750	17.754	-393.983	-395.398	29.505
800	51.434	257.494	22.806	-394.188	-395.586	25.829
900	52.999	263.645	28.030	-394.405	-395.748	22.969
1000	54.308	269.299	33.397	-394.623	-395.886	20.679
1100	55.409	274.528	38.884	-394.838	-396.001	18.805
1200	56.342	279.390	44.473	-395.050	-396.098	17.242
1300	57.137	283.932	50.148	-395.257	-396.177	15.919
1400	57.802	288.191	55.896	-395.462	-396.240	14.784
1500	58.379	292.199	61.705	-395.668	-396.288	13.800

Tabelle 6.3 Thermodynamische Daten für CO(g) und CO<sub>2</sub>(g) bei T<sub>r</sub> = 298.15 K und p<sup>⊖</sup> = 0.1 MPa.

**Methan (CH<sub>4</sub> Gas)**

T/K	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		kJ mol <sup>-1</sup>			
	C <sub>P</sub> <sup>⊖</sup>	S <sup>⊖</sup>	H <sup>⊖</sup> -H <sup>⊖</sup> (T <sub>r</sub> )	Δ <sub>f</sub> H <sup>⊖</sup>	Δ <sub>f</sub> G <sup>⊖</sup>	Log K <sub>f</sub>
0	0.	0.	-10.024	-66.911	-66.911	∞
100	33.258	149.500	-6.698	-69.644	-64.353	33.615
200	33.473	172.577	-3.368	-72.027	-58.161	15.190
250	34.216	180.113	-1.679	-73.426	-54.536	11.395
298.15	35.639	186.251	0.	-74.873	-50.768	8.894
300	36.708	186.472	0.066	-74.929	-50.618	8.813
350	37.874	192.131	1.903	-76.461	-46.445	6.932
400	40.500	197.356	3.861	-77.969	-42.054	5.492
450	43.374	202.291	5.957	-79.422	-37.476	4.350
500	46.342	207.014	8.200	-80.802	-32.741	3.420
600	52.227	215.987	13.130	-83.308	-22.887	1.993
700	57.794	224.461	18.635	-85.452	-12.643	0.943
800	62.932	232.518	24.675	-87.238	-2.115	0.138
900	67.601	240.205	31.205	-88.692	8.616	-0.500
1000	71.795	247.549	38.179	-89.849	19.492	-1.018
1100	75.529	254.570	45.549	-90.750	30.472	-1.447
1200	78.833	261.287	53.270	-91.437	41.524	-1.807
1300	81.744	267.714	61.302	-91.945	52.626	-2.115
1400	84.305	273.868	69.608	-92.308	63.761	-2.379

**Wasser (H<sub>2</sub>O, l, g)**

**H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>(l, g)**

T/K	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		kJ mol <sup>-1</sup>			
	C <sub>P</sub> <sup>⊖</sup>	S <sup>⊖</sup>	H <sup>⊖</sup> -H <sup>⊖</sup> (T <sub>r</sub> )	Δ <sub>f</sub> H <sup>⊖</sup>	Δ <sub>f</sub> G <sup>⊖</sup>	Log K <sub>f</sub>
0						
100						
200						
280	75.563	65.215	-1.368	-286.410	-240.123	44.796
298.15	75.351	69.950	0.	-285.830	-237.141	41.546
300	75.349	70.416	0.139	-285.771	-236.839	41.237
320	75.344	75.279	1.646	-285.137	-233.598	38.131
340	75.388	79.847	3.153	-284.506	-230.396	35.396
360	75.679	84.164	4.664	-283.874	-227.231	32.970
372.780	75.962	86.808	5.633			
372.780	36.800	195.911	46.304			
400	35.982	198.473	47.293	-243.009	-223.937	29.243
500	35.699	206.428	50.858	-243.896	-219.069	22.886
600	36.521	213.003	54.466	-244.797	-214.018	18.632
700	37.596	218.712	58.170	-245.658	-208.819	15.582
800	38.780	223.809	61.988	-246.461	203.501	13.287
900	40.023	228.448	65.928	-247.198	-198.086	11.497
1000	41.292	232.730	69.994	-247.868	-192.593	10.060
1100	42.554	236.725	74.186	-248.468	-187.035	8.882
1200	43.781	240.481	78.504	-249.004	-181.426	7.897
1300	44.954	244.032	82.941	-249.479	-175.775	7.063

Flüssigkeit ↔ Reales Gas  
Druck = 1 bar

Tabelle 6.4 Thermodynamische Daten für CH<sub>4</sub>(g) und H<sub>2</sub>O(l,g) bei T<sub>r</sub> = 298.15 K und p<sup>⊖</sup> = 0.1 MPa.



## 7 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

### 7.1 Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen aus thermochemischen Daten alleine

Wir haben die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  aus den thermodynamischen Funktionen  $\Delta_R G^\ominus$ ,  $\Delta_R H^\ominus$ ,  $\Delta_R S^\ominus$  kennengelernt. Nun setzt im Allgemeinen die Bestimmung von  $\Delta_R G^\ominus$  mindestens die Messung eines chemischen Gleichgewichtes ( $K_p$  bei einer Temperatur) voraus, da mit Hilfe des 2. Hauptsatzes die Reaktionsentropie nur bis auf eine unbekannte Konstante, die Reaktionsentropie bei 0 K, bestimmt ist. Das können wir leicht aus folgenden Gleichungen erkennen (wiederum am Beispiel einer idealen Gasreaktion)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_R S^\ominus}{R} \quad (7.1)$$

$\Delta_R H^\ominus(T)$  können wir durch eine Messung der Reaktionsenthalpie bei der gewünschten Temperatur ermitteln. Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_R H^\ominus$  kann man auch indirekt durch Messung der spezifischen Wärmen der Reaktionspartner bestimmen:

$$\Delta_R H^\ominus(T) = \Delta_R H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i C_{pi}^\ominus dT \quad (7.2)$$

Falls Phasenübergänge zwischen  $T_0$  und  $T$  vorkommen, muss Gl. (7.2) noch um die Umwandlungsenthalpien erweitert werden, was aber keine Probleme macht. Für die Reaktionsentropie ist eine direkte kalorimetrische Messung nicht möglich. Vielmehr haben wir

$$\Delta_R S^\ominus(T) = \sum_i \nu_i S_i^\ominus = \Delta_R S^\ominus(0 \text{ K}) + \int_{0 \text{ K}}^T \sum_i \nu_i C_{pi}^\ominus \frac{1}{T'} dT' \quad (7.3)$$

Wir haben der Kürze halber die Umwandlungsentropien weggelassen. Das Integral kann durch Messung der spezifischen Wärmen aller Reaktionsstoffe zwischen 0 K und  $T$  bestimmt werden. Es verbleibt die Bestimmung der unbekanntenen Grösse  $\Delta_R S^\ominus$  bei 0 Kelvin. Nernst hat 1906 durch eine Auswertung von Gleichgewichtsdaten in Verbindung mit allgemeineren Überlegungen folgenden Erfahrungssatz vorgeschlagen: Die Reaktionsentropien  $\Delta_R S^\ominus$  streben für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  alle dem Wert 0 zu, wenn die reinen Reaktionsstoffe im inneren Gleichgewicht sind. Dies ist eine Formulierung

des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik. Damit ist die unbekannte Konstante in Gl. (7.3) bestimmt (nämlich Null) und  $\ln K_p$  kann gemäss Gl. (7.3) aus kalorimetrischen Messungen alleine (Reaktionsenthalpien und spezifischen Wärmen) errechnet und für jede gewünschte chemische Reaktion vorhergesagt werden.

Eine weitergehende Formulierung des 3. Hauptsatzes besagt, dass die Entropie reiner kristalliner Stoffe am absoluten Nullpunkt  $T = 0$  K den Wert  $S = 0$  hat. Diese Aussage ist äquivalent mit der statistischen Aussage, dass

$$S = k \ln W \quad (7.4)$$

mit der Zustandszahl  $W = 1$ . Eine noch weitergehende Formulierung, die auch gleichbedeutend mit dem 3. Hauptsatz ist, besagt, dass allgemein für einen reinen Stoff die *absolute* Entropie  $S^\ominus$  gemäss Gl. (7.4) oder ähnlichen Gleichungen berechnet werden kann. Heute verwendet man allgemein für Gase solche Berechnungen von Absolutentropien, wobei die Rechnungen von experimentellen, spektroskopischen Messdaten ausgehen. Tabellenwerte für Gase sind meist auf diesem Weg erhalten worden. In vielen Fällen lassen sich die statistischen, absoluten Entropien mit der kalorimetrisch bestimmten Differenz  $S^\ominus(T) - S^\ominus(0 \text{ K})$  vergleichen.

Stoff	$S_{\text{absolut}}^{\text{statistisch}}/R$	$\{S - S(0 \text{ K})\}_{\text{Gas}}^{\text{calorim.}}/R$
HCl	22.46	22.39
HI	24.86	24.91
N <sub>2</sub>	23.04	23.10
O <sub>2</sub>	24.67	24.71
H <sub>2</sub>	15.72	14.97
CO	23.81	23.25
N <sub>2</sub> O	26.46	25.89
CO <sub>2</sub>	25.70	25.72
H <sub>2</sub> O	22.70	22.28
NH <sub>2</sub>	23.12	23.10
CH <sub>4</sub>	22.32	22.29
CH <sub>3</sub> Br	29.56	29.49
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	26.40	26.41

Tabelle 7.1 Vergleich statistischer, ‘absoluter’ Entropien mit kalorimetrisch bestimmten Entropiedifferenzen für einige ideale Gase bei 298 K im Standardzustand des idealen Gases mit  $p^\ominus = 1$  atm.

Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht. In der Regel findet man Übereinstimmung der Werte im Rahmen der Messgenauigkeit von ca. 1% für die kalorimetrischen Daten. In einigen Fällen (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>) ergibt sich aber ein messbarer Unterschied, wobei stets gefunden wird

$$S_{\text{absolut}}^{\text{statistisch}} \geq \{S(T) - S(0 \text{ K})\}_{\text{Gas}}^{\text{calorim.}} \quad (7.5)$$

Das lässt sich so verstehen, dass bei einigen kalorimetrischen Messungen für 0 K das Gleichgewicht nicht erreicht ist, so dass eine Restentropie bei 0 K verbleibt ( $S'(0\text{ K})$  Nichtgleichgewichtsentropie) und damit die Differenz  $S(T) - S'(0\text{ K})$  etwas zu klein gemessen wird. Die statistischen, ‘absoluten’ Entropien sind also korrekt. In diesem Sinne versteht man heute den 3. Hauptsatz der Thermodynamik als Grundgesetz wie den 1. und 2. Hauptsatz, das unter geeigneten Randbedingungen (oder mit einer geeigneten Formulierung) ohne Ausnahme gilt. Es erlaubt die Absolutvorhersage von chemischen Gleichgewichten.

Thermodynamische Tabellen enthalten also in der Regel *absolute Entropien* der Stoffe  $S^\ominus(T)$ , keine ‘Standardbildungsentropien’, da die absolute Entropie nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik (und nach der statistischen Thermodynamik) messbar ist. Demgegenüber sind bis heute absolute Enthalpien noch nicht zugänglich. Prinzipiell ergeben sie sich aus der Gleichung

$$H(T) = H(0\text{ K}) + \int_0^T C_p(T') \, dT' \quad (+ \text{Umwandlungsenthalpien}) \quad (7.6)$$

mit

$$H(0\text{ K}) = m_0 c^2 \quad (7.7)$$

Die Messung der Ruhemasse  $m_0$  eines Stoffes bei 0 K ist aber bis heute nicht genügend genau, um für die Bestimmung von Absolutenthalpien in Tabellen genutzt zu werden. Praktisch spielt deshalb Gl. (7.7) für gewöhnliche chemische Reaktionen keine Rolle. Bei Kernreaktionen wird sie allerdings gebraucht.

#### *Aufgaben:*

1. Für Stickoxid NO wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte von  $\Delta_f G^\ominus$  aus Messungen von Reaktionsenthalpien und absoluten spektroskopischen Entropien ermittelt. Sie entnehmen einer Zeitungsmeldung folgende Nachricht: ‘Wissenschaftler haben festgestellt, dass eine völlig neue Luftverunreinigung in Spuren zur katalytischen Beschleunigung der Bindung von Luftsauerstoff an den Luftstickstoff nach der Reaktion  $\text{O}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NO}$  führt. Weil der Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) in der Luft im Überschuss ist, wird in 100 Jahren aller Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) durch diese Reaktion in der Atmosphäre verbraucht sein, so dass alles Leben erstickt’.

(a) Äussern Sie sich zur Zeitungsmeldung.

(b) Welchen Prozess könnten Sie sich vorstellen, der zu einem Verbrauch des  $\text{O}_2$  in der Atmosphäre durch Bindung an  $\text{N}_2$  führen könnte?

2. Prüfen Sie, ob die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  fast vollständig zu Salpetersäure in der Atmosphäre spontan ablaufen kann.

3. Berechnen Sie die Konzentration und die Zahl der Moleküle von  $\text{H}_2$  und  $\text{F}_2$  im Gleichgewicht in  $1\text{ dm}^3$  HF bei 1 bar und 300 K. Prüfen Sie die Lehrbuchweisheit, dass alle Reaktionen zu Gleichgewichten mit endlichen Mengen von Reaktanden und Produkten führen.

*Stickoxid (NO, Gas)*

T/K	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		$\text{kJ mol}^{-1}$			
	$C_P^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus - H^\ominus(T_r)$	$\Delta_f H^\ominus$	$\Delta_f G^\ominus$	Log $K_f$
0	0.	0.	-9.192	89.775	89.775	$\infty$
100	32.302	177.031	-6.073	89.991	88.944	-46.460
200	30.420	198.747	-2.951	90.202	87.800	-22.931
250	30.025	205.488	-1.441	90.256	87.193	-18.218
298.15	29.845	210.758	0.	90.291	86.600	-15.172
300	29.841	210.943	0.055	90.292	86.577	-15.074
350	29.823	215.540	1.546	90.316	85.955	-12.828
400	29.944	219.529	3.040	90.332	85.331	-11.143
450	30.175	223.068	4.542	90.343	84.705	-9.832
500	30.486	226.263	6.059	90.352	84.079	-8.784
600	31.238	231.886	9.144	90.366	82.822	-7.210
700	32.028	236.761	12.307	90.381	81.564	-6.086
800	32.767	241.087	15.548	90.398	80.303	-5.243
900	33.422	244.985	18.858	90.417	79.041	-4.587
1000	33.987	248.536	22.229	90.437	77.775	-4.063
1100	34.468	251.799	25.653	90.457	76.508	-3.633
1200	34.877	254.816	29.120	90.476	75.239	-3.275
1300	35.226	257.621	32.626	90.493	73.969	-2.972
1400	35.524	260.243	36.164	90.508	72.697	-2.712
1500	35.780	262.703	39.729	90.518	71.425	-2.487
1600	36.002	285.019	43.319	90.525	70.151	-2.290
1700	36.195	267.208	46.929	90.526	68.878	-2.116

*Salpetersäure (HONO<sub>2</sub>, Gas)*

T/K	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		$\text{kJ mol}^{-1}$			
	$C_P^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus - H^\ominus(T_r)$	$\Delta_f H^\ominus$	$\Delta_f G^\ominus$	Log $K_f$
0	0.	0.	-11.780	-124.492	-124.492	$\infty$
100	33.920	221.800	-8.445	-128.465	-111.622	58.305
200	42.298	247.433	-4.699	-131.888	-93.389	24.391
250	48.008	257.484	-2.441	-133.243	-83.602	17.468
298.15	53.336	266.400	0.	-134.306	-73.941	12.954
300	53.534	266.730	0.099	-134.343	-73.567	12.809
350	58.618	275.371	2.905	-135.205	-63.366	9.457
400	63.190	283.502	5.952	-135.858	-53.057	6.928
450	67.252	291.185	9.215	-136.333	-42.676	4.954
500	70.836	298.460	12.669	-136.660	-32.251	3.369

Tabelle 7.2 Thermodynamische Daten für NO(g), HNO<sub>3</sub>(g) und HF(g).

*Salpetersäure (HONO<sub>2</sub>, Gas) – Fortsetzung*

T/K	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		kJ mol <sup>-1</sup>			
	C <sub>P</sub> <sup>⊖</sup>	S <sup>⊖</sup>	H <sup>⊖</sup> -H <sup>⊖</sup> (T <sub>r</sub> )	Δ <sub>f</sub> H <sup>⊖</sup>	Δ <sub>f</sub> G <sup>⊖</sup>	Log K <sub>f</sub>
600	76.765	311.922	20.062	-136.963	-11.334	0.987
700	81.382	324.116	27.979	-136.918	9.605	-0.717
800	85.039	335.231	36.306	-136.627	30.519	-1.993
900	87.994	345.424	44.963	-136.154	51.386	-2.982
1000	90.425	354.824	53.888	-135.544	72.192	-3.771
1100	92.455	363.541	63.035	-134.829	92.932	-4.413
1200	94.172	371.661	72.368	-134.032	113.603	-4.945
1300	95.636	379.258	81.861	-133.172	134.204	-5.392
1400	96.895	386.393	91.489	-132.263	154.738	-5.773
1500	97.984	393.116	101.234	-131.318	175.205	-6.101

*Fluorwasserstoff (HF)*

T/K	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		kJ mol <sup>-1</sup>			
	C <sub>P</sub> <sup>⊖</sup>	S <sup>⊖</sup>	H <sup>⊖</sup> -H <sup>⊖</sup> (T <sub>r</sub> )	Δ <sub>f</sub> H <sup>⊖</sup>	Δ <sub>f</sub> G <sup>⊖</sup>	Log K <sub>f</sub>
0	0.	0.	-8.599	-272.499	-272.499	∞
100	29.128	141.959	-5.772	-272.625	-273.266	142.739
200	29.128	162.148	-2.859	-272.524	-273.947	71.548
250	29.133	168.648	-1.403	-272.516	-274.304	57.313
298.15	29.138	173.780	0.	-272.546	-274.646	48.117
300	29.138	173.960	0.054	-272.548	-274.659	47.822
350	29.143	178.452	1.511	-272.609	-275.007	41.043
400	29.150	182.344	2.968	-272.696	-275.344	35.956
450	29.159	185.778	4.426	-272.802	-275.669	31.999
500	29.173	188.851	5.884	-272.924	-275.981	28.831
600	29.230	194.174	8.804	-273.205	-276.566	24.077
700	29.351	198.688	11.732	-273.522	-277.102	20.678
800	29.550	202.619	14.677	-273.858	-277.590	18.125
900	29.827	206.115	17.645	-274.205	-278.036	16.137
1000	30.169	209.275	20.644	-274.552	-278.443	14.544
1100	30.556	212.168	23.680	-274.896	-278.816	13.240
1200	30.971	214.845	26.757	-275.231	-279.157	12.151
1300	31.397	217.340	29.875	-275.558	-279.471	11.229
1400	31.822	219.683	33.036	-275.874	-279.760	10.438
1500	32.237	221.893	36.239	-276.181	-280.027	9.751

Tabelle 7.3 Thermodynamische Daten für NO(g), HNO<sub>3</sub>(g) und HF(g), Fortsetzung.

## 7.2 Grundlagenforschung und technische Entwicklungen am historischen Beispiel der Ammoniaksynthese

*‘Wer es fertigbrächte, zwei Kornähren oder zwei Grashalme auf einem Fleck des Bodens zu ziehen, wo vorher nur einer wuchs, der machte sich mehr um die Menschheit verdient und täte seinem Lande einen wesentlicheren Dienst als das ganze Geschlecht der Politiker zusammengenommen.’*

Jonathan Swift 1726

*‘Im Frieden der Menschheit und im Kriege dem Vaterlande’*

Fritz Haber über seine Ansicht, wem der Wissenschaftler dienen sollte

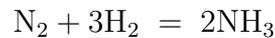
*‘Ich würde etwas darum geben, genau zu wissen, für wen eigentlich die Taten getan wurden, von denen man öffentlich sagt, sie wären für das Vaterland getan worden.’*

Georg Christoph Lichtenberg

Thermodynamische Grundlagenforschung - die Entdeckung des 3. Hauptsatzes und der Ammoniaksynthese - hat zu Beginn unseres Jahrhunderts entscheidend zur Abwendung der Bedrohung der Menschheit durch eine grosse Hungerkatastrophe geführt und gleichzeitig auf einem ganz anderen Gebiet Weltgeschichte gemacht.

