

PC I

Robert Adam

Stand: 21. Juni 2018

Vorwort

Dieses Skript wurde nach bestem Wissen und Gewissen von mir geschrieben, wobei ich versucht habe, alles korrekt darzustellen. Nichtsdestotrotz kann ich nicht für die Fehlerfreiheit des Skript-Inhalts garantieren.

Sollten dir Fehler egal welcher Natur (inhaltlich, Rechtschreibung, etc.) auffallen, dann sende bitte eine E-Mail an robby@alexanderadam.de damit ich den Fehler verbessern kann.

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	1
1.1	Allgemeines	1
1.1.1	Größen und Konstanten	1
1.1.2	Einheit des Druckes	2
1.1.3	Die Absolute Temperaturskala	2
1.1.4	Empirische Gasgesetze	3
1.1.5	Thermomechanische Eigenschaften von Materialien	4
1.1.6	Mittlere Molmasse	4
1.1.7	Mittelwerte bei kontinuierlichen Verteilungen	5
1.1.8	Intermolekulare Wechselwirkungen	5
1.2	Aggregatzustände	7
1.3	Ideale Gase	8
1.3.1	Das ideale Gasgesetz	8
1.3.2	Mischungen idealer Gase	9
1.3.3	Elemente der kinetischen Gastheorie	10
1.4	Reale Gase	14
1.4.1	Das Lennard-Jones Potential	14
1.4.2	Zustandsgleichungen realer Gase	15
1.4.3	Die Boyle-Temperatur	20
1.4.4	Isothermen und Maxwell-Konstruktion - Verflüssigung	21
1.4.5	Kritischer Punkt	22
1.4.6	Theorem der übereinstimmenden Zustände	23
2	Thermodynamik	27
2.1	Begriffe und Definitionen	27
2.2	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	29
2.2.1	Innere Energie und Enthalpie	33
2.2.2	Wärmekapazitäten	35
2.2.3	Adiabatische Prozesse	39
2.3	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	44
2.3.1	Der Carnot'sche Kreisprozess	45
2.3.2	Einführung der Entropie	48
2.3.3	Eigenschaften der Entropie	50
2.3.4	Absolute Entropien und Dritter Hauptsatz	52
2.3.5	Freie Energie und freie Enthalpie	55
2.3.6	Gibbs'sche Hauptgleichungen	57
2.3.7	Maxwell-Beziehungen	58

Inhaltsverzeichnis

2.3.8	Interpretation der freien Energie und freien Enthalpie	61
2.4	Mischungen	62
2.4.1	Partielle molare Größen	62
2.4.2	Das chemische Potential	66
2.4.3	Ideale Mischungen	69
2.4.4	Reale Mischungen - Exzessgrößen	71
2.4.5	Das Raoult'sche Gesetz	73
2.4.6	Das Henry'sche Gesetz	76
2.4.7	Mischungen abseits der Grenzfälle	76
2.4.8	Standardpotential für unendlich verdünnte Lösungen	77
2.4.9	Der Nernst'sche Verteilungssatz	78
2.4.10	Löslichkeit	79
2.4.11	Kolligative Eigenschaften	79
2.5	Chemisches Gleichgewicht	86
2.5.1	Zustandekommen des chemischen Gleichgewichts	87
2.5.2	Gleichgewichtskonstanten	90
2.5.3	Druck- und Temperaturabhängigkeit der GG-Konstanten	95
2.6	Phasengleichgewichte	97
2.6.1	Das Gibbs'sche Phasengesetz	97
2.6.2	Einkomponentensysteme - Reinstoffe	100
2.6.3	Binäre Systeme	104
3	Elektrochemie	115
3.1	Elektrochemische Zellen	115
3.1.1	Die Galvanische Zelle	115
3.1.2	Elektrolytische Zelle	116
3.1.3	Die Stockholmer Konvention	116
3.2	Zellreaktion und EMK	118
3.3	Galvanispannung und elektrochemisches Potential	120
3.4	Elektrodenpotentiale	124
3.4.1	Elektrodentypen	126
4	Kinetik chemischer Reaktionen	127
4.1	Begriffe	127
4.2	Einfache Geschwindigkeitsgesetze	128
4.2.1	Reaktionen 0. Ordnung	128
4.2.2	Reaktionen 1. Ordnung	129
4.2.3	Reaktionen 2. Ordnung	130
4.2.4	Bestimmen der Reaktionsordnung	131
4.2.5	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	132
4.3	Komplexe Reaktionen	133
4.3.1	Kinetik reversibler Reaktionen	134
4.3.2	Parallelreaktionen 1. Ordnung	136
4.3.3	Folgereaktion 1. Ordnung	137

5 Experimente	141
5.1 Geschwindigkeitsverteilung eines Gases	141
5.2 Das Drosselexperiment	142

1 Grundlagen

1.1 Allgemeines

1.1.1 Größen und Konstanten

- Die **Stoffmenge** n "misst" die Teilchenanzahl N in Paketen, die mol genannt werden. Ein Mol entsprechen dabei $6,022 \cdot 10^{22}$ Teilchen. Für die Umrechnung der Stoffmenge in die absolute Teilchenanzahl existiert die Avogadrokonstante N_A deren Wert genau $6,022 \cdot 10^{22} \frac{1}{mol}$ ist.

$$N = n \cdot N_A$$

- Das **Molvolumen** oder auch "molares Volumen" V_m beschreibt das Volumen, welches genau ein Mol des entsprechenden Stoffes einnimmt.

$$V_m = \frac{V}{m}$$

- Die Boltzmannkonstante k_B stellt die Wärmekapazität eines einzelnen Teilchens dar. Somit hängt sie über die Avogadro-Konstante mit der universellen Gaskonstante R zusammen:

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

Mit der Boltzmannkonstante können also (thermodynamische) Gleichungen, die sich auf eine Stoffmenge n beziehen so umgeschrieben werden, dass sie sich auf ein einzelnes Teilchen beziehen.

- Der **Molenbruch** x_i ist ein Maß für die Konzentration eines Stoffes anhand des Anteils seiner Stoffmenge n_i an der Gesamtstoffmenge n_{ges} .

$$x_i = \frac{n_i}{n_{ges}} = \frac{n_i}{\sum n_k} \quad (1.1)$$

Der Vorteil ist, dass es sich bei dem Molenbruch um ein genormtes Konzentrationsmaß handelt, dh. die Summe aller Molenbrüche muss stets 1 ergeben ($\sum x_i =$

1 Grundlagen

1), was dafür sorgt, dass sehr viele Gleichungen deutlich vereinfacht werden, wenn sie sich auf den Molenbruch als Konzentrationseinheit beziehen. Außerdem ist es eine dimensionslose Größe (hat keine Einheit) und ist sowohl Temperatur-, als auch Druckunabhängig.

- Der **Partialdruck** p_i eines Stoffes (im Normalfall eines Gases) gibt den Anteil des Druckes des Gases am Gesamtdruck p_{ges} an. Anderst formuliert gibt er den Druck an, den das Gas bei den gegebenen Umständen ausüben würde, wenn es als einzige Komponente im System vorhanden wäre. Somit ist der Gesamtdruck über die Summe aller Partialdrücke gegeben.

$$p_{ges} = \sum p_i \quad (1.2)$$

1.1.2 Einheit des Druckes

Historisch bedingt gibt es einige verschiedene Einheiten für den Druck p . Die SI-Definition des Druckes ist "Kraft pro Fläche" und hat die dementsprechende Einheit, der der Name Pascal Pa zugewiesen wurde.

$$[p] = \frac{[F]}{A} = 1 \frac{N}{m^2} = 1 Pa$$

Weitere Druckeinheiten sind die "Ätmosphäre" (atm), die den Druck relativ zum Atmosphärendruck misst, das "Torr" oder auch "Millimeter Quecksilbersäule" ($mmHg$), welches den Druck relativ zu dem statischen Druck den ein Millimeter einer Quecksilbersäule erzeugt misst und das "Bar" (bar), welches den Druck relativ zu einer 10m Wassersäule misst. All diese Einheiten können selbstverständlich ineinander umgerechnet werden:

$$1 atm = 760 mmHg = 1,013 bar = 1,013 \cdot 10^5 Pa$$

1.1.3 Die Absolute Temperaturskala

Die absolute Temperaturskala misst die Temperatur relativ zum absoluten Nullpunkt der Temperatur, der aus dem Verhalten von Gasen extrapoliert wurde (siehe Abb. 1.1). Dazu wurde der Druck eines Gases als Funktion der Temperatur in $^{\circ}C$ (ϑ) gemessen, bis zu den tiefsten erreichbaren Temperaturen. Bis dorthin wurde ein lineares Verhalten gefunden, welches einer tieferen Temperatur einen tieferen Druck zuordnet. Die so erhaltene Gerade wurde dann einfach bis zu einem Schnittpunkt mit der x-Achse extrapoliert (weiter gezeichnet). Bei noch tieferen Temperaturen müsste der Druck nach diesem Modell einen negativen Wert annehmen, was aber physikalisch keinen Sinn macht, sodass daraus folgt, dass es wohl keine tieferen

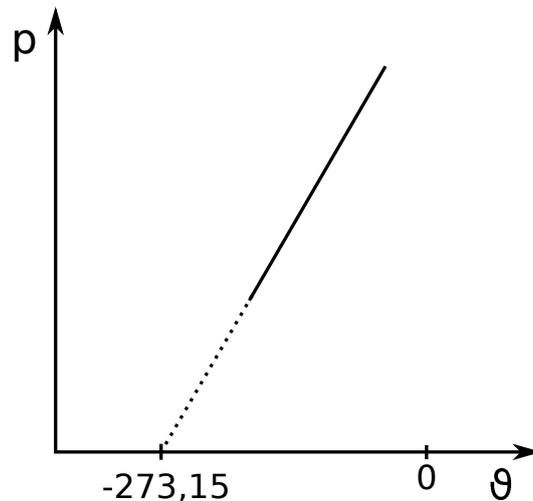


Abbildung 1.1: Skizzierter Verlauf des Druckes eines Gases als Funktion der Temperatur

Temperaturen geben kann. Dieser x-Achsenabschnitt entspricht also dem absoluten Nullpunkt.

Die absolute Temperaturskala oder auch **Kelvinskala** nimmt also diesen absoluten Temperaturnullpunkt als Ausgangspunkt. Dementsprechend gibt es keine negativen Werte auf dieser Skala, weswegen sie in eigentlich allen Formeln verwendet wird. Die Skalierung wurde allerdings in selber Schrittgröße wie bei der Celsius-Skala gewählt, sodass sich folgende Umrechnung zwischen der absoluten Temperatur T in Kelvin (K) und der Celsiustemperatur in $^{\circ}C$ ergibt:

$$\frac{T}{K} = \frac{\vartheta}{^{\circ}C} + 273,15$$

1.1.4 Empirische Gasgesetze

Bei den sogenannten empirischen Gasgesetzen handelt es sich um Gesetzmäßigkeiten des Verhaltens von Gasen, die über Versuche (empirisch) gefunden wurden.

Bei diesen Versuchen wurde stets die Stoffmenge des verwendeten Gases konstant gehalten, sowie eine weitere Zustandsgröße, sodass sich folgende Erkenntnisse ergaben:

- $T = const \Rightarrow p \propto \frac{1}{V}$
- $V = const \Rightarrow p \propto T$
- $p = const \Rightarrow V \propto T$

Aus diesen empirischen Gesetzen lässt sich die Zustandsgleichung eines idealen Gases

1 Grundlagen

(Gleichung (1.9)) herleiten.

1.1.5 Thermomechanische Eigenschaften von Materialien

Thermomechanische Eigenschaften eines Materials beschreiben das mechanische Verhalten eines Materials bei einer thermodynamischen Zustandsänderung. Es wird dabei zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten α , der die Volumenänderung des Materials bei Temperaturänderung und konstantem Druck beschreibt, dem Spannungskoeffizienten β , der die Änderung des Druckes eines Materials bei Temperaturänderung und konstantem Volumen beschreibt, und dem isothermen Kompressibilitätskoeffizienten κ , der die Volumenänderung eines Materials bei einer Druckänderung und konstanter Temperatur beschreibt.

$$\begin{aligned}\alpha &:= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{1}{V} \\ \beta &:= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{1}{p} \\ \kappa &:= \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{1}{V}\end{aligned}\tag{1.3}$$

Allgemein lassen sich diese Koeffizienten folgendermaßen in Zusammenhang setzen:

$$\alpha = \beta \cdot \kappa \cdot p\tag{1.4}$$

1.1.6 Mittlere Molmasse

Soll die mittlere Molmasse $\langle M \rangle$ eines Gemisches von verschiedenen Stoffen berechnet werden, so kann dies folgendermaßen getan werden:

$$\begin{aligned}\langle M \rangle &= \frac{m_{ges}}{n_{ges}} \\ &= \sum \left(\frac{n_i \cdot M_i}{n_{ges}} \right)\end{aligned}$$

In dieser Gleichung steckt wieder der Molenbruch, sodass dieser eingesetzt werden kann.

$$\langle M \rangle = \sum (x_i \cdot M_i)\tag{1.5}$$

1.1.7 Mittelwerte bei kontinuierlichen Verteilungen

Wenn eine Eigenschaft X über $F(X)$ kontinuierlich verteilt ist, so berechnet sich der lineare Mittelwert wie folgt:

$$\langle X \rangle = \int X \cdot F(X) dX \cdot \frac{1}{\int F(X) dX} \quad (1.6)$$

Der Bruch am Ende ist der Normierungsfaktor, dh wenn $F(X)$ bereits normiert ist, fällt dieser einfach.

Neben dem linearen Mittelwert gibt es ganz allgemein das sogenannte "n-te Moment der Verteilung $F(X)$ ", welches dann einfach so berechnet wird:

$$\langle X^n \rangle = \int X^n \cdot F(X) dX \cdot \frac{1}{\int F(X) dX} \quad (1.7)$$

Für $n = 1$ heißt dieses "Momenteneinfach" linearer Mittelwert und für $n = 2$ heißt das "Momentquadratischer Mittelwert". Ganz wichtig hierbei ist, dass die verschiedenen Mittelwerte nicht gleich sind (auch nicht nach dem Wurzelziehen):

$$\sqrt{\langle X^2 \rangle} = X_{rms} \neq \langle X \rangle$$

1.1.8 Intermolekulare Wechselwirkungen

Intermolekulare Wechselwirkungen beschreiben Wechselwirkungen zwischen mehreren verschiedenen Molekülen oder Atomen und werden fließen in die potentielle Energie E_{kin} eines Teilchens ein (in Abhängigkeit von Nachbarpartikeln)

Attraktive Wechselwirkungen

Bei den **attraktiven Wechselwirkungen** wird zwischen zwei verschiedenen Typen unterschieden. Beide haben jedoch gemein, dass sie proportional zu $-\frac{1}{r^6}$ sind. Beide gehören in die Kategorie der **Van-der-Waals-Kräfte**, welche diese Entfernungsabhängigkeit gemein haben.

Des Weiteren werden im Folgenden nur Wechselwirkungen zwischen elektrisch neutralen Teilchen betrachtet.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen Dabei handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen zwei polaren Teilchen (die also eine Ladungsverschiebung δq besitzen),

1 Grundlagen

die also ein permanentes Dipolmoment $\vec{\mu}$ besitzen. Dieses Dipolmoment zeigt dabei **stets vom negativen Ladungsschwerpunkt zum Positiven!**

$$\vec{\mu} = \delta q \cdot \vec{r} \quad (1.8)$$

Dies führt dazu, dass sich die Teilchen so zueinander ausrichten, dass sich die positiven und negativen Ladungsschwerpunkt immer gegenüber stehen (positiv gegenüber von negativ), dh. die Dipolmoment richten sich antiparallel zueinander aus. Sind zwei Teilchen perfekt zueinander ausgerichtet und werden dann in dieser Ausrichtung voneinander entfernt, so ergibt sich eine Proportionalität der Wechselwirkungen von $-\frac{1}{r^3}$. Da aber bei einer allgemeinen Betrachtung nicht von perfekt ausgerichteten Teilchen ausgegangen werden kann, muss über alle möglichen Ausrichtung gemittelt werden, was dann eine Abstandsabhängigkeit von $-\frac{1}{r^6}$

Dispersions-Wechselwirkungen Dabei handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen Teilchen, die einen temporären Dipol erzeugen, was durch eine inhomogene Elektronendichte um den Kern erreicht wird. So kann es geschehen, dass die Elektronendichte auf einer Seite des Kerns höher ist, sodass auf dieser Seite ein negativer Ladungsschwerpunkt entsteht, während gleichzeitig auf der anderen ein Positiver entsteht. Diese so entstandenen Dipole sind aber nur von kurzer Dauer, da die Elektronendichte im nächsten Moment schon wieder ganz anders aussehen kann. Deswegen erzeugen diese Wechselwirkungen auch keine Ausrichtung der Teilchen zueinander, allerdings kann ein temporärer Dipol in seinem Nachbarpartikel ebenfalls einen solchen induzieren (induzierter Dipol), der dann natürlich genau entgegengesetzt ausgerichtet ist, als der Erste. Da diese Wechselwirkungen auf Verschiebungen der Elektronendichte beruhen, sind sie im Regelfall bei größeren Molekülen aufgrund der größeren Elektronenhülle (leichter polarisierbar) stärker. In den meisten Fällen sind die Dispersion-Wechselwirkungen sogar (deutlich) stärker, als die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen .

Repulsive Wechselwirkungen

Repulsive Wechselwirkungen spielen vor Allem bei sehr geringen Abständen eine Rolle, denn sie sind Proportional zu $\frac{1}{r^{12}}$. Grund für diese abstoßenden Wechselwirkungen ist dann eine Durchdringung der Elektronenhüllen der beiden Atomen, bzw. Molekülen, bei der dann die elektrostatische Abstoßung der Elektronen und der beiden Kerne und - noch viel stärker - die Verletzung des Pauli-Prinzips.

Wenn die Elektronenhüllen überlappen, befinden sich auf einmal mehrere Elektronen am selben Ort. Wenn das allerdings voll besetzte Orbitale sind, so sind bereits Elektronen in allen möglichen Kombinationen der Quantenzahlen vorhanden. Wenn nun also noch ein weiteres Elektron (oder gar eine ganze Reihe von Elektronen) hinzu kommt wäre es automatisch mit einem der bereits vorhandenen Elektronen

in allen vier Quantenzahlen identisch, was aber nicht sein darf. Deshalb resultieren daraus sehr starke quantenmechanische Abstoßungskräfte.

1.2 Aggregatzustände

»Als **Aggregatzustände** werden die unterschiedlichen Zustände eines Stoffes bezeichnet, die sich durch bloße Änderungen von Temperatur oder Druck ineinander umwandeln können.«[1]

Bei der Einteilung der Aggregatzustände wird nach folgender Systematik vorgegangen:

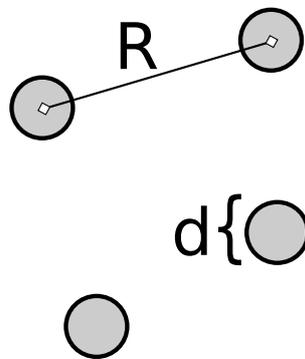


Abbildung 1.2: Skizze zu den für die Systematik der Aggregatzustände wichtigen Größen, dem mittleren Teilchenabstand R und der Teilchendimension d

- Gasförmiger Zustand - $R \gg d$
 - Einteilung in **ideale** (ohne Wechselwirkungen) und **reale** (mit Wechselwirkungen) Gase
- kondensierte Zustände - $R \approx d$
 - Flüssigkeiten
 - * einfache (molekulare) Flüssigkeiten
 - * komplexe Flüssigkeiten - Dabei handelt es sich um Flüssigkeiten, deren kleinster Bestandteil ein Zusammenschluss von mehreren Molekülen besteht (z.B. Kolloide oder Flüssigkristalle)
 - Festkörper

1 Grundlagen

- * amorphe Festkörper (nur Nahordnung - z.B. Gläser)
- * kristalline Festkörper (Nah- und Fernordnung)
- Plasmazustand - Hier besitzen die Atome so viel Energie, dass sich die Elektronen unabhängig von den Atomrümpfen bewegen können und somit das Atom als solches verloren geht.

1.3 Ideale Gase

Ein **ideales Gas** beschreibt ein Gas, welches nur in der Theorie existiert, da einige Annahmen zur Vereinfachung des Verhaltens eines solchen Gases getroffen werden:

- Die Gasteilchen besitzen kein Eigenvolumen
- Zwischen den Gasteilchen gibt es keine (attraktiven) Wechselwirkungen
- Die Gasteilchen erfahren lediglich vollkommen elastische Stöße

1.3.1 Das ideale Gasgesetz

Der Zustand eines (idealen) Gases wird durch äußere Größen, sogenannter **Zustandsvariablen** bestimmt:

- Druck p
- Volumen V
- Temperatur T

Das Verknüpfen dieser Zustandsgrößen führt dann letztendlich zu einer **Zustandsgleichung**. Im Falle des idealen Gases führt es zu der sogenannten "Zustandsgleichung des idealen Gases" oder kurz "ideales Gasgesetz". Dieses folgt aus der sogenannten "kinetischen Gastheorie".

$$pV = nRT \quad (1.9)$$

In dieser Gleichung kommt die universelle Gaskonstante R vor, die in allen Zustandsgleichung von Gasen (auch von Realen) vor.

$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Des Weiteren kommt in Gleichung (1.9) auch die Stoffmenge n vor, die prinzipiell auch als Zustandsgröße angesehen werden kann, da die Stoffmenge allerdings im Normalfall konstant bleibt (geschlossenes System) wird sie oft extra betrachtet.

Nichtsdestotrotz hat die Stoffmenge einen erheblichen Einfluss auf den Zustand des Gases.

Unter Verwendung der Boltzmannkonstante k_B kann die Zustandsgleichung eines idealen Gases auch auf die tatsächliche Teilchenanzahl N anstatt der Stoffmenge n zurück geführt werden:

$$pV = Nk_B T$$

Das ideale Gasgesetz liefert auch für reale Gase ziemlich gute Näherungen, solange hohe Temperaturen und geringe Drücke vorhanden sind. Ein niedriger Druck erhöht den mittleren Abstand R der Teilchen untereinander, sodass die Näherung $d \approx 0$ immer besser erfüllt wird. Die hohe Temperatur sorgt hingegen dafür, dass die Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen mit kinetischer Energie "kompensiert", bzw. überschattet werden, sodass die Näherung der fehlenden Wechselwirkungen immer besser wird. Selbstverständlich spielt auch das betrachtete Gas eine große Rolle in der Qualität der Näherung. So lässt sich Helium sehr gut als ideales Gas beschreiben (kleine Gasteilchen, quasi keine Wechselwirkungen), wohingegen Ammoniak schon nicht mehr so gute Ergebnisse liefert.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei idealen Gasen ist die Tatsache, dass sie aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen nicht verflüssigt werden können.

Die thermomechanischen Koeffizienten eines idealen Gases können mit Hilfe von Gleichung (1.3) berechnet werden und ergeben sich dann als

$$\bullet \alpha = \beta = \frac{1}{T} \qquad \bullet \kappa = \frac{1}{p}$$

1.3.2 Mischungen idealer Gase

Bei diesem Vorgang sollen mehrere ideale Gase der Stoffmengen n_i in einem Behälter des Volumens V und der Temperatur T gemischt werden. Nun stellt sich die Frage, wie hoch der Gesamtdruck p_{ges} in diesem Behälter ist und ob und wie dieser von der Zusammensetzung des Gemisches abhängt.

Dieser Gesamtdruck kann über Gleichung (1.2) berechnet werden. da es sich bei allen beteiligten Komponenten um ideale Gase handelt, kann der jeweilige Druck über die Zustandsgleichung eines idealen Gases (siehe Gleichung (1.9)) und der entsprechenden Stoffmenge n_i berechnet werden.

$$p_{ges} = \sum p_i = \sum n_i \cdot \frac{RT}{V}$$

Die Stoffmenge der Einzelkomponenten können aber auch durch ihren Molenbruch

1 Grundlagen

(siehe Gleichung (1.1)) ersetzt werden:

$$\begin{aligned} p_{ges} &= \sum \left(x_i \cdot n_{ges} \cdot \frac{RT}{V} \right) \\ &= n_{ges} \cdot \frac{RT}{V} \cdot \sum x_i \end{aligned}$$

Da aber die Summe aller Molenbrüche immer 1 ergibt ergibt sich für den Gesamtdruck einfach

$$p_{ges} = n_{ges} \cdot \frac{RT}{V}$$

Das bedeutet die Zusammensetzung eines Gemisches idealer Gase ist nicht relevant für den Druck des Gemisches, da nur die Gesamtstoffmenge aller Gase ausschlaggebend ist.

Aus diesem Zusammenhang lässt sich aber auch der Anteil des Druckes pro Stoffmenge berechnen der, multipliziert mit dem Stoffmengenanteil eines Stoffes, den Partialdruck des entsprechenden Stoffes ergibt.

$$\begin{aligned} p_i &= n_i \cdot \frac{p_{ges}}{n_{ges}} \\ &= \frac{n_i}{n_{ges}} \cdot p_{ges} \end{aligned}$$

Wenn nun noch die Definition des Molenbruchs (siehe Gleichung (1.1)) eingesetzt wird ergibt sich das sogenannte **Daltonische Partialdruckgesetz**:

$$p_i = x_i \cdot p_{ges} \tag{1.10}$$

1.3.3 Elemente der kinetischen Gastheorie

Im Folgenden soll nun die klassische Mechanik auf Teilchen eines (idealen) Gases angewendet werden. Die **kinetische Gastheorie** im Allgemeinen ist ein Teilgebiet der statistischen Thermodynamik.

Um die klassische Mechanik anwenden zu können, ist zunächst einmal interessant, mit welcher Geschwindigkeit sich die Gasteilchen überhaupt bewegen. Dabei gilt zu beachten, dass sich natürlich nicht alle Teilchen gleich schnell bewegen, sodass ein Mittelwert gefunden werden muss, mit dem dann das Gesamtverhalten des Gases angenähert werden kann.

Um allerdings den Mittelwert ausrechnen zu können, wird eine Verteilungsfunktion F (in diesem Falle also eine Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit $F(v)$) benötigt. Diese kann entweder experimentell (siehe 5.1) bestimmt werden oder aber für ein

ideales Gas theoretische hergeleitet werden, was dann zur **Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung** führt:

$$F(v) = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{\frac{1}{2}Mv^2}{RT}} \quad (1.11)$$

Wie zu erkennen ist steht im Exponenten von e ein Bruch, der im Zähler die kinetische Energie (pro Mol) und im Nenner die thermische Energie enthält. Des Weiteren ist anzumerken, dass diese bereits Verteilung normiert ist.

Mit Hilfe dieser Geschwindigkeitsverteilung kann nun die wahrscheinlichste Geschwindigkeit \hat{v} der Teilchen eines idealen Gases bestimmt werden. Diese ist durch das Maximum von $F(v)$ gegeben:

$$\begin{aligned} \frac{dF(v)}{dv} &\stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow \hat{v} &= \sqrt{\frac{2RT}{M}} \end{aligned}$$

Verhältnisse der Geschwindigkeiten

Wenn die wahrscheinlichste, die lineare mittlere und die quadratische mittlere Geschwindigkeit für Teilchen eines idealen Gases berechnet werden, so fällt auf, dass sie stets in einem festen Verhältnis zueinander stehen:

$$\begin{aligned} &\sqrt{\langle v^2 \rangle} : \langle v \rangle : \hat{v} \\ &= \sqrt{3} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{2} \\ &= 1 : 0,92 : 0,82 \end{aligned} \quad (1.12)$$

Druck eines idealen Gases

Um den Druck eines idealen Gases berechnen zu können, muss zunächst einmal ein einzelnes Gasteilchen der Masse m und der eindimensionalen Geschwindigkeit v_x in einem kubischen Behälter der Kantenlänge l betrachtet werden.

Da sich der Druck gleichmäßig auf alle Wände verteilt genügt es eine Seite (der Fläche $A = l^2$) zu beobachten. Wenn nun das Teilchen gegen die Wand prallt, so kehrt sich sein Impuls um, sodass es danach mit der gleichen Geschwindigkeit in die entgegengesetzte Richtung fliegt. Die Impulsänderung des Teilchens ist also gegen durch

$$\begin{aligned} \Delta p_{\text{Teilchen}} &= p_{\text{nach}} - p_{\text{vor}} \\ &= -mv_x - mv_x \\ &= -2mv_x \end{aligned}$$

1 Grundlagen

Die Impulserhaltung besagt nun, dass auf die betrachtete Wand der Impuls $\Delta p_{Wand} = -\Delta p_{Teilchen} = 2mv_x$ wirkt, bzw. die Wand eine entsprechende Impulsänderung pro Stoß erfährt.

Als nächstes muss die Anzahl an Stößen in einer Zeit t berechnet werden. Für jeden Stoß muss das Teilchen zur anderen Wand und wieder zurück fliegen, sodass sich die Zahl der Stöße folgendermaßen berechnen lässt:

$$\frac{v_x \cdot t}{2l}$$

Dementsprechend ergibt sich für die Impulsübertragung auf die Wand

$$\begin{aligned} p(t) &= \frac{v_x \cdot t}{2l} \cdot 2mv_x \\ &= \frac{mv_x^2 t}{l} \end{aligned}$$

Somit wirkt auf die Wand die Kraft F

$$\begin{aligned} F &= \frac{dp(t)}{dt} \\ &= \frac{mv_x^2}{l} \end{aligned}$$

Daraus resultiert dann der Druck auf die Wand der Fläche A

$$\begin{aligned} p &= \frac{F}{A} \\ &= \frac{\frac{mv_x^2}{l}}{l^2} \\ &= \frac{mv_x^2}{l^3} \\ &= \frac{mv_x^2}{V} \end{aligned}$$

Mit dieser Formel kann also der Druck, den ein einzelnes Gasteilchen verursacht berechnet werden. Soll dies auf ein Gas aus mehreren Teilchen N erweitert werden, so muss diese Formel natürlich mit der Anzahl der Teilchen multipliziert werden und außerdem muss die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ (siehe (1.7)) eingesetzt werden. Dabei gilt für die mittlere quadratische Geschwindigkeit folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \\ &= 3\langle v_x^2 \rangle \\ \Leftrightarrow \langle v_x^2 \rangle &= \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \end{aligned}$$

Obige Umformung ist gültig, da im zeitlichen Mittel $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ gilt.

Damit sieht die Gesamtformel so aus:

$$\begin{aligned} p &= N \cdot \langle {}^1p \rangle \\ &= N \cdot \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{V} \\ &= \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \langle v^2 \rangle \end{aligned}$$

Durch eine kleine Umformung kann aus dieser Gleichung die sogenannte **Grundgleichung der kinetischen Gastheorie** erhalten werden:

$$pV = \frac{1}{3} N \langle v^2 \rangle \quad (1.13)$$

Wenn nun die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ mit Hilfe der Maxwell-Boltzmannschen-Geschwindigkeitsverteilung (siehe (1.11)) berechnet wird (siehe (1.7)) ergibt sich diese als

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} \quad (1.14)$$

Eingesetzt in die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie ergibt sich mit ein paar Handgriffen die Zustandsgleichung eines idealen Gases:

$$\begin{aligned} pV &= \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \frac{3RT}{M} \\ &= \cancel{N_A} \cdot n \cdot \frac{M}{\cancel{N_A}} \cdot \frac{RT}{M} \\ &= nRT \end{aligned}$$

Mittlere kinetische Energie eines Mols Gasteilchen

Einem einzelnen Teilchen kann für eine reine Translationsbewegung, dh solange es nur die drei Freiheitsgrade in x-, y- und z-Richtung hat, eine kinetische Energie in folgender Form zugeordnet werden:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$$

Über eine Mittlung der kinetischen Energien der Einzelteilchen kann dann auch die mittlere kinetische Energie einer bestimmten Menge, z.B. einem Mol Gasteilchen bestimmt werden.

$$E_{kin_m} = N_A \cdot \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

Da aber von identischen Teilchen ausgegangen wird, kann der Bruch $\frac{m}{2}$ aus der Mittlung heraus gezogen werden.

$$E_{kin_m} = N_A \cdot \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

1 Grundlagen

Nun wird die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ aus Gleichung (1.14) eingesetzt.

$$\begin{aligned} E_{kin_m} &= \frac{1}{2} N_A m \frac{3RT}{M} \\ &= \frac{1}{2} M \frac{3RT}{M} \end{aligned}$$

Somit kann also diese mittlere kinetische Energie eines Mols eines idealen Gases über diese Formel berechnet werden.

$$E_{kin_m} = \frac{3}{2} RT \quad (1.15)$$

Aus dieser Gleichung können nun zwei Dinge abgelesen werden:

1. Die mittlere kinetische Energie ist proportional zur Temperatur T oder anders formuliert: Die Temperatur ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie
2. Wie Eingangs erwähnt besitzen Teilchen, für die diese Gleichung gilt genau 3 Freiheitsgrade, sodass man an dieser Gleichung sehen kann, dass der **Gleichverteilungssatz der Energie** gilt. Dieser besagt, dass ein Freiheitsgrad genau $\frac{1}{2}RT$ zur inneren Energie eines Systems beiträgt.

1.4 Reale Gase

Die Tatsache, dass es **reale Gase** geben muss, die in ihrem Verhalten von dem eines idealen Gases abweichen ist recht leicht zu verstehen. Wenn nämlich die Zustandsgleichung eines idealen Gases (siehe Gleichung (1.9)) betrachtet wird, so ergibt sich, dass bei einer isobaren Abkühlung bis zum absoluten Nullpunkt das Volumen immer kleiner wird, bis es am Nullpunkt schließlich Null wird. Somit würde das Gas "verschwinden", was ja aber nicht sein kann.

Neben der Tatsache, dass Gasteilchen ein Eigenvolumen haben, das nicht einfach verschwinden kann, kommt bei genügend starker Abkühlung auch noch die Verflüssigung eines Gases bei tiefen Temperaturen zum Tragen, welches nur durch intermolekulare Wechselwirkungen erklärt werden kann.

1.4.1 Das Lennard-Jones Potential

Das sogenannte **Lennard-Jones-Potential** beschreibt die potentielle Energie E_{pot} (das "Potential") eines neutralen Teilchens in Abhängigkeit seines Abstands zu einem weiteren neutralen Teilchen. Dabei kombiniert es die attraktiven und repulsiven

Wechselwirkungen mit der entsprechenden Abstandsabhängigkeit miteinander.

$$E_{pot}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.16)$$

Dabei sind ϵ und r_0 stoffcharakteristische Konstanten und r ist der Abstand der Mittelpunkte der Teilchen. ϵ ist dabei der Betrag des minimalen Potentials und r_0 der Abstand, bei dem $E_{pot} = 0$ gilt. Wie in Abb. 1.3 zu sehen ist, besitzt das Lennard-

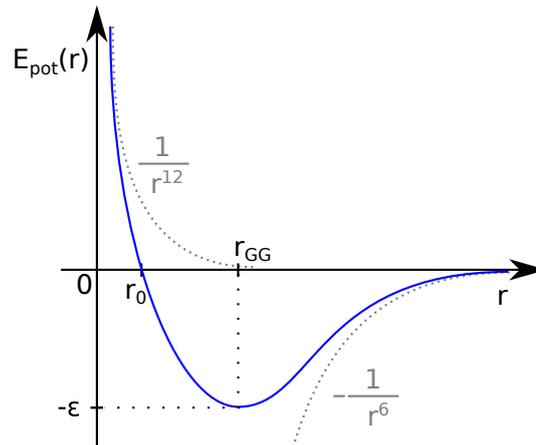


Abbildung 1.3: Grafische Auftragung des Lennard-Jones-Potentials

Jones ein Minimum, was den energetisch stabilsten (da energetisch geringster) Zustand darstellt. Der dabei eingenommene Gleichgewichtsabstand r_{GG} ist jener, der bevorzugt zwischen eingenommen wird und bei Berechnung des Abstands ergibt sich stets

$$r_{GG} = \sqrt[6]{2} \cdot r_0$$

1.4.2 Zustandsgleichungen realer Gase

Im Gegensatz zu den idealen Gasen gibt es für reale Gase sehr viele verschiedene Zustandsgleichungen, die unterschiedlich genau und anschaulich sind. Im Folgenden sollen die zwei Wichtigsten, bzw. Gebräuchlichsten genauer erläutert werden.

Die Virial-Gleichung

Die **Virial-Gleichung** beschreibt den Zustand eines realen Gases als Abweichung von dem Verhalten eines idealen Gases. Dafür wird der sogenannte Realgasfaktor (oder Kompressibilitätsfaktor) Z ein.