Vor etwa hundert Jahren bot sich folgendes Bild der Ernährungssituation der Menschheit. In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts war durch Arbeiten von Theodore de Saussure, Justus von Liebig, Jean Baptiste Boussingault, John Bennet Lawes und J. H. Gilbert erkannt worden, dass künstliche Düngung des Bodens eine Verbesserung der Ernteerträge erbrachte. Insbesondere Liebig hat durch sorgfältige biochemische Untersuchungen die Bedeutung von Mineralstoffen im Boden, besonders auch den Gehalt an Phosphor und gebundenem Stickstoff als begrenzende Faktoren für das Pflanzenwachstum gezeigt. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde deshalb allgemein Stickstoffdünger aus Lagerstätten von Nitraten in Chile (‘Chilesalpeter’, hauptsächlich  $\text{NaNO}_3$ ) in der Landwirtschaft verwendet. Kleinere Lagerstätten fanden sich in Ägypten, Kleinasien, Columbien und Kalifornien. Die Kontrolle dieser Lagerstätten erhielt zusätzliche politische Bedeutung durch die Verwendung der Nitrate als Grundlage der Explosivstoffe. Von 1879 bis 1883 kam es schon zum ‘Salpeterkrieg’ zwischen Chile, Peru und Bolivien in der Atacama-Wüste. Um 1900 wurde in verschiedenen Szenarien eine Erschöpfung der Nitratlagerstätten für die Zeit nach 1930 und bei wachsender Weltbevölkerung dramatische Hungerkatastrophen vorhergesagt. Zwischen 1900 und 1904 ergab sich zunächst ein Preisanstieg um ca. 20% (von 167 auf 203 Mark pro Tonne Chilesalpeter). Die Verfahren zur Gewinnung

von Stickstoffverbindungen aus dem reichlich vorhandenen Luftstickstoff waren sehr teuer und ineffizient (Stickoxidherstellung im Lichtbogen oder Calciumcyanamid  $\text{CaNCN}$  aus Calciumcarbid und Stickstoff). Bis 1904 war die direkte Synthese aus den Elementen unbekannt. Ab 1904 beginnt Fritz Haber in Karlsruhe die Untersuchung des Gleichgewichtes



bei hohen Temperaturen und Drücken mit Fe als Katalysator. Die Bestimmung des Gleichgewichtes ist wegen der ungünstigen Lage bei hohen Temperaturen schwierig, Extrapolation mit Hilfe der van't Hoff-Gleichung wies auf günstigere Bedingungen bei tiefen Temperaturen hin. Haber gab die Untersuchungen 1905 auf. Eine unabhängige Methode zur Überprüfung der Ergebnisse gab es nicht. Im Frühjahr 1906 veröffentlichte Nernst das "Wärmethorem" (den 3. Hauptsatz) und berechnete hiermit erstmals Gleichgewichte aus thermischen Daten alleine. Ein Vergleich von berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Ammoniaksynthese mit den Messungen von Haber und van Oordt zeigte erhebliche Diskrepanzen. Nernst liess daraufhin seine Mitarbeiter Experimente zum Ammoniakgleichgewicht bei sehr hohen Drücken (50–80 atm) durchführen, die seine Rechnungen bestätigten. Es kam im Mai 1907 auf der Bunsentagung in Hamburg zu einer offenen Kontroverse, die Haber veranlasste, seine Untersuchungen wieder aufzunehmen. Diese zeigen nun die prinzipielle technische Durchführbarkeit. Haber erwirkt 1908 ein Patent hierauf, 1909 gelingt die Herstellung von  $100 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$  pro Stunde im Labormassstab. 1912 hilft Nernst, trotz der früheren Kontroverse, bei der Durchsetzung des Patentes. Die Umsetzung des Verfahrens in den industriellen Massstab geschah in Zusammenarbeit mit Carl Bosch und Paul Alwin Mittasch. 1918 betrug die Jahresproduktion von Ammoniak nach dem Haber-Bosch Verfahren ca.  $10^5$  Tonnen (ungefähr die Hälfte der deutschen Jahresgesamtproduktion nach allen Verfahren).

Diese schnelle Entwicklung der Ammoniakproduktion hatte allerdings einen besonderen Grund. Während bis 1914 die Ammoniaksynthese nahezu ausschliesslich im Hinblick auf Stickstoffdünger entwickelt wurde, zeigte sich nach Ausbruch des 1. Weltkrieges, dass Deutschland und Österreich, durch Seeblockade abgeschnitten von der Salpetersversorgung, kaum die Sprengstoffproduktion für einen mehrjährigen Krieg aufrechterhalten konnte. Durch enorme industrielle Anstrengungen und Umorientierung der Produktion auf katalytische Oxidation des Ammoniak zu Stickoxiden und Salpetersäure gelang es, diesen Engpass zu beseitigen. Sonst hätte der erste Weltkrieg wohl kaum vier Jahre gedauert. Da die Lösung erst während des Krieges gefunden wurde, mag es einigermaßen verwunderlich scheinen (oder vielleicht auch nicht), mit welcher Kurzsichtigkeit die militärische und politische Führung Österreichs und Deutschlands ihre Länder in eine doch sehr offensichtliche Sackgasse geleitet haben. Unabhängig von der kurzfristigen militärischen Anwendung hat sich die beschleunigte Durchführung der Ammoniaksynthese aus den Elemen-

ten in den Jahren nach 1918 sehr segensreich auf die Nahrungsmittelversorgung der Menschheit ausgewirkt. 1938 beruhen rund 80% der Weltproduktion von gebundenem Stickstoff (ca.  $3.2 \times 10^6$  Tonnen) auf der Ammoniaksynthese. Hierauf wiederum beruht ein wesentlicher Teil der Weltnahrungsmittelproduktion.

Viele Aspekte des geschichtlichen Ablaufes lassen sich heute wiederfinden, wenn wir statt 'Düngemittelknappheit' heute 'Energieknappheit' oder 'Umweltschäden' setzen, bis hin zu den kriegerischen Auseinandersetzungen der letzten Jahre des 20. Jahrhunderts. Bei möglichen Lösungsversuchen sollte man die Schlüsselrolle der 'nutzlosen' Grundlagenforschung nicht vergessen, dies bei global gesehen absolut minimalen Kosten. V. F. Weisskopf (*Science* **176**, 138) hat 1972 **die gesamten Kosten der naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung** von Archimedes bis 1970 auf ca. 30 Milliarden Dollar geschätzt, das entspricht etwa einer 12-Tagesproduktion der Vereinigten Staaten, einem Bruchteil des jährlichen Militärbudgets der USA oder bei jährlich ca.  $3 \times 10^7$  neuen Automobilen mit geschätzten Kosten für technische, zielgerichtete, zweifellos 'nützliche' Massnahmen im Bereich Umweltschutz, Sicherheit, Energiesparen von mindestens 1000 Dollar pro Einheit, etwa einem Jahresbudget hierfür. Ebenso sind 30 Milliarden Dollar ein verschwindend kleiner Bruchteil des Aufwandes für die medizinisch-technische und medikamentöse Versorgung der Menschheit. All diese Aktivitäten - soweit überhaupt sinnvoll - sind aber überhaupt erst möglich durch die vorherigen Erkenntnisse in der Grundlagenforschung. Es lohnt sich sehr wohl, anhand dieser Zahlen darüber nachzudenken, in welchen Bereichen die Menschheit und jeder einzelne Staat seine Ressourcen an materiellen Mitteln und menschlicher Arbeitskraft und Intelligenz einsetzt.

*Aufgabe:*

Die Messungen von Haber ergaben mit Extrapolation nach van 't Hoff folgende Daten für die Gleichgewichtsmischung bei 1 atm Druck und stöchiometrischem Mischungsverhältnis von  $N_2$  und  $H_2$

$T/K$	300	600	900	1200	1293
$x_{NH_3}$	0.9851	0.0872	0.0021	0.00024	0.00012

Vergleichen Sie diese Werte mit denjenigen, die Sie mit Hilfe der Tabelle 7.4 errechnen können (modernere Daten!).

$T/K$	$NH_3(g)$ <i>Ammoniakgas</i>					$\text{Log } K_f$
	$C_P^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus - H^\ominus(T_f)$	$\Delta_f H^\ominus$	$\Delta_f G^\ominus$	
	$J K^{-1} mol^{-1}$			$kJ mol^{-1}$		
298.15	35.650	192.778	0.000	-45.940	-16.409	2.875
300.00	35.699	192.999	0.066	-45.981	-16.226	2.825
400.00	38.741	203.673	3.783	-48.081	-5.984	0.781
500.00	42.026	212.670	7.822	-49.897	4.756	-0.497
600.00	45.259	220.620	12.187	-51.417	15.834	-1.379
700.00	48.349	227.830	16.869	-52.663	27.145	-2.026
800.00	51.260	234.479	21.851	-53.665	38.617	-2.521
900.00	53.984	240.675	27.114	-54.451	50.202	-2.914
1000.00	56.519	246.496	32.641	-55.050	61.864	-3.231
1100.00	58.867	251.994	38.412	-55.486	73.577	-3.494
1200.00	61.035	257.211	44.408	-55.781	85.325	-3.714
1300.00	63.031	262.176	50.613	-55.955	97.091	-3.901
1400.00	64.861	266.915	57.009	-56.022	108.867	-4.062
1500.00	66.535	271.488	63.580	-55.997	120.645	-4.201
1600.00	68.060	275.792	70.311	-55.893	132.418	-4.323
1700.00	69.446	279.960	77.188	-55.719	144.182	-4.430
1800.00	70.702	283.966	84.196	-55.486	155.935	-4.525
1900.00	71.836	287.819	91.324	-55.202	167.673	-4.610
2000.00	72.858	291.530	98.559	-54.876	179.395	-4.685
2100.00	73.777	295.108	105.892	-54.513	191.099	-4.753
2200.00	74.602	298.559	113.312	-54.122	202.786	-4.815
2300.00	75.343	301.892	120.810	-53.707	214.455	-4.870
2400.00	76.008	305.113	128.378	-53.274	226.105	-4.921
2500.00	76.608	308.228	136.009	-52.826	237.736	-4.967
2600.00	77.150	311.243	143.698	-52.368	249.350	-5.009
2700.00	77.645	314.164	151.438	-51.902	260.945	-5.048
2800.00	78.102	316.997	159.225	-51.430	272.524	-5.084
2900.00	78.529	319.745	167.057	-50.955	284.085	-5.117
3000.00	78.938	322.414	174.930	-50.477	295.630	-5.147

Tabelle 7.4 Thermodynamische Daten für  $NH_3(g)$  (nach I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, Verlag Chemie, Weinheim 1993, 2. Auflage, S. 942). Standarddruck  $p^\ominus = 1$  bar, ideales Gas.



## 8 Elektrochemisches Gleichgewicht

Wir haben bisher zwei grundsätzlich unabhängige Wege zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes kennengelernt: (i) Messung der Gleichgewichtsdrücke und -konzentrationen bei den gewünschten Temperaturen und Extrapolation etwa mit Hilfe der van't Hoff-Gleichung, (ii) kalorimetrische Bestimmung von Reaktionsenthalpien  $\Delta_R H^\ominus$  und absoluten Entropien  $S'$  (nach dem 3. Hauptsatz) und Berechnung von  $K_p$  mit Hilfe von  $\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T\Delta_R S^\ominus$ .

Es gibt nun noch einen weiteren, unabhängigen Weg zur Bestimmung von  $\Delta_R G^\ominus$  mit Hilfe von elektrochemischen Messungen. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsenergien und elektrischer Energie ist auch technisch wichtig, da er prinzipiell die Gewinnung elektrischer Energie ohne den Umweg über Wärmekraftmaschinen erlaubt. Die direkte Nutzung elektrochemischer Energie ist grundsätzlich effizienter.

Wir betrachten als Beispiel die chemische Reaktion



Diese Reaktion läuft bekanntlich spontan, explosionsartig ab (Chlorknallgas). Man könnte die Energie aus der Verbrennung von Wasserstoff mit Chlor in einer Wärmekraftmaschine nutzen. Man kann die Reaktion aber auch in einer elektrochemischen Zelle durchführen, die in Bild 8.1 gezeigt ist.

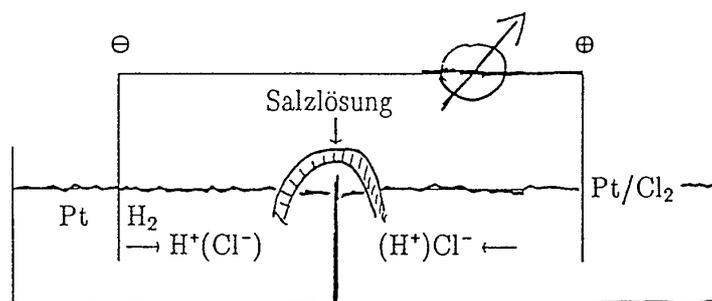
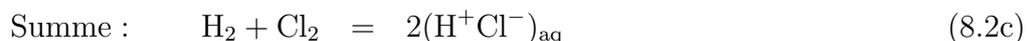


Bild 8.1 Elektrochemische Zelle (schematisch).

In einer solchen Zelle laufen an den Platinelektroden spontan folgende Prozesse ab:



Die Platinelektroden dienen als Katalysatoren zum Austausch der Elektronen zwischen Flüssigkeit, Metall und Gas. Die Elektronen wandern über den äusseren Draht vom negativen Pol (Pt/H<sub>2</sub>) zum positiven Pol (Pt/Cl<sub>2</sub>). Der Stromkreis wird zwischen den beiden Halbzellen der elektrochemischen Zelle durch eine Salzbrücke (z.B. KCl Lösung) geschlossen, durch welche die Ionen wandern und Ladung transportieren können. Je nach experimentellen Bedingungen entsteht zwischen den Elektroden spontan eine Spannung, im idealen 'Standardzustand' (ideale Gase H<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> unter 1 bar Druck, ideale, molare Lösung von HCl) die Standardspannung oder  $E_{\text{MK}}$  (von 'Elektro-Motorische-Kraft')

$$E_{\text{MK}}^{\ominus} = 1.3595 \text{ V} \quad (8.3)$$

Wenn eine elektrische Ladung  $Q_{\text{el}}$  über den äusseren Stromkreis mit der Spannung  $U_{\text{el}}$  ( $= E_{\text{MK}}$ ) fliesst, so ist die elektrische Arbeit, die etwa in einem Elektromotor genutzt werden könnte

$$W_{\text{el}} = U_{\text{el}} Q_{\text{el}} = U_{\text{el}} I t \quad (8.4)$$

Hier haben wir für  $Q_{\text{el}} = I t$  mit der Stromstärke  $I$  und der Zeit  $t$  des Stromflusses geschrieben. Wenn eine elektrochemische Zelle so betrieben wird, dass man aus dem spontanen Ablauf der Reaktion elektrische Energie gewinnt, spricht man von einer 'galvanischen Zelle' (nach Luigi Galvani, 1737–1798). Man kann den Prozess aber auch umkehren, indem man eine höhere elektrische Spannung von aussen anlegt. Dann entspricht die ablaufende Reaktion der Umkehr von Gl. (8.2), also der 'elektrolytischen Spaltung' von HCl



Man spricht dann von einer 'Elektrolysezelle'. Legt man von aussen genau die Spannung an, welche die spontan entstehende Spannung ( $E_{\text{MK}}$ ) kompensiert, so besteht zwischen den beiden Polen keine Spannung, es fliessen keine Elektronen und es findet keine Reaktion statt. Dies kann man zur Messung der galvanischen Zellspannung in einer Spannungsteilerschaltung nach Poggendorf benutzen

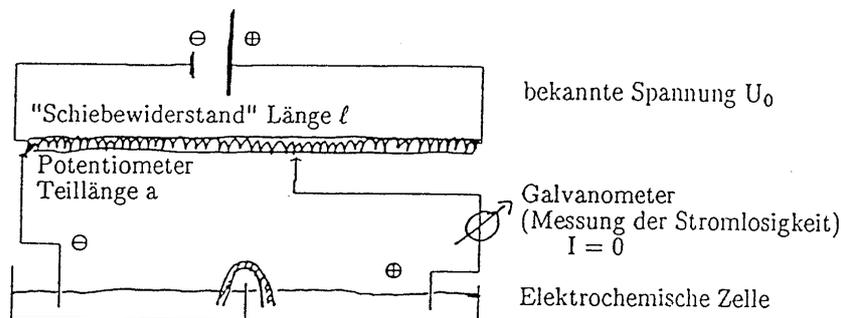


Bild 8.2 Messung der Spannung einer elektrochemischen Zelle.

Beim konstanten Druck und konstanter Temperatur im so bestimmten 'elektrochemischen Gleichgewicht' ist die Zellreaktion reversibel und die elektrische Energie ist

gleich der Gibbs-Energie des Reaktionsprozesses in der Zelle:

$$W_{\text{el}} = \Delta G_{\text{Zelle}} \quad (8.6)$$

Dies folgt aus

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (8.7)$$

Wenn  $p = \text{const}$  und  $T = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.8a)$$

$$= \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \quad (8.8b)$$

Nach dem ersten Hauptsatz gilt

$$\Delta U = Q + W \quad (8.9)$$

Die Arbeit  $W$  bestehe hier aus den zwei Anteilen der Volumenarbeit  $-p\Delta V$  und der elektrischen Arbeit  $W_{\text{el}}$

$$W = W_{\text{el}} - p\Delta V \quad (8.10)$$

also

$$\Delta G = Q + W_{\text{el}} - T\Delta S \quad (8.11)$$

Im Gleichgewicht, unter reversiblen Bedingungen gilt

$$Q = Q_{\text{rev}} = T\Delta S \quad (8.12)$$

$Q$  ist die mit dem Thermostaten ausgetauschte Wärme, wobei ja die Temperatur der Zelle unabhängig von der erzeugten Wärme konstant auf der Temperatur  $T$  gehalten wird. Also folgt

$$\Delta G_{\text{Zelle}} = W_{\text{el}}(\text{rev}) \quad (8.13)$$

Hier haben wir explizit berücksichtigt, dass Gleichgewichtsbedingungen eingehalten werden ( $W_{\text{el}}(\text{rev})$ ). Wenn kein Gleichgewicht herrscht, so gilt

$$T\Delta S_{\text{irrev}} > Q_{\text{irrev}} \quad (8.14)$$

also

$$\Delta G_{\text{Zelle}} < W_{\text{el}}(\text{irrev}) \quad (8.15a)$$

$$-\Delta G_{\text{Zelle}} > -W_{\text{el}}(\text{irrev}) \quad (8.15b)$$

In der zweiten Ungleichung haben wir explizit die (negative) nach aussen abgeführte, *gewinnbare* Arbeit betrachtet. Die Änderung der Gibbs-Energie  $-\Delta G_{\text{Zelle}}$  bei der Zellenreaktion einer galvanischen Zelle entspricht also der *maximalen* gewinnbaren elektrischen Energie  $-W_{\text{el}}(\text{rev})$ , der reversiblen oder Gleichgewichtsarbeit. Diese ist in der Regel erheblich grösser als die gewinnbare Arbeit in einer Wärmekraftmaschine. Mit Hilfe der Faradayschen Konstante  $F$  (Absolutbetrag der Ladung von einem Mol Elektronen oder Protonen) kann man schliesslich schreiben

$$\Delta G_{\text{Zelle}} = -zFE_{\text{MK}} \quad (8.16)$$

$z$  ist die Zahl der Elektronen, die pro Atom- oder Molekülumsatz in der elektrochemischen Reaktionsgleichung an den Elektroden ausgetauscht werden. Im Beispiel der HCl-Bildung Gl. (8.2) ist also  $z = 2$ . Sind alle Stoffe in der Zelle in ihrem Standardzustand, so hat man ( $K_p$  nur für Gase)

$$\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} = -zFE_{\text{MK}}^{\ominus} = -RT \ln K_a \approx -RT \ln K_p \quad (8.17)$$

Durch Messung der Standard  $E_{\text{MK}}^{\ominus}$  kann man also  $\Delta_{\text{R}}G^{\ominus}$  und  $\ln K_p$  oder  $\ln K_a$  bestimmen. Der Zusammenhang zwischen der  $E_{\text{MK}}$  und der Standard  $E_{\text{MK}}^{\ominus}$  wird durch die *Nernstsche Gleichung* gegeben:

$$E_{\text{MK}} = E_{\text{MK}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln K_Q \quad (8.18)$$

$K_Q$  ist das Produkt der Drücke oder Konzentrationen, die in der elektrochemischen Zelle vorliegen, aber genauso geschrieben wie in der Gleichgewichtskonstanten, also für Gase

$$K_Q = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_i} \quad (8.19a)$$

oder allgemein mit Aktivitäten

$$K_Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (8.19b)$$

Im Gegensatz zur Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  oder  $K_a$  liegen hier die Drücke oder Aktivitäten im Allgemeinen *nicht* beim Gleichgewichtswert  $p_i^e$  oder  $a_i^e$ . Wenn  $p_i = p_i^e$  (oder  $a_i = 1$ ), so ist  $\ln K_Q = 0$ , also  $E_{\text{MK}} = E_{\text{MK}}^{\ominus}$ . Im chemischen Gleichgewicht, wenn  $K_Q = K_p$  (oder  $K_a$ ), so ist  $RT \ln K_Q = RT \ln K_p$  (oder  $K_a$ ) und damit  $E_{\text{MK}} = 0$ , wie zu erwarten ist.