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.17)$$

1 Grundlagen

Für ein ideales Gas muss also unabhängig von den Bedingungen gelten

$$pV_m = RT$$
$$\frac{pV_m}{RT} = Z = 1$$

Reale Gase weisen dagegen eine Abweichung von $Z = 1$ in Abhängigkeit des herrschenden Drucks p oder Teilchenkonzentration $\frac{1}{V_m}$ auf, die immer größer werden, je geringer der mittlere Teilchenabstand wird (Bei steigendem Druck, bzw. steigender Teilchenkonzentration).

Dieses Verhalten kann experimentell bestimmt (bei konstanter Temperatur den Druck, bzw. die Teilchenkonzentration ändern und dann Z bestimmen) und dann grafisch aufgetragen werden. Wie in Abb. 1.4 zu erkennen ist, weichen reale Gase im

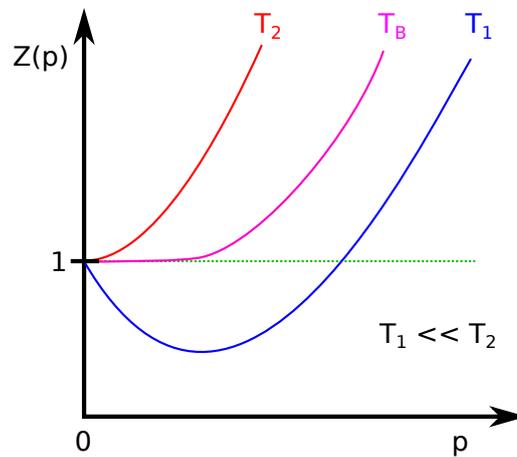


Abbildung 1.4: Grafische Auftragung von $Z(p)$ gegen den herrschenden Druck p bei verschiedenen Temperaturen. In grün zu sehen ist die Kurve für ein ideales Gas. Eine Auftragung von $Z(\frac{1}{V_m})$ würde zum selben Ergebnis führen.

Normalfall von dem Verhalten von idealen Gasen ab. Allerdings scheint es eine Temperatur zu geben, bei der sich ein reales Gas für geringe Drücke annähernd wie ein ideales Gas verhält. Diese Temperatur wird auch **Boyle-Temperatur** T_B genannt. Charakteristisch für die Isotherme der Boyle-Temperatur ist, dass ihre Anfangssteigung gleich Null ist.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z(p)}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$$

Eine weitere Erkenntnis aus Abb. 1.4 ist, dass die Funktion $Z(p)$, bzw. $Z(\frac{1}{V_m})$ scheinbar gut durch ein Polynom angenähert werden kann. Dazu kann eine Potenzreihe verwendet werden, was den Vorteil bietet, dass diese beliebig lang gemacht, also beliebig genau, werden kann. Und genau diese Potenzreihe wird dann Virial-Gleichung

genannt.

$$\begin{aligned} Z(p) &= 1 + B_p(T) \cdot p + C_p(T) \cdot p^2 + \dots \\ Z\left(\frac{1}{V_m}\right) &= 1 + B_V(T) \cdot \frac{1}{V_m} + C_V(T) \cdot \left(\frac{1}{V_m}\right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.18)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $B_{p/V}(T)$, $C_{p/V}(T)$, ... heißen dabei **Virialkoeffizienten** und sind selbstverständlich **temperaturabhängig** (Reale Gase verhalten sich ja mit unterschiedlicher Temperatur auch anders)!

Meist genügt es die Virial-Gleichung bis zum Glied zweiter Ordnung zu entwickeln, um eine ausreichend genaue Zustandsgleichung eines realen Gases zu erhalten.

Die Van-der-Waals-Gleichung

Bei der Van-der-Waals-Gleichung handelt es sich um die älteste und anschaulichste Zustandsgleichung für reale Gase, allerdings auch um eine der Ungenauesten. Sie wurde 1873 von Van-der-Waals im Rahmen seiner Doktorarbeit aufgestellt und wurde zehn Jahre später sogar mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Die Herangehensweise ist die Folgende: Wenn ein hypothetisches Gas per Knopfdruck seine intermolekularen Kräfte ein und ausschalten könnte und als große Gaswolke frei von Fremdeinwirkung und mit abgeschalteten Wechselwirkungen im Raum schweben würde und dann per Knopfdruck die Wechselwirkungen eingeschaltet würden, so würde sich die Gaswolke komprimieren. Das bedeutet, dass die intermolekularen Wechselwirkungen den selben Effekt wie ein äußerer Druck haben. Somit kann also von einem inneren Druck", bzw. **Binnendruck** gesprochen werden, der auf reale Gase aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen entsteht. Dieser Binnendruck wurde von Van-der-Waals mit Hilfe einer Konstanten a und dem molaren Volumen durch $\frac{a}{V_m^2}$ definiert. Dieser Binnendruck muss also zu dem äußeren Druck addiert werden um für die intermolekularen Wechselwirkungen zu kompensieren.

Der nächste Punkt ist das Eigenvolumen der Gasteilchen, welches ja einen Teil des dem Gas zur Verfügung stehenden Volumen einnimmt. Somit steht also den Gasteilchen das Gesamtvolumen minus einen Betrag proportional zum Eigenvolumen, dem sogenannten **Kovolumen** b , zur Verfügung.

Wenn diese "Kompensationen" in die Zustandsgleichung eines idealen Gases eingesetzt werden, so ergibt sich daraus die Van-der-Waals-Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (1.19)$$

Die Konstanten a und b heißen **Van-der-Waals-Konstanten** und werden im Gegensatz zu den Virialkoeffizienten als Temperaturunabhängig angesehen.

1 Grundlagen

Bei genauerer Betrachtung der Gleichung fällt sogar auf, dass Van-der-Waals unwissentlich die Abstandsabhängigkeit der attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen mit in seiner Gleichung integriert hat. Der Binnendruck ist proportional zu $\frac{1}{V_m^2}$ und ein Volumen selbst ist proportional zu r^3 . Somit ist also der Binnendruck proportional zu $\frac{1}{r^6}$, was genau die Abstandsabhängigkeit der attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen entspricht.

Um nachvollziehen zu können wie sich das Kovolumen eines Gases berechnen lässt, kann wieder einmal das Kugelmodell strapaziert werden. Dazu werden zwei Kugeln des Radius r betrachtet, die sich in nächster Annäherung befinden (sich also berühren). Der Abstand zwischen den Kugelschwerpunkten beträgt dann genau $2r$. Würde es sich bei den um ein ideales Gas handeln, so würde die Kugel nur aus

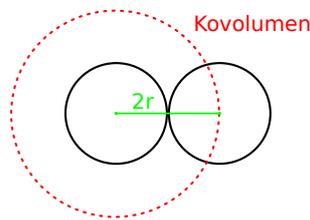


Abbildung 1.5: Skizze zum Kovolumen b

ihrem Schwerpunkt bestehen, dh wenn nun das Kovolumen bestimmt werden soll muss bestimmt werden, wo sich der Schwerpunkt aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Kugeln (Gasteilchen) nicht mehr aufhalten kann. Dabei fällt auf, dass sich der Schwerpunkt der einen Kugel nur auf den Abstand $2r$ an den Schwerpunkt der zweiten Kugel annähern kann, sodass also insgesamt das Volumen einer Kugel mit dem Radius $2r$ unerreichbar ist.

$$V = \frac{4}{3}\pi(2r)^3$$

Da dieser Raum aber für 2 Schwerpunkte gleichzeitig unerreichbar ist, muss noch durch 2 geteilt werden, um das Kovolumen für ein Teilchen 1b zu berechnen.

$${}^1b = \frac{4}{3}\pi 4r^3$$

Wenn dieses Kovolumen für ein Teilchen zu dem Eigenvolumen eines solchen Teilchens

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$$

verglichen wird, so fällt auf, dass es sich bei dem Kovolumen genau um das Vierfache des Eigenvolumens handelt.

$${}^1b = 4V_1$$

Da sich das eigentliche Kovolumen b aber auf ein Mol Teilchen bezieht, muss diese Gleichung noch mit N_A multipliziert werden.

$$\begin{aligned} b &= 4N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \\ &= 4V_m \end{aligned} \tag{1.20}$$

Vergleich Van-der-Waals- und Virialgleichung

Da die Van-der-Waals- und Virialgleichung beide das Verhalten, bzw. den Zustand eines realen Gases beschreiben, müssen sie auch irgendwie ineinander überführbar sein. Dazu wird wie folgt vorgegangen:

1. Die Van-der-Waals-Gleichung wird nach dem Druck p aufgelöst.

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

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$= \frac{RT}{V_m} \cdot \left(\frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}}\right) - \frac{a}{V_m^2}$$

2. Da das Kovolumen b im Normalfall deutlich kleiner, als das molare Volumen V_m ist, kann der Bruch $\frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}}$ als Taylor-Reihe entwickelt werden (Substitution von $\frac{b}{V_m}$ mit x und anschließende Rücksubstitution).

$$\frac{1}{1 - x} = 1 + x + x^2 + \dots \quad \text{für } |x| < 1$$

$$\Rightarrow \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^2 + \dots$$

3. Diese Taylor-Entwicklung kann nun in obige Gleichung eingesetzt werden.

$$p = \frac{RT}{V_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{V_m} + \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^2 + \dots\right) - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^2 + \dots - \frac{a}{RT} \cdot \frac{1}{V_m}$$

$$= 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot \frac{1}{V_m} + b^2 \cdot \frac{1}{V_m^2} + \dots$$

4. Wenn diese Gleichung nun mit der Virialgleichung (siehe Gleichung (1.18)) verglichen wird (Die Form in Abhängigkeit des molaren Volumens), so kann durch Koeffizientenvergleich folgender Zusammenhang zwischen den Virialkoeffizienten und den Van-der-Waals-Konstanten gefunden werden:

$$B_V(T) = b - \frac{a}{RT}$$

$$C_V(T) = b^2 \tag{1.21}$$

1 Grundlagen

Dabei ist jedoch wichtig, dass diese Gleichheit **rein formal** ist! Durch Berechnung der Virialkoeffizienten durch die Van-der-Waals-Konstanten ist die so erhaltene Virialgleichung natürlich nur so genau, wie die Van-der-Waals-Gleichung und ungenauer, als die Virialgleichung, bei der die Koeffizienten separat bestimmt wurden. Das wird allein schon durch die Tatsache klar, dass die Virialkoeffizienten eigentlich temperaturabhängig sind, was durch die Berechnung der als temperaturunabhängig angenommenen Van-der-Waals-Konstanten natürlich nicht der Fall ist.

1.4.3 Die Boyle-Temperatur

Die Boyle-Temperatur (siehe Abb. 1.4) T_B kann natürlich nicht nur experimentell bestimmt werden, sondern auch den Zustandsgleichungen berechnet werden. Dazu wird ausgenutzt, dass die entsprechende Isotherme des Realgasfaktors Z (siehe Gleichung (1.17)) am Anfang die Steigung Null hat. Das bedeutet es muss gelten:

$$\left(\frac{\partial Z(\frac{1}{V_m})}{\partial \frac{1}{V_m}} \right)_{T_B} \stackrel{!}{=} 0$$

Zur Bestimmung von T_B soll im Folgenden die Virial-Entwicklung (siehe Gleichung (1.18)) verwendet werden, sodass sich der Realgasfaktor $Z(\frac{1}{V_m})$ durch folgenden Ausdruck berechnen lässt.

$$Z\left(\frac{1}{V_m}\right) = 1 + B_V(T) \cdot \frac{1}{V_m} + C_V(T) \cdot \frac{1}{V_m^2}$$

Als Näherung kann dabei angenommen werden, dass alle Terme zweiter und höherer Ordnung wegen des Faktors $\frac{1}{V_m^n}$ gegen Null streben und somit vernachlässigt werden können.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z(\frac{1}{V_m})}{\partial \frac{1}{V_m}} \right)_{T_B} &\stackrel{!}{=} 0 \\ B_V(T_B) &\stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Aus obiger Beziehung folgt also, dass der Virialkoeffizient $B_V(T_B)$ bei der Boyle-Temperatur gleich Null sein muss. Anhand des Zusammenhangs der Virialkoeffizienten mit den Van-der-Waals-Konstanten (siehe (1.21)) kann die Boyle-Temperatur auch über die Van-der-Waals-Konstanten berechnet werden.

$$\begin{aligned} B_V(T_B) &= 0 \\ b - \frac{a}{RT_B} &= 0 \\ \frac{1}{T_B} &= \frac{bR}{a} \end{aligned}$$

Somit kann also die Boyle-Temperatur direkt aus den Van-der-Waals-Konstanten berechnet werden.

$$T_B = \frac{a}{bR} \quad (1.22)$$

Am Beispiel von Argon kann gezeigt werden, dass die Boyle-Temperatur über Gleichung (1.22) in guter Näherung bestimmt werden kann. So ergibt eine Berechnung aus den Van-der-Waals-Konstanten einen Wert von $T_B = 502K$. Experimentell wurde die Boyle-Temperatur für Argon auf $T_B = 411K$. Die Berechnung weicht zwar um knapp 100 K von dem tatsächlichen Ergebnis ab, aber zur groben Abschätzung reicht das allemal.

1.4.4 Isothermen und Maxwell-Konstruktion - Verflüssigung

Isothermen im pV-Diagramm eines realen Gases können mit Hilfe der Van-der-Waals-Gleichung (siehe Gleichung (1.19)) folgendermaßen berechnet werden ($T = const.$):

$$p(V_m) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Wenn nun verschiedene Isothermen berechnet werden, so fällt auf, dass diejenigen tieferer Temperaturen einen Bereich besitzen, bei dem sie ein steigendes molares Volumen bei gleichzeitig steigendem Druck vorhersagt, was aber physikalisch keinen Sinn macht (Das molare Volumen sinkt stets mit steigendem Druck). Um dieses Problem aus der Welt zu schaffen, wird die von Maxwell vorgeschlagene Konstruktion (**Maxwell-Konstruktion**) verwendet, bei dieser Bereich durch eine Gerade ersetzt wird, sodass die Fläche unter der Geraden und der Isothermen (A_1) gleich groß der Fläche über der Geraden und der Isothermen (A_2) ist. Das hat damit zu tun, dass die Fläche in einem pV-Diagramm einer Arbeit entspricht und laut dem Energieerhaltungssatz keine Energie verloren werden kann. Mit Hilfe dieser Maxwell-Konstruktion kann die Van-der-Waals-Gleichung auch die Verflüssigung eines Gases vorhersagen, denn rechts der Maxwell-Konstruktion befindet sich das Gas im gasförmigen Zustand und links davon im Flüssigen. Dabei beschreibt V_1 das molare Volumen in der Flüssigkeit und V_2 das in der Gasphase. Die "Maxwell-Gerade" selbst beschreibt dabei den Vorgang der Verflüssigung, da sie bei nahezu konstantem Druck eine große, sprunghafte Änderung des molaren Volumens prognostiziert, was genau dem Verflüssigen, bzw. Verdampfen entspricht. Des Weiteren herrscht bei Bewegung auf dieser "Maxwell-Gerade" ein Gleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit, sodass sich beim Verbinden aller Geraden-Endpunkte ein **Zwei-Phasen-Gebiet** (grün in Abb. 1.6) entsteht. Das bedeutet, dass innerhalb dieses Gebiets ein Gleichgewicht der beiden Aggregatzustände herrscht.

Der nächste wichtige Punkt ist, dass es eine Isotherme gibt, bei der die Maxwell-Konstruktion in nur einem einzigen Punkt C resultiert. Dieser Punkt wird kritischer Punkt genannt und er setzt sich aus dem kritischen (Mol)volumen V_c , dem kritischen

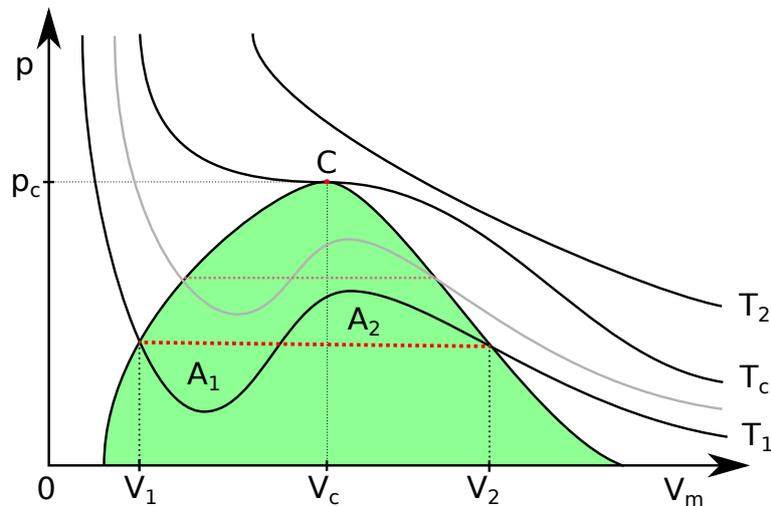


Abbildung 1.6: Grafische Auftragung der verschiedenen Isothermen eines realen Gases ($T_1 < T_c < T_2$)

Druck p_c und der kritischen Temperatur T_c zusammen. An diesem kritischen Punkt ist nicht zwischen Flüssigkeit und Gas zu unterscheiden. Temperaturen, die höher als T_c sind, werden als **überkritisch**, die die darunter liegen als **unterkritisch** bezeichnet.

Bei überkritischen Temperaturen ergibt sich kein Punkt mehr mit waagerechter Tangente, was zeigt, dass oberhalb der kritischen Temperatur **keine Verflüssigung möglich ist**. Solche Substanzen werden dann **überkritisches Fluid** genannt.

1.4.5 Kritischer Punkt

Ein **kritischer Punkt** im Allgemeinen ist ein Punkt, an dem die Unterscheidung zweier zuvor unterscheidbarer Phasen nicht länger möglich ist. Im Falle von Abb. 1.6 handelt es sich bei diesen beiden Phasen um die flüssige und gasförmige Phase.

Die zu diesem kritischen Punkt gehörenden Koordinaten (p_c, T_c, V_c) können aus der Zustandsgleichung realer Gase berechnet werden, indem 3 Informationen (also 3 Gleichungen) für den kritischen Punkt berücksichtigt werden. Die erste Information ist die Zustandsgleichung selbst, die für diesen Punkt aufgestellt werden kann.

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

Die nächsten beiden Informationen ergeben sich aus der Tatsache, dass am kritischen Punkt eine waagerechte Wendetangente vorliegt und somit die ersten beiden

Ableitungen der Zustandsgleichung Null sein müssen.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} &\stackrel{!}{=} 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} &\stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Somit ergibt sich ein Gleichungssystem aus 3 Gleichungen und 3 Unbekannten, so dass alle Unbekannten eindeutig bestimmt werden können. Durch Lösen dieses Gleichungssystems ergibt sich

$$\begin{aligned} p_c &= \frac{a}{27b^2} \\ T_c &= \frac{8a}{27bR} \\ V_c &= 3b \end{aligned} \tag{1.23}$$

Bei Vergleich mit der Berechnung der Boyle-Temperatur aus den Van-der-Waals-Konstanten (siehe Gleichung (1.22)) fällt auf, dass sich die kritische Temperatur auch über die Boyle-Temperatur berechnen lässt:

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{8a}{27bR} \\ &= \frac{8}{27} T_B \\ &\approx \frac{1}{3} T_B \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass die kritische Temperatur immer ungefähr ein Drittel der Boyle-Temperatur ist. Das bedeutet aber auch, dass sich nur überkritische Fluide annähernd wie ideale Gase verhalten können.

1.4.6 Theorem der übereinstimmenden Zustände

Dieses Theorem beruht auf der Annahme, dass sich alle Fluide an ihrem jeweiligen kritischen Punkt im selben thermodynamischen Zustand befinden.

Um einen solchen Zustand zu beschreiben werden sogenannte **reduzierte Zustandsvariablen** eingeführt:

$$\begin{aligned} p_r &= \frac{p}{p_c} \\ T_r &= \frac{T}{T_c} \\ V_r &= \frac{V}{V_c} \end{aligned} \tag{1.24}$$

1 Grundlagen

Die reduzierten Zustandsvariablen entstehen also einfach durch eine Division der aktuellen Größe mit der entsprechenden kritischen Größe. Somit erfüllen diese neuen Zustandsvariablen folgende Eigenschaften:

1. Sie sind dimensionslos, dh. sie besitzen keine Einheit, was bei Rechnung mit z.B. Logarithmen sehr nützlich ist.
2. Am kritischen Punkt haben alle reduzierten Zustandsvariablen den Wert 1, dh. eine Beschreibung mit diesen Variablen verläuft stets durch den kritischen Punkt bei (1,1,1)

Um eine Zustandsgleichung mit diesen reduzierten Variablen zu erhalten, können diese nach den tatsächlichen Größen umgeformt werden und mit Hilfe von Gleichung (1.23) können direkt Ausdrücke für die kritischen Größen eingesetzt werden:

$$\begin{aligned}p &= p_r \cdot p_c = p_r \cdot \frac{a}{27b^2} \\T &= T_r \cdot T_c = T_r \cdot \frac{8a}{27bR} \\V &= V_r \cdot V_c = V_r \cdot 3b\end{aligned}$$

Diese Beziehungen können nun in die Van-der-Waals-Gleichung (siehe (1.19)) eingesetzt werden.

$$\begin{aligned}\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) &= RT \\ \left(p_r \cdot \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{(V_r \cdot 3b)^2}\right) (V_r \cdot 3b - b) &= R \cdot T_r \cdot \frac{8a}{27bR} \\ p_r \frac{a}{27b^2} \cdot \cancel{b}(3V_r - 1) + \frac{a}{V_r^2 9b^2} \cdot \cancel{b}(3V_r - 1) &= T_r \frac{8a}{27b} \\ \frac{a}{27b} \cdot (3V_r - 1) \left(p_r + \frac{3a}{V_r^2}\right) &= \frac{a}{27b} \cdot 8T_r\end{aligned}$$

Durch leichtes Umschreiben kann daraus nun die sogenannte **reduzierte Van-der-Waals-Gleichung** erzeugt werden:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad (1.25)$$

Auffällig bei dieser Gleichung ist, dass in ihr keinerlei stoffspezifische Größen vorkommen, sodass diese Gleichung für ein beliebiges reales Gas gilt. Somit handelt es sich also um eine **universelle Zustandsgleichung realer Fluide**.

Da diese Gleichung aber auf der Van-der-Waals-Gleichung beruht, gelten für sie die selben Einschränkungen:

1. Nur eine Näherung

2. Nur vergleichbar für ähnlich aufgebaute Fluide (z.B. alle Teilchen haben eine ähnliche Form und Größe)

2 Thermodynamik

Bei der **Thermodynamik** handelt es sich um eine in sich geschlossene Theorie zur Beschreibung von **makroskopischen** Eigenschaften der Materie. Dabei beschränkt sich die herkömmliche Thermodynamik rein auf sogenannte Gleichgewicht -Zustände und macht Aussagen über die Möglichkeit (Freiwilligkeit) von Prozessen und deren energetische Änderungen.

Die komplette Thermodynamik beruht auf unbewiesenen Axiomen (Erfahrungstat-sachen), die in der Thermodynamik **Hauptsatz** genannt werden. Dem ist allerdings auch zuzuschreiben, dass die Thermodynamik komplett unabhängig von mikrosko-pischen Modellen ist, dh. sie gilt immer noch selbst wenn beispielsweise die Atom-theorie widerlegt werden würde. Insgesamt gibt es 4 Hauptsätze, die als Grundlage der ganzen Theorie dienen:

- 0. Hauptsatz: Definiert die absolute Temperatur T
- 1. Hauptsatz: Energieerhaltung - Definiert die innere Energie U
- 2. Hauptsatz: Richtung freiwilliger Prozesse - Definiert die Entropie S
- 3. Hauptsatz : Nernst'scher Wärmesatz - Definiert den absoluten Entropie-Nullpunkt

2.1 Begriffe und Definitionen

- **Zustandsgrößen:** »Eine Zustandsgröße ist eine makroskopische physikalische Größe, die ggf. zusammen mit anderen Zustandsgrößen den Zustand eines phy-sikalischen Systems beschreibt, aber im Rahmen der Betrachtung variabel ist. Für ein System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, blei-ben alle Zustandsgrößen konstant. Sie beschreiben den aktuellen Zustand eines Systems unabhängig davon, auf welchem Weg es zu diesem Zustand gekommen ist.«[2]
 - **extensiv:** Eine extensive Zustandsgröße ändert vervielfacht sich bei Ver-vielfachung des Systems (z.B. Volumen, Innere Energie, Masse, ...)

2 Thermodynamik

- **intensiv**: Eine intensive Zustandsgröße ist unabhängig von der Systemgröße (z.B. Temperatur, Druck, ...)
- Allgemein gilt folgender Zusammenhang

$$\frac{\text{extensiv}}{\text{extensiv}} = \text{intensiv}$$

Auf diesem Wege erzeugte intensive Größen werden auch als **pseudo-intensiv** bezeichnet.

- **Zustandsfunktion**: Eine Zustandsfunktion ist typischerweise eine Funktion einer Zustandsvariablen (Zustandsgröße). Charakteristisch für eine Zustandsfunktion ist, dass sie unabhängig von dem Weg einer Änderung ist. Das bedeutet, dass der **Satz von Schwarz** gelten muss (z ist hier die Zustandsfunktion):

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_1} \quad (2.1)$$

Des Weiteren gilt für eine Zustandsfunktion die **eulersche Kettenformel**:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_z \left(\frac{\partial x_2}{\partial z}\right)_{x_1} = -1 \quad (2.2)$$

- **Gleichgewichtszustand**: Ein Gleichgewichtszustand beschreibt einen zeitlich invarianten Zustand eines Systems, der nicht durch äußere Flüsse (z.B. Zuführung von Energie, Masse, o.Ä.) aufrecht erhalten wird. Anders formuliert bleiben bei einem Gleichgewichtszustand alle Zustandsgrößen des Systems konstant.
- **Prozess**: Ein Prozess beschreibt den Übergang eines System von einem Gleichgewichtszustand in einen Anderen. Da es für diese Änderung in den allermeisten Fällen mehrere Wege gibt, werden verschiedene Prozesstypen unterschieden:
 - **isotherm**: Der Prozess findet bei konstanter Temperatur statt ($\delta T = 0$)
 - **isobar**: Der Prozess findet bei konstantem Druck statt ($\delta p = 0$)
 - **isochor**: Der Prozess findet bei konstantem Volumen statt ($\delta V = 0$)
 - **adiabatisch**: Bei dem Prozess wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht ($\delta Q = 0$)
 - **isenthalpisch**: Bei dem Prozess ändert sich die Enthalpie des Systems nicht ($dH = 0$)

- **reversibel**: Das System befindet sich während des Prozesses zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht \Rightarrow Der Prozess ist zu jedem Zeitpunkt (ohne Änderung der Umgebung) umkehrbar
- **irreversibel**: Das System befindet sich während dem Prozess nicht immer im Gleichgewicht

2.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist lediglich eine spezielle Formulierung des Energieerhaltungssatzes aus der klassischen Mechanik, der die **Wärme** Q explizit als Beitrag zur **inneren Energie** U (Gesamtenergie eines Systems (aufgeteilt in viele verschiedene Energieformen)) eines Systems mit einbezieht.

Dabei beantwortet er die Frage nach der möglichen Änderung der inneren Energie eines geschlossenen Systems. Dabei gibt es 2 Möglichkeiten:

1. Austausch von Arbeit W mit der Umgebung
2. Austausch von Wärme Q mit der Umgebung

Mathematisch ergibt das dann folgenden Ausdruck:

$$\Delta U = Q + W$$

Obwohl Q und W selbstverständlich davon abhängig sind, auf welchem Weg die innere Energie des Systems geändert wird, ist U das nicht, sodass die Innere Energie eine Zustandsgröße ist.

Wichtig zu beachten ist, dass sich alle Größen in dieser Gleichung relativ zum System orientieren, dh. Q , bzw. W hat ein **negatives Vorzeichen**, wenn Wärme, bzw. Arbeit vom System an die Umgebung übertragen wird und somit die innere Energie des Systems geringer wird.

Am gebräuchlichsten ist es jedoch nur infinitesimal kleine Änderungen der inneren Energie zu betrachten.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.3)$$

Volumenarbeit

Die sogenannte **Volumenarbeit** ist diejenige Form von Arbeit die geleistet werden muss, um ein Volumen gegen einen Druck zu verändern.

2 Thermodynamik

Ein sogenanntes **einfaches System** ist ein System, in dem die einzige Form von geleisteter Arbeit die Volumenarbeit ist. Diese Vereinfachung erleichtert viele Rechnungen, sodass im Folgenden alle Systeme als einfache Systeme angenommen werden.

Um die Volumenarbeit zu verstehen kann sich ein Zylinder vorgestellt werden, der durch einen verschiebbaren Kolben im Inneren in zwei Hälften eingeteilt ist. Im unteren Bereich soll sich nun ein Gas befinden, welches sein Volumen vergrößern soll. Dazu muss es den Kolben nach oben verschieben. Allerdings wirkt auf den Kolben ein äußerer Druck p_{ex} der dieser Ausdehnung entgegen wirkt.

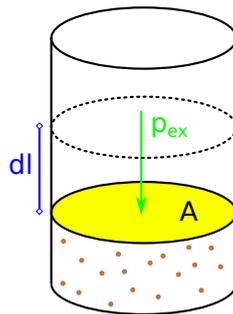


Abbildung 2.1: Skizze zur Veranschaulichung der Volumenarbeit

Da der Druck definiert ist durch

$$\vec{p} = \frac{\vec{F}}{A}$$

resultiert aus dem herrschenden Druck eine Kraft, die der Ausdehnung des Gases entgegen wirkt. Da der Druck stets senkrecht auf die Oberfläche des Kolbens wirkt, genügt es in diesem Fall mit dem Betrag des Drucks und der daraus resultierenden Kraft F_{ex} zu rechnen.

$$F_{ex} = p_{ex} \cdot A$$

Soll das Gas nun so weit expandieren, dass der Kolben um eine Länge dl nach oben verschoben werden muss, so wird der Weg dl gegen eine Kraft zurück gelegt und somit Arbeit (Volumenarbeit) verrichtet.

$$\begin{aligned} \delta W_V &= F_{ex} \cdot dl \\ &= p_{ex} \cdot A \cdot dl \end{aligned}$$

In dieser Gleichung taucht eine Längenänderung dl auf, die mit einer konstanten Fläche A multipliziert wird, was gleichbedeutend mit einer Volumenänderung dV ist. Somit ergibt sich also die Volumenarbeit als

$$\delta W_V = p dV$$

Da sich bei thermodynamischen Rechnungen meist auf den Standpunkt des Systems bezogen wird, muss diese Arbeit bei einer Volumenvergrößerung negativ gerechnet

2.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

werden, da es sich dann ja um Arbeit handelt, die das System an der Umgebung verrichtet und somit die innere Energie des Systems dadurch kleiner wird.

Wenn der herrschende Druck nicht mehr konstant ist, sondern sich während der Volumenänderung verändert, so muss über den Druck integriert werden. Werden alle gerade genannten Bedingungen mit in die Formel integriert, so resultiert folgende Gleichung für die Volumenarbeit:

$$W = - \int p(V) dV \quad (2.4)$$

Bei genauerer Betrachtung dieser Gleichung fällt auch auf, dass das verwendete Integral einer Fläche unter einer Isothermen in einem pV-Diagramm entspricht. Demnach kann also aus einem solchen Diagramm die geleistete Volumenarbeit abgelesen, bzw. berechnet werden indem die Fläche unter der Isothermen zwischen zwei Punkten betrachtet wird.

Bei der Volumenarbeit kann zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden, die hier anhand eines **idealen Gases** betrachtet werden sollen.

- A) **Isotherm-reversible Expansion** Bei diesem Fall muss das System stets im Gleichgewicht mit seiner Umgebung sein (sonst wäre es ein irreversibler Prozess). Demnach muss gelten

$$p_{ex} = p_{gas}$$

und da es sich in dem betrachteten Beispiel um ein ideales Gas handeln soll, kann auch geschrieben werden

$$p_{ex} = p_{gas} = \frac{nRT}{V}$$

Somit kann die Volumenarbeit nach Gleichung (2.4) also folgendermaßen berechnet werden:

$$\begin{aligned} W_V &= - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \\ &= -nRT \cdot (\ln(V_2) - \ln(V_1)) \end{aligned}$$

Somit kann die Volumenarbeit für diesen Spezialfall also folgendermaßen berechnet werden:

$$(W_V)_T = -nRT \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.5)$$

2 Thermodynamik

B) **Isotherme irreversible Expansion** Hierbei unterscheidet sich der Druck des Systems von dem der Umgebung, sodass das System nicht im Gleichgewicht mit der Umgebung ist, was diesen Prozess zu einem irreversiblen Prozess macht.

Da die Umgebung im Normalfall deutlich größer als das System ist, kann der äußere Druck in guter Näherung als konstant angesehen werden.

$$p_{ex} \approx \text{const.}$$

Somit kann der Druck vor das entsprechende Integral (siehe Gleichung (2.4)) gezogen werden.

$$\begin{aligned}(W_V)_T &= -p_{ex} \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV \\ &= -p_{ex} \cdot (V_2 - V_1)\end{aligned}\tag{2.6}$$

Bei dieser Rechnung wird als Vereinfachung angenommen, dass sich der äußere Druck auf einen Schlag einstellt und dann während der Expansion konstant bleibt. Das könnte beispielsweise durch einen arretierten Kolben in Abb. 2.1 realisiert werden, der einen zusätzlichen Druck auf das Gas ausübt, sodass dieses nicht expandiert. Wird diese Arretierung gelöst, so fällt dieser zusätzliche Druck weg und das Gas kann gegen den konstanten äußeren Druck expandieren.

In einem pV-Diagramm aufgetragen sehen diese beiden Grenzfälle so aus:

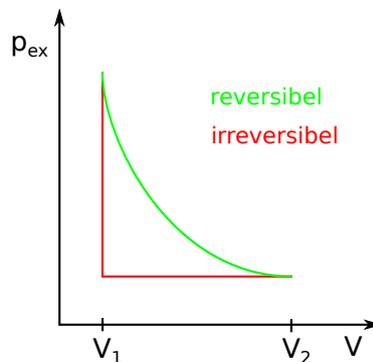


Abbildung 2.2: Vergleich der reversiblen und irreversiblen Expansion in einem pV-Diagramm

Wie in Abb. 2.2 gut zu erkennen, ist die Fläche unter der Isothermen bei der reversiblen Expansion deutlich größer, als die unter derjenigen einer irreversiblen Expansion. Da diese Fläche genau dem negativen Wert der geleisteten Volumenarbeit (vgl. (2.4)) entspricht kann dieses Erkenntnis verallgemeinert werden.

$$|W_{V, rev}| > |W_{V, irrev}|\tag{2.7}$$

2.2.1 Innere Energie und Enthalpie

Für isochore Prozesse ergibt sich nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (siehe (2.3)) für ein einfaches System

$$dU = \delta Q - pdV$$

Da aber das Volumen bei einem isochoren Prozess konstant bleibt, vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$dU = (\delta Q)_V \quad (2.8)$$

Das bedeutet also dass bei isochoren Prozessen die ausgetauschte Wärme direkt der Änderung der inneren Energie des Systems (also dem kompletten Energieumsatz des Prozesses) entspricht.

Wird ganz allgemein die Zustandsfunktion der inneren Energie $U(T,V)$ betrachtet, so ergibt sich das totale Differential als

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

Diese partiellen Ableitungen besitzen jeweils eine eigene physikalische Bedeutung.

- $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ beschreibt die Änderung der inneren Energie des Systems in Abhängigkeit von der Temperaturänderung in einem isochoren Prozess. Da die innere Energie eines Systems bei einem isochoren Prozess nur durch die Zufuhr von Wärme geändert werden kann (siehe (2.8)) ist diese mathematische Schreibweise gleichbedeutend mit »Wie viel Energie muss dem System zugeführt werden, damit es eine bestimmte Temperaturänderung erfährt«. Darum wird diese partielle Ableitung auch als **isochore Wärmekapazität** C_V bezeichnet.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2.9)$$

- Für die partielle Ableitung $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ kann mittels des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik gezeigt werden, dass gilt (Herleitung auf Seite 59)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Wegen dieser Druckabhängigkeit wird diese partielle Ableitung auch **innerer Druck** π bezeichnet.

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.10)$$

2 Thermodynamik

Somit kann das totale Differential der inneren Energie auch durch

$$dU = C_V \cdot dT + \pi \cdot dV \quad (2.11)$$

ersetzt werden.

Da für **ideale Gase** gilt

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

ist der innere Druck eines idealen Gases gleich Null und damit vereinfacht sich Gleichung (2.11) zu

$$dU = C_V \cdot dT \quad (2.12)$$

Das bedeutet, dass die Änderung der inneren Energie eines idealen Gases nur von seiner isochoren Wärmekapazität und der Temperaturänderung abhängt.