Aus den bisher vorliegenden Gleichungen lässt sich erkennen, dass  $E_{\text{MK}}$ -Messungen die Bestimmung von  $\Delta_{\text{R}}G^{\ominus}$ ,  $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}$  und  $K_p$  oder  $K_a$  für geeignete elektrochemische Reaktionen ermöglichen. Auch für die Messung von Konzentrationen und Aktivitäten eignen sich oft elektrochemische Messzellen. Ein bekanntes Beispiel ist hier die Messung des pH (negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität,  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ ).

Für messtechnische Zwecke lässt sich in der Regel auch die Bedingung des Gleichgewichtes einhalten und damit die Gleichungen Gl. (8.13) und (8.16) verwenden.

Anders sieht es bei der zweiten Anwendung der elektrochemischen Zellen aus, den Batterien oder Akkumulatoren zur Erzeugung elektrischer Energie. Hier hat man in der Regel grosse Abweichungen von Gl. (8.13), es muss also mit einem kleineren elektrochemischen Wirkungsgrad gerechnet werden nach Gl. (8.15). Batterien und Akkumulatoren sind im Wesentlichen Systeme zur *Energiespeicherung*, die mit einer anderen Quelle von Primärenergie aufgeladen werden. Bei Batterien kann

man deshalb durch geschickte Wahl der chemischen Reaktion eine möglichst gute Annäherung an die Gleichgewichtsbedingungen im realen Betrieb und damit hohe Wirkungsgrade erzielen. Für Brennstoffzellen zur Nutzung von Primärenergie ist das nicht möglich, man muss ja die gewünschte Verbrennungsreaktion in der Brennstoffzelle durchführen. Hierzu sind geeignete, katalytisch aktive Elektroden zu finden. Bis heute bleibt das ein ungelöstes Problem der Chemieingenieurtechnik, dessen Lösung sich aber sehr lohnen würde. Wir wollen deshalb zum Abschluss noch auf den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle im Vergleich zur Wärmekraftmaschine eingehen.

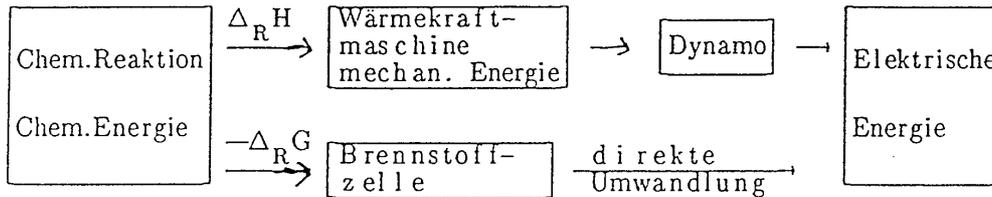


Bild 8.3 Gewinnung elektrischer Energie aus chemischer Energie mit Hilfe von Wärmekraftmaschinen und Brennstoffzellen.

In der Verbrennungskraftmaschine haben wir für den Wirkungsgrad die Ungleichung Gl. (8.20) erhalten

$$\eta_{\text{WK}} \leq \eta_{\text{rev}} = \frac{-W}{Q_2} = \frac{-W}{-\Delta_{\text{R}}H} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} < 1 \quad (8.20)$$

Der Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine ist immer kleiner als 1, in günstigen Fällen real um 50%. Für die elektrochemische Zelle gilt:

$$\eta_{\text{Zelle}} \leq \eta_{\text{el; rev}} = \frac{-W_{\text{el}}}{-\Delta_{\text{R}}H} = \frac{-\Delta_{\text{R}}G}{-\Delta_{\text{R}}H} = \frac{-\Delta_{\text{R}}H + T\Delta_{\text{R}}S}{-\Delta_{\text{R}}H} = 1 - \frac{T\Delta_{\text{R}}S}{\Delta_{\text{R}}H} \quad (8.21)$$

Der Wirkungsgrad der elektrochemischen Zelle kann also 1 erreichen und überschreiten, wenn  $\Delta_{\text{R}}S/\Delta_{\text{R}}H$  negativ, also praktisch  $\Delta_{\text{R}}S$  positiv ist ( $\Delta_{\text{R}}H$  wird bei dieser Art Anwendung in der Regel negativ sein).

Wir wollen das an zwei Beispielen erläutern. Betreibt man einen Verbrennungsmotor mit der Knallgasreaktion Gl. (8.22) (Wasserstoffmotor), so nützt man ca. 25 bis 50% der Verbrennungsenthalpie bei der höheren Temperatur (600 K)



$$\begin{aligned} \text{wobei } \Delta_{\text{R}}H(600 \text{ K}) &= -244.80 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_{\text{R}}H(300 \text{ K}) &= -285.77 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_{\text{R}}G(600 \text{ K}) &= -214.02 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_{\text{R}}G(300 \text{ K}) &= -236.84 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Rechnen wir mit einem günstigen Wirkungsgrad von 40% zur Gewinnung von Elektrizität, so erhalten wir pro mol  $\text{H}_2$

$$E_{\text{el}} = 0.4 \times 244.80 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 98 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (8.23)$$

Wenn es gelänge, geeignete Elektrodenkatalysatoren für den grossen technischen Einsatz in Brennstoffzellen bei Zimmertemperatur zu finden, so hätte man

$$E_{\text{el}} = -\Delta_{\text{R}}G(300 \text{ K}) \approx 237 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (8.24)$$

Obwohl hier wegen der Volumenkontraktion die Reaktionsentropie negativ und daher für die elektrochemische Reaktion eher ungünstig ist, so ist doch die Energieausnutzung in der Brennstoffzelle erheblich höher. Für Spezialanwendungen, etwa in der Weltraumfahrt, werden deshalb auch Brennstoffzellen eingesetzt. Grosstechnische Brennstoffzellen im Versuchsstadium arbeiten mit Wasserstoff, der aus der Reaktion von Methan mit Wasser gewonnen wird. Die elektrochemische Reaktion mit Sauerstoff erfolgt bei erhöhter Temperatur um 500 K. Man erreicht jedoch bei weitem noch nicht die theoretischen Wirkungsgrade.

*Anmerkung zur Nomenklatur der Elektroden bei elektrochemischen Zellen.*

Man bezeichnet die Elektrode, an der Reduktion stattfindet, als *Kathode*, die Elektrode, an der Oxidation stattfindet, als *Anode*. Es ist zweckmässig, die Verwendung dieser Begriffe auf Elektrolysezellen zu beschränken. Die Kathode ist dann der negative Pol, die Anode der positive Pol. Die positiven Ionen heissen Kationen, weil sie zur Kathode wandern, die negativen Ionen heissen Anionen, weil sie zur Anode wandern.

*Aufgaben:*

Berechnen Sie die Energieausnutzung pro mol Ethanol mit Hilfe eines Verbrennungsmotors (ca. 30% der Reaktionsenthalpie bei 700 K) und mit Hilfe einer idealen Brennstoffzelle mit Elektromotor, z.B. zur Elektrotraktion in Autos (z.B.  $\Delta_R G$  bei 350 K). Daten: siehe Tabelle 8.1 und frühere Tabellen.

Anmerkung: Ethanol liesse sich prinzipiell aus erneuerbaren Quellen biotechnologisch nach wohlbekannten Verfahren gewinnen, riecht und schmeckt akzeptabel und ist nur mässig giftig.

$C_2H_6O$	Ethanol Flüssig (Liq.)		Standarddruck $P^\ominus = 1 \text{ bar}$			
T/K	$\overbrace{C_P^\ominus}^{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$S^\ominus$	$\overbrace{H^\ominus - H^\ominus(T_r)}^{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\overbrace{\Delta_f H^\ominus}^{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_f G^\ominus$	Log $K_f$
298.15	111.420	160.666	0.000	-276.981	-173.991	30.483
300.00	111.420	161.355	0.206	-276.994	-173.352	30.183
351.30	111.420	178.943	5.922	-277.479	-155.594	23.135

	Ethanol (Gas)					
T/K	$\overbrace{C_P^\ominus}^{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$S^\ominus$	$\overbrace{H^\ominus - H^\ominus(T_r)}^{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\overbrace{\Delta_f H^\ominus}^{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_f G^\ominus$	Log $K_f$
298.15	65.374	282.697	0.000	-234.806	-168.200	29.468
300.00	65.677	283.102	0.121	-234.904	-167.786	29.214
400.00	81.252	304.169	7.481	-239.821	-144.652	18.890
500.00	95.182	323.826	16.317	-243.945	-120.366	12.575
600.00	107.476	342.292	26.463	-247.326	-95.321	8.298
700.00	118.143	359.681	37.758	-250.029	-69.764	5.206
800.00	127.191	376.065	50.038	-252.123	-43.862	2.864
900.00	134.627	391.491	63.142	-253.711	-17.730	1.029
1000.0	140.461	405.992	76.910	-254.924	8.558	-0.447

Tabelle 8.1 Thermodynamische Daten von Ethanol (nach I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, Verlag Chemie, Weinheim 1993, 2. Auflage).



## 9 Rückblick und weitere Aufgaben

Ziel dieses einführenden Kapitels war es, Sie mit dem Vokabular der physikalischen Chemie vertraut zu machen. Sie sollten mit den einfachsten Begriffen und Symbolen auch in quantitativen Rechnungen umgehen können. Das soll noch mit einigen Beispielen und Aufgaben überprüft und geübt werden. Die Vertiefung der Grundlagen der physikalisch-chemischen Gesetzmässigkeiten und Begriffe folgt erst allmählich, auch in späteren Semestern.

Diese Beispiele, die wohl den meisten Studentinnen und Studenten schon geläufig sind und die in den weiteren Kapiteln der Vorlesung noch ausführlich erläutert werden, mögen als Illustration der Verwendung der Mathematik als Sprache der Physikalischen Chemie genügen. Weitere wichtige Beispiele hierzu kommen aus der Quantenmechanik der Atome und Moleküle. Jeder Chemiker muss wenigstens die Sprache der Chemie flüssig beherrschen, um sich überhaupt wissenschaftlich sinnvoll verständigen zu können. Die Vokabeln (also etwa die Elementsymbole) und die Grammatik (die Regeln für die Gleichungen) müssen gelernt werden wie bei jeder Sprache. Nur am Anfang erscheint dies bisweilen als stures Auswendiglernen. Im Laufe der Zeit geht es ganz von selbst und vielleicht wird man gar ein Dichter ... Besonders wichtig in der Physikalischen Chemie ist es, nicht nur die Regeln der Gleichungen und ihrer Manipulation zu kennen (d.h. Zahlen richtig einsetzen und ausrechnen), sondern auch den Gehalt der *Begriffe* in diesen Gleichungen zu *verstehen*. Was ist die Gibbs-Energie  $G$ ? Was ist die Entropie  $S$ ? Was ist die Temperatur  $T$ ? Für dieses *Verstehen* gibt es meist mehrere Stufen. Die minimale Forderung für das Verständnis eines solchen physikalisch-chemischen Grundbegriffs ist die präzise Angabe eines experimentellen Verfahrens, mit welchem die betreffende Grösse quantitativ bestimmt werden kann. Dies ist der erste Schritt des Verständnisses. *Ohne* diesen ersten Schritt bleiben alle weiteren Erläuterungen und Beschreibungen nur leere Worte.

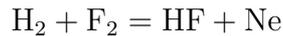
Wenn wir uns im Laufe dieser Vorlesungen die Grundbegriffe der Physikalischen Chemie erarbeiten, so stellen Sie sich in allen Fällen die Frage nach dieser experimentellen Bestimmung der Grundgrössen und prägen sich diese ein.

**Weitere Aufgaben:**

1. Sind die folgenden Reaktionen chemisch prinzipiell denkbar und stöchiometrisch korrekt ?

- (a)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$
- (b)  $(1/2) \text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 = \text{OH}$
- (c)  $2.000001 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_{2.000001}\text{O}$

2. Betrachten Sie die folgende Reaktion



- (a) Ist es eine chemische Reaktion ?
- (b) Erfüllt die Reaktion den Satz der Ladungserhaltung ?
- (c) Was bleibt noch erhalten ?
- (d) Handelt es sich um einen prinzipiell möglichen Prozess ?  
(Welche Art von Reaktion ist es ?)
- (e) Ergänzen Sie die Gleichung durch geeignete Symbole.

3. Sind die folgenden Gleichungen richtig?

- (a)  $[kT] = [\text{cm}^3 \text{ bar}]$
- (b)  $[\text{J}] = [1 \text{ atm}]$
- (c)  $1 \text{ J} = 1 \text{ dm}^3 \text{ Pa}$
- (d)  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
- (e)  $[\text{K}] = [\Delta_{\text{R}}G^\ominus/R]$
- (f)  $[\Delta_{\text{R}}S^\ominus/R] = [m_{\text{p}}/u]$

4. Sie machen einen Wochenendausflug mit dem Auto und fahren dabei 400 km mit einem Verbrauch von 8 L Benzin auf 100 km.

- (a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung des Benzins mit Isooktan als repräsentativem Bestandteil.
- (b) Wieviel kg des Treibhausgases  $\text{CO}_2$  werden erzeugt?
- (c) Wieviel kg Wasser?
- (d) Welchem Volumen von  $\text{CO}_2$  entspricht das bei  $5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  und  $260 \text{ K}$  (Atmosphäre in mittlerer Höhe)?
- (e) Für welches Volumen führt diese Menge  $\text{CO}_2$  zu einer Verdoppelung des  $\text{CO}_2$ -Gehalts unter der Annahme eines anfänglichen Molenbruchs  $x_0 = 3 \cdot 10^{-4}$  (Druck und Temperatur wie unter (d))?

5. Ein grosses Kraftwerk habe die Leistung 500 kW. Berechnen Sie die tägliche Energieerzeugung (Dauerbetrieb vorausgesetzt):

- (a) in kWh
- (b) in Joule
- (c) in kcal

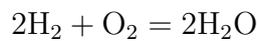
6. In der Strahlungstheorie spielt die Stefan-Boltzmannkonstante eine Rolle

$$\sigma_B = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2}$$

$k_B$ : Boltzmannkonstante,  $h$ : Plancksches Wirkungsquantum,  $c$ : Lichtgeschwindigkeit.

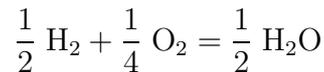
- Was ist die Dimension der Konstante  $\sigma_B$  ?
- Was ist die Einheit im SI-System ?
- Berechnen Sie den Zahlenwert für SI-Einheiten.
- Berechnen Sie die Konstante im sogenannten cgs-System (cm statt m, g statt kg).

7. Wir betrachten eine typische Reaktionsgleichung (bei Druck  $p$  und Temperatur  $T$ )



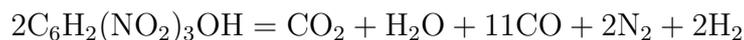
Schreiben Sie den Sachverhalt, der durch diese Gleichung beschrieben wird, in Worten nieder!

- Ist die Gleichung richtig?
- Ist die folgende Gleichung auch korrekt?



- Bleibt die Stoffmenge (in mol) für jedes Element bei einem Formelumsatz erhalten?
- Bleibt die Energie innerhalb des Reaktionssystems bei festem  $T$  und  $p$  erhalten?
- Bleibt die Masse bei einem Formelumsatz erhalten?
- Bleibt die Ladung erhalten?

8. Pikrinsäure reagiert bei der Explosion ungefähr nach folgender Reaktionsgleichung

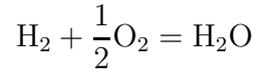


- Prüfen Sie die Stöchiometrie und korrigieren Sie, wenn nötig.
- Wie viele Liter Gasvolumen werden aus 100 g Pikrinsäure bei 400 K und Atmosphärendruck ( $p = 101.3 \text{ kPa}$ ) gebildet, wenn die Idealgasgleichung  $pV = nRT$  ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) gilt?

9. Überlegen Sie sich, welche Basiseinheiten in Zukunft in besserer Weise definiert werden könnten. Machen Sie Vorschläge (Beachten und diskutieren Sie die grundsätzlichen Unterschiede bei den Definitionen der verschiedenen Basiseinheiten).

10. Die Beziehungen der chemischen Thermodynamik verknüpfen in praktisch nützlicher Weise thermische Effekte bei chemischen Reaktionen, chemische Gleichgewichtskonzentrationen und Energieausbeuten bei 'Kraftmaschinen', die auf chemischen Reaktionen beruhen (Wärmekraftmaschinen, Elektromotoren), das soll hier an einem wichtigen Beispiel erläutert und berechnet werden.

Für die Reaktion



findet man in den JANAF Tabellen (J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 1985) die folgenden Daten für 1 bar =  $10^5$  Pa (=  $p^\ominus$ , man darf in guter Näherung Idealgasverhalten annehmen).

$T/\text{K}$	$\Delta_{\text{R}}H^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{R}}G^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$
400	-242.846	-223.901
700	-245.632	-208.812
1500	-250.265	-164.376

(a) Der Wert von  $\Delta_{\text{R}}H^\ominus$  lässt sich relativ leicht durch Messung der Verbrennungswärme von Wasserstoff ermitteln. Für  $\Delta_{\text{R}}G^\ominus$  kann man zum Beispiel die Spannung einer geeigneten elektrochemischen Zelle messen ( $E_{\text{MK}}^\ominus$ ). Welche Spannung würde man bei 400 K messen?

(b) Berechnen Sie die Reaktionsentropien für die drei Temperaturen. Wie könnte man also zum Beispiel für eine solche Reaktion die Reaktionsentropie  $\Delta_{\text{R}}S^\ominus$  messen? (Weg der Messung noch einmal explizit beschreiben.) Wenn Sie mehrere Wege zur Bestimmung von  $\Delta_{\text{R}}S^\ominus$  finden, beschreiben Sie diese.

(c) Für den maximalen ('reversiblen') Wirkungsgrad einer 'chemischen' Wärmekraftmaschine (z.B. Verbrennungsmotor) gilt

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Hierbei ist  $\eta$  das Verhältnis aus der gewonnenen mechanischen Arbeit  $W$  und der bei der höheren Temperatur gewonnenen Reaktionswärme  $Q$  (negative Reaktionsenthalpie  $-\Delta_{\text{R}}H^\ominus$  bei der 'Verbrennungstemperatur'  $T_2$ ), also  $\eta = |W|/Q$ .  $T_1$  ist die Temperatur des Kühlmittels.

Berechnen Sie den maximalen Wirkungsgrad und die gewinnbare mechanische Energie pro mol  $\text{H}_2$  (oder  $\text{H}_2\text{O}$ ) und pro kg  $\text{H}_2$ , wenn die Wärmekraftmaschine bei den drei Temperaturen  $T_2 = 400, 700$  und  $1500$  K arbeitet und die Kühlmitteltemperatur jeweils  $400$  K entspricht.

(d) Berechnen Sie die mechanische (= elektrische) Energie pro mol und pro kg  $\text{H}_2$ , die mit einer elektrochemischen Zelle bei  $400$  K maximal gewonnen werden könnte.