Um die Beschreibung isobarer Prozesse einfacher Systeme zu vereinfachen wird eine neue Zustandsfunktion **Enthalpie** H .

$$H := U + pV \quad (2.13)$$

Für infinitesimale Änderungen der Enthalpie ergibt sich dementsprechend

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(p \cdot V) \\ &= dU + Vdp + pdV \end{aligned}$$

Wenn für die Änderung der inneren Energie nun der erste Hauptsatz der Thermodynamik (siehe Gleichung (2.3)) eingesetzt wird, so ergibt sich

$$dH = \delta Q - p dV + V dp + p dV$$

Somit kann die Änderung der Enthalpie über

$$dH = \delta Q + V dp \quad (2.14)$$

berechnet werden.

Wenn also ein isobarer Prozess betrachtet wird, so entspricht die übertragene Wärme genau der Änderung der Enthalpie des Systems, was sehr praktisch ist, da die Wärme eine recht einfach zu bestimmende Größe ist.

Auch für die Enthalpie kann das totale Differential gebildet werden:

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

Analog zum totalen Differential der inneren Energie haben auch hier die partiellen Ableitungen jeweils eine physikalische Bedeutung.

2.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$ ist wieder eine Wärmekapazität (vgl. Gleichung (2.9)), nur in diesem Fall wird der Druck des Systems konstant gehalten, sodass sich daraus die **isobare Wärmekapazität** C_p ergibt.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \quad (2.15)$$

- Auch für die partielle Ableitung $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ gibt es wieder eine Umschreibung mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik (siehe Seite 60). Sie wird dann **isothermer Drosseloeffekt** ε genannt.

$$\varepsilon = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.16)$$

Somit kann also das totale Differential der Enthalpie auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$dH = C_p \cdot dT + \varepsilon \cdot dp \quad (2.17)$$

Für **ideale Gase** ist auch der isotherme Drosseloeffekt gleich Null, sodass sich Gleichung (2.17) vereinfacht:

$$dH = C_p \cdot dT \quad (2.18)$$

Isotherme Prozesse idealer Gase

Bei einem isothermen Prozess idealer Gase gilt nach Gleichung (2.12) und (2.18)

$$dU = \Delta U = dH = \Delta H = 0$$

Das bedeutet, dass die Änderung der inneren Energie (der Enthalpie) eines idealen Gases nur durch eine Temperaturänderung erzielt werden kann.

2.2.2 Wärmekapazitäten

Eine **Wärmekapazität** beschreibt die Energiemenge, die einem System unter bestimmten Bedingungen zugeführt werden muss, damit eine bestimmte Temperaturänderung des Systems erzielt werden kann. Es handelt sich dabei um eine **extensive** Größe.

Sehr gebräuchlich sind auch die pseudointensiven Varianten der Wärmekapazitäten, die da wären (beide Varianten gibt es natürlich sowohl als isochore, als auch als isobare Größe)

2 Thermodynamik

- **molare Wärmekapazität** C_m oder auch "Molwärme"

$$C_m = \frac{C}{m}$$

- **spezifische Wärmekapazität**

$$c = \frac{C}{m}$$

Diese Wärmekapazitäten sind im Allgemeinen **temperaturabhängig**, aber für kleine Temperaturänderungen werden sie meist als konstant angenähert.

Zusammenhang von C_p und C_V

Da ja der einzige Unterschied zwischen C_p und C_V ist, dass einmal das Volumen und einmal der Druck konstant gehalten werden, ist es naheliegender, dass diese Größen ineinander umgerechnet werden können, was im Folgenden gezeigt wird.

Allgemein gilt $C_p > C_V$, da bei konstantem Druck etwas der zugeführten Energie in Volumenarbeit statt Wärme umgewandelt wird, sodass bei konstantem Druck mehr Energie zugeführt werden muss, um die selbe Temperaturerhöhung wie bei konstantem Volumen zu erzielen.

Ausgang für die Umrechnung ist die Definition der Enthalpie (siehe Gleichung (2.13)), welche direkt nach der Temperatur (konstanter Druck) abgeleitet wird.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Durch Einsetzen von C_p (siehe Gleichung (2.15)) ergibt sich

$$(I) \quad C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Die zweite Gleichung ergibt sich aus dem totalen Differential der inneren Energie (siehe Gleichung (2.11))

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

Durch Einsetzen von C_V (siehe Gleichung (2.9)) und ableiten nach der Temperatur bei konstantem Druck ergibt sich

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

2.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Somit kann also Gleichung II in Gleichung I eingesetzt werden, wodurch sich folgender Ausdruck ergibt:

$$\begin{aligned} C_p &= C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ C_p - C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) \end{aligned}$$

Durch Einsetzen des inneren Drucks π (siehe Gleichung (2.10)) ergibt sich

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p + p\right) \\ &= T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

Bei Betrachtung dieser Gleichung fällt auf, dass sie den sowohl Spannungskoeffizient, als auch den Ausdehnungskoeffizient (siehe Gleichung (1.3)) enthält. Allerdings fehlt der jeweilige reziproke Vorfaktor, sodass sich durch einsetzen Folgendes ergibt:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \cdot \beta \cdot p \cdot \alpha \cdot V \\ &= pVT \cdot \alpha \cdot \beta \end{aligned}$$

Über den Zusammenhang der thermomechanischen Koeffizienten (siehe Gleichung (1.4)) kann der Spannungskoeffizient in dieser Gleichung ersetzt werden, sodass sich letztendlich ergibt

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2}{\kappa} \cdot VT \quad (2.19)$$

Entsprechend ergibt sich für die molaren Wärmekapazitäten

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \frac{\alpha^2}{\kappa} \cdot V_m T \quad (2.20)$$

Für **ideale Gase** vereinfacht sich letztere Gleichung zu

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (2.21)$$

Abschätzen von $C_{V,m}$ aus der statistischen Thermodynamik

Wenn angenommen wird, dass die innere Energie eines Systems nur aus kinetischer Energie besteht, so kann unter zusätzlicher Annahme idealen Gasverhaltens folgende Näherung getroffen werden (vgl. Gleichung (1.15)):

$$U_m \approx \langle E_{kin,m} \rangle = \frac{3}{2} RT$$

2 Thermodynamik

Somit gilt

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right) = \frac{3}{2}R$$

Daraus kann nun geschlossen werden, dass jeder der drei Translationsfreiheitsgrade der Gasteilchen einen Beitrag von $\frac{1}{2}R$ zu der molaren, isochoren Wärmekapazität liefert.

Ein Verallgemeinerung dieses Prinzips liefert die sogenannte **Gleichverteilung der Energie**, welche besagt, dass jeder **quadratische** Freiheitsgrad einen Beitrag von $\frac{1}{2}R$ zu $C_{V,m}$ liefert.

- **Translationsbewegung** Bei einer Translationsbewegung ist die kinetische Energie gegeben als

$$E_{trans} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

Somit ergeben sich also für eine Translationsbewegung im dreidimensionalen Raum drei quadratische Freiheitsgrade, sodass sie also einen Beitrag von $\frac{3}{2}R$ zu $C_{V,m}$ liefert.

- **Rotationsbewegung** Bei einer Rotationsbewegung ist die kinetische Energie gegeben als

$$E_{rot} = \frac{1}{2}J_{xx}\omega_x^2 + \frac{1}{2}J_{yy}\omega_y^2 + \frac{1}{2}J_{zz}\omega_z^2$$

Somit ergeben sich also auch hier drei quadratische Freiheitsgrade und damit ein Beitrag von $\frac{3}{2}R$ zu $C_{V,m}$.

Allerdings muss bei Rotationsbewegungen beachtet werden, dass bei **linearen Molekülen** eines der drei Hauptträgheitsmomente Null wird, da sich das Molekül nur in zwei Raumrichtungen ausdehnt. Somit fällt also einer der drei quadratischen Freiheitsgrade weg und der Beitrag zu $C_{V,m}$ ist nur noch $\frac{2}{2}R$.

- **Schwingungen** Bei der Schwingungsenergie E_{vib} ist zu beachten, dass eine Schwingung sowohl kinetische, als auch potentielle Energie (in Form von Spannung) enthält, sodass jeder Schwingungsfreiheitsgrad gleich zwei quadratische Freiheitsgrade beinhaltet.

$$\begin{aligned} E_{vib} &= E_{kin} + E_{pot} \\ &= \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{1}{2}Dx^2 \end{aligned}$$

Dabei ist μ die reduzierte Masse, D die "Federkonstante" und x die aktuelle Auslenkung.

Um die maximale Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden zu erhalten, muss sich das Molekül erst einmal als einzelne Atome vorgestellt werden. Diese können

2.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

sich unabhängig voneinander in alle drei Raumrichtungen bewegen, sodass sich bei N Atomen ein Gesamtfreiheitsgrad von $3N$ ergibt. Werden diese Atome nun zu einem Molekül verknüpft, so ergeben sich die Schwingungsfreiheitsgrade einfach aus der Differenz der Gesamtfreiheitsgrade und der durch Rotation und Translation belegten Freiheitsgrade :

$$\begin{array}{ll} \text{lineares Molekül} & \text{FG}_{vib} = 3N - 3 - 2 = 3N - 5 \\ \text{nichtlineares Molekül} & \text{FG}_{vib} = 3N - 3 - 3 = 3N - 6 \end{array}$$

Das bedeutet der Beitrag zu $C_{V,m}$ durch die Schwingungen beträgt für ein nichtlineares Molekül genau $(3N - 6)R$.

Wichtig bei den Schwingungen ist, dass sie erst ab einer bestimmten Temperatur angeregt werden, sodass sie bei Berechnungen teilweise weg gelassen werden müssen, wenn die Temperaturen entsprechend niedrig sind.

Die über diese Methode abgeschätzten Werte für die Wärmekapazität $C_{V,m}$ sind in der Regel ziemlich deckungsgleich mit den experimentell bestimmten Werten.

2.2.3 Adiabatische Prozesse

Bei adiabatischen Prozessen findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt ($\delta Q = 0$), was in der Realität annähernd durch eine Wärmeisolierung (“adiabatische Wände”) oder durch eine so schnelle Durchführung des Prozesses, dass für den relativ langsamen Wärmeaustausch keine Zeit bleibt, erreicht werden kann.

Auch bei den adiabatischen Prozessen gibt es analog zu den isothermen Prozessen zwei Grenzfälle die im Folgenden am Beispiel eines idealen Gases genauer betrachtet werden sollen.

- A) **reversible, adiabatische Expansion** Wird der erste Hauptsatz der Thermodynamik (siehe (2.3)) mit der Bedingung eines adiabatischen Prozesses eines idealen Gases verwertet, so ergibt sich für die Änderung der inneren Energie

$$dU = \delta W = -p_{ex}dV$$

Außerdem gilt bei einem idealen Gas nach Gleichung (2.12) für die Änderung der inneren Energie auch

$$dU = C_V \cdot dT$$

Somit ergibt sich folgende Gleichung

$$C_V \cdot dT = -p_{ex}dV$$

2 Thermodynamik

Da bei einem reversiblen Prozess $p_{ex} = p_{gas}$ gilt und der Druck eines idealen Gases durch die Zustandsgleichung idealer Gase (siehe Gleichung (1.9)) ausgedrückt werden kann, ergibt sich

$$C_V \cdot dT = -\frac{nRT}{V}dV$$

Da das System während des Prozesses Arbeit leistet, aber keine Wärme mit der Umgebung austauschen kann (adiabatischer Prozess), muss es Arbeit an der Umgebung leisten. Somit verringert sich die innere Energie des Systems und da die innere Energie eines idealen Gases lediglich von seiner Temperatur abhängt, muss die Temperatur des Systems sinken.

Das bedeutet, dass die Temperatur während eines adiabatischen Prozesses **nicht konstant** ist, sondern eine Funktion des Volumens $T(V)$ ist.

Durch Integration der obigen Gleichung ergibt sich dann (unter Annahme einer temperaturunabhängigen Wärmekapazität C_V)

$$\begin{aligned}\frac{C_V \cdot dT}{T(V)} &= -\frac{nR}{V}dV \\ \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T(V)} \cdot dT &= \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nR}{V}dV \\ C_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T(V)}dT &= -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}dV \\ \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T(V)}dT &= -\frac{nR}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}dV \\ \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) &= -\frac{nR}{C_V} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ &= \frac{nR}{C_V} \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)\end{aligned}$$

Durch Vergleich mit Gleichung (2.21) (um die Gleichung auf ein “normale” Wärmekapazitäten bezogen werden, indem die Gleichung mit der Stoffmenge n multiplizieren) ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{nR}{C_V} &= \frac{C_p - C_V}{C_V} \\ &= \frac{C_p}{C_V} - 1\end{aligned}$$

Durch Einsetzen in die bisherige Gleichung ergibt sich dann

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) &= \left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \\ \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{C_p}{C_V} - 1}\end{aligned}$$

2.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Zur einfacheren Schreibweise dieser Gleichung wird er sogenannte **Poisson-Koeffizient** γ eingeführt:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (2.22)$$

Da allgemein $C_p > C_V$ gilt, muss auch stets $\gamma > 1$ gelten.

Durch Anwenden des Poisson-Koeffizienten ergibt sich dann also

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

Durch Umschreiben ergibt sich

$$T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} \quad (2.23)$$

Wenn die Temperatur T nun über die Zustandsgleichung idealer Gase (siehe (1.9)) ausgedrückt wird, so kann Gleichung (2.23) auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{p_2 V_2}{nR} \cdot V_2^{\gamma-1} &= \frac{p_1 V_1}{nR} \cdot V_1^{\gamma-1} \\ p_2 V_2^\gamma \cdot V_2^{-1} &= p_1 V_1^\gamma \cdot V_1^{-1} \end{aligned}$$

Die so entstandene Gleichung wird auch **Poisson-Gleichung genannt** und beschreibt den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen eines idealen Gases während eines adiabatischen Prozesses.

$$p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma \quad (2.24)$$

Oder anders formuliert gilt für ideale Gase bei adiabatischen Prozessen

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Durch einen Vergleich einer Isothermen eines reversiblen Prozesses mit einer Adiabaten in einem pV-Diagramm zeigt sich, dass die Adiabate schneller abfällt, da der Druck bei einem adiabatischen Prozess proportional zu $\frac{1}{V^\gamma}$ ist und bei einem isothermen Prozess proportional zu $\frac{1}{V}$.

Dieses unterschiedliche Verhalten des Druckes bei einer Expansion kann über die Temperaturänderung während eines adiabatischen Prozesses erklärt werden. Da die Temperatur während einer adiabatischen Expansion sinkt und der Druck eines Gases sowohl vom Druck, als auch von der Temperatur abhängig

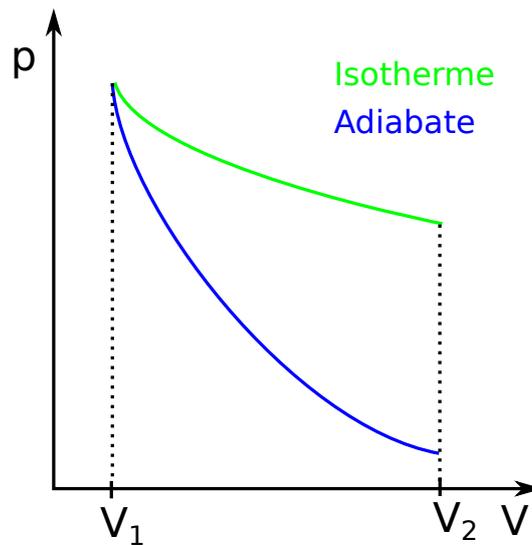


Abbildung 2.3: Vergleich einer Isothermen und einer Adiabaten im pv-Diagramm

ist, erfährt der Druck durch die zusätzliche Temperaturänderung eine zusätzliche Änderung, die bei einer isothermen Expansion nicht auftritt.

Zu guter Letzt lässt sich analog zum isothermen Kompressibilitätskoeffizient (siehe (1.3)) ein **adiabatischer Kompressibilitätskoeffizient** κ_S definieren:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (2.25)$$

Für ein ideales Gas ergibt sich für diesen Koeffizienten

$$\kappa_S = \frac{\kappa_T}{\gamma}$$

- B) **irreversible, adiabatische Expansion** Bei dem irreversiblen Prozess wird wieder davon ausgegangen, dass der externe Druck p_{ex} während des Prozesses konstant bleibt.

Das Beispiel, welches hier behandelt werden soll ist das sogenannte “Drosselexperiment” (siehe Kapitel 5.2), bei welchem der Joule-Thomson-Effekt zu beobachten ist.

Wie sich zeigt, handelt es sich bei dem dabei ablaufenden Prozess um einen isenthalpischen Prozess, sodass das totale Differential der Enthalpie (siehe Gleichung (2.17)) gleich Null gesetzt werden kann.

$$dH = 0 = C_p \cdot dT + \varepsilon \cdot dp$$

2.2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Da bei dem Drosselexperiment nicht die Änderung der Enthalpie mit der Temperatur interessiert, sondern die Änderung der Temperatur bei Änderung des Druckes bei konstanter Enthalpie, wird einfach nach $\left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_H$ differenziert, was folgenden Ausdruck liefert:

$$0 = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \varepsilon$$

Durch Einführung des **Joule-Thomson-Koeffizienten** μ_{JT}

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

ergibt sich obige Gleichung als

$$\begin{aligned} 0 &= C_p \cdot \mu_{JT} + \varepsilon \\ \mu_{JT} &= -\frac{\varepsilon}{C_p} \end{aligned}$$

Wenn nun die Gleichung für den isothermen Drosseloeffekt ε (siehe Gleichung (2.16)) eingesetzt wird ergibt sich der Joule-Thomson-Koeffizient als

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\varepsilon}{C_p} = \frac{1}{C_p} \left[T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] \quad (2.26)$$

Da also der Joule-Thomson-Koeffizient die Änderung der Temperatur bei einer Änderung des Druckes beschreibt, bedeutet ein positiver Koeffizient eine Temperaturzunahme bei einer Zunahme des Druckes. Bei einer Entspannung des Gases (Absenken des Druckes) ($dp < 0$) ergibt sich also analog dazu

$$\begin{aligned} \mu_{JT} > 0 &\Rightarrow dT < 0 \Rightarrow \text{Gas kühlt ab} \\ \mu_{JT} < 0 &\Rightarrow dT > 0 \Rightarrow \text{Gas erwärmt sich} \end{aligned}$$

Für ein **ideales Gas** ist der Joule-Thomson-Koeffizient gleich Null, da ja schon in Gleichung (2.18) gezeigt wurde, dass der isotherme Drosseloeffekt $\varepsilon = 0$ ist.

Für **reale Gase** hingegen existiert μ_{JT} und weist eine Temperaturabhängigkeit auf. Bei ausreichend hohen Temperaturen ist er positiv, wohingegen er bei ausreichend tiefen Temperaturen negativ wird. Die Temperatur, an der er sein Vorzeichen ändert (also $\mu_{JT} = 0$ gilt) wird **Inversionstemperatur** T_i genannt.

Unter Verwendung der Van-der-Waals-Gleichung (siehe Gleichung (1.19)) ergibt sich in einfacher Näherung für den Joule-Thomson-Koeffizienten

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (2.27)$$

2 Thermodynamik

Um daraus die Inversionstemperatur zu bestimmen, muss die Bedingung verwendet werden, dass $\mu_{JT} = 0$ gelten muss.

$$\begin{aligned}0 &= \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT_i} - b \right) \\ b &= \frac{2a}{RT_i} \\ \frac{Rb}{2a} &= \frac{1}{R} \\ T_i &= 2 \frac{a}{bR}\end{aligned}$$

Bei Vergleich mit Gleichung (1.22) ergibt sich die Inversionstemperatur also als

$$T_i = 2 \frac{a}{bR} = 2T_B \quad (2.28)$$

Zusammenhang der charakteristischen Temperaturen

Bisher wurden 3 verschiedene charakteristische Temperaturen für Gase ermittelt. Die kritische Temperatur T_c (siehe Gleichung (1.23)), die Boyle-Temperatur T_B (siehe Gleichung (1.22)) und die Inversionstemperatur T_i (siehe Gleichung (2.28)).

Allgemein lässt sich folgender Zusammenhang für die verschiedenen Temperaturen finden:

$$\begin{aligned}T_c &< T_B < T_i \\ T_B &\approx 3T_c \\ T_i &= 3T_B \approx 6T_c\end{aligned} \quad (2.29)$$

2.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Der **2. Hauptsatz der Thermodynamik** (“Entropiesatz”) kann gewissermaßen als eine Komplementation des Ersten gesehen werden.

Der 1. Hauptsatz macht Aussagen darüber, ob ein Prozess generell möglich ist, indem er überprüft ob der gegebene Prozess die Energieerhaltung erfüllt. Tut er dies, so ist er nach dem ersten Hauptsatz möglich.

Beispielweise das Fallenlassen eines Gegenstands aus einer bestimmten Höhe ist möglich, wenn die potentielle Energie erst in kinetische und beim Aufprall in Wärmeenergie umgewandelt wird. Nach dem ersten Hauptsatz wäre es aber auch mög-

2.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

lich, dass ein Gegenstand, der auf dem Boden liegt, plötzliche Wärmeenergie aus der Unterlage bezieht und damit auf eine entsprechende Höhe hoch fliegt.

An diesem Beispiel ist also gut zu erkennen, dass der erste Hauptsatz anscheinend keine Aussage über die Richtung eines Prozess macht. Das ist dann die Aufgabe des zweiten Hauptsatzes, der die Richtung eines Prozesses über die Entropieänderung festlegt.

2.3.1 Der Carnot'sche Kreisprozess

Um diesen Prozess verstehen zu können, muss zunächst das Prinzip einer sogenannten Wärmekraftmaschine verstanden werden. Das ist auch nicht weiter schwierig, denn eine Wärmekraftmaschine ist eine Maschine, welche Wärme Q_{auf} (aus der Umgebung) aufnimmt und diese in Arbeit W umwandelt und am Ende noch eine gewisse Restwärme Q_{ab} wieder abgibt.

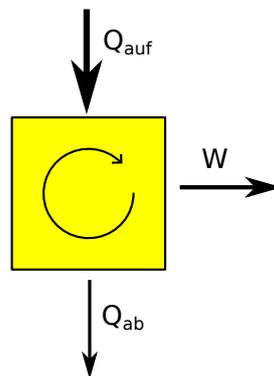


Abbildung 2.4: Funktions-skizze einer Wärmekraftmaschine (gelb)

Um nun zu beschreiben, wie effizient diese Wärmekraftmaschine Wärme in Arbeit umsetzt, kann ein sogenannte **Wirkungsgrad** η eingeführt:

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_{auf}} \right| \quad (2.30)$$

Im besten Fall würde die komplette Wärme in Arbeit umgewandelt werden, sodass $\eta = 1$ gelten würde, aber wie im Folgenden gezeigt werden soll ist dies selbst unter idealen Bedingungen nicht möglich. Somit gilt stets $\eta < 1$

Besagte ideale Bedingungen wäre ein reversibler Kreisprozess eines idealen Gases. Das würde dann zu einem maximalen Wirkungsgrad führen, der auch in der Theorie nicht übertroffen werden kann. Diese Art von Prozess trägt den Namen **Car-not'scher Kreisprozess**.

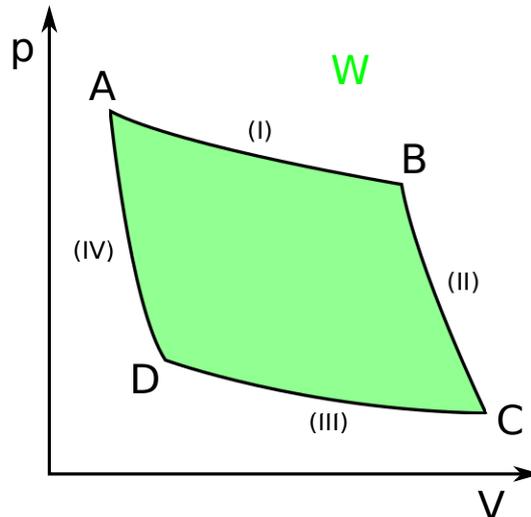


Abbildung 2.5: Auftragung des Carnot-Kreisprozesses in einem pV-Diagramm

Der Carnot-Kreisprozess wie er in Abbildung 2.5 dargestellt ist, lässt sich in vier Einzelschritte zerlegen, die innerhalb eines Zyklus stattfinden.

- (I) **Isotherm reversible Expansion von A nach B bei $T_1 = \text{const.}$** Da die innere Energie eines idealen Gases nach Gleichung (2.12) nur von der Temperatur abhängt gilt bei einem Isothermen Prozess $\Delta U = 0$. Wenn das in den ersten Hauptsatz (siehe Gleichung (2.3)) eingesetzt wird, so ergibt sich

$$0 = Q_{AB} + \Delta W_{AB}$$

$$Q_{AB} = -W_{AB}$$

Die Arbeit bei einer reversiblen Expansion ist durch Gleichung (2.7) gegeben, sodass sich folgender Ausdruck ergibt:

$$W_{AB} = -nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_{AB} = nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

- (II) **Adiabatisch reversible Expansion von T_1 nach $T_2 < T_1$** Da es sich hierbei um einen adiabatischen Prozess handelt muss $Q = 0$ gelten, sodass sich durch Einsetzen in Gleichung (2.12) in Kombination mit dem ersten Hauptsatz (siehe Gleichung (2.3)) ergibt

$$dU = \delta Q + \delta W = C_V dT$$

$$\delta W = C_V dT$$

$$W_{BC} = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$= C_V \cdot (T_2 - T_1)$$

(III) **Isotherm, reversible Kompression bei $T_2 = \text{const}$.** Hierbei passiert im Prinzip wieder das selbe, wie in Schritt (I), nur dass von einem größeren Volumen zu einem kleineren komprimiert wird (und die Temperatur T_2 statt T_1 ist). Somit ergibt sich analog

$$W_{CD} = -nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$Q_{CD} = nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

(IV) **Adiabatisch, reversible Kompression von T_2 nach T_1** Dieser Schritt ist analog zu Schritt (II), sodass sich folgende Ausdrücke ergeben:

$$W_{DA} = C_V \cdot (T_1 - T_2)$$

Zusätzlich zu diesen Gleichungen kann für die adiabatischen Teilschritte (II) und (IV) die Poisson-Gleichung (siehe Gleichung (2.23)) aufgestellt werden.

$$(II): \quad T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

$$(IV): \quad T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$$

Durch dividieren von Gleichung (II) durch Gleichung (IV) ergibt sich

$$\frac{\cancel{T_1} V_B^{\gamma-1}}{\cancel{T_1} V_A^{\gamma-1}} = \frac{\cancel{T_2} V_C^{\gamma-1}}{\cancel{T_2} V_D^{\gamma-1}}$$

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\cancel{\gamma-1}} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\cancel{\gamma-1}}$$

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

Mit diesem Zusammenhang der Volumeverhältnisse kann eine Bilanz über die insgesamt geleistete Arbeit gezogen werden.

$$W_{ges} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

$$= -nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + C_V \cdot (T_2 - T_1) - nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) + C_V \cdot (T_1 - T_2)$$

$$= -nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + C_V \cdot (T_2 - T_1) - nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) + C_V \cdot (T_1 - T_2)$$

$$= -nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + \cancel{C_V \cdot (T_2 - T_1)} + nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - \cancel{C_V \cdot (T_2 - T_1)}$$

$$= -nR(T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

2 Thermodynamik

Da $T_1 > T_2$ und $V_B > V_A$ gilt, ist das Vorzeichen der so berechneten Arbeit negativ, was bedeutet, dass das System während des Kreisprozesses Arbeit an seiner Umgeug leistet.

Mit den selben Bedingungen kann bei genauerer Betrachtung von der übertragenen Wärme in Schritt (I) und (III) festgestellt werden, dass nur in Schritt (I) Wärme aufgenommen wird, sodass $Q_{auf} = Q_{AB}$ gelten muss. Mit dieser Information lässt sich nun der Wirkungsgrad (siehe Gleichung (2.30)) berechnen

$$\begin{aligned}\eta &= \left| \frac{-nR(T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} \right| \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1}\end{aligned}$$

Das bedeutet, dass der maximal mögliche Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine über

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.31)$$

berechnet werden. Da $T_2 < T_1$ ist, kann der Wirkungsgrad maximal 1 ergeben, was aber nur für den theoretischen Wert $T_2 = 0$ erreicht werden kann. Da das aber unmöglich ist, gilt stets $\eta < 1$. Anders formuliert heißt das: **Wärme lässt sich nicht vollständig in Arbeit umwandeln.**

2.3.2 Einführung der Entropie

Da Zustandsgrößen unabhängig von dem Weg der Änderung und allein abhängig vom aktuellen Zustand des Systems sind, muss das geschlossene Wegintegral $\oint dz = 0$ (Aufsummierung aller Änderungen der Zustandsgröße z bis wieder der Anfangszustand erreicht ist) ergeben.

Wenn bei dem Carnot-Kreisprozess gezeigt werden kann, handelt es sich bei der Wärme um keine Zustandsgröße:

$$\begin{aligned}\oint \delta Q_{rev} &= Q_{AB} + Q_{CD} \\ &= nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \\ &= nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ &= nR(T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \neq 0\end{aligned}$$

2.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Allerdings kann aus dieser Gleichung erkannt werden, dass sie zu Null werde würde, wenn die Temperaturen T_1 und T_2 nicht mehr in ihr auftauchen würden. Deswegen soll nun anstatt $\delta Q_{rev} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ betrachtet werden, wobei T gerade die Temperatur ist, bei der die entsprechende Wärme ausgetauscht wird. Somit ergibt sich also

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} &= \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} \\ &= \frac{nR\cancel{\mathcal{V}}_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{\cancel{\mathcal{V}}_1} + \frac{nR\cancel{\mathcal{V}}_2 \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{\cancel{\mathcal{V}}_2} \\ &= nR \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nR \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Somit muss es sich also bei $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ um eine Zustandsfunktion handeln. Diese neue Zustandsfunktion wird **Entropie** S genannt.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (2.32)$$

Die Entropie beschreibt also den Quotienten aus der **reversibel** ausgetauschten Wärme und der dabei herrschenden Temperatur. Diese Definition der Entropie wird auch die "thermodynamische Definition der Entropie" genannt.

Da im Allgemeinen $\delta Q_{rev} > \delta Q_{irrev}$ gilt, muss bei konstanter Temperatur auch

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

gelten. Da in dieser Ungleichung die Definition der Entropie auftaucht, lässt sie sich auch folgendermaßen schreiben:

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

In der auf reversible und irreversible Prozesse verallgemeinerten Form wird diese Gleichung auch als **Clausius-Ungleichung** bezeichnet

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (2.33)$$

Die Gleichheit tritt dabei bei reversiblen Prozessen ein, während die Ungleichheit bei allen irreversiblen Prozessen gilt.

Wenn also ein isoliertes System betrachtet wird ($\delta Q = 0$), so gilt es zwei Fälle zu unterscheiden:

- $dS = 0$ bei reversible Prozessen

2 Thermodynamik

- $dS > 0$ bei irreversiblen Prozessen

Das bedeutet also, dass die Entropie niemals abnehmen kann, sondern im besten Fall konstant bleibt. Da die Entropie eine "Erzeugung" von Wärme darstellt, kann daraus geschlussfolgert werden, dass sämtliche Energie im Universum früher oder später in Wärme umgewandelt worden sein wird. Dieses Phänomen wird auch als "Wärmetod des Universums" bezeichnet.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Es existiert eine Zustandsfunktion, die "Entropie S ", die im abgeschlossenen System nur zunehmen (irreversible Prozesse) oder konstant bleiben (reversible Prozesse) kann.

2.3.3 Eigenschaften der Entropie

Im Folgenden sind nun zwei Fälle zu unterscheiden:

A Isochore Prozesse Da δQ_{rev} bei isochoren Prozessen nach dem ersten Hauptsatz (siehe Gleichung (2.3)) über

$$\delta Q_{rev} = dU + p dV$$

ausgedrückt werden kann, kann auch die Entropie folgendermaßen beschrieben werden:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

Die Änderung der inneren Energie über Gleichung (2.11) ausgedrückt werden

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_V dT + \pi dV + p dV}{T} \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{\pi + p}{T} dV \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Definition des inneren Drucks π (siehe Gleichung (2.10)), ergibt sich

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

Durch Vergleich mit dem totalen Differential der Entropie

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

2.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

ergibt sich durch Koeffizientenvergleich die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Volumen und die Volumenabhängigkeit bei konstanter Temperatur der Entropie. Durch Vergleich mit Gleichung (1.3) kann Letzteres auch über den Spannungskoeffizienten β ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{C_V}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \beta \cdot p\end{aligned}\tag{2.34}$$

B Isobare Prozesse Bei isobaren Prozessen kann die übertragene Wärme δQ_{rev} über die Enthalpie (siehe Gleichung (2.14)) ausgedrückt werden, sodass sich für die Entropie folgender Ausdruck ergibt

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T}$$

Die Änderung der Enthalpie kann aber auch über Gleichung (2.17) ausgedrückt werden.

$$dS = \frac{C_p \cdot dT + \varepsilon \cdot dp - Vdp}{T}$$

Durch Einsetzen der Definition des isothermen Drosseffekts ε (siehe Gleichung (2.16)) ergibt sich also

$$\begin{aligned}dS &= \frac{C_p \cdot dT + (V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p) \cdot dp - Vdp}{T} \\ &= \frac{C_p}{T} dT + \frac{V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{T} dp \\ &= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp\end{aligned}$$

Auch hier kann über Vergleich mit dem totalen Differential der Entropie

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

durch Koeffizientenvergleich die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck und die Druckabhängigkeit und die Druckabhängigkeit bei konstanter Temperatur der Entropie bestimmt werden. Letzteres kann auch hier wieder über Gleichung (1.3) mittels des Ausdehnungskoeffizienten α beschrieben werden.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\alpha \cdot V\end{aligned}\tag{2.35}$$

Entropieänderungen idealer Gase

Für ideale Gase kann die Änderung mittels Gleichung (2.35) und (2.34) berechnet werden. Dazu müssen die jeweiligen partiellen Ableitung mittels der Zustandsgleichung idealer Gase (siehe Gleichung (1.9)) berechnet werden.

Aus dem totalen Differential der Entropie und durch Einsetzen von Gleichung (2.34) ergibt sich

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \\ \Delta S &= C_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT + nR \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \end{aligned}$$

Demnach berechnet sich die Änderung der Entropie eines **idealen Gases** mittels

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.36)$$

Für einen isobaren Prozess ergibt sich aus dem totalen Differential der Entropie und Gleichung (2.35)

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \\ \Delta S &= C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT + nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} dp \end{aligned}$$

Demnach ergibt sich für einen für ein**ideales Gas**

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (2.37)$$

Aus Gleichung (2.36) ergibt sich, dass eine isotherme Expansion ($V_2 > V_1$) eines idealen Gases ein freiwilliger Prozess sein muss, da die Entropie abnimmt.

2.3.4 Absolute Entropien und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Im Gegensatz zu Energiegrößen (Potentiale), bei denen immer nur die Differenz zweier Zustände berechnet werden kann, können für die Entropie absolute Werte angegeben werden.

2.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Aus dem totalen Differenzial der Entropie

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

ergibt sich für einen isobaren Prozess und durch Einsetzen von Gleichung (2.35)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

Somit kann also die Entropie für eine beliebige Temperatur berechnet werden

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + S_0 \quad (2.38)$$

Um diesen Wert nun aber berechnen zu können, ist es notwendig, die Nullpunkt-Entropie S_0 zu kennen. Außerdem ist es notwendig die Abhängigkeit der isobaren Wärmekapazität C_p von der Temperatur zu kennen, sowie zu wissen, wie viel Energie für die Aggregatänderungen notwendig ist (was durch die Übergangsenthalpie ΔH_{tr} ausgedrückt wird).

Für die Nullpunktentropie wird sich des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik bedient:

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik - "Nernst'scher Entropiesatz"

Die Entropie eines völlig geordneten, reinen Kristall kann am absoluten Temperaturnullpunkt zu Null angesetzt werden.

$$S_0 = \lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (2.39)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p , sowie den entsprechenden Übergangsenthalpien $\Delta_{tr}H$ können Messungen durchgeführt werden. Die erhaltenen Daten werden können wie in Abbildung 2.6 gezeigt aufgetragen werden, wobei nicht die Wärmekapazität, sondern die Wärmekapazität geteilt durch die entsprechende Temperatur aufgetragen wird, da dies später in Gleichung (2.38) eingesetzt werden muss.

2 Thermodynamik

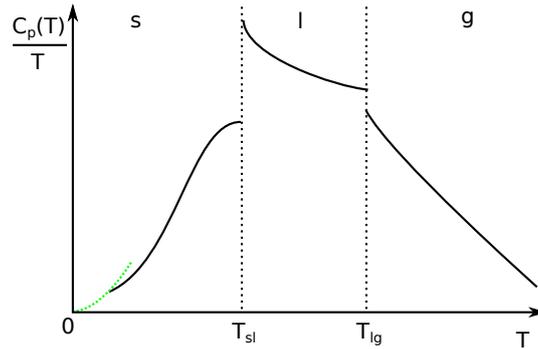


Abbildung 2.6: Schematischer Verlauf einer Messung zur Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, wobei der letzte Schritt bis zu 0 K (grün) nach dem “Debye T^3 -Gesetz” extrapoliert wurden.

Bei dieser Auftragung fallen zwei Dinge ins Auge:

- Der letzte Abschnitt bis zum Erreichen von 0 K wurde nicht über Messdaten geliefert, da es unmöglich ist bis zum absoluten Temperaturnullpunkt abzukühlen. Stattdessen wurde das sogenannte “Debye T^3 -Gesetz” angewendet, welches besagt, dass sich die Wärmekapazität für extrem tiefe Temperaturen (nahe dem Temperaturnullpunkt) proportional zu der Temperatur im Kubik verhält.
- Die Wärmekapazität stellt keine kontinuierliche Funktion dar, sondern springt beim Übergang in einen anderen Aggregatzustand. Dies liegt an den (grundlegend) unterschiedlichen Eigenschaften der Aggregatzuständen.

Durch Integration dieser aufgetragenen Kurve ergibt sich gemäß Gleichung (2.38) ergibt sich die dann die absolute Entropie des betrachteten Stoffes bei einer gegebenen Temperatur. Allerdings muss zu dieser Entropie für jede Aggregatzustandsänderung noch die **Umwandlungsentropie** $\Delta_{tr}S$ addiert werden, die sich aus der Umwandlungsenthalpie $\Delta_{tr}H$ und der Umwandlungstemperatur T_{tr} berechnet:

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}} \quad (2.40)$$

Mit diesem Wissen ist es nun also möglich die molare Entropie eines Stoffes bei einer beliebigen Temperatur zu berechnen, wobei natürlich nur die Terme berücksichtigt werden, die für die gegebene Temperatur sinnvoll sind (Wenn die Temperatur noch unter dem Schmelzpunkt liegt, so wird nur das erste Integral berücksichtigt, etc.)

$$S_m(T) = \int_0^{T_{sl}} \frac{C_{p,m}}{T} dT + \frac{\Delta_{sl}H_m}{T_{sl}} + \int_{T_{sl}}^{T_{lg}} \frac{C_{p,m}}{T} dT + \frac{\Delta_{lg}H_m}{T_{lg}} + \int_{T_{lg}}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad (2.41)$$

2.3.5 Freie Energie und freie Enthalpie

Im Folgenden soll ein geschlossenes System betrachtet werden, bei dem der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik, bzw. die Clausius-Ungleichung (siehe Gleichung (2.33)) bei verschiedenen Prozessen angewandt wird.

- A) **$S = \text{const.}$ und $T = \text{const.}$** Aus dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik (siehe Gleichung (2.3)) ergibt sich

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU - \delta W \\ &= dU + p dV\end{aligned}$$

Wenn also diese Beziehung für die Wärme in die Clausius-Ungleichung (siehe Gleichung (2.33)) eingesetzt wird ergibt sich

$$\begin{aligned}dS &\geq \frac{dU + p dV}{T} \\ 0 &\geq dU + p dV - T dS\end{aligned}$$

Bei einem isothermen Prozess, bei dem sich auch die Entropie nicht ändert ergibt sich also

$$(dU)_{S,V} \leq 0$$

was so viel bedeutet, als dass die innere Energie bei einem solchen Prozess stets abnimmt, bis sie ein Minimum erreicht hat ($dU = 0$).

- B) **$S = \text{const.}$ und $p = \text{const.}$** Aus der Definition der Enthalpie (siehe Gleichung (2.13)) folgt

$$\delta Q = dH - V dp$$

Wenn diese Beziehung analog zu Teilschritt A) in die Clausius-Ungleichung eingesetzt wird so ergibt sich

$$0 \geq dH - V dp - T dS$$

und da gilt $S = \text{const.}$ und $p = \text{const.}$

$$(dH)_{S,p} \leq 0$$

Das bedeutet also, dass bei einem Prozess bei konstanter Entropie und konstantem Druck die Enthalpie immer einem Minimum entgegen strebt.

Solche direkten Zusammenhänge der Änderung der Energiegrößen bei einem gegebenen Prozess sind sehr praktisch, allerdings sind Prozesse mit konstanter Entropie eher selten. Viel häufiger kommen Prozesse vor, bei denen Das die Temperatur und das Volumen, bzw. der Druck konstant sind. Um für diese Gegebenheiten ebenfalls eine solch einfache Beziehung herstellen zu können, bedarf es der Definition zweier

2 Thermodynamik

neuer Energiegrößen: Die **freie Energie** A (auch: “Helmholtz-Energie”) und die **freie Enthalpie** G (auch “Gibbs-Energie”).

$$\begin{aligned} A &:= U - TS \\ G &:= H - TS \end{aligned} \tag{2.42}$$

Differentiell geschrieben ergibt sich dann

$$dA = dU - SdT - TdS \tag{2.43}$$

beziehungsweise

$$dG = dH - SdT - TdS \tag{2.44}$$

Somit lassen sich auch für diese beiden häufigen Gegebenheiten feste Zusammenhänge zur Änderung einer Energiegröße herstellen:

- C) **$T = \text{const.}$ und $V = \text{const.}$** Durch Einsetzen des ersten Hauptsatzes (siehe Gleichung (2.3)) in die Änderung der freien Energie (siehe Gleichung (2.43)) ergibt sich

$$\begin{aligned} dA &= \delta Q + \delta W - SdT - TdS \\ &= \delta Q - pdV - SdT - TdS \\ \delta Q &= dA + pdV + SdT + TdS \end{aligned}$$

Durch Einsetzen in die Clausius-Ungleichung (siehe Gleichung (2.33)) ergibt sich also

$$\begin{aligned} dS &\geq \frac{dA + pdV + SdT + TdS}{T} \\ TdS &\geq dA + pdV + SdT + TdS \\ 0 &\geq dA + pdV + SdT \end{aligned}$$

Für einen Prozess, der sowohl isotherm, als auch isochor verläuft ergibt sich also

$$(dA)_{T,V} \leq 0$$

was nichts anderes bedeutet, als dass A einem Minimum entgegen strebt.

- D) **$T = \text{const.}$ und $p = \text{const.}$** Für einen solchen Prozess wird analog vorgegangen, nur dass für diesen Fall die freie Enthalpie (siehe Gleichung (2.44)) heran gezogen wird. Daraus ergibt sich dann nach Einsetzen der isotherm, isobaren Bedingungen

$$(dG)_{T,p} \leq 0$$

sodass G also für einen solchen Prozess einem Minimum entgegen strebt.

Kriterien spontaner Prozesse

Zur Bestimmung der Richtung eines spontanen Prozesses (< 0), bzw. für ein Gleichgewicht ($= 0$) in einem geschlossenem System kann eine der vier thermodynamischen Energiegrößen heran gezogen werden, wobei sich jede der Größen für eine andere Art Prozess besonders gut eignet:

- $(dU)_{S,V} \leq 0$
- $(dA)_{T,V} \leq 0$
- $(dH)_{S,p} \leq 0$
- $(dG)_{T,p} \leq 0$

2.3.6 Gibbs'sche Hauptgleichungen

Für einen reversiblen Prozess (der sich also stets im Gleichgewicht befindet) muss stets gelten

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\delta Q_{rev} = TdS$$

Durch Einsetzen in den ersten Hauptsatz (siehe Gleichung (2.3)) ergibt sich daraus

$$dU(S,V) = TdS - pdV$$

Diese Beziehung kann nun ihrerseits wieder in die freie Energie A (siehe Gleichung (2.43)) eingesetzt werden, sodass sich ergibt

$$dA(S,V) = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$= -SdT - pdV$$

Durch Einsetzen von $U(S,V)$ in die Enthalpie H (siehe Gleichung (2.13)) ergibt

$$dH(S,p) = TdS + Vdp$$

was wiederum in die freie Enthalpie G (siehe Gleichung (2.44)) eingesetzt werden kann um Folgendes zu beweisen

$$dG(T,p) = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$= -SdT + Vdp$$

Die Gleichungen $U(S,V)$, $H(S,p)$, $A(T,V)$ und $G(T,p)$ werden auch **Gibbs'sche Hauptgleichungen** ihrer jeweiligen **charakteristischen Variablen** genannt. Dabei handelt es sich um **thermodynamische Potentiale**, da aus ihnen alle anderen Eigenschaften des thermodynamischen Systems berechnet werden können. Wichtig dabei ist anzumerken, dass z.B. $U(T,V)$ **kein** thermodynamisches Potential ist!

Thermodynamische Potentiale

Die Gibbs'schen Hauptgleichungen stellen alle jeweils ein thermodynamisches Potential dar.

$$\begin{aligned}
 dU(S,V) &= TdS - pdV \\
 dA(T,V) &= -SdT - pdV \\
 dH(S,p) &= TdS + Vdp \\
 dG(T,p) &= -SdT + Vdp
 \end{aligned}
 \tag{2.45}$$

Die Transformation der einzelnen Potentiale ineinander heißt dabei Kontakt- oder **Legendre-Transformation**.

Mit diesen thermodynamischen Potentialen lassen sich die partiellen Ableitungen aus den vollständigen Differentialen der einzelnen Energiegrößen mittels Koeffizientenvergleich bestimmen:

Aus

$$dU(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

folgt also

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Analog ergeben sich dann

Tabelle 2.1: Bedeutung der partiellen Ableitungen thermodynamischer Energiegrößen

$$\begin{array}{l}
 \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left|\quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left|\quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left|\quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad \left|\quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad \left|\quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad \left|\quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V
 \end{array}$$

2.3.7 Maxwell-Beziehungen

Durch Anwendung des Satzes von Schwarz (siehe Gleichung (2.1)) auf die thermodynamischen Potentiale (siehe Gleichung (2.45)) können mit Hilfe der Kenntnis über die Bedeutung der partiellen Ableitungen (siehe Tabelle 2.1) Beziehungen zwischen diesen auch zu partiellen Ableitungen leichter zugänglicher Größen umgeschrieben werden. Diese Beziehungen werden auch **Maxwell-Beziehungen** genannt.

2.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Beispielsweise muss für das thermodynamische Potential $U(S,V)$ aufgrund der Tatsache, dass es sich um eine Zustandsfunktion handelt (wie bei allen thermodynamischen Potentialen) gelten

$$\left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \right]_{S,V} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \right]_{S,V}$$

Durch Einsetzen der ersten partiellen Ableitungen aus Tabelle 2.1 ergibt sich daraus die erste Maxwell-Beziehung.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

Analog ergeben sich aus den drei weiteren thermodynamischen Potentialen drei weitere solcher Maxwell-Beziehungen.

Maxwell-Beziehungen

$$\begin{array}{ll} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p & - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{array}$$

Wie eingangs erwähnt, werden diese Maxwell-Beziehungen dazu verwendet, um partielle Ableitungen schwer zugänglicher Größen wie zum Beispiel $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ mittels leicht zugänglicher Größen wie $-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ auszudrücken und somit auch auszurechnen.

Herleitung des inneren Druckes

Nach Gleichung (2.10) ist der innere Druck π definiert als

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Über Gleichung (2.42) kann U auch über die freie Energie A ausgedrückt werden:

$$U = A + TS$$

2 Thermodynamik

Somit ergibt sich also

$$\begin{aligned}\pi &= \left(\frac{\partial(A + TS)}{\partial V} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial(TS)}{\partial V} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T + S \cdot \cancel{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_T} + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T\end{aligned}$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Maxwell-Beziehung von Seite 59, sowie der Kenntnis über partielle Ableitungen (siehe Tabelle 2.1) ergibt sich daraus

$$\pi = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Herleitung des isothermen Drossелеffekts

Der isotherme Drossелеffekt ε ist nach Gleichung (2.16) gegeben durch

$$\varepsilon = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

Da die Enthalpie auch über die freie Enthalpie G (siehe (2.42)) ausgedrückt werden kann

$$H = G + TS$$

kann auch obige Gleichung entsprechend umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \left(\frac{\partial(G + TS)}{\partial p} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T + S \cdot \cancel{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_T} + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T\end{aligned}$$

Durch Einsetzen der partiellen Ableitung nach Tabelle 2.1 und Anwenden der passenden Maxwell-Beziehung von Seite 2.3.7 ergibt sich also

$$\varepsilon = V - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

2.3.8 Interpretation der freien Energie und freien Enthalpie

Im Folgenden soll nun ein System betrachtet werden, welches neben der Volumenarbeit auch noch eine Nutzarbeit W_{nutz} leisten soll (beispielsweise das Erzeugen von elektrischer Energie). Somit kann der Erste Hauptsatz der Thermodynamik (siehe Gleichung (2.3)) folgendermaßen formuliert werden:

$$dU = \delta Q - pdV - \delta W_{nutz}$$

Nun soll der Prozess **isotherm** unter zwei unterschiedlichen weiteren Bedingungen ablaufen:

- A) **Isochor** In diesem Falle bietet sich die Benutzung der freien Energie A (siehe Gleichung (2.43)) an.

$$\begin{aligned} dA &= dU - TdS - SdT \\ &= \delta Q - pdV - \delta W_{nutz} - TdS - SdT \end{aligned}$$

Da es sich um einen reversiblen Prozess handeln soll, muss außerdem gelten

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

sodass δQ in obiger Gleichung ausgetauscht werden kann:

$$\begin{aligned} dA &= TdS - pdV - \delta W_{nutz} - TdS - SdT \\ &= -pdV - \delta W_{nutz} - SdT \end{aligned}$$

Da der Prozess sowohl isotherm, als auch isochor ablaufen soll, ergibt sich die maximale Nutzarbeit des Prozess als

$$\delta W_{nutz} = -(dA)_{T,V}$$

- B) **Isobar** Bei einem solchen Prozess wird analog zu dem Isochoren vorgegangen, jedoch wird die freie Enthalpie G (siehe Gleichung (2.44)) anstatt der freien Energie verwendet. Somit ergibt sich also

$$\begin{aligned} dG &= dH - SdT - TdS \\ &= dU + pdV - SdT - TdS \\ &= \delta Q - pdV - \delta W_{nutz} + pdV - SdT - TdS \\ &= TdS - \delta W_{nutz} + TdS - SdT \\ &= -\delta W_{nutz} - SdT \end{aligned}$$

Da der Prozess isotherm ablaufen soll, ergibt sich die maximale Nutzarbeit als

$$\delta W_{nutz} = -(dG)_{T,p}$$

Freie Energie und freie Enthalpie

In Worte gefasst bedeutet das, dass die freie Energie A die maximale Nutzarbeit beschreibt, die ein System unter isotherm-isochoren Bedingungen leisten kann, wohingegen die freie Enthalpie G die maximal mögliche Nutzarbeit bei isotherm-isobaren Prozessen beschreibt.

2.4 Mischungen

Die bisherigen Beziehungen und Herleitungen wurden stets für einen Reinstoff vorgenommen. Allerdings ist es in der Wirklichkeit deutlich häufiger der Fall, dass eine Mischung von Stoffen vorliegt.

Für eine Mischung von Stoffen gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten:

1. **Ohne Reaktion** Sind mehrere Stoffe gemischt, reagieren aber nicht miteinander, so bleibt als einzige interessante Eigenschaft der Mischung ihr thermisches Verhalten, dh die Untersuchung, wann, wie und wo die Mischung in einen anderen Aggregatzustand übergeht oder was sie für thermomechanische Eigenschaften aufweist.
2. **Mit Reaktion** Liegt eine Mischung mehrerer Stoffe vor, die miteinander reagieren, so wird auch von einem **Reaktionsgemisch** aus Edukten und Produkten gesprochen. Da in einer Reaktionsmischung sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion stattfindet, stellt sich nach etwas Zeit ein chemisches Gleichgewicht ein. Liegen darin alle Stoffe im selben Aggregatzustand vor, so wird es ein **homogenes Gleichgewicht** genannt. Ist dies nicht der Fall und die Stoffe weisen unterschiedliche Aggregatzustände auf, so wird es **heterogenes Gleichgewicht** genannt.

2.4.1 Partielle molare Größen

Werden beispielsweise 100 ml Wasser mit 100 ml Ethanol vermischt, so hat die entstehende Mischung nicht die zu erwartenden 200 ml, sondern lediglich ≈ 190 ml. Grund dafür ist, dass sich Volumina nicht additiv verhalten, was zum Einen durch unterschiedliche Teilchengröße und zum Anderen mit veränderten Wechselwirkungen innerhalb der Mischung erklärt werden. Letzteres kommt dadurch zustande, dass nicht nur die Teilchen gleichen Typs miteinander wechselwirken (wie es in der Reinsubstanz der Fall ist), sondern auch mit den Teilchen anderen Typs wechselwirken und da diese im Allgemeinen von den Wechselwirkungen in den Reinsubstanzen

verschieden sind, ergeben sich andere Wechselwirkungen in der Mischung.

Zur Beschreibung solcher extensiven Größen (wie im obigen Beispiel das Volumen) macht diese Nichtadditivität natürlich etwas Ärger, da zur Beschreibung einer Mischung offenbar nicht die extensiven Größen der Einzelsubstanzen verwendet werden können (Die Angabe der beiden Einzelvolumen gibt keinen Aufschluss über das Gesamtvolumen der Mischung).

Stattdessen werden Mischungen stets durch den Anteil eines Stoffes an der Größe Z beschrieben. Dies geschieht durch die partielle Ableitung der Größe nach der Stoffmenge der zu untersuchenden Komponente n_i .

Für eine Mischung aus k Komponenten ergibt sich also eine beliebige extensive Größe Z als

$$dZ = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.46)$$

Diese partiellen Ableitungen beschreiben also den Beitrag der Komponente i an der Größe Z der Mischung. Sie werden auch **partielle molare Größen** Z_i genannt.

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \quad (2.47)$$

Verwechslungsgefahr!

Die partiellen molaren Größen dürfen **nicht** mit den molaren Größen verwechselt werden:

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \neq Z_m = \frac{Z}{\sum_l n_l}$$

Eine Ausnahme bilden Reinstoffe, denn bei Reinstoffen gilt ja

$$Z_m = \frac{Z}{n}$$

Da in einem Reinstoff ja nur ein einziger Stoff vorkommt, kann die Größe Z auch ausgedrückt werden über

$$Z = Z_m \cdot n$$

Demnach ist die partielle Molare Größe Z_i definiert als

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{p,T} = Z_m$$

Das bedeutet also, dass die molare Größe und die partielle molare Größe **in einem Reinstoff** identisch sind.

Die Gibbs-Duhem-Beziehung

Im Folgenden soll eine **binäre Mischung** (eine Mischung aus zwei Komponenten) betrachtet werden. Die zu betrachtende Größe ist das Volumen.

Für das Volumen dieser Mischung gilt also

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 \\ &= V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \end{aligned} \quad (\text{I})$$

Durch Integration ergibt sich

$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2$$

Wenn diese Gleichung nun wieder differenziert wird, ergibt sich

$$dV = V_1 dn_1 + n_1 dV_1 + V_2 dn_2 + n_2 dV_2 \quad (\text{II})$$

Bei Vergleich von Gleichung (I) und (II) zeigt sich, dass die Terme $n_1 dV_1$ und $n_2 dV_2$ nur in Gleichung (II) auftreten. Da aber beide Gleichungen das selbe (nämlich dV) beschreiben, muss Gleichheit zwischen den beiden Ausdrücken herrschen. Die einzige Möglichkeit für diese Gleichheit ist folgender Zusammenhang:

$$n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0$$

Somit zeigt sich also, dass die Änderungen der partiellen molaren Volumina, also der partiellen molaren Größen, die in diesem Beispiel betrachtet werden, nicht unabhängig voneinander sind.

Wird der gerade "hergeleitete" Ausdruck noch durch die Gesamtstoffmenge der Mischung geteilt, so gehen die Stoffmengen der Komponenten in die entsprechenden Molenbrüche (siehe Gleichung (1.1)) über.

$$x_1 dV_1 + x_2 dV_2 = 0$$

Bei Verallgemeinerung dieses Zusammenhangs auf beliebige partielle molare Größen, sowie einer beliebigen Zahl von Komponenten k in der Mischung ergibt sich die **Gibbs-Duhem-Beziehung** (gültig für $p, T = \text{const.}$)

$$\sum_{i=1}^k x_i dZ_i = 0 \quad (2.48)$$

Die Tangentenmethode

Zur Bestimmung von partiellen molaren Größen kann die sogenannte Tangentenmethode verwendet werden. Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, dass die Summe der Molenbrüche stets Eins ergibt und somit stets eine Beziehung zwischen den verschiedenen Molenbrüchen hergestellt werden kann.

In diesem Beispiel soll wieder das Volumen betrachtet werden. Es gilt

$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2$$

Durch Teilen mit der Gesamtstoffmenge ergibt sich

$$V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2$$

Wird nun der erste Molenbruch x_1 durch $1 - x_2$ ausgedrückt, so ergibt sich

$$\begin{aligned} V_m(x_2) &= (1 - x_2)V_1 + x_2 V_2 \\ &= V_1 - x_2 V_1 + x_2 V_2 \\ &= x_2(V_2 - V_1) + V_1 \end{aligned}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich auch

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{p,T} = V_2 - V_1$$

sodass diese Beziehung wieder eingesetzt werden kann, wodurch sich Folgendes ergibt

$$V_m(x_2) = \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{p,T} x_2 + V_1$$

Bei Betrachtung dieser Gleichung fällt auf, dass sie die Form einer Geradengleichung der Form $mx + c$ besitzt, wobei $\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{p,T}$ die Steigung der Geraden ist.

Da aber das molare Volumen in einer Mischung kein linearer Zusammenhang ist, beschreibt diese Geradengleichung immer die Tangente an einem Punkt der V_m -Kurve, also genau eine mögliche Zusammensetzung der Mischung. Diese Methode ist natürlich nicht nur für das molare Volumen brauchbar, sondern kann ebenfalls verallgemeinert werden zu

$$Z_m = \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_2} \right)_{p,T} x_2 + Z_1 \quad (2.49)$$

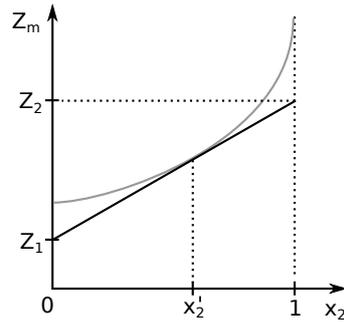


Abbildung 2.7: Grafische Interpretation der Tangentenmethode

Wie in Abb. 2.7 zu sehen, repräsentiert der y-Achsenabschnitt ($Z_m(0)$) die partielle molare Größe Z_1 des ersten Stoffes, wohingegen die partielle molare Größe diejenige für den Wert $x_2 = 1$ sein muss, da das ja der maximal mögliche Wert für einen Molenbruch ist. Bei dieser Methode wird also nochmals deutlich, dass eine partielle molare Größe nichts anderes ist, als eine Beschreibung des Stoffes in einer Mischung, als wäre er ein Reinstoff. Da sich der Stoff aber in einer Mischung in aller Regel anders verhält, als als Reinstoff, weichen die partiellen molaren Größen von den molaren Größen ab.

Was ebenfalls sehr gut in Abb. 2.7 zu sehen ist, ist dass **partielle molare Größen auch negativ sein können** (wäre die Zusammensetzung x_2' so gewählt worden, dass der Anteil x_2 größer ist, wäre der y-Achsenabschnitt und somit die partielle molare Größe der ersten Komponente negativ). Das ist ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen partiellen molaren Größen und molaren Größen.

2.4.2 Das chemische Potential

Das **chemische Potential** μ beschreibt den Einfluss der Zusammensetzung einer Mischung auf ihr thermodynamisches Potential.

Somit handelt es sich bei dem chemischen Potential schlicht und einfach um die partielle molare Größe eines thermodynamischen Systems. Da alle thermodynamischen Potentiale die selbe Information beinhalten, kann das chemische Potential über jede der vier thermodynamischen Potentiale (siehe Gleichung (2.45)) definiert werden.

$$\mu_i := \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (2.50)$$

Der Nutzen des chemischen Potentials ergibt sich durch Betrachten eines thermodynamischen Potentials einer Mischung:

$$G(p,T,n_1,\dots,n_k)$$

Durch Differentiation ergibt sich

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} dn_i \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned}$$

Diese Verallgemeinerung der thermodynamischen Potentiale (siehe Gleichung (2.45)) auf ein Stoffgemisch durch Verwendung des chemischen Potentials führt zu neuen Ausdrücken. Diese werden als **Gibbs'sche Fundamentalgleichungen** bezeichnet.

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum \nu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sum \nu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum \nu_i dn_i \\ dA &= -SdT - pdV + \sum \nu_i dn_i \end{aligned} \tag{2.51}$$

Druck- und Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Mittels Tabelle 2.1 ist folgender Zusammenhang bekannt:

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

Durch weiteres Differenzieren nach der Stoffmenge n_i einer Komponente ergibt sich

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

Da G eine Zustandsfunktion ist, ist die Reihenfolge der Differentiation egal (Satz von Schwarz: Gleichung (2.1)).

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}\right)_{p,n_j} &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,n_j} \\ \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,n_j}\right)_{p,n_j} &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,n_i} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} &= V_i \end{aligned}$$

2 Thermodynamik

Somit ist also die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials nichts Anderes, als das partielle molare Volumen

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V_i \quad (2.52)$$

Analog ergibt sich aus

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p, n_i}\right) = -S_i \quad (2.53)$$

Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials

Wird ein reines, ideales Gas betrachtet, so gilt

$$V_i = V_m = \frac{RT}{p}$$

Nach Gleichung (2.52) gilt also gleichzeitig

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

Unter der Annahme einer konstanten Temperatur ergibt sich durch Integration von einem "chemischen Standardpotential" μ_i° (Potential bei $p = p^\circ$) bzw. von einem Standarddruck von $p^\circ = 0$ ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \int_{\mu_i^\circ(T)}^{\mu_i(p,T)} d\mu_i &= RT \int_{p^\circ}^p \frac{1}{p} dp \\ \mu_i(p,T) - \mu_i^\circ(T) &= RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) \\ \mu_i(p,T) &= RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) + \mu_i^\circ(T) \end{aligned}$$

Liegt nun eine Mischung idealer Gase vor, so muss anstatt dem Druck p der Partialdruck $p_i = p \cdot x_i$ verwendet werden. Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} \mu_i(p,T, x_i) &= RT \ln\left(\frac{p \cdot x_i}{p^\circ}\right) + \mu_i^\circ(T, x_i) \\ \mu_i(p,T, x_i) &= RT \ln(x_i) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) + \mu_i^\circ(T, x_i) \end{aligned}$$

Wie zu erkennen ist, kommt in dieser Gleichung nach wie vor das Potential des Reinstoffs μ_i^* vor, sodass auch Folgendes geschrieben werden kann:

$$\mu_i(p, T, x_i) = \mu_i^*(p, T) + RT \ln(x_i) \quad (2.54)$$

Da der Molenbruch x_i stets kleiner als Eins ist, ist auch der natürlich Logarithmus davon immer negativ. Das bedeutet dass bei Zunahme des Stoffmengenanteils der Komponente i das chemische Potential immer mehr in die Richtung des chemischen Potentials des Reinstoffes von i wandert, dieses aber niemals überschreiten kann.

Soll Gleichung (2.54) verallgemeinert werden (z.B. auf die Mischung realer Gase), so wird der Molenbruch x_i durch die thermodynamisch wirksame Konzentration, der sogenannten **Aktivität** a_i , ersetzt.

Die Aktivität setzt sich aus dem Molenbruch und einem Korrekturfaktor f_i zusammen, in dem alle Abweichungen vom idealen Verhalten berücksichtigt werden.

$$a_i = f_i \cdot x_i \quad (2.55)$$

Somit ergibt sich also für die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials

$$\mu_i(T, p, a_i) = \mu_i^*(p, T) + RT \cdot \ln(a_i) \quad (2.56)$$

Diese Gleichung kann durch Einsetzen der Definition der Aktivität (Gleichung (2.55)) und Anwenden der Logarithmusgesetze weiter aufgeteilt werden:

$$\mu_i(T, p, a_i) = \mu_i^*(p, T) + RT \cdot \ln(x_i) + RT \cdot \ln(f_i)$$

Aus dieser Gleichung wird deutlich, dass sich das chemische Potential in einer Mischung aus dem des Reinstoffes (erster Summand), dann der Korrektur für eine ideale Mischung (zweiter Summand) und schließlich der Korrektur für eine reale Mischung (dritter Summand) errechnet.

2.4.3 Ideale Mischungen

Da die thermodynamische Definition der Idealität ist, dass der Aktivitätskoeffizient $f_i = 1$ ist, gilt für ideale Mischungen (bei konstantem Druck und Temperatur)

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i)$$

Bei einer solchen Mischung aus zwei Komponenten ergibt sich die molare freie Mischungsenthalpie $\Delta_{mix}G_m$ nach Gleichung (2.50) und durch Anwenden von Gleichung (2.56)

2 Thermodynamik

chung (2.46)

$$\begin{aligned}
 \Delta_{mix}G_m &= G_{nach} - G_{vor} \\
 &= (x_1\mu_1 + x_2\mu_2) - (x_1\mu_1^* + x_2\mu_2^*) \\
 &= (x_1 \cdot (\mu_1^* + RT \ln(x_1)) + x_2 \cdot (\mu_2^* + RT \ln(x_2))) - (x_1\mu_1^* + x_2\mu_2^*) \\
 &= \cancel{x_1\mu_1^*} + x_1RT \ln(x_1) + \cancel{x_2\mu_2^*} + x_2RT \ln(x_2) - \cancel{x_1\mu_1^*} - \cancel{x_2\mu_2^*} \\
 &= RT(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2))
 \end{aligned}$$

Da der Molenbruch stets kleiner als 1 sein muss, muss auch die freie Mischungsenthalpie kleiner als Null sein, sodass die Mischung der Stoffe dieser idealen Mischung **stets ein spontaner Prozess** ist.

Nach Tabelle 2.1 ergibt sich die molare Mischungsentropie $\Delta_{mix}S_m$ als

$$\begin{aligned}
 \Delta_{mix}S_m &= - \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G_m}{\partial T} \right)_p \\
 &= R(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2))
 \end{aligned}$$

Mit der selben Argumentation wie bei der freien Mischungsenthalpie ergibt sich, dass eine solche ideale Mischung mit einer **Entropieerhöhung** verknüpft ist.

Nach der Definition der freien Enthalpie G (siehe Gleichung (2.42)) ergibt sich die die molare Mischungsenthalpie $\Delta_{mix}H_m$ als

$$\begin{aligned}
 \Delta_{mix}H_m &= \Delta_{mix}G_m + T \cdot \Delta_{mix}S_m \\
 &= RT(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)) - T \cdot R(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass ein idealer Mischungsvorgang stets ohne Wärmeeffekt erfolgt. Somit ist der ideale Mischungsvorgang rein entropisch getrieben.

Das Fehlen eines solchen Wärmeeffektes kann dadurch erklärt werden, dass die Wechselwirkungen zwischen allen Komponenten in der Mischung gleich groß und gleich den Wechselwirkungen im Reinstoff sind.

Durch eine Verallgemeinerung auf mehr als zwei Komponenten ergibt sich dann

$$\begin{aligned}
 \Delta_{mix}G_m &= RT \sum_i x_i \ln(x_i) \\
 \Delta_{mix}S_m &= -T \sum_i x_i \ln(x_i) \\
 \Delta_{mix}H_m &= 0
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

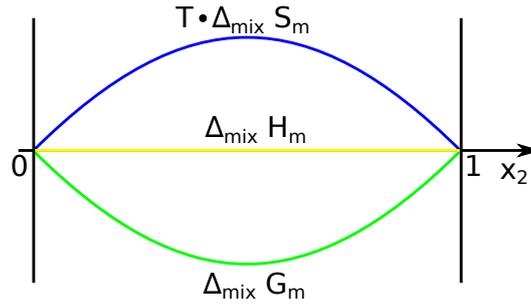


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der verschiedenen Energiegrößen bei einer idealen Mischung zweier Komponenten

2.4.4 Reale Mischungen - Exzessgrößen

Bei realen Mischungen gibt es selbstverständlich Abweichungen von den berechneten Energiegrößen für ideale Mischungen (siehe Gleichung (2.57)), da z.B. die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten nicht gleich sind.

Diese Abweichung zu den idealen "Mischgrößen" werden **Exzessgrößen** genannt. Erkennbar sind sie an dem hochgestellten E am Formelsymbol.

Da die Mischung nicht mehr ideal ist, gilt

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(a_i)$$

Somit gilt für G selbst nach Gleichung (2.46)

$$G = x_1(\mu_1^* + RT \ln(a_1)) + x_2(\mu_2^* + RT \ln(a_2))$$

und für $\Delta_{mix}G_m$

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}G_m &= G_{nach} - G_{vor} \\ &= x_1(\mu_1^* + RT \ln(a_1)) + x_2(\mu_2^* + RT \ln(a_2)) - x_1\mu_1^* - x_2\mu_2^* \\ &= x_1RT \ln(a_1) + x_2RT \ln(a_2) \\ &= x_1RT \ln(x_1) + x_1RT \ln(f_1) + x_2RT \ln(x_2) + x_2RT \ln(f_2) \end{aligned}$$

Für die Exzessgröße der molaren freien Miscenthalpie $\Delta_{mix}G_m^E$ gilt somit

$$\begin{aligned} G_m^E &= \Delta_{mix}G_{m,real} - \Delta_{mix}G_{m,ideal} \\ &= \cancel{RT(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2))} + RT(x_1 \ln(f_1) + x_2 \ln(f_2)) \\ &\quad - \cancel{RT(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2))} \\ &= RT(x_1 \ln(f_1) + x_2 \ln(f_2)) \end{aligned}$$

Analog kann mit S_m^E und H_m^E verfahren werden.

Die reguläre Mischung

Bei der sogenannten “regulären Mischung” handelt es sich um eine reale Mischung, deren entropisches Verhalten allerdings ideal ist ($S_m^E = 0$), aber in ihrem enthalpi-schen Effekt dadurch abhebt, dass $H_m^E > 0$ gilt.

Grafisch dargestellt könnte das dann etwa so aussehen:

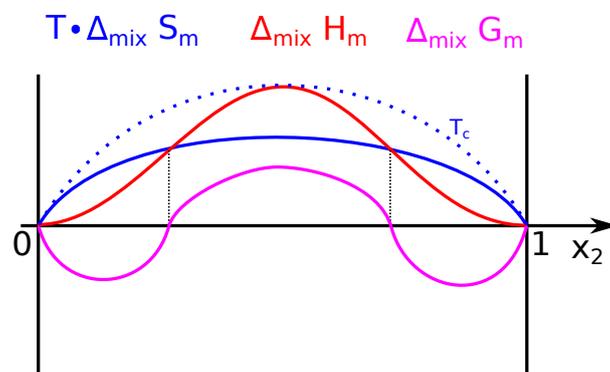


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Energiegrößen in einer regulären Mischung. Die gestrichelte blaue Linie repräsentiert die molare Mischungsentropie multipliziert mit der kritischen Temperatur T_c

Da die molare freie Mischungsenthalpie bei bestimmten Mischungsverhältnissen größer Null ist, bedeutet das, dass sich die Stoffe in dieser Zusammensetzung nicht miteinander mischen lassen. Wird jedoch die Temperatur erhöht, so vergrößert sich natürlich auch der Wert von $T \cdot \Delta_{mix} S_m$, sodass $\Delta_{mix} G_m$ irgendwann auch für jede Zusammensetzung kleiner oder gleich Null ist. Die Temperatur, welche diese Bedingung gerade erfüllt, wird kritische Temperatur T_c genannt.

Diese Abhängigkeit der Mischbarkeit von der Temperatur lässt sich in einem Mischdiagramm darstellen:

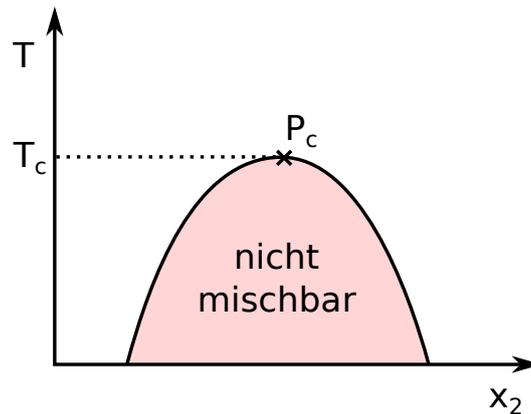


Abbildung 2.10: Beispiel eines Mischdiagramms. P_c wird auch als oberer kritischer Entmischungspunkt bezeichnet.

2.4.5 Das Raoult'sche Gesetz

Betrachtet werden soll ein geschlossenes System, welches aus einer flüssigen und einer gasförmigen Phase eines Stoffes besteht. Es geht kontinuierlich eine Stoffmenge dn^g aus der flüssigen in die Gasphase über. Gleichzeitig kondensiert eine Stoffmenge dn^l aus der Gas- in die flüssige Phase.

Bleibt das System eine Weile lang ohne Änderung der äußeren Umstände ($p, T = \text{const.}$) bestehen, so stellt sich ein stoffliches Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen ein. Es gilt also $dn^g = -dn^l$. Aufgrund der Betragsgleichheit wird im Folgenden einfach nur noch dn geschrieben.

Das Gleichgewicht hat auch zur Folge, dass sich die freie Enthalpie nicht mehr ändert, da sie bereits ihr Minimum erreicht hat. Es gilt also

$$\begin{aligned} (dG)_{p,T} &= 0 \\ 0 &= \mu^g \cdot dn^g + \mu^l \cdot dn^l \\ &= (\mu^g + \mu^l) \cdot dn \end{aligned}$$

Daraus folgt also

$$\mu^g + \mu^l = 0$$

Somit ist ein **stoffliches Gleichgewicht dadurch charakterisiert, dass die chemischen Potentiale der beteiligten Zustände gleich groß sind.**

Wird nun eine allgemeine Mischung aus einem Lösungsmittel ("1") und einem gelösten Stoff ("2") als die flüssige Phase betrachtet, so muss im Gleichgewicht ebenfalls

2 Thermodynamik

gelten

$$\begin{aligned} & \mu_1^l = \mu_1^g \\ \text{und} & \mu_2^l = \mu_2^g \end{aligned}$$

Wird weiterhin die Annahme getroffen, dass die Gasphase ideales Verhalten zeigt (somit gilt $a_i^g = x_i^g$) und den Standarddruck p° , so kann die Beziehung für das Lösungsmittel folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \mu_1^l &= \mu_1^g \\ \mu_1^{*l} + RT \ln(a_1^l) &= \mu_1^\circ + RT \ln(x_1^g) \\ &= \mu_1^\circ + RT \ln\left(\frac{p_1}{p^\circ}\right) \end{aligned} \quad (\text{I})$$

Wäre in dem Lösungsmittel kein weiterer Stoff gelöst, so könnte das Verhalten des Reinstoffes folgendermaßen ausgedrückt werden

$$\mu_1^{*l} = \mu_1^\circ + RT \ln\left(\frac{p_1^*}{p^\circ}\right) \quad (\text{II})$$

Dabei ist p_1^* der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

Ist nun die Abweichung von dem Verhalten des Reinstoffes von Interesse, so kann diese einfach durch Subtraktion von Gleichung (I) und (II) erhalten werden:

$$\begin{aligned} RT \ln(a_1^l) &= RT \ln\left(\frac{p_1}{p_1^*}\right) \\ a_1^l &= \frac{p_1}{p_1^*} \end{aligned}$$

Somit kann also der Dampfdruck des Lösungsmittels in einer Mischung näherungsweise über seine Aktivität in der Mischung berechnet werden:

$$p_1 = a_1^l \cdot p_1^* \quad (2.58)$$

Für den Grenzfall, dass quasi ein reines Lösungsmittel vorliegt (dh. die Konzentration des gelösten Stoffes ist verglichen mit der des Lösungsmittels vernachlässigbar klein) geht der Aktivitätskoeffizient gegen Eins, sodass anstelle der Aktivität auch einfach mit dem Molenbruch gerechnet werden kann.

$$\lim_{f_1^l \rightarrow 1} a_1^l = x_1^l$$

In diesem Grenzfall ergibt sich aus Gleichung (2.58) ein sogenanntes **Raoult'sches Gesetz**

$$p_1 = p_1^* \cdot x_1^l \quad (2.59)$$

Analog gilt das Raoult'sche Gesetz natürlich auch für den gelösten Stoff, sodass sich der Gesamtdruck ergibt als

$$\begin{aligned} p_{ges} &= p_1 + p_2 \\ &= p_1^* + (p_2^* - p_1^*) \cdot x_2^l \end{aligned}$$

Würde das Raoult'sche Gesetz allgemein gelten, so würde sich folgendes Bild ergeben:

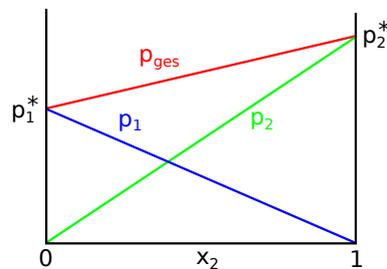


Abbildung 2.11: Grafische Auftragung des Raoult'schen Gesetzes

Die so entstehenden Geraden werden auch also **Raoult'sche Geraden** bezeichnet.

In der Realität ist allerdings die Näherung $f_i = 1$ nur in den Grenzen der reinen Stoffe erfüllt, sodass das Raoult'sche Gesetz nur für die Grenzfälle $x_i = 1$ gilt. Deswegen wird es auch als das **Raoult'sche Grenzgesetz** bezeichnet.

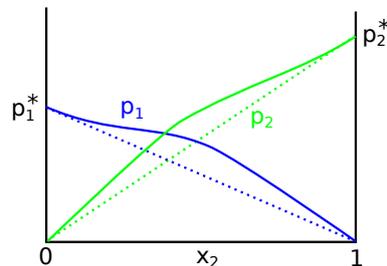


Abbildung 2.12: Skizzierung der Dampfdruckkurven wie sie im Realfall aussehen könnten. Die gepunkteten Linien entsprechen den Raoult'schen Geraden. Wie hier gut zu sehen ist, ist das Raoult'sche Gesetz in den Grenzfällen eine gute Näherung.

2.4.6 Das Henry'sche Gesetz

So wie sich das Raoult'sche Gesetz mit dem Grenzfall $x_i \rightarrow 1$ beschäftigt, beschäftigt sich das Henry'sche Gesetz mit dem Grenzfall $x_i \rightarrow 0$. Somit kann also das Ende des Graphen in Abb. 2.12, welches nicht gut mit dem Raoult'schen Gesetz beschreiben werden kann mit dem Henry'schen Gesetz beschrieben werden.

Dazu wird Gleichung (2.58) im Grenzfall $x_2^l \rightarrow 0$ betrachtet.

$$\begin{aligned}\lim_{x_2^l \rightarrow 0} p_2 &= \lim_{x_2^l \rightarrow 0} p_2^* \cdot f_2^l \cdot x_2^l \\ &= K_{H,2} \cdot x_2^l\end{aligned}$$

Dabei ist $K_{H,2}$ die sogenannte Henrysche Konstante

$$K_{H,i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} p_i^* \cdot f_i^l \quad (2.60)$$

Daraus ergibt sich dann auch schon das **Henry'sche Grenzgesetz**

$$p_2 = K_{H,2} \cdot x_2^l \quad (2.61)$$

welches dann logischerweise für den Grenzfall $x_2^l \rightarrow 0$ gilt.

2.4.7 Mischungen abseits der Grenzfälle

Mit dem Henry'schen, bzw. Raoult'schen Gesetz lässt sich der Dampfdruck einer realen Mischung in den beiden Grenzfällen recht gut beschreiben.

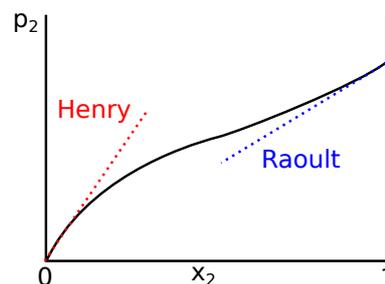


Abbildung 2.13: Gültigkeitsbereich der beiden Grenzgesetze

Wie allerdings in Abb. 2.13 erkennbar ist, versagen beide Grenzgesetze in dem mittleren Bereich.

Analog zu der Einführung der Aktivität kann auch hier wieder ein Aktivitätskoeffizient eingeführt werden, welcher die Abweichung von dem idealen Verhalten beschreibt. Das Problem ist allerdings, dass es in diesem Fall zwei mögliche Idealzustände gibt: Einmal das Henry'sche und einmal das Raoult'sche Gesetz.

In der Praxis wird der Bezug meistens so gewählt, dass der benötigte Koeffizient möglichst klein ist.

Die beiden Möglichkeiten wären also

$$\begin{aligned} p_2 &= p_2^* \cdot f_2^l \cdot x_2 \\ p_2 &= K_{H,2} \cdot x_2 \cdot f_2^H \end{aligned}$$

Der Raoult'sche Aktivitätskoeffizient f_2^l geht dabei gegen 1, wenn x_2^l ebenfalls gegen 1 geht, wohingegen der Henry'sche Aktivitätskoeffizient f_2^H gegen 1 geht, wenn x_2^l gegen 0 geht.

Anders formuliert heißt das also, dass das Raoult'sche Gesetz den Grenzfall eines Reinstoffes beschreibt, wohingegen das Henry'sche Gesetz den Grenzfall einer ideal oder unendlich verdünnten Lösung beschreibt.

Da aber unabhängig vom gewählten Bezug zum "Idealzustand" immer der selbe Dampfdruck beschrieben wird, müssen beide Möglichkeiten das selbe Ergebnis liefern. Demnach gilt

$$p_2^* \cdot f_2^l = K_{H,2} \cdot f_2^H \quad (2.62)$$

2.4.8 Standardpotential für unendlich verdünnte Lösungen

Allgemein kann das chemische Potential in einer Lösung folgendermaßen beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^* + RT \ln(a_i^l) \\ &= \mu_i^* + RT \ln(f_i^l) + RT \ln(x_i^l) \end{aligned}$$

Durch Gleichung (2.62) kann der Aktivitätskoeffizient f_i^l auch durch den Henry'schen Aktivitätskoeffizienten ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} m\mu_i &= \mu_i^* + RT \ln\left(\frac{K_{H,i}}{p_i^*} \cdot f_i^H\right) + RT \ln(x_i^l) \\ &= \mu_i^* + RT \ln\left(\frac{K_{H,i}}{p_i^*}\right) + RT \ln(f_i^H) + RT \ln(x_i^l) \end{aligned}$$

2 Thermodynamik

Durch Einführung des Standardpotentials für unendlich verdünnte Lösungen μ_i^∞

$$\mu_i^\infty = \mu_i^* + RT \ln\left(\frac{K_{H,i}}{p_i^*}\right) \quad (2.63)$$

ergibt sich also

$$\mu_i = \mu_i^\infty + RT \ln(f_i^H \cdot x_i^l) \quad (2.64)$$

2.4.9 Der Nernst'sche Verteilungssatz

Der **Nernst'sche Verteilungssatz** beschreibt die Verteilung eines gelösten Stoffes ("2") auf zwei Lösungsmittel ("α", "β"). Er ist beispielsweise nützlich, um abzuschätzen wie gut die Extraktion eines Stoffes ablaufen wird.

Für konstante Temperatur und Druck lautet der Nernst'sche Verteilungssatz

$$\frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta} = K(p,T) \quad (2.65)$$

Dabei ist $K(p,T)$ die Verteilungskonstante, welche nur von Druck und Temperatur abhängt.

Diese Beziehung kann qualitativ über das chemische Potential hergeleitet werden. Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale des Stoffes in den beiden Lösungsmitteln gleich groß sein.

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

Da es sich meist um den Grenzfall kleiner Konzentrationen des gelösten Stoffes handelt, kann das Henry'sche Gesetz (siehe Gleichung (2.61)) verwendet werden, sodass gilt

$$\begin{aligned} \mu_2^{\infty,\alpha} + RT \ln(x_2^\alpha) &= \mu_2^{\infty,\beta} + RT \ln(x_2^\beta) \\ RT \ln\left(\frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta}\right) &= \mu_2^{\infty,\beta} - \mu_2^{\infty,\alpha} \\ \frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta} &= \exp\left(\frac{\mu_2^{\infty,\beta} - \mu_2^{\infty,\alpha}}{RT}\right) \end{aligned}$$

Da auf der rechten Seite nur noch Größen stehen, die von Druck und Temperatur abhängig sind, muss das Verhältnis der Molbruchteile in den einzelnen Lösungsmitteln für konstanten Druck und Temperatur ebenfalls konstant sein, was genau die Aussage des Nernst'schen Verteilungssatzes ist.

2.4.10 Löslichkeit

In einer gesättigten Lösung eines Stoffes ("2") gilt es zwei Phasen zu unterscheiden. Die Erste ist die Lösung des Stoffes (α) und die Zweite ist der feste Bodenkörper des Stoffes (β).

Für den Bodenkörper, der ja einen reinstoff darstellt, gilt

$$\mu_2^\alpha = mu_2^{*,\alpha}$$

und für die Lösung gilt

$$\mu_2^\beta = \mu_2^{\infty,\beta} + RT \ln(a_2^{\text{sat.}})$$

Dabei ist $a_2^{\text{sat.}}$ die Sättigungsaktivität, die für eine gegebene Temperatur und Druck konstant ist.

Da die beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, muss gelten

$$\begin{aligned} \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta \\ mu_2^{*,\alpha} &= \mu_2^{\infty,\beta} + RT \ln(a_2^{\text{sat.}}) \\ a_2^{\text{sat.}} &= \exp\left(\frac{\mu_2^{*,\alpha}(p,T) - \mu_2^{\infty,\beta}(p,T)}{RT}\right) = \text{const.}(p,T) \end{aligned}$$

Die Kernaussage dieser Gleichung ist also, dass die Sättigungsaktivität bei konstantem Druck und Temperatur ebenfalls konstant ist.

Diese Sättigungsaktivität kann auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$a_2^{\text{sat.}} = f_2^H \cdot x_2^{\text{sat.}} = \text{const.}$$

Durch den Zusatz von Fremdsalzen wird der Aktivitätskoeffizient f_2^H des Stoffes 2 verändert, aber da die Sättigungsaktivität konstant bleiben muss, muss sich zwangsläufig $x_2^{\text{sat.}}$ ändern. Dabei werden zwei Fälle unterschieden:

- **Einsalzeffekt:** f_2^H nimmt ab, sodass $x_2^{\text{sat.}}$ zunehmen muss. Somit löst sich durch Zugabe der Fremdsalze mehr von Stoff 2 in der Lösung.
- **Aussalzeffekt:** f_2^H nimmt zu, sodass $x_2^{\text{sat.}}$ abnehmen muss. Somit löst sich durch Zugabe der Fremdsalze weniger von Stoff 2 in der Lösung.

2.4.11 Kolligative Eigenschaften

Kolligative Eigenschaften sind Eigenschaften einer Lösung, die einzig und allein von der Teilchenkonzentration eines gelösten Stoffes, nicht aber von der chemischen

2 Thermodynamik

Art des gelösten Stoffes abhängt. Solche kolligativen Eigenschaften verhalten sich also bei der Lösung von einem Mol Harnstoff in der Lösung genauso, wie bei der Lösung von einem Mol Ethanol.

Insgesamt werden vier kolligative Eigenschaften unterschieden:

1. Siedepunktserhöhung - Der Siedepunkt der Lösung liegt oberhalb dem des reinen Lösungsmittels
2. Gefrierpunktserniedrigung - Der Gefrierpunkt der Lösung liegt unterhalb dem des reinen Lösungsmittels
3. Dampfdruckerniedrigung - Der Dampfdruck des Lösungsmittels in der Lösung ist geringer, als beim reinen Lösungsmittel
4. Osmotischer Druck - Ein Konzentrationsunterschied an einer semipermeablen Membran führt zu einem Druck, der anstrebt die Konzentrationen auszugleichen

Dabei finden die ersten beiden Vertreter bei konstantem Druck und die letzten beiden bei konstanter Temperatur statt.

Um diese kolligativen Eigenschaften beschreiben zu können, müssen zunächst zwei zugrunde liegende Konzepte verstanden werden:

- Eine **Lösung** beschreibt stets eine Mischung, in der der Stoffmengenanteil einer Komponente (dem sogenannten "Lösungsmittel" - normalerweise immer mit einer "1" gekennzeichnet) sehr viel größer ist, als alle anderen Stoffmengenanteile (der "gelösten Stoffe"). Es gilt also $x_1 \gg x_2, x_3, \dots$
- Da in einer Lösung die Stoffmengenanteile der gelösten Stoffe vernachlässigbar klein sind, kann mit folgender Näherung gearbeitet werden:

$$x_2 = \frac{n_2}{\sum n_i} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{m_2}{m_1}$$

Gemeinsame Grundlage

Wird der Verlauf des chemischen Potentials mit der Temperatur betrachtet wird, so ergibt sich für jeden Aggregatzustand ein anderer Verlauf. Erklärt werden kann dies ganz einfach über die Tatsache, dass die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials nach Gleichung (2.53) nichts anderes als die negative partielle molare Entropie und da die Entropie in den verschiedenen Aggregatzuständen unterschiedlich stark mit der Temperatur anwächst, sinkt auch das chemische Potential mit

steigender Temperatur in den unterschiedlichen Aggregatzuständen unterschiedlich stark.

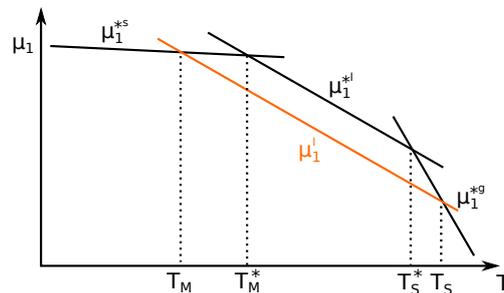


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Verlaufs des chemischen Potentials in den einzelnen Phasen.

In Abbildung 2.14 ist der Verlauf des chemischen Potentials des reinen Lösungsmittels in schwarz dargestellt. Wird nun bei einer Lösung davon ausgegangen, dass der gelöste Stoff nicht mit in den festen Zustand übergeht (z.B. durch Mischkristallbildung) und auch nicht mit in die Gasphase übergeht (flüchtiger Stoff), so ändern sich die entsprechenden Potential durch das Lösen eines Stoffes nicht.

Das chemische Potential der Lösung hingegen wird gemäß Gleichung (2.56) geringer, sodass es als orangene Linie unterhalb dessen des reinen Lösungsmittels liegt.

Da die Schnittpunkte der Kurven des chemischen Potentials stets einen Phasenübergang bewirken, da das System stets nach einem minimalen chemischen Potential strebt, verschieben sich die Phasenübergänge durch Erniedrigen des chemischen Potentials in der flüssigen Phase. Namentlich sind das dann eine Verschiebung des Gefrier- bzw. Schmelzpunktes T_M nach unten des Siedepunktes T_S nach oben im Vergleich zu den Schmelz- bzw. Siedepunkten des reinen Lösungsmittels.

Aus dieser Abbildung geht auch hervor, dass die Gefrierpunktserniedrigung im Allgemeinen größer, als die Siedepunktserhöhung ausfällt, sodass sich Erstere besser dafür eignet genaue Messungen zu liefern.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der, dass die in den folgenden Formeln verwendete Stoffmenge n_2 der **Stoffmenge der gelösten Stoffe entspricht**, die nicht zwangsläufig der Stoffmenge des dazugegebenen Stoffes entspricht, da dieser durch Dissoziation in mehrere gelöste Teilchen ‐aufgeteilt‐ wird. Somit wäre n_2 bei einem Mol gelöstem Kochsalz $n_2 = 2 \text{ mol}$ da Kochsalz in zwei gelöste Teilchen dissoziiert.

Allgemein kann geschrieben werden

$$n_2 = i \cdot n_0$$

Dabei ist n_0 die Stoffmenge, die in die Lösung gegeben wurde und i gibt an in wie viele Teilchen der hinzugegebene Stoff dissoziiert. i kann dabei auch eine Kommazahl

2 Thermodynamik

sein, wenn eine unvollständige Dissoziation (z.B. eine schwache Säure) vorliegt. i wird auch als **van't Hoff-Faktor** bezeichnet.

Siedepunktserhöhung

Am Siedepunkt herrscht ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase, sodass auch die entsprechenden chemischen Potentiale gleich groß sein müssen.

Da eine Lösung vorliegt, kann mit dem Raoult'schen Grenzgesetz gearbeitet werden, welches einen Aktivitätskoeffizienten von $f_1^l = 1$ prognostiziert. Somit kann also mit dem Molenbruch anstatt der Aktivität gerechnet werden. Wird nun noch mit berücksichtigt, dass die Gasphase nur das Lösungsmittel enthalten soll, kann folgender Zusammenhang angesetzt werden (unter Annahme einer binären Mischung):

$$\begin{aligned}\mu_1^g &= \mu_1^l \\ \mu_1^{*,g} \mu_1^{*,l} + RT_S \ln(x_1) & \\ &= \mu_1^{*,l} + RT_S \ln(1 - x_2) \\ \mu_1^{*,g} - \mu_1^{*,l} &= RT_S \ln(1 - x_2)\end{aligned}$$

Da das chemische Potential eines Reinstoffes seiner molaren freien Enthalpie entspricht (siehe Gleichung (2.50)), ist die Differenz der chemischen Potentiale der Aggregatzustände des reinen Stoffes einer Differenz in der molaren freien Enthalpie. Diese Differenz wird in diesem Zusammenhang "molare freie Verdampfungsenthalpie" $\Delta_{lg}G_m$ genannt.

$$\Delta_{lg}G_m = RT_S \ln(1 - x_2)$$

Wird für die freie Verdampfungsenthalpie in den beiden Phasen die Definition der freien Enthalpie angewandt (siehe Gleichung (2.42)), bzw. direkt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung verwendet, so ergibt sich für die flüssige Phase

$$\begin{aligned}\mu_1^{*,l} = G_m^* &= H_m^* - T_S \cdot S_m^* = RT_S \ln(1 - x_2) \\ \frac{H_m^*}{RT_S} - \frac{S_m^*}{R} &= \ln(1 - x_2)\end{aligned}\tag{I}$$

und für die gasförmige

$$\begin{aligned}\mu_1^{*,g} = G_m^* &= H_m^* - T_S^* \cdot S_m^* = 0 \\ \frac{H_m^*}{RT_S^*} - \frac{S_m^*}{R} &= 0\end{aligned}\tag{II}$$

Wird nun die Differenz der beiden Gleichungen gebildet, so ergibt sich unter der Annahme, dass die molaren Entropien in beiden Phasen gleich groß sind (möglich,

da beide Phasen ja im Gleichgewicht stehen)

$$\Delta_{lg}G_m = \frac{\Delta_{lg}H_m^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_S^*} \right) = \ln(1 - x_2)$$

Wird der natürliche Logarithmus über eine Taylor-Reihe angenähert, so ergibt sich für die Werte des Arguments, in denen sich hier bewegt wird (zwischen Null und Eins) folgende Näherung:

$$\ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

Somit kann obige Gleichung entsprechend angenähert werden

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{lg}H_m^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_S^*} \right) &= -x_2 \\ \frac{\Delta_{lg}H_m^*}{R} \cdot \frac{T_S^* - T_S}{T_S \cdot T_S^*} &= -x_2 \end{aligned}$$

Wird nun angenommen, dass $T_S^* \cdot T_S \approx T_S^{*2}$ gilt und die eingangs besprochene Näherung für den Stoffmengenanteil der gelösten Komponente x_2 verwendet wird, ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{lg}H_m^*}{R} \cdot \frac{T_S^* - T_S}{T_S^{*2}} &= -\frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \\ T_S^* - T_S &= \frac{R \cdot T_S^{*2} \cdot M_1}{\Delta_{lg}H_m^*} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1}{M_2} \end{aligned}$$

Unter Zusammenfassung aller bekannter Konstanten in dieser Gleichung in die **ebullioskopische Konstante** K_S

$$K_S = \frac{R \cdot T_S^{*2} \cdot M_1}{\Delta_{lg}H_m^*}$$

ergibt sich

$$T_S^* - T_S = K_S \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1}{M_2} = K_S \cdot b_2 \quad (2.66)$$

Dabei ist $b_2 = \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2}$ die Molalität des gelösten Stoffes.

Somit kann also die Siedepunktserhöhung berechnet werden oder aber durch Messung der Siedepunktserhöhung die molare Masse des gelösten Stoffes M_2 bestimmt werden.

Gefrierpunktserniedrigung

Der Ansatz am Gefrierpunkt ist analog zum Siedepunkt

$$\mu_1^s = \mu_1^l$$

Nur dass beim Bilden der Differenz der chemischen Potentiale des Reinstoffes wie beim Siedepunkt die molare freie Kristallisationsenthalpie berechnet werden würde. Da aber in aller Regel mit der molaren freien Schmelzenthalpie gerechnet wird, muss die Gleichung noch mit -1 multipliziert werden, sodass folgender Ausdruck entsteht:

$$\Delta_{sl}G_m = \mu_1^{*,l} - \mu_1^{*,s} = -RT_M \ln(1 - x_2)$$

Die restliche Berechnung erfolgt genauso wie bei der Siedepunktserhöhung, sodass sich letztendlich folgender Ausdruck für die Gefrierpunktserniedrigung ergibt

$$T_M - T_M^* = K_M \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1}{M_2} = K_M \cdot b_2 \quad (2.67)$$

Dabei ist K_M die **kryoskopische Konstante** mit

$$K_M = \frac{R \cdot T_M^{*2} \cdot M_1}{\Delta_{sl}H_m}$$

Auch die Gefrierpunktserniedrigung kann zur Bestimmung der molaren Masse der gelösten Substanz heran gezogen werden.

Dampfdruckerniedrigung

Die Dampfdruckerniedrigung ergibt sich direkt durch das Raoult'sche Grenzgesetz (siehe (2.59)) als

$$\frac{p_1}{p_1^*} = x_1 = 1 - x_2$$

Somit kann eine relative Dampfdruckerniedrigung berechnet werden durch

$$1 - \frac{p_1}{p_1^*} = x_2$$

Oder anders geschrieben

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = x_2 \approx M_1 \cdot \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2} = M_1 \cdot b_2 \quad (2.68)$$

Osmotischer Druck

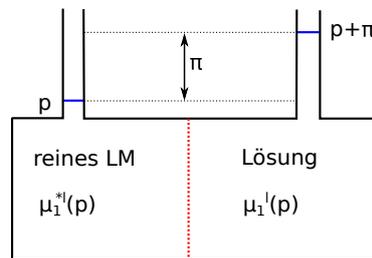


Abbildung 2.15: Skizze zum Entstehen des osmotischen Drucks. Die semipermeable Membran ist rot dargestellt und die Flüssigkeitsfüllstände sind mit den blauen Linie angedeutet.

Ist die Osmose vollständig abgelaufen, so ist in den beiden Flüssigkeiten, wie sie in Abbildung 2.15 dargestellt sind, ein Druckunterschied zu messen. Dieser Druckunterschied wird **osmotischer Druck** π genannt.

In diesem Fall muss also das chemische Potential in beiden Flüssigkeiten gleich groß sein

$$\begin{aligned}\mu_1^{*,l}(p) &= \mu_1^l(p) \\ \mu_1^{*,l}(p) &= \mu_1^{*,l}(p + \pi) + RT \ln(a_1)\end{aligned}$$

Das chemische Potential beim Druck $p + \pi$ kann folgendermaßen ausgedrückt werden

$$\mu_1^{*,l}(p + \pi) = \mu_1^{*,l}(p) + \int_p^{p+\pi} \left(\frac{\partial \mu_1^{*,l}}{\partial p} \right)_T dp$$

Da die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials nach Gleichung (2.52) das partielle molare Volumen ist und es sich in diesem Fall um den reinen Stoff handelt, kann auch Folgendes geschrieben werden

$$\mu_1^{*,l}(p + \pi) = \mu_1^{*,l}(p) + \int_p^{p+\pi} V_{m,1} dp$$

Diese Beziehung kann nun in die Anfangsgleichung eingesetzt werden, um Folgendes zu erhalten

$$0 = \int_p^{p+\pi} V_{m,1} dp + RT \ln(a_1)$$

Da eine Flüssigkeit annähernd inkompressibel ist, gilt $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \approx 0$, sodass das molare

2 Thermodynamik

Volumen vor das Integral gezogen werden kann.

$$\begin{aligned}0 &= V_{m,1} \int_p^{p+\pi} dp + RT \ln(a_1) \\ &= V_{m,1}\pi + RT \ln(a_1) \approx \ln(x_1) \\ V_{m,1}\pi &= -RT \ln(x_1) = -RT \ln(1 - x_2) \approx RT \cdot x_2 \approx RT \cdot \frac{n_2}{n_1} \\ n_1 \cdot V_{m,1}\pi &= n_2 RT \\ \pi V_1 &= n_2 RT\end{aligned}$$

Diese Gleichung, welche eine starke Ähnlichkeit zur Zustandsgleichung idealer Gase aufweist, wird **van't Hoff'sche Gleichung** (ür den osmotischen Druck) genannt

$$\pi V_1 = n_2 RT \quad (2.69)$$

2.5 Chemisches Gleichgewicht

Die Thermodynamik chemischer Gleichgewichte beschäftigt sich mit der Beschreibung von Reaktionen der allgemeinen Form



bei der sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion gleichzeitig ablaufen. Dabei beschreibt sie die Lage des Gleichgewichts, also die Zusammensetzung der Mischung nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Außerdem beschreibt sie die Abhängigkeit dieser Lage von den äußeren Bedingungen, wie Druck oder Temperatur.

ν_i sind dabei die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion, wobei **diese Koeffizienten für die Edukte als negativ definiert sind**. Deswegen stehen sie in obiger Reaktionsgleichung in Betragsstrichen.

Würde die Beschreibung eines Gleichgewichts mittels diesen stöchiometrischen Faktoren erfolgen, so würden daraus Formeln resultieren, in denen sehr viele Variablen auftauchen würden (Für jeden Reaktanden Eine), was dann sehr schnell sehr unübersichtlich und unhandlich werden würde. Deshalb wird ausgenutzt, dass diese Koeffizienten alle miteinander über die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung verknüpft sind.

Es wird eine neue Größe definiert: Die **Reaktionslaufzahl** ξ . Sie beschreibt, wie weit eine Reaktion vorangeschritten ist, indem sie die Anzahl an Formelumsätzen

der Reaktionsgleichung beschreibt. Somit kann die Stoffmenge der Komponente i in Abhängigkeit von dem Reaktionsfortschritt angegeben werden

$$n(\xi) = n_0 + \nu_i \xi$$

Durch die Definition des Vorzeichens von ν_i je nach dem, ob es sich um ein Produkt oder ein Edukt handelt, ist diese Formel allgemein gültig.

Somit muss also zu Beginn der Reaktion $\xi = 0$ mol gelten und nachdem genau ein Formelumsatz abgelaufen ist, gilt $\xi = 1$ mol. Was dabei noch wichtig ist, ist dass die Reaktionslaufzahl eine Einheit hat, auch wenn ihr Name da etwas irreführend sein kann.

Meistens wird jedoch die differentielle Definition von ξ verwendet

$$d\xi = \frac{dn_i(\xi)}{\nu_i} \quad (2.70)$$

Der Vorteil bei der Verwendung von ξ ist der, dass der Fortschritt der Reaktion beschrieben werden kann, ohne sich dabei auf einen bestimmten Reaktanden beziehen zu müssen.

2.5.1 Zustandekommen des chemischen Gleichgewichts

Ist der Druck und die Temperatur während einer Reaktion konstant, so ist die freie Enthalpie G das Maß dafür ob und in welche Richtung die Reaktion abläuft. Da bei einer Reaktion eine Mischung aus den Reaktanden vorliegt, gilt für die freie Enthalpie gemäß Gleichung (2.46)

$$dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

Wenn die Änderung der Stoffmenge der Komponente i nun über die Reaktionslaufzahl (siehe Gleichung (2.70)) ausgedrückt wird, gilt

$$dG = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i d\xi$$

Somit wurde die Gleichung auf nur eine Variable, die Reaktionslaufzahl, reduziert.

Wird diese Gleichung nun nach der Reaktionslaufzahl differenziert, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i$$

2 Thermodynamik

Die Ableitung nach der Reaktionslaufzahl bei konstantem Druck und Temperatur wird in der Regel mit Δ_r abgekürzt, wobei das r für "Reaktions-" steht.

Demnach gilt für die (molare) freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i \quad (2.71)$$

Durch die Definition des Vorzeichens von ν_i ist Gleichung (2.71) gleichbedeutend wie

$$\Delta_r G_m = \sum_{\text{Produkte}} \mu_i \cdot \nu_i - \sum_{\text{Edukte}} \mu_i \cdot |\nu_i|$$

Wird die freie Enthalpie während einer Reaktion grafisch aufgetragen, so ergibt sich

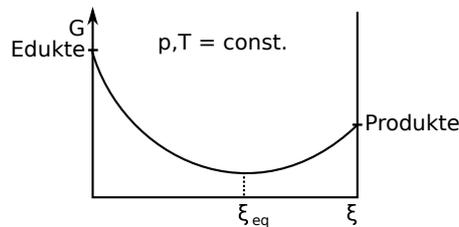


Abbildung 2.16: Schematischer Verlauf der freien Enthalpie während einer Reaktion.

Wie sich zeigt, ergibt sich bei einer solchen Reaktion irgendwann ein Minimum der freien Enthalpie, bevor die Reaktion vollständig abgeschlossen ist. Da das System stets einem Minimum der freien Enthalpie entgegen strebt (zumindest bei den gegebenen Bedingungen), wird sich auch nicht weiter als bis ξ_{eq} laufen, sodass sich eine Mischung aus Produkten und Edukten ergibt, was dann genau ein chemisches Gleichgewicht ist.

Es kann also gesagt werden, dass $\Delta_r G_m$ die Triebkraft der Reaktion ist. Ist $\Delta_r G_m < 0$, so läuft die Reaktion ab. Ist $\Delta_r G_m = 0$ so ist das chemische Gleichgewicht erreicht.

Erklärung für den Verlauf der freien Enthalpie

Betrachtet werde soll folgende Reaktion



Die Anfangskonzentrationen sollen $n_{A,0} = 1$ mol und $n_{B,0} = 0$ mol betragen, sodass $\xi \in [0; 1]$ gilt.

Wird einmal angenommen, dass die freie Enthalpie von A größer sei, als die von B , so würde durch die Reaktion gemäß Gleichung (2.46) ein linearer Abfall der freien Enthalpie des Systems von dem Niveau von A auf B stattfinden (konstante Reaktionsgeschwindigkeit vorausgesetzt).

Wie aber in Abb. 2.16 zu sehen ist, ist dies nicht der Fall. Die Begründung hierfür liegt in der Tatsache, dass durch die Reaktion eine binäre Mischung aus A und B entsteht. Somit wird die freie Enthalpie des Systems abhängig von der Zusammensetzung und für den Fall, dass eine ideale Mischung angenommen wird, würde sich die freie Mischenthalpie $\Delta_{mix}G$ wie in Abb. 2.8 ergeben.

Demnach ergibt sich der tatsächliche Verlauf der freien Enthalpie des Systems aus einer Summe dieser beiden Verläufe, was dann zu einem Minimum bei einer bestimmten Zusammensetzung (also einem bestimmten Reaktionsfortschritt) führt.

Daraus folgt also, dass **das chemische Gleichgewicht ein Mischungseffekt ist**.

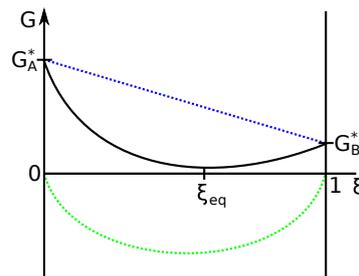


Abbildung 2.17: Verlauf der freien Enthalpie des Systems. Die gestrichelte blaue Linie ist dabei der Beitrag der durch die reine Reaktion zustande kommt und die grüne gestrichelte Linie repräsentiert den Mischungseffekt. Die schwarze Linie ist der daraus resultierende Verlauf der freien Enthalpie.

Um eine generelle aussage über die Richtung der ablaufenden Reaktion zu treffen, genügt es die **freie Standardreaktionsenthalpie** $\Delta_r G_m^*$ zu betrachten.

$$\Delta_r G_m^* = G_{B,m}^* - G_{A,m}^* \quad (2.72)$$

Ist $\Delta_r G_m^* < 0$, so läuft die Reaktion von links nach rechts ab. Es ist also auch möglich Aussagen über die Richtung einer Reaktion zu treffen, ohne die Mischungseffekte mit einzubeziehen. Soll eine Aussage über die Zusammensetzung im Gleichgewicht getroffen werden, muss der Mischungseffekt allerdings beachtet werden.

2.5.2 Gleichgewichtskonstanten

Ausgehend von Gleichung (2.71) kann mit Hilfe der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials (siehe Gleichung (2.56)) geschrieben werden

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \sum_i \mu_i \cdot \nu_i \\ &= \sum_i \mu_i^* \cdot \nu_i + RT \cdot \sum_i \nu_i \cdot \ln(a_i) \\ &= \sum_i \mu_i^* \cdot \nu_i + RT \cdot \sum_i \ln(a_i^{\nu_i}) \\ &= \sum_i \mu_i^* \cdot \nu_i + RT \cdot \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)\end{aligned}$$

Analog zu Gleichung (2.72) ist $\sum_i \mu_i^* \cdot \nu_i$ nichts anderes als die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G_m^*$.

Da im Gleichgewicht $\Delta_r G_m = 0$ gelten muss, kann geschrieben werden (die entsprechenden Aktivitäten sind im Gleichgewichts-Fall ebenfalls konstant und genau auf $a_i = a_{i,eq}$ festgelegt)

$$0 = \Delta_r G_m^* + RT \cdot \ln\left(\prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}\right)$$

Da im Argument des Logarithmus nur Konstanten stehen, wird die **thermodynamische Gleichgewichtskonstante** K_a definiert als

$$K_a = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = \frac{\sum_{\text{Produkte}} a_{i,eq}^{\nu_i}}{\sum_{\text{Edukte}} a_{i,eq}^{|\nu_i|}} \quad (2.73)$$

Dieser Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und den Gleichgewichts-Aktivitäten wird auch als **Massenwirkungsgesetz** bezeichnet.

Wird die Definition dieser Konstanten in obige Gleichung eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned}0 &= \Delta_r G_m^* + RT \cdot \ln(K_a) \\ \Delta_r G_m^* &= -RT \ln(K_a)\end{aligned}$$

Wichtig ist, dass **thermodynamische Gleichgewichts-Konstante dimensionslos ist**, da ja in dieser eigentlichen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes nur dimensionslose Aktivitäten vor kommen.

Somit kann also über die Beziehung

$$\Delta_r G_m^* = -RT \ln(K_a) \quad (2.74)$$

die Gleichgewichts-Konstante aus der freien Standardreaktionsenthalpie berechnet werden. Dies birgt den großen Vorteil, dass diese gemäß Gleichung (2.72) direkt aus den Edukten und Produkten berechnet werden kann und somit die Art der Mischung während der Reaktion (ideal oder real) vollkommen egal ist. Somit muss zum Berechnen der Gleichgewichts-Konstanten keine Näherung getroffen werden.

Varianten der Gleichgewichts-Konstanten

In der Praxis ist die Aktivität meist unbekannt, bzw. nicht so einfach zu berechnen. Deswegen bietet es sich für die Anwendung an, die Gleichgewichts-Konstante über ein passenderes Konzentrationsmaß zu bestimmen, was dann je nach verwendetem Konzentrationsmaß zu unterschiedlichen Varianten der Gleichgewichts-Konstanten führt.

Das Prinzip dabei ist stets das, dass die Aktivität durch das entsprechend andere Konzentrationsmaß in Gleichung (2.73) ersetzt wird. Die Konstante selbst bekommt dabei stets das Kürzel des entsprechenden Konzentrationsmaßes als Index (anstatt dem a).

Aktivitäten in verschiedenen Phasen

Die Aktivität a_i einer Komponente i beinhaltet stets die Abweichung von einem Idealzustand (Bezugszustand). Da dieser unterschiedlich definiert sein kann, kann auch die Aktivität unterschiedlich bestimmt werden.

Tabelle 2.2: Verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung von Aktivitäten in verschiedenen Phasen.

Phase	Bezugszustand	Aktivität	Aktivitätskoeffizient
gasförmig	reines, ideales Gas bei $p^\circ = 1 \text{ bar}$	$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$	Fugazitätskoeffizient $\gamma_{\varphi,i}$
kondensiert	Reinstoff im gleichen Aggregatzustand und gleichem p, T	$a_i = x_i$	Raoult'scher Aktivitätskoeffizient f_i
Lösung	Ideale Lösung bei der Standardkonzentration $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	Aktivitätskoeffizient $\gamma_{c,i}$
Lösung	Ideale Lösung bei der Standardkonzentration $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$a_i = \frac{m_i}{m^\circ}$	Aktivitätskoeffizient $\gamma_{m,i}$

Werden diese verschiedenen Konzentrationsmaße in Gleichung (2.73) eingesetzt, so

2 Thermodynamik

ergibt sich Tabelle 2.3

Tabelle 2.3: Verschiedene Möglichkeiten zur Definition der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der vorliegenden Phase.

Phase	Konzentrationsmaß	GG-Konstante
ideal gasförmig	Partialdruck p_i	$K_p = \prod \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{\nu_i}$
real gasförmig	Partialdruck p_i	$K = K_p \cdot \prod \gamma_{\varphi,i}^{\nu_i}$
ideal kondensiert	Molenbruch x_i	$K_x = \prod x_i^{\nu_i}$
real kondensiert	Molenbruch x_i	$K = K_x \cdot \prod f_i^{\nu_i}$
ideal verdünnte Lsg	Konzentration c_i	$K_c = \prod \left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)^{\nu_i}$
ideal verdünnte Lsg	Molalität m_i	$K_m = \prod \left(\frac{m_i}{m^\circ}\right)^{\nu_i}$
real verdünnte Lsg	Konzentration c_i	$K = K_c \cdot \prod (\gamma_{c,i})^{\nu_i}$
real verdünnte Lsg	Molalität m_i	$K = K_m \cdot \prod (\gamma_{m,i})^{\nu_i}$

Umrechnen der verschiedenen Gleichgewichts-Konstanten

Das Umrechnen der verschiedenen Gleichgewichts-Konstanten erfolgt stets nach dem Prinzip, dass das Konzentrationsmaß der Ausgangskonstanten durch das der Zielkonstanten ersetzt wird. Durch Umformen ergibt sich dann ein Zusammenhang zwischen den einzelnen Konstanten.

- $K_a \leftrightarrow K_x$ Die Aktivität in K_a wird gemäß $a_i = f_i \cdot x_i$ ersetzt. Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} K_a &= \prod a_i^{\nu_i} = \prod (f_i \cdot x_i)^{\nu_i} \\ &= \left(\prod x_i^{\nu_i}\right) \cdot \left(\prod f_i^{\nu_i}\right) \\ &= K_x \cdot \prod f_i^{\nu_i} \end{aligned}$$

- $K_p \leftrightarrow K_x$ Der Partialdruck wird gemäß dem Daltonischen Partialdruckgesetzes (siehe Gleichung (1.10)) ersetzt.

$$\begin{aligned} K_p &= \prod \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right) = \prod \left(\frac{x_i \cdot p_{ges}}{p^\circ}\right) \\ &= K_x \cdot \prod \left(\frac{p_{ges}}{p^\circ}\right)^{\nu_i} \\ &= K_x \cdot \left(\frac{p_{ges}}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i} \end{aligned}$$

- $K_p \leftrightarrow K_c$ Der Partialdruck kann über die Zustandsgleichung idealer Gase (siehe Gleichung (1.9)) gemäß $p_i = \frac{n_i \cdot RT}{V} = c_i \cdot RT$ ausgedrückt werden. Während der Umformung muss mit der Standardkonzentration c° erweitert werden, da diese in der Definition von K_c enthalten ist.

$$\begin{aligned} K_p &= \prod \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod \left(\frac{c_i \cdot RT}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \\ &= \left(\prod \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \right) \cdot \left(\prod \left(\frac{RT \cdot c^\circ}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right) \\ &= K_c \cdot \prod \left(\frac{RT \cdot c^\circ}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \\ &= K_c \cdot \left(\frac{RT \cdot c^\circ}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \end{aligned}$$

- $K_x \leftrightarrow K_c$ in Lösung. Da es sich um eine Lösung handelt kann die selbe Näherung verwendet werden, die auch schon bei den kolligativen Eigenschaften verwendet wurde: $x_i \approx \frac{n_i}{n_1} = \frac{c_i \cancel{V}}{c_1 \cancel{V}} = \frac{c_i}{c_1}$

$$\begin{aligned} K_x &= \prod \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod \left(\frac{x_i \cdot c_1}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \\ &= (x_i^{\nu_i}) \cdot \left(\prod \left(\frac{c_1}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \right) \\ &= K_x \cdot \left(\frac{c_1}{c^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \end{aligned}$$

- Spezialfall **Molzahlbeständige Reaktionen**: Bei dieser Art Reaktionen werden genau gleich viele Produkte gebildet, wie Edukte verbraucht werden. Somit gilt $\sum \nu_i = 0$, womit sich aus den gerade hergeleiteten Beziehungen der Konstanten folgender Zusammenhang ergibt:

$$K_x = K_p = K_c$$

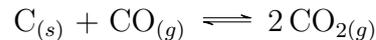
Heterogene Reaktionen

Findet eine Reaktion statt, bei der nicht alle Reaktanden in der selben Phase vorliegen versagt die Beschreibung der Reaktion mit einer Gleichgewichts-Konstanten, die auf eine bestimmte Phase bezogen ist.

Stattdessen wird die allgemeine Definition der thermodynamischen Gleichgewichts-Konstanten (siehe Gleichung (2.73)) verwendet und die Aktivität der einzelnen Reaktanden gemäß ihrer Phase eingesetzt. Dabei beziehen sich die verschiedenen Aktivitäten natürlich auch auf verschiedene Standardzustände.

2 Thermodynamik

- Betrachtet werden soll folgende Reaktion



Da es sich bei dem verwendeten Kohlenstoff um einen reinen Festkörper handelt, ist seine Aktivität $a_C = 1$. Die beiden anderen Reaktanden sind jeweils Gase, die im Folgenden als ideal angesehen werden sollen. Somit gilt $a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$ und $a_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ}$.

Wird dies in Gleichung (2.73) eingesetzt, ergibt sich also

$$K = \frac{a_{\text{CO}_2}^2}{a_C \cdot a_{\text{CO}}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

- Betrachtet werden soll folgende Reaktion



Die Aktivität des Feststoffes ist aufgrund seiner Reinheit (keine Mischkristalle) gleich Eins, sodass beim Einsetzen der Aktivitäten für die gelösten Ionen gilt

$$K = \frac{1}{(c^\circ)^2} \cdot \gamma_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{Br}^-} \cdot c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Br}^-}$$

Da es sich bei Silberbromid um eine schwerlösliche Verbindung handelt, wird die Konzentration an dissoziierten Ionen sehr gering sein, sodass diese so weit von anderen Ionen entfernt sind, dass quasi keine Wechselwirkungen zwischen ihnen auftreten werden. Somit handelt es sich näherungsweise um eine ideale Mischung, was bedeutet $\gamma_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{Br}^-} = 1$.

Im Endeffekt ergibt sich also

$$K = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] \cdot \frac{1}{(c^\circ)^2}$$

Bei dieser Gleichung handelt es sich also um nichts anderes, als das **Löslichkeitsprodukt** (wobei in der allgemeinen Chemie die Standardkonzentration meist mit der Konstanten zu K_L zusammen gefasst wird, sodass K_L dann meistens nicht mehr dimensionslos ist)

2.5.3 Druck- und Temperaturabhängigkeit der GG-Konstanten

Druckabhängigkeit

Ausgehend von Gleichung (2.74) gilt

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^*(p, T) &= -RT \ln(K_a) \\ \ln(K_a) &= -\frac{\Delta_r G_m^*(p, T)}{RT}\end{aligned}$$

Wird nun nach dem Druck differenziert, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \Delta_r G_m^*(p, T)}{\partial p}\right)_T$$

Die Ableitung der freien Enthalpie nach dem Druck bei konstanter Temperatur ist bekannt (siehe Tabelle 2.1), sodass sich folgende Druckabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichts-Konstanten ergibt:

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \cdot \Delta_r V_m \quad (2.75)$$

Diese Gleichung wird auch als “van’t Hoffsche REaktionsisotherme” bezeichnet.

Wird dieses Ergebnis mit dem bekannten “Prinzip von Le Chatelier” verglichen, so kann qualitativ Folgendes getan werden:

$$\begin{aligned}\text{Wenn} \quad \sum_{\text{Produkte}} V_m^* - \sum_{\text{Edukte}} V_m^* &= \Delta_r V_m < 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial p}\right)_T &> 0\end{aligned}$$

Das bedeutet also nichts anderes, als dass im Falle dass die Produkte ein kleineres Volumen haben, als die Edukte, eine Druckerhöhung ($dp > 0$) die Gleichgewichtskonstante steigt, was eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte bedeutet. Somit stimmt die hergeleitete Beziehung genau mit dem Prinzip von Le Chatelier überein.

Die so formulierte Abhängigkeit gilt ohne weiteres **nur für die thermodynamische Gleichgewichts-Konstante**. Allerdings kann z.B. im Falle geringer Stoffmengenanteilen im Gleichgewicht $f_i \approx 1$ angenähert werden und somit würde gelten $K_x \approx K_a$, womit obige Beziehung auch für K_x gelten würde.

Druckunabhängigkeit von K_p

Eine Spezialfall ist die Druckunabhängigkeit von K_p ! Dies kommt daher, dass die freie Standardreaktionsenthalpie in der Gasphase $\Delta_r G_m^\circ(T)$ nur temperaturabhängig ist, da sie sich stets auf den Standarddruck $p^\circ = 1 \text{ bar}$ bezieht, der somit ja nicht variabel ist. Rein qualitativ betrachtet macht dies auch Sinn, da eine Gasphasenreaktion nur von den Partialdrücken der Reaktanden abhängt, die sich durch Erhöhung des Gesamtdruckes nicht verändern (da ja die Druckerhöhung die selbe Auswirkung auf alle Reaktanden hat).

Außerdem wird die Druckabhängigkeit meist nur bei Reaktionen beachtet, bei denen Gase involviert sind, da die Volumenänderung in kondensierten Phasen in der Regel vernachlässigbar klein sind.

Temperaturabhängigkeit

Der Ansatz für die Temperaturabhängigkeit ist der selbe, wie für die Druckabhängigkeit, nur dass natürlich nach der Temperatur anstatt dem Druck differenziert wird.

Somit ergibt sich also

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{RT} \cdot \Delta_r G_m^*\right)}{\partial T}\right)_p$$

Hier muss nun offensichtlich die Produktregel beim Differenzieren angewandt werden. Dies kann leichter an einem etwas einfacheren Beispiel durchgeführt werden, wobei das Ergebnis dann nachher wieder auf das ursprüngliche Problem übertragen wird:

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$

In diese Gleichung wird nun die bekannte Ableitung von G nach dem Druck (siehe Tabelle 2.1) und die Definition von G selbst (siehe Gleichung (2.42)) eingesetzt, sodass sich Folgendes ergibt:

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_p = \cancel{\frac{S}{T}} - \left(\frac{H}{T^2} - \cancel{\frac{TS}{T^2}}\right) = -\frac{H}{T^2}$$

Übertragen auf das Ausgangsproblem ergibt sich also

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^*}{RT^2}$$

$$T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^*}{R}$$

Mit dem Zusammenhang

$$\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T^2}$$

$$T^2 \cdot \frac{1}{dT} = -\frac{1}{d(1/T)}$$

ergibt sich aus obiger Gleichung die “van’t Hoffsche Reaktionsisobare”, was nichts Anderes ist, als die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten.

$$\left(\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial(1/T)}\right)_p = -\frac{\Delta_r H_m^*}{R} \quad (2.76)$$

In Worten sagt diese Gleichung nichts anderes aus, als dass bei einer exothermen Reaktion ($\Delta_r H_m^* < 0$) eine Temperaturerhöhung ($d(1/T) < 0$), da ja der reziproke Wert der Temperatur durch eine Temperaturerhöhung kleiner wird) zu einer Verkleinerung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten führt, was eine Verschiebung des Gleichgewichts auf Seite der Edukte bedeutet. Somit stimmt auch diese hergeleitete Formel mit dem Prinzip von Le Chatelier überein.

2.6 Phasengleichgewichte

Die Thermodynamik der Phasengleichgewichte beschäftigt sich mit dem physikalischen Zustand eines Systems bei einem gegebenen, Druck Temperatur und Zusammensetzung.

Anwendung findet dies dann beispielsweise in der Trennung von Stoffgemischen (z.B. Destillation/Rektifikation - “thermische Trennverfahren”) oder bei der Erklärung von Materialeigenschaften (z.B. Legierungen).

2.6.1 Das Gibbs’sche Phasengesetz

Bevor das **Gibbs’sche Phasengesetz** verstanden werden kann, müssen zunächst einige Begrifflichkeiten eingeführt und definiert werden.

2 Thermodynamik

- **Phase:** Eine Phase ist ein homogener Bereich eines Systems in dem sich intensive physikalische Eigenschaften nicht oder nur stetig ändern (Somit finden innerhalb einer Phase keine sprunghaften Änderungen physikalischer Größen statt!)
- **Komponente:** Eine Komponente ist eine Teilchenart, bzw. ein chemischer Bestandteil eines Systems, welches **unabhängig von anderen Komponenten** variiert werden kann.

Beispielsweise besteht eine Kochsalzlösung aus nur zwei Komponenten: Dem Wasser und dem gelösten Kochsalz. Das Kochsalz dissoziiert zwar in zwei Ionen, aber die Konzentration der Ionen ist nicht unabhängig voneinander, sodass sie nicht als unterschiedliche Komponenten zählen.

- **Freiheit:** Eine Freiheit in diesem Zusammenhang ist eine thermodynamische Zustandsgröße, bei deren Änderung **keine Änderung der Phasen** in einem System stattfindet.

Des Weiteren gibt es noch Klassifizierungen von System nach ihrer Anzahl der Komponenten

- $K = 1$: Unäres System
- $K = 2$: Binäres System
- $K = 3$: Tertiäres System
- ...

und nach der Anzahl der Freiheitsgrade

- $F = 0$: Invariantes System
- $F = 1$: Univariantes System
- $F = 2$: Bivariantes System
- ...

Das Gibbs'sche Phasengesetz selbst beschäftigt sich nun mit der Frage, wie die Anzahl der Freiheitsgrade F von der Anzahl an Komponenten K und an Phasen P zusammen hängt.

Das Herleitungsprinzip ist dabei analog zur linearen Algebra eines Problems mit n Gleichungen und m Variablen.

Die Ausgangsgleichung ist in Worten formuliert die Folgende:

Freiheiten = Anzahl aller Zustandsvariablen – Anzahl thermodyn. GG-Bedingungen

Um nun einen mathematischen Ausdruck für diese Formel zu finden muss also sowohl die Anzahl an Zustandsvariablen, als auch die Anzahl an thermodynamischer Gleichgewichts-Bedingungen bestimmt werden.

- **Zustandsvariablen:**

In einer beliebigen Phase α gibt es folgende Zustandsvariablen:

$$T^\alpha, p^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{K-1}^\alpha$$

Somit gibt es also in jeder Phase $K + 1$ Variablen (Die Molenbrüche gehen nur bis $k - 1$, da der letzte Molenbruch aus der Differenz von 1 und den restlichen Molenbrüchen berechnet werden kann.).

Sind in dem System P Phasen vorhanden, so gibt es $P \cdot (K + 1)$ Zustandsvariablen die dieses System beschreiben.

- **Gleichgewichts-Bedingungen**

Bei den Gleichgewichts-Bedingungen muss zwischen den verschiedenen Gleichgewichtsarten unterschieden werden, da jede davon ihre eigenen Bedingungen beiträgt.

- **thermisches Gleichgewicht** : $T^\alpha = T^\beta = \dots$

Bei P Phasen ergeben sich also $P - 1$ Gleichgewichts-Bedingungen

- **mechanisches Gleichgewicht** : $p^\alpha = p^\beta = \dots$

Bei P Phasen ergeben sich also weitere $P - 1$ Gleichgewichts-Bedingungen

- **stoffliches Gleichgewicht** : $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots$

Bei P Phasen ergeben sich also pro Komponente $P - 1$ Bedingungen, sodass sich insgesamt $K \cdot (P - 1)$ Bedingungen ergeben.

Insgesamt gibt es also $(K + 2) \cdot (P - 1)$ Gleichgewichts-Bedingungen

Werden diese Zahlen nun in die “Ausgangsgleichung” eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned} F &= P \cdot (K + 1) - (K + 2) \cdot (P - 1) \\ &= PK + P - KP + K - 2P + 2 \\ &= -P + K + 2 \end{aligned}$$

Die somit hergestellte Beziehung wird als das Gibbs’sche Phasengesetz bezeichnet.

$$F = K - P + 2 \tag{2.77}$$

Wertebereiche beim Gibbs'schen Phasengesetz

Beim Arbeiten mit dem Gibbs'schen Phasengesetz ist es oft hilfreich zu wissen, in was für Wertebereichen die einzelnen Variablen liegen.

- Ein System muss mindestens aus einer Komponente bestehen, da es ja sonst aus nichts bestehen würde, was keinen Sinn macht. Somit gilt $K \geq 1$.
- Die minimale Anzahl an Phasen ist analog zu der minimalen Anzahl an Komponenten. Da die eine Komponente, die auf jeden Fall in einem System enthalten sein muss auch eine Phase bilden muss, gilt auch für die Phasen $P \geq 1$.
- Für die Freiheitsgrade gilt prinzipiell $F \geq 0$. Praktisch gibt es jedoch eine maximale Zahl an Freiheitsgraden, wenn die minimale Anzahl an Phasen bei gegebener Komponentenanzahl erreicht wird. Nach dem Gibbs'schen Phasengesetz gilt also $F_{max} = K + 1$

2.6.2 Einkomponentensysteme - Reinstoffe

Ein System aus nur einer Komponente (also ein Reinstoff) kann folgende Phasen bilden

- **Eine** Gasphase
- **Eine** flüssige Phase (Es gibt Ausnahmen, die auch mehrere flüssige Phase bilden)
- Evtl. **eine oder mehrere** flüssigkristalline Phasen
- **Eine oder mehrere** kristalline Phasen (Polymorphie)

Aus dem Gibbs'schen Phasengesetz (siehe Gleichung (2.77)) ergibt sich für $K = 1$ und der Berücksichtigung des Minimalwertes für F , dass maximal drei Phasen nebeneinander koexistieren können (im thermodynamischen Gleichgewicht).

An einem Phasenumwandlungspunkt (z.B. Siede- oder Schmelzpunkt) liegen stets zwei Phasen nebeneinander im Gleichgewicht vor, sodass sich ergibt, dass das System in einem solchen Fall genau einen Freiheitsgrad besitzt (aus dem Gibbs'schen Phasengesetz). Dies führt dazu, dass z.B. der Druck an dem ein System zum Sieden gebracht werden soll frei gewählt werden kann, dann aber eine genaue Temperatur eingehalten werden muss, um zum gewünschten Ziel zu kommen.

Dieser Freiheitsgrad führt dann auch dazu, dass diese Umwandlungspunkte bei z.B. verschiedenem Druck berechnet werden können und letztendlich zusammen eine Umwandlungslinie ergeben. Werden diese Umwandlungslinien in einem geeigneten Diagramm aufgetragen, so ergibt sich ein Phasendiagramm für den entsprechenden Stoff.

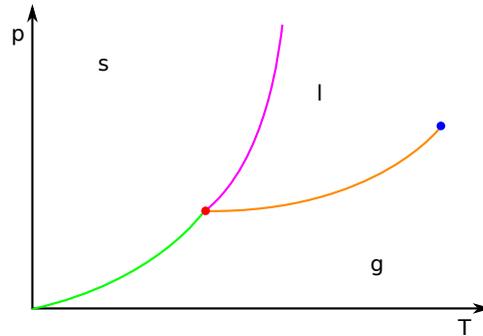


Abbildung 2.18: Beispiel für ein allgemeines Phasendiagramm. Die Sublimationskurve ist in grün, die Schmelzkurve in lila und die Siedekurve in orange dargestellt. Der rote Punkt ist der Tripel- und der Blaue der kritische Punkt.

In Abbildung 2.18 kann sehr gut erkannt werden, wo wie viele Freiheitsgrade existieren. In einer der drei reinen Phasen gibt es stets zwei Freiheitsgrade, da sowohl der Druck, als auch die Temperatur unabhängig voneinander geändert werden können (in Maßen natürlich), ohne dass sich die Phase des Systems ändert. Befindet sich das System allerdings auf einer der Koexistenzlinien, so gibt es nur noch einen Freiheitsgrad, da zwar Druck oder Temperatur geändert werden kann, aber die entsprechende andere Größe dann genau nachjustiert werden muss, um im Zweiphasengebiet zu bleiben. Dies gipfelt ultimativ im kritischen Punkt, an dem es keinen Freiheitsgrad mehr gibt, da bei kleinster Änderung des Drucks oder der Temperatur bereits eine der drei Phasen verloren geht.

Dies kann auch über das Gibbs'sche Phasengesetz gezeigt werden (siehe Gleichung (2.77)), indem für die entsprechenden Stellen die Anzahl der Phasen eingesetzt wird (Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei dem betrachteten Stoff um einen Reinstoff handelt, der dementsprechend nur aus einer Komponente besteht).

Zur mathematischen Beschreibung einer allgemeinen Umwandlungslinie wird der Ansatz gewählt, dass an einer solchen Linie zwei Phasen α und β miteinander im Gleichgewicht stehen. Somit muss also für das chemische Potential der beiden Phasen gelten

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

Da die Potentiale stets gleich sein sollen, dürfen sie sich auch nicht unabhängig voneinander ändern, sodass ebenfalls gilt

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

2 Thermodynamik

Die differentielle Änderung des chemischen Potentials kann über sein vollständiges Differential ausgedrückt werden, wobei direkt die Temperatur- und Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eingesetzt wird (siehe Gleichung (2.53), bzw. (2.52)). Da es sich um einen Reinstoff handelt, geht das chemische Potential in die molare freie Enthalpie über und auch die partiellen Ableitungen gehen von ihrer partiellen molaren Form in ihre molare Größe über.

$$\begin{aligned} -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp &= -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \\ (S_m^\beta - S_m^\alpha) dT &= (V_m^\beta - V_m^\alpha) dp \end{aligned}$$

Die Differenz der molaren Entropien der beiden Phasen wird Umwandlungsentropie $\Delta_{tr}S - m$ und die Differenz der molaren Volumina Umwandlungsvolumen $\Delta_{tr}V_m$ genannt.

Da die Entropie immer eine etwas schwierige Größe ist, kann die Umwandlungsentropie auch mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (siehe Gleichung (2.42)) ersetzt werden. Da sich das System im Gleichgewicht befindet sind die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich groß und da es ein Reinstoff ist, sind auch die freien Enthalpien der Phasen gleich, sodass die freie Umwandlungsenthalpie gleich Null ist. Demnach gilt also

$$\Delta_{tr}S_m = \frac{\Delta_{tr}H_m}{T_{tr}}$$

Wird dies alles in die ursprüngliche Gleichung eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta_{tr}S_m dT &= \Delta_{tr}V_m dp \\ \frac{\Delta_{tr}H_m}{T_{tr}} dT &= \Delta_{tr}V_m dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{tr}H_m}{T_{tr} \cdot \Delta_{tr}V_m} \end{aligned}$$

Die so erhaltene Gleichung gibt die Steigung der Koexistenzlinien in einem p-T-Phasendiagramm an und wird **Clausius-Clapeyronsche Gleichung genannt**. In diesem Fall handelt es sich um die Gleichung in ihrer allgemeinsten und allgemeingültigen Form.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{koex} = \frac{\Delta_{tr}H_m}{T_{tr} \cdot \Delta_{tr}V_m} \quad (2.78)$$

Zur eigentlichen Beschreibung der einzelnen Koexistenzlinien muss die Clausius-Clapeyronsche Gleichung noch integriert werden, wofür dann in den einzelnen Fällen spezielle Näherungen angenommen werden können.

Diskussion der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

Existenz eines kritischen Punktes Mit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung kann die Existenz eines kritischen Punktes vorhergesagt werden. Dazu muss nur überlegt werden, was einen kritischen Punkt ausmacht: Die beiden Phasen müssen ununterscheidbar sein. Demnach müssen sie in allen Größen übereinstimmen, sodass sowohl die molare Umwandlungsenthalpie, als auch das molare Umwandlungsvolumen gleich Null sind. Somit ergibt sich ein mathematisches Problem der Form $\frac{0}{0}$, das auch unter Anwendung des Satzes von l'Hopital undefiniert bleibt. Somit ist ab diesem Punkt keine Koexistenzlinie mehr berechenbar, was schlicht daran liegt dass es keine mehr gibt.

Negative Schmelzkurve des Wassers Eine sehr bekannte "Anomalie des Wassers" ist seine negative Steigung der Schmelzdruckkurve. Dies liegt daran, dass normales Eis eine geringere Dichte, als flüssiges Wasser besitzt und somit das molare Volumen von flüssigem Wasser kleiner, als das des Festen ist. Dementsprechend ist das molare Umwandlungsvolumen kleiner als Null (bei Betrachtung des Überganges von fest nach flüssig). Da aber die molare Umwandlungsenthalpie auf jeden Fall größer als Null ist, muss die Steigung der Schmelzdruckkurve kleiner als Null sein (siehe Gleichung (2.78)).

Näherung für die Dampfdruckkurve

Unter der Bedingung, dass bei Temperaturen weit Unterhalb der kritischen Temperatur gearbeitet wird ($T \ll T_C$), so besitzt die bei einer Verdampfung entstehende Gasphase ein sehr viel größeres molares Volumen aufweist, als es die flüssige Phase tut. Tatsächlich ist das Volumen der Gasphase so viel größer, dass das molare Volumen der flüssigen Phase bei der Berechnung des Umwandlungsvolumens vernachlässigt werden kann.

Somit entspricht also das Umwandlungsvolumen dem molaren Volumen der Gasphase.

$$\Delta_{sl} V_m = V_m^g$$

Wird für die Gasphase nun ideales Verhalten angenommen, so kann das molare Volumen über die Zustandsgleichung idealer Gase (siehe Gleichung (1.9)) ausgedrückt

2 Thermodynamik

werden. Eingesetzt in Gleichung (2.78) ergibt sich also

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{koex}} &= \frac{\Delta_{sl}H_m}{T_{sl} \cdot \frac{RT_{sl}}{p}} = \frac{\Delta_{sl}H_m}{T_{sl}^2} \cdot \frac{p}{R} \\ \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{koex}} &= \frac{\Delta_{sl}H_m}{T_{sl}^2 \cdot R} \\ \left(\frac{\partial \ln(p)}{\partial T}\right)_{\text{koex}} &= \frac{\Delta_{sl}H_m}{T_{sl}^2 \cdot R}\end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Steigung der Dampfdruckkurve berechnet werden. In der Anwendung interessanter ist aber meist, dass mit Hilfe dieser Gleichung aus experimentell bestimmten Dampfdruckkurven die Verdampfungsenthalpie bestimmt werden kann.

$$\left(\frac{\partial \ln(p)}{\partial(1/T)}\right)_{\text{koex}} = \frac{\Delta_{sl}H_m}{R} \quad (2.79)$$

2.6.3 Binäre Systeme

Für ein binäres System ergibt sich aus dem Gibbs'schen Phasengesetz, dass maximal 4 Phasen koexistieren können. Die maximale Zahl an Freiheitsgraden ist 3.

Das bedeutet, dass das Zustandsdiagramm eines binären Systems dreidimensional ist (z.B. $p(T, x_i)$).

In der Praxis werden diese Diagramme deswegen meist bei Konstanthalten einer der Größen angefertigt, da so wieder ein zweidimensionales Diagramm entsteht. So kann beispielsweise ein $p - x_i$ -Diagramm bei einer festen Temperatur betrachtet werden. Dabei muss jedoch im Hinterkopf behalten werden, dass durch das Wählen der Temperatur für die dieses Diagramm angefertigt worden ist bereits ein Freiheitsgrad "verbraucht" wurde und somit in dem Diagramm selbst direkt maximal zwei Freiheitsgrade erkannt werden können.

Je nachdem welche der Größen konstant gehalten wird, werden die Diagramme unterschiedlich benannt.

Dampfdruckdiagramme

Bei einem Dampfdruckdiagramm wird der Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung betrachtet, wobei die Temperatur konstant gehalten werden soll.

Wird die Lösung als ideal angesehen, so gilt für sie das Raoult'sche Gesetz (siehe Gleichung (2.59)) zur Beschreibung des Dampfdruckes:

$$p_i = p_i^* \cdot x_i^l$$

Der sich einstellende Gesamtdruck ist demnach gegeben durch

$$\begin{aligned} p_{ges}(x_1^l) &= p_1 + p_2 \\ &= p_1^* \cdot x_1^l + p_2^* \cdot (1 - x_1^l) \\ &= p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1^l \end{aligned}$$

Der so beschriebene Druck verläuft also linear.

Soll der Dampfdruck nun in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase x_1^g beschrieben werden, so wird das daltonische Partialdruckgesetz (siehe Gleichung (1.10)) benötigt:

$$\begin{aligned} p_i &= p_i^* \cdot x_i^l = p_{ges} \cdot x_i^g \\ x_i^g &= \frac{p_i^* \cdot x_i^l}{p_{ges}} \\ \text{bzw.} \quad x_i^l &= \frac{p_{ges} \cdot x_i^g}{p_i^*} \end{aligned}$$

Wird nun also die Zusammensetzung der flüssigen Phase in obiger Gleichung durch den gerade hergeleiteten Ausdruck ersetzt wird, so ergibt sich

$$\begin{aligned} p_{ges} &= p_2^* + (p_1^* - p_2^*) \cdot \frac{p_{ges} \cdot x_1^g}{p_1^*} \\ &= p_2^* + \left(1 - \frac{p_2^*}{p_1^*}\right) \cdot p_{ges} \cdot x_1^g \\ p_{ges} \cdot \left(1 - \left(1 - \frac{p_2^*}{p_1^*}\right) \cdot x_1^g\right) &= p_2^* \\ p_{ges}(x_1^g) &= \frac{p_2^*}{1 - \left(1 - \frac{p_2^*}{p_1^*}\right) \cdot x_1^g} \end{aligned}$$

Die so erhaltene Gleichung für den Gesamtdruck in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Gasphase ist offensichtlich nicht mehr linear. Dass sie trotzdem Sinn ergibt kann überprüft werden indem $x_1^g = 1$ bzw. $x_1^g = 0$ gesetzt wird. Die Gleichung ergibt dann den entsprechenden Dampfdruck des Reinstoffes, was ja auch Sinn macht, da es sich bei diesen Grenzfällen auch wirklich um Reinstoffe handelt.

Wird nun der Gesamtdruck im System in Abhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen und der gasförmigen Phase in ein gemeinsames Diagramm aufgetragen, so ergibt sich ein Dampfdruckdiagramm.

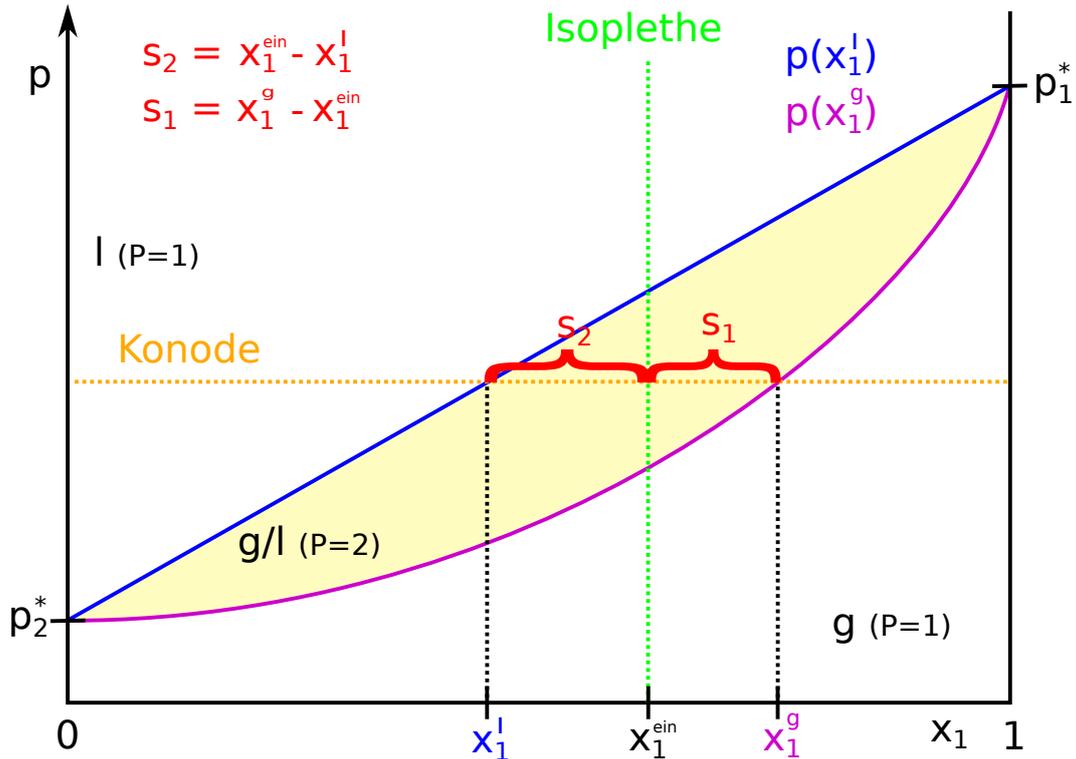


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung eines Dampfdruckdiagramms für den Idealfall.

Um Abbildung 2.19 verstehen zu können, muss sich stets klar gemacht werden, dass es im Prinzip eine Kombination aus zwei Diagrammen ist! Einmal der Gesamtdruck aufgetragen gegen die Zusammensetzung der flüssigen Phase (blau) und einmal aufgetragen gegen die Zusammensetzung der Gasphase (lila).

Die blaue Linie zeigt also an, ab welchem Druck die flüssige Phase beginnt in die Gasphase überzugehen. Die lila Linie zeigt hingegen an, ab welchem Druck die Gasphase wieder zurück in die flüssige Phase über zu gehen. Das “problematische” oder vielmehr das Interessante ist nun, dass diese Linien nicht gleich verlaufen, sondern einen unterschiedlichen Verlauf zeigen.

Aus diesem Phänomen entsteht das in gelb hinterlegte Zweiphasengebiet, in dem das System sowohl flüssig, als auch gasförmig vorliegt. Es liegen also zwei koexistierende Phasen in dem System vor. Dies liegt daran, dass in dem Zweiphasengebiet ein Druck herrscht, bei dem die Gasphase aufgrund des Druckes (oberhalb des “Kondensationsdruckes der Gasphase”) kondensiert. Allerdings liegt der Druck noch unter dem Dampfdruck der Flüssigkeit, sodass die kondensierende Flüssigkeit dann ihrerseits wieder verdampft. Somit herrscht ein Gleichgewicht zwischen Kondensieren und Verdampfen, was dazu führt, dass beide Phasen koexistieren. Außerhalb des Zweiphasengebietes ist der Druck entweder so hoch, dass das Gas kondensiert, aber die Flüssigkeit nicht wieder verdampft, oder aber so niedrig, dass die Flüssigkeit

verdampft, das Gas aber nicht wieder kondensiert, sodass jeweils nur eine Phase (entweder flüssig oder gasförmig) vorliegt (vollständige Mischbarkeit in der flüssigen Phase vorausgesetzt).

Das Gleichgewicht stellt sich dann genau so ein, dass der Gesamtdruck genau dem Dampfdruck der Flüssigkeit und dem “Kondensationsdruck” der Gasphase entspricht. Damit dies geschehen kann, muss sich im allgemeinen Fall zwangsläufig die Zusammensetzung der beiden Phasen ändern, da der Dampf- bzw. “Kondensationsdruck” von der Zusammensetzung der Phase abhängig.

Die zum eingestellten Druck zugehörigen Gleichgewichts-Zusammensetzung der beiden Phasen (x_1^g und x_1^l) ergibt sich aus den Schnittpunkten der Konode durch den entsprechenden Druck mit der Dampfdruck-, bzw. “Kondensationsdruckkurve”.

Wie in Abbildung 2.19 zu sehen ist, reichert sich Komponente 1 in der Gasphase an, da es der Stoff mit dem höheren Dampfdruck ist.

Das Gesamtstoffmengenverhältnis der beiden koexistierenden Phasen kann ebenfalls bestimmt werden. Dazu wird zunächst die Stoffmengenbilanz der Komponente 1 betrachtet.

$$\begin{aligned} n_1 &= x_1 \cdot n_{ges} \\ &= x_1 \cdot (n^g + n^l) = x_1 \cdot n^g + x_1 \cdot n^l \end{aligned}$$

Eine andere Art die Stoffmengenbilanz für Komponente 1 zu ziehen ist

$$n_1 = n_1^g + n_1^l = x_1^g \cdot n^g + x_1^l \cdot n^l$$

Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke ergibt sich

$$\begin{aligned} x_1 \cdot n^g + x_1 \cdot n^l &= x_1^g \cdot n^g + x_1^l \cdot n^l \\ x_1 \cdot n^l - x_1^l \cdot n^l &= x_1^g \cdot n^g - x_1 \cdot n^g \\ n^l \cdot (x_1 - x_1^l) &= n^g \cdot (x_1^g - x_1) \\ \frac{n^l}{n^g} &= \frac{x_1^g - x_1}{x_1 - x_1^l} \end{aligned}$$

Somit ist also ein Ausdruck für das Verhältnis der Gesamtstoffmenge in der flüssigen zu der gasförmigen Phase in Abhängigkeit der Zusammensetzung der beiden Phasen, sowie der anfänglichen Zusammensetzung x_1 gefunden worden. Durch genauere Betrachtung ergibt sich, dass die in diesem Ausdruck vorkommenden Differenzen genau den Strecken s_1 und s_2 der Konode entsprechen (siehe Abbildung 2.19) entsprechen.

2 Thermodynamik

Durch eine Verallgemeinerung auf zwei allgemeine Phase α und β ergibt sich das sogenannte **Hebelgesetz**

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{x_1^\beta - x_1}{x_1 - x_1^\alpha} = \frac{s_1}{s_2} \quad (2.80)$$

Reale Mischungen

Bei realen Mischungen muss beim Dampfdruck der Substanzen jeweils noch der entsprechende Aktivitätskoeffizient beachtet werden. Somit ist also der Gesamtdruck gegeben durch

$$p_{ges} = p_1^* \cdot f_1 \cdot x_1^l + p_2^* \cdot f_2 \cdot x_2^l$$

Durch diese Aktivitätskoeffizienten kann es nun zwei Arten von Abweichungen kommen

- positive Abweichung ($f_1, f_2 > 1$): Dabei sind die Attraktiven Wechselwirkungen zwischen Komponente 1 und 2 kleiner, als in den entsprechenden Reinstoffen.
- negative Abweichung ($f_1, f_2 < 1$): Dabei sind die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Komponente 1 und 2 größer, als in den entsprechenden Reinstoffen.

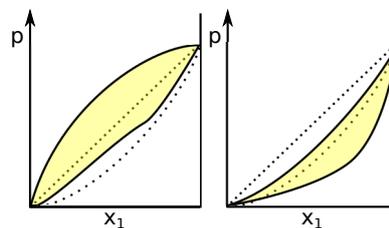


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung zweier Dampfdruckdiagramme mit positive (links) und negativer Abweichung (rechts) vom Idealfall, der jeweils durch die gestrichelten Linien dargestellt ist.

Im Extremfall kann diese Abweichung auch zur sogenannten **Azeotropie** führen. Dabei gibt es im Dampfdruckdiagramm einen Punkt, an dem sich die Dampf- und Kondensationsdruckkurve berühren, sodass also an diesem Punkt Dampf und Flüssigkeit die genau gleiche Zusammensetzung x^{az} haben. Dies geschieht stets in einem Minimum oder in einem Maximum der Druckkurve (Ohne Azeotropie weist eine Dampfdruckkurve keine Extrema auf!).

Somit gilt am azeotropen Punkt der **Gibbs-Konovalowsch Satz**:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1^l} \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial x_1^g} \right) = 0 \quad (2.81)$$

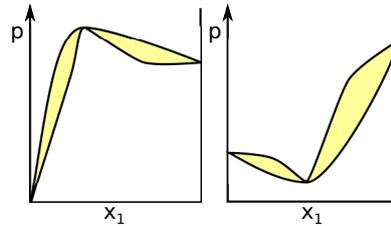


Abbildung 2.21: Beispiele für Dampfdruckdiagramme mit einem azeotropen Punkt.

Siedediagramme

Bei einem Siedediagramm wird die Temperatur gegen die Zusammensetzung der Mischung aufgetragen (wobei die eingezeichneten Grafen die Siedekurven sind). Das erweist sich in der Praxis meist als praktischer, als Dampfdruckdiagramme, da viele Anwendungen bei konstantem Druck und variabler Temperatur ablaufen und nicht andersrum, wie es bei den Dampfdruckdiagrammen angenommen wird (z.B. Destillation).

Mit ähnlichen Näherungen, wie bei der Siedepunktserhöhung ergibt sich für ein Siedediagramm

$$\ln\left(\frac{x_1^g}{x_1^l}\right) = \frac{\Delta_{lg}H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T}\right) \quad (2.82)$$

Analog zum Dampfdruckdiagramm ergibt sich auch beim Siedediagramm ein anderer Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Zusammensetzung der flüssigen Phase und der Temperatur und der Zusammensetzung der Gasphase. Somit entsteht in einer Mischung ebenfalls ein Zweiphasengebiet, in dem die Mischung nur teilweise siedet und somit einen Siedebereich statt einem Siedepunkt aufweist.

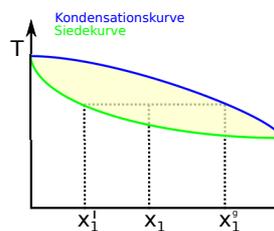


Abbildung 2.22: Ein Beispiel eines Siedediagrammes.

Wie zu erkennen ist, verhält es sich mit den Siedediagrammen genauso, wie mit den Dampfdruckdiagrammen, nur dass nun eben die Temperatur statt dem Druck aufgetragen ist. So gilt auch hier wieder das Hebelgesetz zur Bestimmung der Zusammensetzung der beiden Phasen.

2 Thermodynamik

Bei einer Destillation, bzw. einer Rektifikation wird im Idealfall gerade bis zum Erreichen der Siedekurve erhitzt, sodass die Anreicherung von Komponente 1 in der Gasphase maximal ist. Im letzteren Falle wird dieses Gas durch Kühlung dann erneut kondensiert und diese Flüssigkeit (welche nun bereits mit Komponente 1 angereichert ist) wird erneut bis zur Siedekurve erhitzt, sodass sich die entstehende Gasphase noch weiter mit Komponente 1 anreichert. Dieses Wechselspiel aus Sieden und Kondensieren kann dann so oft wiederholt werden, bis praktisch reine Komponente 1 vorliegt. Die Anzahl an Wiederholungen dieser Schritte, wie sie aus dem Siedediagramm hervor gehen wird auch **theoretische Bodenzahl** genannt.

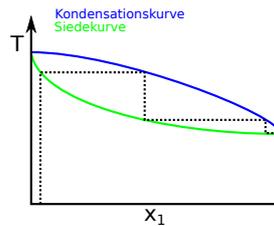


Abbildung 2.23: Darstellung einer idealen Rektifikation mit einer theoretischen Bodenzahl von zwei.

Allerdings gibt es auch in Siedediagrammen wie in den Dampfdruckdiagrammen im Realfall häufig Azeotrope, sodass die destillative Trennung des Gemisches nur bis zur azeotropen Zusammensetzung x_1^{az} erfolgen kann. Ein Dampfdruckmaximum entspricht dabei einem Siedepunktminimum und anders herum. Die Gründe für das Entstehen eines Azeotropes sind dabei die selben wie bei den Dampfdruckdiagrammen.

Entmischungsdiagramme

In einem Entmischungsdiagramm wird eingezeichnet, bei welcher Temperatur ein Gemisch einer bestimmten Zusammensetzung beginnt zweiphasig vorzuliegen.

Da es keine Mischung zwischen unterschiedlichen Aggregatzuständen geben kann und in Gase prinzipiell immer und unter allen Umständen (solange sie noch gasförmig sind) mischbar sind, existieren Entmischungsdiagramme nur für zwei oder mehrere flüssige oder zwei oder mehrere feste Phasen.

Es gibt insgesamt drei Arten von Entmischungsdiagrammen. Der erste Typ besitzt einen **oberen kritischen Entmischungspunkt**, dh einen Hochpunkt des Zweiphasengebietes, was bedeutet, dass oberhalb der dazu gehörigen Temperatur die Mischung in jedem Verhältnis (also unbegrenzt) mischbar ist. Der zweite Typ besitzt einen **unteren kritischen Entmischungspunkt**, was ein Minimum des Zweiphasengebiets darstellt. Eine solche Mischung ist unterhalb der entsprechenden

Temperatur unbegrenzt mischbar. Ein solcher Punkt hängt oft mit der Strukturänderung ab einer bestimmten Temperatur zusammen, die dann der Mischung im Wege steht. Der dritte und letzte Typ besitzt sowohl einen unteren, als auch einen oberen kritischen Entmischungspunkt.

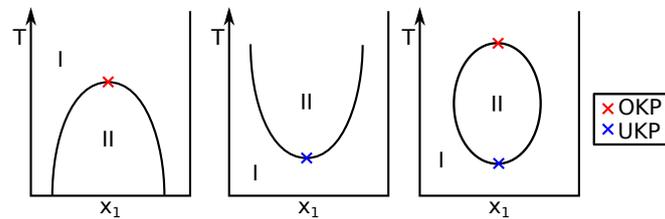


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der drei Typen an Entmischungsdigrammen eines binären Systems mit entsprechenden oberen und unteren kritischen Entmischungspunkte (OKP, bzw. UKP). Die römischen Zahlen beschreiben dabei die Anzahl an Phasen in dem gegebenen Bereich.

Schmelzdiagramme

Schmelzdiagramme sind im Prinzip das Gleiche, wie Siedediagramme, nur dass hier nicht der Phasenübergang von flüssig nach gasförmig, sondern von fest nach flüssig betrachtet wird. Allerdings muss eine größere Anzahl an Fällen unterschieden werden, die bei einem solchen Phasenübergang auftreten können.

- **Völlige Mischbarkeit in beiden Phasen** Dieser Fall ist gegeben, wenn im flüssigen Zustand eine unbegrenzte Mischbarkeit vorliegt und im festen Zustand Mischkristalle beliebiger Zusammensetzung gebildet werden können. Das bedeutet also, dass in einem solchen Kristall jedes Kristallelement durch die entsprechende andere Komponente ersetzt werden kann.

In einem solchen Fall sieht ein Schmelzdiagramm wirklich genauso aus, wie ein Siedediagramm, nur dass die Kurven nun **Liquiduskurve** und **Soliduskurve** genannt werden (“Schmelz- bzw. Erstarrungskurve”).

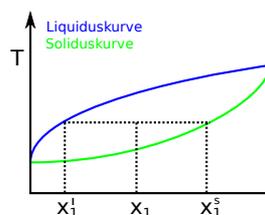


Abbildung 2.25: Schmelzdiagramm einer binären Mischung bei vollständiger Mischbarkeit der flüssigen und festen Phasen.

2 Thermodynamik

- **Eutektisches Schmelzdiagramm** In diesem Fall liegt eine unbegrenzte Mischbarkeit der flüssigen Phasen und eine vollständige Unmischbarkeit in den festen Phasen vor. Das bedeutet, dass die jeweiligen festen Phasen stets Reinstoffe sind.

Durch eine ähnliche Herleitung wie zur Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich

$$\ln(x_1) \approx \ln(a_1) = -\frac{\Delta_{sl}H_1^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^*} \right) \quad (2.83)$$

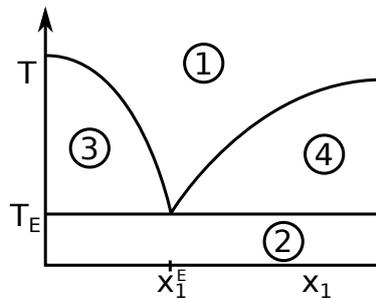


Abbildung 2.26: Beispiel für ein eutektisches Schmelzdiagramm. In Abschnitt 1 sind beide Komponenten komplett geschmolzen, in Abschnitt 2 sind beide Komponenten getrennt in kristalliner Form. In Abschnitt 3 liegt Komponente 2 kristallin und Komponente 1 flüssig vor. In Abschnitt 4 ist es genau anders herum.

Die Besonderheit, die in Abbildung 2.26 zu erkennen ist, ist ein sogenannter **eutektischer Punkt**, der ein Minimum der Schmelztemperatur der Mischung darstellt. Außerdem schmilzt die Mischung bei der Zusammensetzung x_1^E und einer Temperatur T_E (also den Koordinaten des eutektischen Punktes) wie ein reiner Stoff. Es gibt also kein Zweiphasengebiet.

- **Partielle Mischkristallbildung** In diesem Fall liegt nach wie vor eine unbegrenzte Mischbarkeit der flüssigen Phase vor. Allerdings ist in diesem Fall die Ausbildung von Mischkristallen nur bei bestimmten Zusammensetzungen möglich.

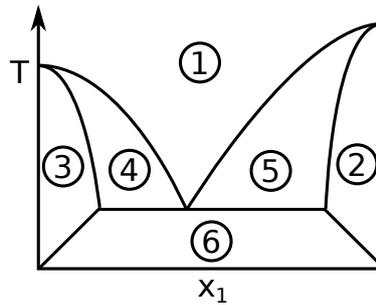


Abbildung 2.27: Schmelzdiagramm unter Annahme partieller Mischkristallbildung eines binären Systems. In Abschnitt 1 liegt die flüssige Mischphase beider Komponenten vor, in Abschnitt 2 nur Mischkristalle reich an Komponente 1, in 3 Mischkristalle reich an Komponente 2. In Abschnitt 4 und 5 liegen Mischkristalle reich an 2 bzw., 1 vor, sowie eine Schmelze aus 1 bzw. 2. In Phase 6 liegen sowohl Mischkristalle reich an 1, als auch Mischkristalle reich an 2 vor.

- **Verbindungsbildung** In diesem Fall bilden die Komponenten im System zusammen eine neue Verbindung, was das Schmelzdiagramm beliebig kompliziert werden lassen kann. Hier soll exemplarisch die Bildung einer stöchiometrischen Verbindung AB aus den Komponenten A und B betrachtet werden, wobei die entstehende Verbindung mit keinem der Ausgangsstoffe Mischkristalle bilden soll.

Das entstehende Diagramm ist dabei im Prinzip nichts weiter als die Kombination der eutektischen Schmelzdiagramme von A/AB und AB/B.

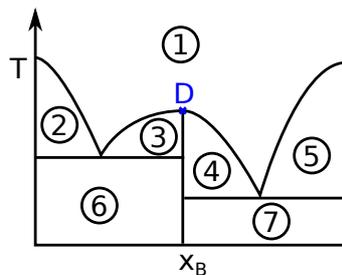


Abbildung 2.28: Beispiel eines Schmelzdiagrammes eines binären Systems unter Verbindungsbildung. In Abschnitt 1 liegt eine Schmelze vor, in Abschnitt 2 festes A, sowie etwas Schmelze, in 3 etwas Schmelze und festes AB. In Abschnitt 4 liegt ebenfalls festes AB und Schmelze vor und in Abschnitt 5 festes B und Schmelze. In Abschnitt 6 liegt nun festes AB und festes A und in Abschnitt 7 festes B und festes AB.

Der mit einem D gekennzeichnete Punkt in Abbildung 2.28 wird als **dytektischer Punkt** bezeichnet.

3 Elektrochemie

Die Elektrochemie beschäftigt sich mit den folgenden Phänomenen:

- Ladungstransport in Elektrolyten (z.B. Leitfähigkeit)
- Elektrochemische Gleichgewichte (z.B. galvanische Zellen)
- Interionische Wechselwirkungen (z.B. Debye-Hückel-Theorie)

Im Folgenden werden die elektrochemischen Gleichgewichte im Vordergrund stehen.

Um sich über die Elektrochemie unterhalten zu können müssen zunächst einige Begrifflichkeiten geklärt und definiert werden:

- **Elektrolyt:** Ein Elektrolyt ist ein elektrisch leitfähiges Medium, bei dem der Ladungstransport nicht über Elektronen erfolgt (sondern z.B. Ionen). Sie werden manchmal auch als “Leiter 2- Klasse” bezeichnet. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass es sich bei Elektrolyten nicht um Flüssigkeiten handeln muss! Es gibt beispielsweise auch Festkörperelektrolyte.
- **Anode:** Die Anode ist der Ort, an dem die Oxidation statt findet.
- **Kathode:** Die Kathode ist der Ort, an dem die Reduktion statt findet.

3.1 Elektrochemische Zellen

3.1.1 Die Galvanische Zelle

Eine **galvanische Zelle** ist eine Anordnung von zwei metallischen Elektroden mit mindestens einem Elektrolyten, die elektrischen Strom durch eine freiwillig ablaufende RedOx-Reaktion liefert. Wichtig ist dabei, dass die **Oxidation und Reduktion räumlich getrennt** ablaufen (In unterschiedlichen Elektrodenräumen).

3 Elektrochemie

Das bekannteste Beispiel einer solchen galvanischen Zelle ist das sogenannte Daniell-Element.

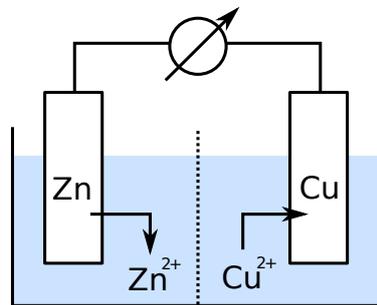


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Daniell-Elements. Die Zink-Elektrode stellt dabei die Anode und die Kupfer-Elektrode die Kathode dar. Die gestrichelte Linie symbolisiert ein Diaphragma, welches einen Elektrolytkontakt erlaubt, aber eine Mischung verhindert.

In einer galvanischen Zelle kann eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden gemessen werden. Diese Potentialdifferenz, bzw. Spannung wird **Zellspannung** genannt. Die genauere Definition ist, dass die Zellspannung zwischen zwei identischen metallischen Endphasen gemessen werden muss, da durch den bloßen Kontakt zweier unterschiedlicher Metalle bereits eine Spannung entsteht. Wird die Zellspannung im stromlosen Zustand gemessen (Durch eine externe, entgegen gerichtete Spannung wird der Stromfluss unterdrückt), so heißt sie **reversible Zellspannung** oder auch **elektromotorische Kraft** (EMK oder E).

Die EMK ist also die gemessene Zellspannung bei einer Stromstärke von Null!

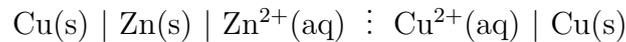
3.1.2 Elektrolytische Zelle

Eine **elektrolytische Zelle** ist gewissermaßen die Umkehrung einer galvanischen Zelle in dem Sinne, dass die entsprechende Reaktion in die andere Richtung abläuft. Somit handelt es sich also um eine erzwungene Reaktion, die durch eine externe Spannung angetrieben wird.

3.1.3 Die Stockholmer Konvention

Im Rahmen der Stockholmer Konvention wurde die Notation für elektrochemische Zellen normiert, sodass es keine Verwirrung oder Verwechslung gibt.

Nach der Stockholmer Konvention wird das Daniell-Element folgendermaßen dargestellt:



Das Kupfer am Anfang ist deswegen vorhanden, weil in diesem Beispiel angenommen wird, dass ein Kupferdraht verwendet wird, um die Elektroden zu verbinden (somit gibt es zwei identische metallische Endphasen an denen die Zellspannung gemessen werden kann). Wären die Elektrode z.B. über einen Platindraht miteinander verbunden, so würde das folgendermaßen notiert werden:



Ein vertikaler Strich symbolisiert dabei stets eine Phasengrenze und der gepunktete, vertikale Strich steht für einen Elektrolytkontakt (also für das Diaphragma).

Die Zelle wird dabei stets so aufgeschrieben, dass die technische Stromrichtung (von Plus nach Minus) **durch die Zelle von links nach rechts** verläuft. Im Kabel, welches die Elektroden verbindet ist die technische Stromrichtung natürlich genau umgekehrt (da es sich um einen geschlossenen Stromkreis handelt).

Da dies gleichbedeutend ist mit der Aussage, dass die physikalische Stromrichtung durch die Zelle von rechts nach links statt findet, bedeutet das dass bei dieser Notation die Oxidation auf der linken und die Reduktion auf der rechten Seite stattfindet (anschaulicher wird dies wahrscheinlich bei Betrachtung der Elektronenflussrichtung im Kabel, welche von links nach rechts geht).

Die EMK wird dann definitionsgemäß als Potentialdifferenz von der rechten und der linken Elektrode berechnet (im stromlosen Zustand)

$$E = \varphi_{\text{rechts}} - \varphi_{\text{links}} \quad (3.1)$$

Somit trägt eine EMK **stets ein positives Vorzeichen!**

Die bei einer RedOx-Reaktion übertragenen Elektronen pro Formelumsatz werden in aller Regel mit einem kleinen z abgekürzt

Anode und Kathode bei EMK-Messungen

Wird die EMK einer galvanischen Zelle gemessen, so geschieht dies in einem stromlosen Zustand. Das bedeutet dass effektiv kein Ladungstransport zwischen den Elektroden stattfindet. Für die ablaufende Reaktion bedeutet dies, dass nicht in einem Elektrodenraum die Oxidation und im anderen die Reduktion stattfinden kann, da hierzu die Elektronen vom Einen in den Anderen transportiert werden müssen.

Somit muss also an jeder Elektrode sowohl Oxidation, als auch Reduktion stattfinden, sodass sich letztendlich ein RedOx-Gleichgewicht an beiden Elektroden einstellt. **Im stromlosen Zustand ist die zugrundeliegende Reaktion im Gleichgewicht !** Wohl gemerkt im stofflichen, meist aber nicht im thermodynamischen Gleichgewicht .

Da es keinen "Ort der Oxidation" und keinen "Ort der Reduktion" gibt, sind auch die Begriffe Anode und Kathode im stromlosen Zustand **undefiniert**.

3.2 Zellreaktion und EMK

Wird der stromlose Zustand einer elektrochemischen Zelle betrachtet, so ist die betrachtete Reaktion im Gleichgewicht , sodass alle Gesetze der Gleichgewichtsthermodynamik gelten müssen.

Somit kann die freie Reaktionsenthalpie nach Gleichung (2.71) berechnet werden. Wird nun die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials (siehe Gleichung (2.56)) berücksichtigt, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \sum \mu_i \nu_i \\ &= \sum (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) \nu_i \\ &= \sum \mu_i^\circ \nu_i + RT \cdot \sum \ln(a_i) \cdot \nu_i \\ &= \Delta_r G_m^\circ + RT \cdot \ln\left(\prod (a_i)^{\nu_i}\right)\end{aligned}$$

Aus Kapitel 2.3.8 ist bekannt, dass es sich bei einer Differenz der freien Enthalpie um die maximale Nutzarbeit handelt, die das System leisten kann. In diesem Beispiel ist die gesamte geleistete Arbeit elektrische Arbeit W_{el} . Demnach gilt also

$$\Delta_r G_m = W_{el}$$

Aus der Physik ist bekannt, dass für die elektrische Arbeit gilt

$$W_{el} = Q \cdot U$$

Wird ein Formelumsatz der Reaktionsgleichung betrachtet, so werden z Elektronen pro reagierendem Teilchen übertragen, die alle die Elementarladung $-e$ tragen. Wird also ein Formelumsatz (also ein Mol reagierende Teilchen) betrachtet ergibt sich

$$Q = -e \cdot N_A \cdot z = -F \cdot z$$

Die Ladung von einem Mol positiv geladener Teilchen ist in der **Faraday-Konstante** F zusammen gefasst (Produkt aus Elementarladung und Avogadro-Konstante).

Da die Betrachtung der Reaktion im stromlosen Zustand erfolgt (sonst wäre die Reaktion nicht im Gleichgewicht) ist die Spannung nichts anderes als die EMK der Zelle. Somit gilt also

$$W_{el} = -F \cdot z \cdot E$$

Da die elektrische Arbeit nun aber nichts anderes als die molare freie Reaktionsenthalpie der Reaktion ist, gilt gleichzeitig

$$\Delta_r G_m = W_{el} = -zF \cdot E \quad (3.2)$$

Wird nun für die freie Reaktionsenthalpie der Ausdruck von oben eingesetzt, so ergibt sich

$$\begin{aligned} -zF \cdot E &= \Delta_r G_m^\circ + RT \cdot \ln\left(\prod (a_i)^{\nu_i}\right) \\ E &= \frac{\Delta_r G_m^\circ}{-zF} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\prod (a_i)^{\nu_i}\right) \end{aligned}$$

Die bekannten Konstanten in dem ersten Summanden dieser Formel werden zum sogenannten **Standardpotential** E° zusammengefasst. Somit ergibt sich die **Nernst'sche Gleichung**, die die Aktivitätsabhängigkeit der EMK beschreibt.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\prod (a_i)^{\nu_i}\right) \quad (3.3)$$

Ist die Reaktion nicht nur im stofflichen, sondern im thermodynamischen Gleichgewicht, so gilt $\Delta_r G_m = E = 0$. Der **Reaktionsquotient** $\prod (a_i)^{\nu_i}$ wird dann zur thermodynamischen Gleichgewichts-Konstanten K_a (siehe (2.73)), da die Aktivitäten dann konstant die Gleichgewichts-Aktivitäten sind. Somit gilt

$$\begin{aligned} 0 &= E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln(K_a) \\ E^\circ &= \frac{RT}{zF} \cdot \ln(K_a) \end{aligned}$$

Somit kann das Standardpotential also aus bekannten thermodynamischen Daten vorausberechnet werden. Alternativ (und praktischer) kann aus einem bekannten

3 Elektrochemie

Standardpotential die thermodynamische Gleichgewichts-Konstante berechnet werden, was natürlich eine sehr elegante Methode darstellt, da der Messaufwand recht gering ist.

$$E^\circ(p,T) = \frac{RT}{zF} \cdot \ln(K_a(p,T)) \quad (3.4)$$

Berechnung thermodynamischer Größen aus der EMK

Wie festgestellt wurde, kann das Standardpotential aus einer EMK-Messung berechnet werden. Aus diesem kann nun die freie Reaktionsenthalpie berechnet werden (siehe Gleichung (3.2))

Über die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie (siehe Tabelle 2.1) kann daraus auch die Reaktionsentropie berechnet werden.

$$\Delta_r S_m = \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = \frac{RT}{zF} \cdot \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p$$

Über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (siehe Gleichung (2.42)) kann aus diesen Daten schlussendlich noch die Reaktionsenthalpie berechnet werden.

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \cdot \Delta_r S_m = -zF \cdot \left[E^\circ - T \cdot \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p \right]$$

3.3 Galvanispannung und elektrochemisches Potential

Das elektrische Potential **im Inneren einer Phase** wird als **Galvanipotential** bezeichnet und die Potentialdifferenz (Spannung) zwischen dem Inneren zweier Phasen als **Galvanispannung**.

Wird ein Stück Metall in eine Lösung getaucht, so findet in kleinen Teilen eine Auflösung des Metalls statt. Da aber beim Auflösen nur eine Oxidation stattfindet und die Elektronen von keiner Reduktion "verbraucht" werden, lädt sich das Metallstück elektrisch auf. Dies macht es aber immer schwieriger positiv geladene Metallionen aus dem Metallstück in die Lösung zu transportieren. Gleichzeitig wird die Reduktion von Metallkationen aus der Lösung zu festem Metall begünstigt. Es stellt sich also ein Gleichgewicht ein, sodass die Ladung, bzw. das elektrische Potential des Metallstückes konstant bleibt.

3.3 Galvanispannung und elektrochemisches Potential

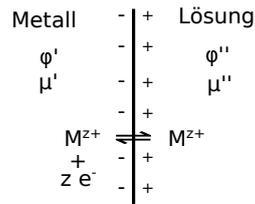


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Vorgänge bei einem Metall, das in eine Lösung eingetaucht wird.

Die Tatsache, dass die Lösung des Metall überhaupt erfolgt bedeutet, dass die freie Reaktionsenthalpie bei diesem Vorgang negativ sein muss. Somit gilt unter Annahme, dass genau ein Mol Metallteilchen gelöst werden für die chemische Arbeit, die dabei geleistet wird

$$W_{chem} = \Delta_r G_m = \mu'' - \mu' < 0$$

Da aber Ladungen entgegen des elektrischen Feldes (welches aufgrund der Potentialdifferenz entsteht) bewegt werden müssen, muss dafür elektrische Arbeit geleistet werden.

$$W_{el} = zF \cdot (\varphi'' - \varphi') > 0$$

Damit ein Gleichgewicht entsteht, müssen sich die beiden Arbeiten gerade aufheben. Es muss also gelten

$$\begin{aligned} 0 &= W_{chem} + W_{el} \\ &= \mu'' - \mu' + zF \cdot (\varphi'' - \varphi') \\ \mu'' + zF \cdot \varphi'' &= \mu' + zF \cdot \varphi' \end{aligned}$$

Somit wurde also für diese Reaktion eine neue Art Gleichgewichts-Bedingung gefunden, die sowohl die chemische, als auch die elektrische Arbeit berücksichtigt. Diese neue Größe wird **elektrochemisches Potential** $\tilde{\mu}_i$.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + zF \cdot \varphi_i \tag{3.5}$$

Und für ein elektrochemisches Gleichgewicht muss analog zum chemischen Gleichgewicht gelten

$$\tilde{\mu}'_i = \tilde{\mu}''_i \tag{3.6}$$

Messung der Galvanispannung

Soll eine Galvanispannung gemessen werden, muss das Potential sowohl auf dem Metall als auch in der Lösung abgegriffen werden. Ersteres ist nicht weiter problematisch, aber um das Potential der Lösung abzugreifen muss eine weitere Elektrode in die Lösung eingetaucht werden. Diese neue Elektrode verursacht aber ihrerseits wieder eine neue Galvanispannung, sodass die Galvanispannung eines Metalls nicht direkt gemessen werden kann. Es kann nur gegen eine Bezugs elektrode gemessen werden.

Werden mehrere solcher Spannungen gemessen, so können diese relativen Werte miteinander verglichen werden, aber die Galvanispannung für sich ist nicht messbar!

Tatsächlich treten solche **Galvanispannungen an jeder Phasengrenze** auf, wobei sie natürlich nicht überall gleich groß sind.

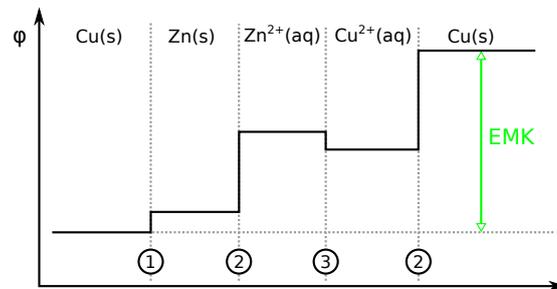


Abbildung 3.3: Schematischer Verlauf des elektrischen Potentials in einem Daniell-Element.

Wie in Abbildung 3.3 zu sehen ist, ist die EMK die Summe aller Differentialdifferenzen innerhalb einer galvanischen Zelle und nicht nur die Differenz der Elektrodenpotentiale.

Die Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen kommt dadurch zustande, dass auch Elektronen in unterschiedlichen Phasen ein unterschiedliches chemisches Potential besitzen. Fangen sie jedoch an, von einer Phase in die andere zu wandern, so laden sich die beiden Phasengrenzen elektrisch auf, was eine "Gegenkraft" auf die Elektronen ausübt. Im Endeffekt befinden sich die Elektronen, bzw. allgemein die beteiligten Ladungsträger (also z.B. auch Ionen) an den Phasengrenzen im elektrochemischen Gleichgewicht, sodass Gleichung (3.6) gilt. Die Potentialdifferenz kann dann durch Einsetzen der Definition des elektrochemischen Potentials (siehe Gleichung (3.5)) berechnet werden.

In Abbildung 3.3 werden dabei drei Typen von Potentialen an den Phasengrenzen unterschieden.

3.3 Galvanispannung und elektrochemisches Potential

1. **Metall-Metall-Kontakt (Kontaktpotential):** Die chemische Potentialdifferenz der Elektronen resultiert hier in der elektrischen Potentialdifferenz, die durch folgenden Ausdruck gegeben ist

$$\Delta\varphi_{M(I)|M(II)} = -\frac{\mu_{e^-}^{M(I)} - \mu_{e^-}^{M(II)}}{zF}$$

2. **Metall-Elektrolyt-Kontakt:** In diesem Fall ist die chemische Potentialdifferenz der Ionen in der Lösung und dem Metall für das elektrische Potential verantwortlich

$$\Delta\varphi_{Lsg|M} = -\frac{\mu_{M^{z+}}^{Lsg} - \mu_{M^{z+}}^M}{zF}$$

3. **Elektrolyt-Elektrolyt-Kontakt (Diffusionspotential):** Hier sorgen die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Ionen durch das Diaphragma dafür, dass sich eine elektrische Potentialdifferenz ausbildet. Dieser Effekt liegt jedoch im Bereich weniger Millivolt und kann daher im Allgemeinen vernachlässigt werden.

Das Diffusionspotential kann dabei mit einem Trick fast komplett eliminiert werden. Dieser Trick besteht in der Benutzung eines sogenannten Stromschlüssels. Dabei werden die beiden Elektrolytlösungen nicht direkt über ein Diaphragma miteinander in Kontakt gebracht, sondern stattdessen werden die beiden Elektrodenräume komplett voneinander getrennt (jeder in seiner eigenen "Box"). Die Verbindung der Elektrodenräume erfolgt nun über den Stromschlüssel, was nichts anderes ist als eine Art Rohr, das mit einem speziellen Elektrolyten gefüllt ist und an beiden Enden mit einem Diaphragma abgeschlossen ist. Jeweils ein Ende des Stromschlüssels taucht in die Elektrolytlösung eines Elektrodenraumes.

Der Clou an einem solchen Stromschlüssel ist nun, dass der verwendete Elektrolyt darin zum Einen sehr konzentriert (deutlich konzentrierter als die Elektrolytlösungen in den Elektrodenräumen) ist und zum Anderen aus einem Elektrolyt besteht, dessen An- und Kationen möglichst die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen. Durch die hohe Konzentration wird dafür gesorgt, dass das sich aufbauende Diffusionspotential im Wesentlichen nur von dem Elektrolyten des Stromschlüssels aufgebaut wird. Da aber beide Ionensorten des Stromschlüssels gleich schnell diffundieren, wird das elektrische Potential genauso schnell wieder abgebaut, wie es aufgebaut wird (es diffundiert einfach ein entsprechendes Gegenion wieder zurück), sodass das Diffusionspotential sehr klein ausfällt.

Ein weiterer Effekt der hohen Konzentration im Stromschlüssel ist der, dass hauptsächlich eine Diffusion aus dem Stromschlüssel in die Elektrodenräume stattfindet. Da somit an der Ionenstrom in beiden Elektrodenräumen entgegengesetzt ist, heben sich die dabei entstehenden elektrischen Potentiale gegenseitig auf, sodass das Diffusionspotential durch einen Stromschlüssel effektiv gleich Null ist.

3 Elektrochemie

Ein häufig in Stromschlüsseln verwendeter Elektrolyt ist eine Kaliumchloridlösung.

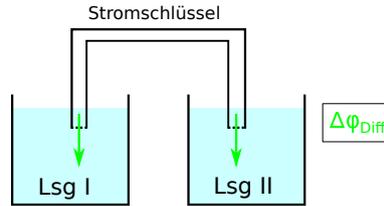
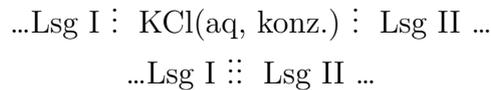


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines Stromschlüssels.

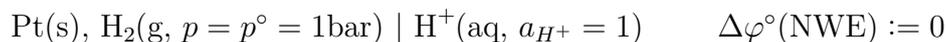
In der Notation einer elektrochemischen Zelle wird ein Stromschlüssel durch ein $::$ gekennzeichnet, wenn die Art des Elektrolyts des Stromschlüssels nicht weiter von Bedeutung ist.



3.4 Elektrodenpotentiale

Da Galvanipotentiale ja nicht direkt messbar sind, wurde eine Referenzelektrode ausgewählt gegen die alle anderen Galvanipotentiale gemessen wurden. Das Potential dieser Elektrode wurde dabei willkürlich auf Null festgelegt. Somit konnten die Potentiale anderer Elektroden gegen diese Standardelektrode gemessen werden, was in relativen Angaben resultierte, die dann wiederum dazu genutzt werden können zwei willkürliche Elektroden miteinander zu vergleichen.

Bei besagter Standardelektrode handelt es sich um die sogenannte **Normalwasserstoffelektrode** (NWE), bei der das RedOx-Paar H^+/H_2 reagiert. Zum Abgreifen des Potentials werden Platinelektroden verwendet.

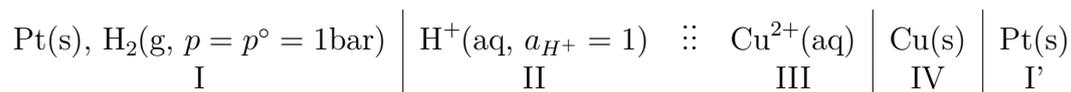


Die Festlegung des Potentials der NWE auf Null gilt dabei **für alle Temperaturen**, solange die restlichen Standardbedingungen eingehalten werden!

Da bei der NWE Platin zum Abgreifen des elektrischen Potentials verwendet wird, bedeutet dies zwangsläufig auch, dass bei der zu messenden Elektrode ebenfalls Platin als metallische Endphase verwendet werden muss um eine EMK korrekt zu messen.

Ein **Elektrodenpotential** ist nun die EMK einer galvanischen Zelle, deren linke Seite aus einer NWE und deren rechte Seite aus der fraglichen Elektrode besteht. Bei dieser Versuchsanordnung wird also das **Reduktionspotential** der fraglichen Elektrode gemessen.

Soll beispielsweise das Elektrodenpotential einer Cu^{2+}/Cu -Elektrode gemessen werden, sieht die zu verwendende galvanische Zelle folgendermaßen aus:



Die EMK ergibt sich also als

$$E = (\varphi_{II}^\circ - \varphi_I^\circ) + (\varphi_{IV}^\circ - \varphi_{III}^\circ) + (\varphi_{I'}^\circ - \varphi_{IV}^\circ)$$

Da es sich bei der ersten Potentialdifferenz genau um das Standardelektrodenpotential einer NWE handelt, ist sie gleich Null (gemäß der Definition). Die nächste potentialdifferenz ist die zwischen der Kupferelektrode und der Kupfer-Elektrolyt-Lösung, für welche eine zur Nernst'schen Gleichung (siehe Gleichung (3.3)) analoge Form gilt (Die Reaktion wird dabei gemäß der Stockholmer Konvention als Reduktion aufgefasst). Die letzte Potentialdifferenz ist die Kontaktspannung zwischen der festen Kupfer- und der festen Platinphase. Somit ergibt sich also

$$E = \Delta\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - RT \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}\right) + \Delta\varphi_{\text{Cu}/\text{Pt}}^\circ \\ = \Delta\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + RT \cdot \ln(a_{\text{Cu}^{2+}}) + \Delta\varphi_{\text{Cu}/\text{Pt}}^\circ$$

Werden nun die beiden konstanten Standardpotentialdifferenzen zum Standardpotential von Kupfer $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ$ zusammen gefasst, ergibt sich

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + RT \cdot \ln(a_{\text{Cu}^{2+}})$$

An diesem Beispiel kann sehr schön gezeigt werden, dass in den gemessenen Standardpotentialen stets die Kontaktspannung zwischen der reduzierten Form und Platin enthalten ist. Für eine allgemeine Reaktion gilt also

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + RT \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right) \quad (3.7)$$

Da die reduzierte Form häufig ein reiner Feststoff ist (wie in obigem Beispiel mit dem Kupfer) und die Aktivität eines reinen Feststoffes gleich eins ist, steht häufig kein Bruch, sondern nur die Aktivität der oxidierten Form im Logarithmus.

Mit Kenntnis der Elektrodenpotentiale kann nun auch die erwartete EMK einer beliebigen galvanischen Zelle mit zwei beliebigen Elektroden berechnet werden:

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{rechts}} - E_{\text{links}} \quad (3.8)$$

3.4.1 Elektrodentypen

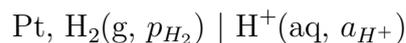
Es wird zwischen den folgenden Elektrodentypen unterschieden (Bei der Berechnung der einzelnen Elektrodenpotentialen muss in den entsprechenden Fällen noch auf die richtige Einbindung der stöchiometrischen Koeffizienten geachtet werden):

- Metallionenelektroden (Elektroden 1. Art): Bei dieser Art Elektrode handelt es sich um den “Standardfall”, bei dem ein festes Metall in eine Lösung seiner Ionen taucht.



- Gaselektroden: Hierbei besteht die reduzierte Form des zu betrachteten RedOx-Paares aus einem Gas. Ein Beispiel hierfür wäre die Wasserstoffelektrode. Die Spannung muss dabei mit einer inerten Elektrode abgegriffen werden.

Für die Wasserstoffelektrode sieht dies z.B. so aus:



Dabei ist darauf zu achten, dass das Elektrodenpotential einer solchen Elektrode druckabhängig ist, da ja die Aktivität der reduzierten Form gegeben ist durch $a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}$.

- Redoxelektroden
- Elektroden 2. Art: In einer Elektrode zweiter Art ist neben dem elektrochemischen Gleichgewicht an der Elektrode auch noch ein Löslichkeitsgleichgewicht zwischen dem beteiligten Ion und einer seiner schwerlöslichen Verbindungen beteiligt. Beispielsweise ist eine Silberelektrode in eine gesättigte Silberchlorid-Lösung getaucht. So lange also noch ein Bodensatz der schwerlöslichen Verbindung im Elektrodenraum enthalten ist, bleibt die Konzentration, bzw. Aktivität des entsprechenden Ions konstant (auch wenn Ionen an der Elektrode gebildet oder “verbraucht” werden). Bei der Berechnung muss also die Aktivität des entsprechenden Ions durch das Löslichkeitsprodukt ausgedrückt werden.

4 Kinetik chemischer Reaktionen

Im Gegensatz zu der Thermodynamik, die sich lediglich mit der Möglichkeit (Freiwilligkeit) einer chemischen Reaktion beschäftigt, beschäftigt sich die Kinetik mit der Geschwindigkeit einer betrachteten Reaktion. Somit wird also die Zeit als “neue Variable” mit ins Feld geführt.

4.1 Begriffe

- **Reaktionsgeschwindigkeit:** Die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit in der eine Reaktion abläuft. Gewissermaßen also wie schnell sich die Konzentration der einzelnen Reaktanden ändert. Allerdings würde das wieder zu einer unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit führen, je nachdem welcher Reaktand gerade betrachtet wird. Deswegen wird auch hier wieder die Reaktionslaufzahl (siehe Gleichung (2.70)) heran gezogen.

$$\xi = \frac{1}{\nu_i} \cdot (n_i(t) - n_{i,0})$$
$$\frac{1}{V}\xi = \frac{1}{\nu_i} \cdot (c_i(t) - c_{i,0})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist nun einfach die zeitliche Ableitung dieser Formel

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i(t)}{dt} \quad (4.1)$$

Somit ist also die Reaktionsgeschwindigkeit **unabhängig von dem betrachteten Reaktanden!** Die zeitliche Änderung der Konzentration eines Reaktanden wird einfach als seine Zerfalls-, bzw. Bildungsgeschwindigkeit bezeichnet.

- **Elementarreaktion:** Eine Elementarreaktion ist eine chemische Reaktion, die in einem einzigen Schritt ohne Zwischenstufen abläuft.
- **Geschwindigkeitsgesetz:** Bei dem Geschwindigkeitsgesetz handelt es sich um einen empirischen Produktansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwin-

4 Kinetik chemischer Reaktionen

digkeit, der die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den aktuellen Konzentrationen an Edukten setzt.

$$r = k(T) \cdot \prod_i c_i^{z_i} \quad (4.2)$$

Dabei ist $k(T)$ die **Geschwindigkeitskonstante** (immer > 0) und z_i wird **Partialordnung** der Komponente i genannt.

- **Reaktionsordnung**: Die Reaktionsordnung n einer Reaktion ist einfach die Summe der Partialordnungen aller Edukte aus dem Geschwindigkeitsgesetz

$$n = \sum z_i \quad (4.3)$$

- **Molekularität**: Die Molekularität einer Reaktion beschreibt die Anzahl an Teilchen, die an dem geschwindigkeitsbestimmenden (langsamsten) Teilschritt (Elementarreaktion) einer chemischen Gesamtreaktion beteiligt sind.

Die Partialordnungen haben **nichts mit den stöchiometrischen Koeffizienten zu tun!** Sie müssen stets empirisch ermittelt werden. Die einzige Ausnahme hiervon bilden Elementarreaktionen, bei denen die stöchiometrischen Koeffizienten auch wirklich der entsprechenden Partialordnung entsprechen.

Reaktions- und Partialordnungen sind **nicht auf ganze Zahlen beschränkt!** So gibt es beispielsweise Reaktion mit einer Reaktionsordnung von 1,73 u.ä.

4.2 Einfache Geschwindigkeitsgesetze

4.2.1 Reaktionen 0. Ordnung

Aus der Tatsache, dass eine Reaktion Nullter Ordnung ist, geht hervor, dass sie unabhängig von der Konzentration der Edukte ist.

Betrachtet werden soll folgende Reaktion:



4.2 Einfache Geschwindigkeitsgesetze

Somit ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe (4.1)) zu

$$r = \frac{1}{-1} \cdot \frac{dc_A}{dt}$$

Gleichzeitig gilt natürlich auch das Geschwindigkeitsgesetz (siehe Gleichung (4.2)) (wobei die Partialordnung gleich Null sein muss), sodass sich ergibt

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \quad (4.4)$$

Das bedeutet also, dass die Reaktionsgeschwindigkeit konstant ist.

Durch Integration ($\int_{c_0}^{c(t)}$ und \int_0^t) ergibt sich

$$c_A(t) = -kt + c_{A,0} \quad (4.5)$$

Somit nimmt die Konzentration von A während der Reaktion linear ab.

Die Halbwertzeit $\tau_{1/2}$ lässt sich wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}c_0 &= -k\tau_{1/2} + c_0 \\ -\frac{1}{2}c_0 &= -k\tau_{1/2} \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k} \quad (4.6)$$

Das bedeutet, dass die Halbwertzeit proportional zur Anfangskonzentration c_0 ist. Doppelte Anfangskonzentration bedeutet also, dass es auch doppelt so lange braucht, bis die Hälfte davon reagiert hat. Dies macht auch Sinn, da ja die Reaktion trotzdem nicht schneller verläuft, als mit weniger Anfangskonzentration.

4.2.2 Reaktionen 1. Ordnung

Im einfachsten Fall kann folgende Reaktion betrachtet werden



4 Kinetik chemischer Reaktionen

Durch das Gleichsetzen von Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A(t) \quad (4.7)$$

Das bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der aktuellen Konzentration des Eduktes abnimmt.

Durch Lösen dieser Differentialgleichung unter der Anfangsbedingung $c(0) = c_0$ ergibt sich

$$c_A(t) = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (4.8)$$

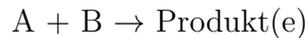
Die Halbwertszeit ergibt sich über analoge Vorgehensweise wie bei einer Reaktion 0. Ordnung zu

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (4.9)$$

Bemerkenswert hierbei ist, dass die Halbwertszeit konstant ist, egal was für eine Anfangskonzentration vorliegt.

4.2.3 Reaktionen 2. Ordnung

Betrachtet werden soll die Reaktion



wobei die Partialordnungen von A und B gleich Eins sein sollen.

Durch den Ansatz, wie er schon bei den Reaktionen Nullter und Erster Ordnung verwendet wurde, ergibt sich

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A(t) \cdot c_B(t)$$

Da das Lösen dieser partiellen Differentialgleichung extrem umständlich wäre, wird eine Umsatzvariable x eingeführt:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k \cdot (c_A(0) - x) \cdot (c_B(0) - x) \quad (4.10)$$

Somit ergibt sich eine gewöhnliche Differentialgleichung die durch eine Partialbruchzerlegung integriert werden kann:

$$\frac{1}{c_A(0) - c_B(0)} \cdot \ln\left(\frac{c_B(0)}{c_A(0)} \cdot \frac{c_A(t)}{c_B(t)}\right) = kt$$

Diese Gleichung ist sehr unhandlich und außerdem in der Anwendung meist nicht nutzbar, da in der Praxis meist ein stöchiometrischer Einsatz (in diesem Fall $c_A(0) = c_B(0)$) der Edukte erfolgt und die Gleichung für diesen Fall nicht definiert ist.

Glücklicherweise vereinfacht sich dadurch die differentielle Form des Geschwindigkeitsgesetz erheblich zu

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \quad (4.11)$$

Diese DGL kann auch wieder durch Separation der Variablen gelöst werden

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} &= k \cdot c_A^2 \\ \int_{c_A(0)}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} &= -k \int_0^t dt \\ -\frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_A(0)} &= -kt \end{aligned}$$

Somit lautet die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes für eine Reaktion zweiter Ordnung bei stöchiometrischen Einsatz der Edukte

$$\frac{1}{c_A(t)} = kt + \frac{1}{c_A(0)} \quad (4.12)$$

Daraus kann die Halbwertzeit folgendermaßen berechnet werden

$$\begin{aligned} \frac{1}{\frac{1}{2}c_A(0)} &= k\tau_{1/2} + \frac{1}{c_A(0)} \\ \frac{1}{c_A(0)} &= k\tau_{1/2} \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_A(0) \cdot k} \quad (4.13)$$

Die Halbwertzeit nimmt also mit steigender Anfangskonzentration ab.

4.2.4 Bestimmen der Reaktionsordnung

Wie eingangs erwähnt, muss die Reaktionsordnung stets experimentell bestimmt werden (wenn es nicht zufällig eine Elementarreaktion ist), aber die Frage stellt sich nun wie das wohl am Besten vonstatten geht. Es gibt prinzipiell drei Möglichkeiten, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

4 Kinetik chemischer Reaktionen

- Halbwertzeitmethode: Bei dieser Methode wird die Halbwertzeit bei verschiedenen Anfangskonzentrationen gemessen und anhand des Verhaltens dieser in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration um welchen Reaktionsordnung es sich wohl am ehesten handeln muss.
- Integrationsmethode: Bei dieser Methode wird die Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und grafisch aufgetragen. Resultiert daraus direkt eine Gerade, so muss es eine Reaktion Nullter Ordnung sein. Andernfalls kann noch der natürliche Logarithmus der Konzentration, bzw. der reziproke Wert der Konzentration aufgetragen werden, um zu testen ob es sich um eine Reaktion erster, bzw. zweiter Ordnung handelt.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass aus der Steigung der Geraden - wenn sie sich denn ergibt - auch gleich die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden kann.

Ergibt sich bei keiner der Auftragungen eine Gerade, so ist dies ein starkes Indiz darauf, dass es sich bei der Reaktion um einen Reaktionsmechanismus handelt.

- Methode der Anfangsgeschwindigkeit: Bei dieser Methode wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei bekannten Anfangskonzentrationen gemessen. Dabei wird immer eine der Konzentrationen konstant gehalten, während die andere vervielfacht wird. Über die Vervielfachung der Reaktionsgeschwindigkeit kann dann die Partialordnung des entsprechenden Stoffes bestimmt werden.

Wird die Konzentration von Stoff A um den Faktor x vervielfacht (wobei alle anderen Konzentrationen konstant bleiben) und bewirkt diese eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor y , so ergibt sich die Partialordnung α von Stoff A im Geschwindigkeitsgesetz zu

$$y = x^\alpha$$
$$\alpha = \frac{\ln(y)}{\ln(x)}$$

4.2.5 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Empirisch kann festgestellt werden, dass bei den meisten Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell zunimmt, was bedeutet, dass auch die Geschwindigkeitskonstante eine exponentielle Temperaturabhängigkeit aufweisen muss.

Dies ist in der **Arrhenius-Gleichung** verankert:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.14)$$

Dabei ist E_A die Aktivierungsenergie der Reaktion und A ist der präexponentielle Faktor, der temperaturunabhängig ist. Somit handelt es sich bei A um eine reaktions-spezifische Konstante. Sie hängt unter anderem von der Stoßzahl und Orientierung der Reaktanden ab. Deswegen wird sie auch oft als **Stoßzahl** bezeichnet.

Allerdings gibt es auch Reaktionen, die ein sogenanntes “Nicht-Arrhenius-Verhalten” zeigen, was schlicht bedeutet, dass sie von der Arrhenius-Gleichung abweichen. Beispiele dafür sind

- Kettenreaktionen (Explosionen, Polymerisationen, etc.)
- enzymatische Reaktionen (Die Enzyme denaturieren beispielsweise bei zu hohen Temperaturen)
- heterogen katalysierte Reaktionen (die Geschwindigkeit hängt von Adsorptions- bzw. Desorptions-Gleichgewichten bestimmt, die anderen Abhängigkeiten folgen)
- Im allgemeinen weichen sogenannte “komplexe Reaktionen” vom Arrhenius-Verhalten ab (Beispielsweise Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht).

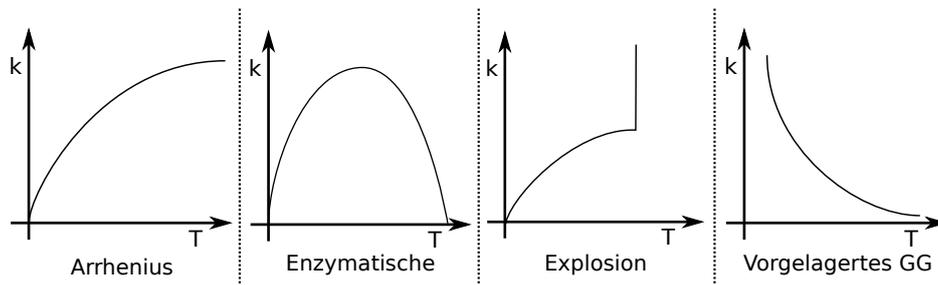


Abbildung 4.1: Unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten.

4.3 Komplexe Reaktionen

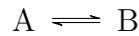
Als **komplexe Reaktion** wird eine Reaktion bezeichnet, die aus mehreren Elementarreaktionen besteht. Komplexe Reaktionen werden daher nicht durch eine einzelne Reaktionen, sondern einen Reaktionsmechanismus beschrieben.

Es gibt drei Grundtypen komplexer Reaktionen, wobei diese beliebig kombiniert auftreten können.

1. **Reversible Reaktion** (Gleichgewichts-Reaktion): Dies ist eine Reaktion bei

4 Kinetik chemischer Reaktionen

der sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion gleichzeitig abläuft und sich somit irgendwann ein Gleichgewicht einstellt.



2. **Parallelreaktion:** Hier reagiert ein einziges Edukt zu verschiedenen Produkten. Bedingt durch die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen ergibt sich ein bestimmtes Verhältnis der Produkte



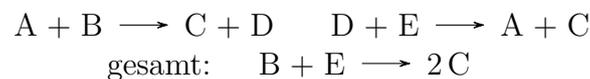
3. **Folgereaktion:** In diesem Fall reagiert das in der einen Reaktion entstehende Produkt direkt als Edukt in einer weiteren Reaktion weiter



Eine mögliche Kombination dieser Grundtypen wäre die Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht :



Gleiches geht natürlich auch als nachgelagertes Gleichgewicht . Ein weiteres Beispiel ist die geschlossene Folgereaktion



4.3.1 Kinetik reversibler Reaktionen

Betrachtet werden soll ein Gleichgewicht zwischen A und B wobei die Reaktion von A zu B die Geschwindigkeitskonstante k_1 und die Rückreaktion eine Konstante von k_{-1} besitzen soll.

Für diese Reaktion muss selbstverständlich die Massenerhaltung gelten:

$$\begin{aligned} c_A(0) + c_B(0) &= c_A(t) + c_B(t) = c_A(\infty) + c_B(\infty) \\ c_B(t) &= c_A(0) + c_B(0) - c_A(t) \end{aligned}$$

Dabei bedeutet das ∞ nach unendlich langer Zeit, dh. also nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Das differenzielle Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion lautet

$$\begin{aligned} r = \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A + k_{-1} c_B \\ &= -k_1 c_A + k_{-1} (c_A(0) + c_B(0) - c_A) \\ &= -(k_{-1} + k_1) c_A + k_{-1} (c_A(0) + c_B(0)) \end{aligned}$$

Hat sich das Gleichgewicht erst einmal eingestellt, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null, da sich die Konzentrationen der beteiligten Spezies nicht mehr ändern. Somit gilt

$$\begin{aligned} r = 0 &= -(k_{-1} + k_1) c_A(\infty) + k_{-1} (c_A(0) + c_B(0)) \\ (k_{-1} + k_1) c_A(\infty) &= k_{-1} (c_A(0) + c_B(0)) \end{aligned}$$

Wird diese Beziehung in die ursprüngliche Differentialgleichung eingesetzt, so ergibt sich

$$\begin{aligned} r = \frac{dc_A}{dt} &= -(k_{-1} + k_1) c_A + (k_{-1} + k_1) c_A(\infty) \\ &= (k_1 + k_{-1}) \cdot (c_A(\infty) - c_A) \end{aligned}$$

Somit ergibt sich also das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für eine reversible Reaktion zu

$$r = \frac{dc_A}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot (c_A - c_A(\infty)) \quad (4.15)$$

Eine Lösung der Differentialgleichung durch Separation der Variablen ergibt dann das integrierte Geschwindigkeitsgesetz

$$\ln\left(\frac{c_A(0) - c_A(\infty)}{c_A - c_A(\infty)}\right) = (k_1 + k_{-1})t \quad (4.16)$$

Werden Messergebnisse nach dieser Gleichung aufgetragen, so ergibt sich eine Ursprungsgerade mit einer positiven Steigung, die genau der Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten entspricht. Es ist allerdings nicht möglich davon auf die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zu schließen.

Gleichung (4.16) kann natürlich auch nach der aktuellen Konzentration von Komponente A aufgelöst werden:

$$c_A = (c_A(0) - c_A(\infty)) \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1})t) \quad (4.17)$$

Somit unterliegt also die Konzentration an Komponente A einem exponentiellen Zerfall. Die Konzentration von Komponente B muss sich im Übrigen stets aus der Massenerhaltung berechnen lassen.

4 Kinetik chemischer Reaktionen

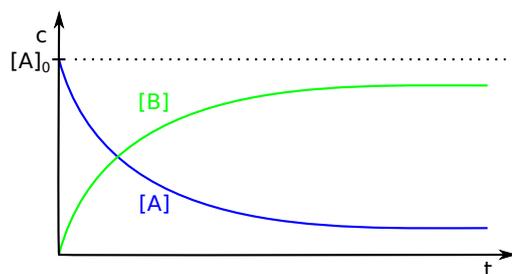


Abbildung 4.2: Verlauf der Konzentrationen bei einer reversiblen Reaktion aus zwei Reaktanden.

Prinzip der mikroskopischen Reversibilität

Das **Prinzip der mikroskopischen Reversibilität** (“principle of detailed balance”) besagt, dass ein chemisches Gleichgewicht ein dynamisches Gleichgewicht ist, was bedeutet, dass die Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen muss (wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat).

Das bedeutet, dass die beiden Geschwindigkeitsgesetze gleichgesetzt werden können

$$k_1 c_A(\infty) = k_{-1} c_B(\infty)$$
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_B(\infty)}{c_A(\infty)} = K_c$$

Somit wurde also ein Zusammenhang zwischen der Gleichgewichts-Konstante (in Form der Konzentrationen) und den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion, sodass nun bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten (die auch mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentrationen wie sie aus Abbildung 4.2 abzulesen sind berechnet werden kann) und Kenntnis der Steigung aus der linearen Auftragung gemäß Gleichung (4.16) die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden können (2 Gleichungen für zwei Unbekannte).

4.3.2 Parallelreaktionen 1. Ordnung

Bei einer Reaktion bei der ein Edukt A sowohl in ein Produkt B (k_1) als auch ein Produkt C (k_2) verwandelt werden kann (wobei beide Reaktionen erster Ordnung sein sollen) so stehen die Konzentrationen der Produkte nach Beendigung der Reaktion stets im Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionen zueinander.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B(\infty)}{c_A(\infty)}$$

4.3.3 Folgereaktion 1. Ordnung

Gegeben sei die Reaktion



Wobei die Reaktionen jeweils erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 seien. Insgesamt ergeben sich also drei verschiedene Geschwindigkeitsgesetze

$$\begin{aligned}\frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_2 c_B\end{aligned}$$

Die erste Reaktion ist eine ganz normale reaktion erster Ordnung, sodass die Lösung der DGL über Gleichung (4.8) gegeben ist. Diese Beziehung kann direkt in das zweite Geschwindigkeitsgesetz eingesetzt werden, sodass gilt

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A(0) \cdot e^{-k_1 t} - k_2 c_B$$

Zur Lösung dieser inhomogenen DGL erster Ordnung gibt es verschiedene Ansätze. Im Folgenden soll die Lösung mittels des integrierenden Faktors $e^{k_2 t}$ erfolgen

$$\begin{aligned}\frac{dc_B}{dt} \cdot e^{k_2 t} + k_2 c_B \cdot e^{k_2 t} &= k_1 c_A(0) \cdot e^{-k_1 t} \cdot e^{k_2 t} \\ \frac{d(c_B \cdot e^{k_2 t})}{dt} &= k_1 c_A(0) \cdot e^{(k_2 - k_1)t} \\ \int_0^{c_B \cdot e^{k_2 t}} d(c_B \cdot e^{k_2 t}) &= \int_0^t k_1 c_A(0) \cdot e^{(k_2 - k_1)t} dt \\ c_B \cdot e^{k_2 t} &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot c_A(0) \cdot (e^{(k_2 - k_1)t} - 1)\end{aligned}$$

Somit ergibt sich also insgesamt für die Konzentration an Komponente B

$$c_B(t) = c_A(0) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.18)$$

4 Kinetik chemischer Reaktionen

Die Konzentration des Endproduktes ergibt sich wieder aus der Massenerhaltung der Reaktion zu

$$c_C(t) = [A]_0 - c_A(t) - c_B(t)$$

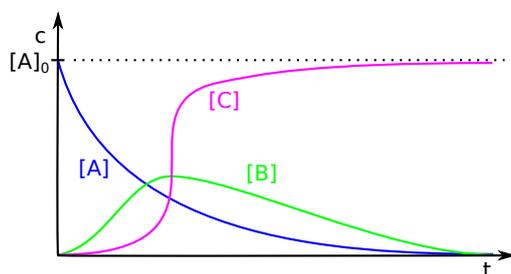


Abbildung 4.3: Verlauf der Konzentrationen der beteiligten Reaktanden mit der Zeit.

Wie in Abbildung 4.3 zu erkennen ist, dauert es eine Weile, bis Komponente C wirklich gebildet wird. Diese Zeit wird **Induktionsperiode** genannt. Außerdem besitzt die Konzentrationskurve von C einen Wendepunkt an genau der Stelle, an der die Konzentration des Zwischenproduktes B maximal ist.

Das Quasistationitätsprinzip

Das **Quasistationitätsprinzip** oder auch “Bodenstein-Prinzip” stellt eine Näherung zur Berechnung der Kinetik komplexer Reaktionsmechanismen dar, bei denen das entsprechende Zwischenprodukt extrem reaktiv ist.

Durch diese hohe Reaktivität wird es nie eine nennenswerte Konzentration des Zwischenproduktes ZP geben, was aber auch bedeutet, dass diese Konzentration zeitlich gesehen annähernd konstant bleibt.

$$\frac{dZP}{dt} \approx 0$$

Von dieser Quasikonstanz leitet sich auch der Name dieses Prinzips ab.

Wird nun nochmals das Beispiel der Folgereaktion erster Ordnung betrachtet, so ergibt sich für das Geschwindigkeitsgesetz des Zwischenproduktes B

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \approx 0$$

Daraus folgt dann sofort

$$c_B = \frac{k_1}{k_2} \cdot c_A$$

4.3 Komplexe Reaktionen

Da diese Methode sehr viel einfacher funktioniert als das Lösen diverser Differentialgleichungen stellt sie eine beliebte Methode dar, wenn das Ergebnis nicht absolut exakt sein muss (schließlich ist es trotz allem nur ein Näherungsverfahren).

Wird aus diesem Prinzip heraus die Änderung der Konzentration des Endproduktes C (die Reaktionsgeschwindigkeit) berechnet, so zeigt sich, dass dieses nach dieser Rechnung unabhängig von der Konzentration an B ist, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der langsameren Umsetzung von A bestimmt wird. Somit ist also die Umsetzung von A nach B der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

5 Experimente

5.1 Geschwindigkeitsverteilung eines Gases

Um die Geschwindigkeitsverteilung eines Gases zu bestimmen kann folgender Versuchsaufbau zu rate gezogen werden:

In einem Ofen, in dem die Temperatur sehr genau eingestellt werden kann, befindet sich das zu untersuchende Gas. In diesem Ofen ist ein sehr kleines Ausströmloch enthalten, durch welches Gas entweichen kann. Vor diesem Loch sitzt ein rotierender Stab auf dem zwei Scheiben im Abstand l mit je einem kleinen Schlitz (sogenannte "Chopper"). Die Schlitze der beiden Scheiben sind um den Winkel φ gegeneinander verdreht. Hinter dem drehenden Stab ist ein Detektor angebracht, der die Anzahl der ankommenden Gasteilchen dN pro Zeiteinheit misst. Da diese Teilchenanzahl von der Winkelgeschwindigkeit der Scheiben abhängt kann sie als Funktion von $dN(\omega)$ dargestellt werden.

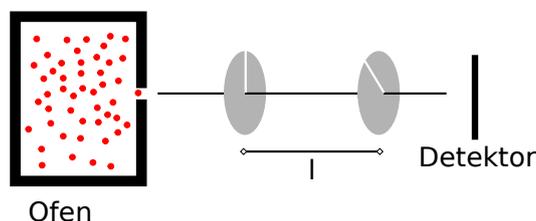


Abbildung 5.1: Aufbau zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung eines Gases

Das bedeutet, dass jedes Teilchen, welches beim Detektor ankommt zuerst durch die beiden Schlitze der sich drehenden Scheiben durch muss. Allerdings muss es genau die richtige Geschwindigkeit besitzen, damit der zweite Schlitz im richtigen Moment so ausgerichtet ist, dass das Teilchen passieren kann. Wenn sich der Stab (und damit auch die Scheiben) mit einer Winkelgeschwindigkeit ω dreht, so kann die benötigte Geschwindigkeit v folgendermaßen berechnet werden:

$$\begin{aligned} t &= \frac{\varphi}{\omega} \\ v &= \frac{l}{t} \\ &= l \cdot \frac{\omega}{\varphi} \end{aligned}$$

5 Experimente

Mit Hilfe dieser Information kann die detektierte Teilchenzahl in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit der Scheiben $dN(\omega)$ in eine Teilchenzahl abhängig von der Geschwindigkeit der Teilchen $dn(v)$ umgerechnet werden.

Wenn nun die Gesamtteilchenzahl des Gases N bekannt ist, so kann die Geschwindigkeitsverteilung $F(v)$ für das Gas bei der aktuellen Temperatur bestimmt werden.

$$F(v) = \frac{dN(v)}{N}$$

Somit ordnet $F(v)$ jeder Geschwindigkeit einen Anteil an Teilchen zu, die diese Geschwindigkeit besitzen.

Eine Erhöhung der Temperatur hat auf die Verteilung den gleichen Effekt, wie eine Verringerung der molaren Masse des verwendeten Gases: Wichtig hierbei zu erwäh-

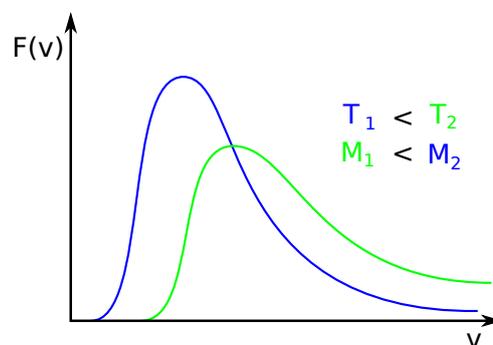


Abbildung 5.2: Skizze der Geschwindigkeitsverteilung bei zwei unterschiedlichen Temperaturen, bzw. zwei unterschiedlichen molaren Massen des Gases

nen wäre vielleicht noch, dass die Fläche unter dem Graphen stets 1 ergeben muss, da dies ja den Anteil der verwendeten Teilchen beschreibt und wäre sie nicht 1, so wären irgendwo Gasteilchen verloren gegangen.

5.2 Das Drosselexperiment

Bei dem sogenannten Drosselexperiment wird ein Gas durch eine Membran durch einen höheren Druck gegen einen niedrigeren Druck expandiert.

Der Druck p_1 , der auf der linken Seite wirkt ist dabei größer, als der Druck p_2 auf der rechten Seite. Es findet also eine Entspannung des Gases statt. Durch diesen Druckunterschied wird das Gas von der linken Seite auf die rechte gedrückt, wobei es von einem Volumen V_1 und Temperatur T_1 auf ein Volumen V_2 und Temperatur T_2 übergeht.

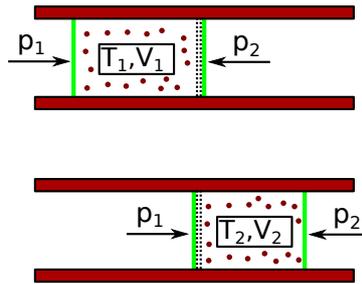


Abbildung 5.3: Aufbauskitze des Drosselexperiments. Das Gas ist zwischen adiabatischen Wänden und einem Kolben eingeschlossen und wird durch die Membran auf die rechte Seite gedrückt.

Der bei diesem Experiment beobachtbare, sogenannte **Joule-Thomson-Effekt** zeigt eine Temperaturänderung bei diesem Prozess, sodass abhängig von der Starttemperatur $T_1 < T_2$ oder aber $T_1 > T_2$ gilt.

Diese Temperaturänderung kann qualitativ mit dem Überwiegen der attraktiven