(e) Die Gleichgewichtsdampfdrücke von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  im Gleichgewicht mit Wasser sind sehr gering und daher schwer messbar. Sie lassen sich aber genau aus den thermodynamischen Daten berechnen. Führen Sie diese Rechnung für  $1$  bar  $\text{H}_2\text{O}$  Dampf bei  $400$  K,  $700$  K und  $1500$  K durch. Welcher Molenbruch des ursprünglich eingesetzten Wassers liegt als  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  vor?

## 11. Messung der Entropie eines Stoffes

Damit Sie sich die experimentelle Bestimmung der Entropie eines Stoffes veranschaulichen können, sei dies hier am Beispiel von Brom (elementar) anhand von

experimentellen Daten nachvollzogen (D.L. Hildenbrand, W. R. Kramer, R. A. Mc Donald and D. R. Stull, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4129 (1958)). Es sind graphisch die folgenden Integrale zu bestimmen (mit  $S(0 \text{ K}) = 0$ ):

$$\begin{aligned}
 S(T) = S(0 \text{ K}) &+ \int_0^{T_{\text{Schm.}}} \frac{C_p(T')}{T'} dT' + \frac{\Delta_{\text{Schm.}} H}{T_{\text{Schm.}}} \\
 &+ \int_{T_{\text{Schm.}}}^{T_{\text{Siede}}} \frac{C_p(T')}{T'} dT' + \frac{\Delta_{\text{Verd.}} H}{T_{\text{Siede}}} \\
 &+ \int_{T_{\text{Siede}}}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT'
 \end{aligned}$$

Wenn ein Wert von  $S$  unterhalb der Siedetemperatur bestimmt werden soll, ist entsprechend früher abzubrechen. Man hat  $T_{\text{Schm.}} = 265.9 \text{ K}$ ;  $T_{\text{Siede}} = 332.503 \text{ K}$  (1 bar);  $\Delta_{\text{Schm.}} H = 10.571 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{Verdampfung}} H = 29.563 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(a) Es wurden 179 Daten für  $C_p$  bestimmt (die beigefügte Tabelle enthält geglättete Werte). Tragen Sie  $C_p/T$  graphisch auf Millimeterpapier auf und bestimmen Sie die benötigten Integrale durch Abzählen der Kästchen (Fläche unter der Funktion). Ermitteln Sie die Werte von  $S$  bei 100, 200 und 298.15 K und vergleichen Sie mit den Werten aus den JANAF Tabellen. Sie können die Integration auch mit Hilfe eines numerischen Integrationsverfahrens (z.B. Simpson Regel) von Hand oder auf dem Computer ausführen (informatikgestützte Chemie). Nehmen Sie an, dass zwischen 0 und 15 K gilt:  $C_p = \alpha \cdot T^3$  (Debyesches  $T^3$ -Gesetz).

(b) Sie können die Integration auch anders durchführen. Die spezifische Wärme  $C_p$  ist die Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur (bei gegebenem Druck  $p$ )

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Das Integral ist also

$$\int_0^H \frac{1}{T} dH'$$

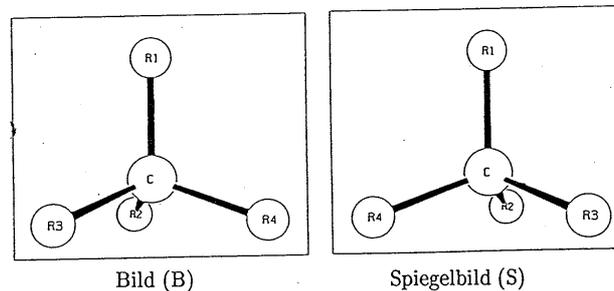
Bei der Messung geht man so vor, dass man ausgehend von tiefen Temperaturen ( $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ) die Enthalpie  $H$  erhöht (durch Zufuhr elektrischer Energie). Nach jeder Energiezufuhr misst man die Temperatur. Man kann nun  $H$  als Funktion von  $T$  auftragen, und aus der Ableitung nach  $T$  die spezifische Wärme  $C_p$  bestimmen, anschliessend integrieren. Man kann aber auch die Messpunkte  $1/T$  als Funktion von  $H$  auftragen und direkt das Integral  $S = \int_0^H (1/T) dH'$  graphisch ermitteln. Beim Schmelzen und Verdampfen bleibt jeweils  $1/T$  konstant, während sich  $H$  erhöht. Man kann also direkt  $S$  durch diese Integration ermitteln. Führen Sie das auch mit den Daten durch (Verdampfungsenthalpie und Schmelzenthalpie sind automatisch in der Darstellung  $1/T = f(H)$  berücksichtigt!).

(c) Tabelle der Messdaten

	T/K	$\frac{H - H_0}{T}$ /cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	C <sub>p</sub> /cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	15	0.479	1.725
	20	.955	3.040
	25	1.501	4.309
	30	2.059	5.364
	35	2.595	6.226
	40	3.095	6.929
	45	3.554	7.500
	50	3.973	7.968
	55	4.354	8.355
	60	4.701	8.683
	65	5.019	8.969
	70	5.310	9.228
	80	5.829	9.682
	90	6.280	10.074
	100	6.677	10.419
	110	7.031	10.728
	120	7.352	11.011
	130	7.643	11.273
	140	7.911	11.520
	150	8.159	11.755
	160	8.392	11.981
	170	8.609	12.200
	180	8.814	12.416
	190	9.009	12.632
	200	9.196	12.851
	210	9.376	13.077
	220	9.549	13.315
	230	9.719	13.570
	240	9.885	13.848
	250	10.049	14.157
	260	10.215	14.504
Solid	265.90	10.312	14.732
Liquid	265.90	19.816	18.579
	270	19.796	18.487
	280	19.746	18.300
	290	19.693	18.164
	298.15	19.651	18.089

Tabelle 9.1 Thermodynamische Daten für Brom.

## 12. Reaktionsenthalpie und Gleichgewicht bei chiralen Molekülen Bei Molekülen der Form



mit vier verschiedenen Substituenten am Kohlenstoffatom gibt es zwei Isomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Enantiomere). Im Rahmen der bis heute erreichten Messgenauigkeit ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus = 0$  und  $K_p = 1$ .

$$B = S \quad \Delta_R H^\ominus = 0 \quad K_p = 1 = \frac{p_S}{p_B}$$

(a) Wie gross sind dann  $\Delta_R G^\ominus$  und  $\Delta_R S^\ominus$  ?

(b) Berechnen Sie  $K_p$  (genau!) bei 300 K, wenn der Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen dem stabileren 'Bild' und dem weniger stabilen 'Spiegelbild'  $10^{-14} \text{ J mol}^{-1}$  beträgt (Sie dürfen  $\Delta E = \Delta_R H^\ominus = \Delta_R G^\ominus$  annehmen). Dieser Energieunterschied entspricht einer theoretischen Schätzung für die Aminosäure Alanin (L-Form stabiler). Wieviele Moleküle pro mol Gleichgewichtsmischung gibt es mehr von der 'stabileren' Form bei 300 K?

Äussern Sie sich zur Bedeutung dieses Überschusses im Gleichgewicht für das natürliche Vorkommen nur der L-Aminosäuren in der Biologie.

13. Am 11.11.91 um 11.11 Uhr konnte man tatsächlich in einer international bekannten Schweizer Tageszeitung folgende Mitteilung lesen:

'Energieerzeugung im Fusionsreaktor'

"Am europäischen Zentrum für Fusionsforschung JET in Culham bei Oxford ist am Samstag erstmals ein Gemisch der Wasserstoffisotope Tritium und Deuterium auf eine Temperatur von 200 bis 300 Millionen Grad gebracht worden. Dabei verschmolzen die Atomkerne erwartungsgemäss zu Helium, unter Abgabe eines Neutrons sowie grosser Energiemengen in der Form von Wärme ... Im Lauf der am Samstag durchgeführten Experimente entstanden bei zwei Probeläufen von je einigen Sekunden Dauer etwa 1.7 Megawatt Fusionsenergie pro Sekunde, die über die gekühlten Wände abgeführt wurden".

Zusammenfassung: "... Erstmals konnte ein Gemisch von Tritium und Deuterium gezündet werden. Dabei entstanden pro Sekunde 1.7 Megawatt." Äussern Sie sich zum Bericht.

14. In welchem Zeitraum (Jahrhundert/Jahrzehnte) und wo war S. Arrhenius wissenschaftlich tätig? Nennen Sie drei seiner wichtigsten wissenschaftlichen Leistungen!

15. Stickoxide

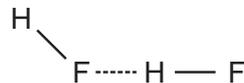
(a) Formulieren Sie die stöchiometrische Reaktionsgleichung für die Bildung von  $\text{NO}_2$  aus den Elementen.

(b) Die Luftreinhalteverordnung von 1992 verlangt für Ölheizungen einen oberen Grenzwert von 120 mg  $\text{NO}_2$  pro Normalkubikmeter trockenem Abgas (d.h. 1 m<sup>3</sup> Gas bei 0°C und 1 atm, mit noch 3%  $\text{O}_2$  im Abgas). Geben Sie die Zusammensetzung des getrockneten Abgases in mol-% an für Ar,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{CO}_2$ . Sie dürfen annehmen, dass die Verbrennung von 'Öl' der mittleren Zusammensetzung  $(\text{CH}_2)_n$  mit Luftsauerstoff vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt, und dass der obere Grenzwert für  $\text{NO}_2$  gerade um 50% unterschritten ist (d.h. 60 mg  $\text{NO}_2$ ); (primär liegt hauptsächlich NO vor). Die Zusammensetzung trockener Luft vor dem Brenner ist (in mol-%)  $\text{N}_2$  (78%),  $\text{O}_2$  (21%), Ar (1%). Eine *Näherungsrechnung* genügt.

(c) Wieviel kg Öl werden für 1 m<sup>3</sup> Abgas (getrocknet, unter Normalbedingungen) verbrannt (Näherungsrechnung genügt)?

(d) Die Verbrennungswärme von 1 kg Heizöl wird mit 10200 kcal angegeben. Berechnen Sie die entsprechende Energie in kJ und in kWh.

16. Fluorwasserstoff HF bildet im Dampf Dimere  $(\text{HF})_2$  und höhere Polymere  $(\text{HF})_{n>2}$  mit Wasserstoffbrückenbindungen.  $(\text{HF})_2$  ist gewinkelt, etwa



(a) Berechnen Sie die Zahl der Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade für das HF-Molekül und für das  $(\text{HF})_2$ -Molekül.

(b) Berechnen Sie molare Wärmekapazitäten ('spezifische Wärmen')  $\overline{C}_V$ (Translation),  $\overline{C}_V$ (Rotation),  $\overline{C}_V$ (Schwingung) und insgesamt  $\overline{C}_V$  und  $\overline{C}_p$  bei 'tiefer' Temperatur (z.B. 100 K) und bei 'hoher' Temperatur (z.B. 4000 K) jeweils für HF und  $(\text{HF})_2$ . Geben Sie die Werte in Vielfachen von  $R$  in einer Tabelle an.

(c) Wie ändert sich die Wärmekapazität  $C_p$  von 10 mol HF, wenn dieses bei 100 K vollständig zu  $(\text{HF})_2$  dimerisiert? (Angabe der Wärmekapazitäten vor und nach der Dimerisierung in J/K).

17. Stoffwechsel.

(a) Ein Mensch erzeugt durch seinen Metabolismus (Stoffwechsel) pro Tag eine Wärmemenge von etwa 10<sup>4</sup> kJ. Wie gross wäre der Temperaturanstieg des Menschen an einem Tag unter der Annahme, dass er ein abgeschlossenes System darstellt und deshalb die Wärme vollständig zum Aufheizen des Körpers verwendet werde (Annahme: Körper von 75 kg ungefähr mit der spezifischen Wärme von Wasser).

(b) Der Mensch ist jedoch ein offenes System und eine grosse Wärmemenge wird durch Verdampfen von Wasser an die Umgebung abgegeben. Wieviel kg Wasser müsste ein Mensch pro Tag verdampfen, um seine Körpertemperatur hierdurch konstant auf 37 °C zu halten? Die Verdampfungsenthalpie von Wasser beträgt  $\Delta_v H = 4.33 \times 10^4 \text{ J/mol}$  bei 37 °C.

18. Sehr häufig findet man zur Erläuterung des Verständnisses der Entropie die Angabe, dass grosse Entropie mit 'viel Unordnung' und kleine Entropie mit 'hoher Ordnung' verknüpft sind. Äussern Sie sich anhand des hier Besprochenen zu diesem 'Verständnis' des Begriffes Entropie.



## 10 Anhang

### 10.1 PHYSIKALISCHE FUNDAMENTALKONSTANTEN

Die Zahlen in diesem Anhang <sup>1</sup> stammen alle von der CODATA Empfehlung der physikalischen Fundamentalkonstanten aus dem Jahr 2002 [Mohr 2005] (online auf <http://physics.nist.gov/constants>) und aus der Zusammenstellung der Daten von der Particle Data Group aus dem Jahr 2004 [Eidelman 2004] (online auf <http://pdg.lbl.gov>), für Details, siehe Anmerkungen unten. In Klammern sind die Unsicherheiten als Standardabweichung der letzten zuverlässigen Ziffern angegeben.

---

<sup>1</sup>Nach: “Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry”, E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami, A.J. Thor, IUPAC, Royal Society of Chemistry (London), in Vorbereitung.

<i>Grösse</i>	<i>Symbol</i>	<i>Wert</i>	<i>Notiz</i>
magnetische Konstante	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ (definiert)	1
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c_0$	$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ (definiert)	
elektrische Konstante	$\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c_0^2$	$8.854\,187\,817\dots \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$	1, 2
charakteristische Impedanz des Vakuums	$Z_0 = \mu_0 c_0$	$376.730\,313\,461\dots \Omega$	2
Plancksche Konstante	$h$	$6.626\,069\,3(11) \times 10^{-34} \text{ J s}$	
	$\hbar = h/2\pi$	$1.054\,571\,68(18) \times 10^{-34} \text{ J s}$	
	$hc_0$	$1.986\,445\,61(34) \times 10^{-25} \text{ J m}$	
Fermis Kopplungskonstante	$G_F/(\hbar c_0)^3$	$1.166\,37(1) \times 10^{-5} \text{ GeV}^{-2}$	3
schwacher Mischungs- winkel $\theta_W$	$\sin^2 \theta_W$	$0.222\,15(76)$	4, 5
Elementarladung	$e$	$1.602\,176\,53(14) \times 10^{-19} \text{ C}$	
Elektronenmasse	$m_e$	$9.109\,382\,6(16) \times 10^{-31} \text{ kg}$	
Protonenmasse	$m_p$	$1.672\,621\,71(29) \times 10^{-27} \text{ kg}$	
Neutronenmasse	$m_n$	$1.674\,927\,28(29) \times 10^{-27} \text{ kg}$	
atomare Massenkonstante	$m_u = 1 \text{ u}$	$1.660\,538\,86(28) \times 10^{-27} \text{ kg}$	6
Avogadrokonstante	$L, N_A$	$6.022\,141\,5(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	7
Boltzmannkonstante	$k, k_B$	$1.380\,650\,5(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	
Faradaykonstante	$F = Le$	$9.648\,533\,83(83) \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	
molare Gaskonstante	$R$	$8.314\,472(15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	
Nullpunkt der Celsiusskala		$273.15 \text{ K}$ (definiert)	
Molvolumen des idealen Gases, $p = 100 \text{ kPa}$ , $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$	$V_m$	$22.710\,981(40) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	8
Standardatmosphäre	atm	$101\,325 \text{ Pa}$ (definiert)	
Feinstrukturkonstante	$\alpha = \mu_0 e^2 c_0 / 2h$	$7.297\,352\,568(24) \times 10^{-3}$	
	$\alpha^{-1}$	$137.035\,999\,11(46)$	
Bohrscher Radius	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$	$5.291\,772\,108(18) \times 10^{-11} \text{ m}$	
Hartreeenergie	$E_h = \hbar^2 / m_e a_0^2$	$4.359\,744\,17(75) \times 10^{-18} \text{ J}$	
Rydbergkonstante	$R_\infty = E_h / 2hc_0$	$1.097\,373\,156\,852\,5(73) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$	
Bohrshes Magneton	$\mu_B = e\hbar / 2m_e$	$9.274\,009\,49(80) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$	
magnetisches Moment des Elektrons	$\mu_e$	$-9.284\,764\,12(80) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$	
Landéscher $g$ -Factor für freies Elektron	$g_e = 2\mu_e / \mu_B$	$-2.002\,319\,304\,371\,8(75)$	
Kernmagneton	$\mu_N = (m_e / m_p) \mu_B$	$5.050\,783\,43(43) \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$	

(1)  $\text{H m}^{-1} = \text{N A}^{-2} = \text{N s}^2 \text{ C}^{-2}$ ;  $\text{F m}^{-1} = \text{C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

(2)  $\varepsilon_0$  und  $Z_0$  können exakt aus den definierten Werten von  $\mu_0$  und  $c_0$  berechnet werden.

(3) Der Wert der Fermikopplungskonstante ist von der Particle Data Group [Eidelman 2004] empfohlen.

(4) Beim schwachen Mischungswinkel  $\theta_W$  nennt man  $\sin^2 \theta_W$  auch gelegentlich den Weinbergparameter. Es gibt zahlreiche Schemata, die sich in den für die Bestimmung von  $\sin^2 \theta_W$  verwendeten Massen unterscheiden (siehe Kapitel 10 in [Eidelman 2004]). Der hier angegebene Wert [Mohr 2005] basiert auf dem 'on-shell'-Modell, das die Beziehung  $\sin^2 \theta_W = 1 - (m_W/m_Z)^2$  verwendet, während die Grössen  $m_W$  und  $m_Z$  die Massen des  $W^\pm$ - und  $Z^0$ -Bosons bedeuten.

<i>Quantity</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Notiz</i>
magnetisches Moment des Protons	$\mu_{\text{p}}$	$1.410\,606\,71(12) \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$	
gyromagnetisches Verhältnis des Protons	$\gamma_{\text{p}} = 4\pi\mu_{\text{p}}/h$	$2.675\,222\,05(23) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	
abgeschirmtes magnetisches Moment des Protons (H <sub>2</sub> O, kugelförmig, 25 °C)	$\mu'_{\text{p}}/\mu_{\text{B}}$	$1.520\,993\,132(16) \times 10^{-3}$	
abgeschirmtes gyromagneti- sches Verhältnis des Protons (H <sub>2</sub> O, kugelförmig, 25 °C)	$\gamma'_{\text{p}}/2\pi$	$42.576\,387\,5(37) \text{ MHz T}^{-1}$	
Stefan-Boltzmann Konstante	$\sigma = 2\pi^5 k^4/15h^3 c_0^2$	$5.670\,400(40) \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$	
erste Strahlungskonstante	$c_1 = 2\pi h c_0^2$	$3.741\,771\,38(64) \times 10^{-16} \text{ W m}^2$	
zweite Strahlungskonstante	$c_2 = h c_0/k$	$1.438\,775\,2(25) \times 10^{-2} \text{ m K}$	
Newtonsche Gravitations- konstante	$G$	$6.6742(10) \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$	
Standarderdbeschleunigung	$g_{\text{n}}$	$9.806\,65 \text{ m s}^{-2}$ (defined)	

(Anmerkungen, fortgesetzt)

(5) Die Particle Data Group [Eidelman 2004] gibt den Wert  $m_{\text{W}} = 80.425(38) \text{ GeV}/c_0^2$ ,  $m_{\text{Z}} = 91.1876(21) \text{ GeV}/c_0^2$  an. Ihr empfohlener Wert ist  $\sin^2 \theta_{\text{W}} = 0.231\,20(15)$  und basiert auf dem  $\overline{\text{MS}}$ -Schema. Der zugehörige on-shell Wert beträgt  $\sin^2 \theta_{\text{W}} = 0.222\,80(35)$ . Der effektive Parameter hängt auch noch vom Energiebereich oder von der Impulsübertragung ab.

(6) u ist die (vereinigte) atomare Masseneinheit.

(7) Siehe [Seyf 1994] und andere Artikel in derselben Ausgabe von *Metrologia* über die genaue Messung der Avogadrokonstante.

(8) Das Molvolumen eines idealen Gases bei  $p = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $t = 0 \text{ °C}$  beträgt  $22.413\,996(39) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .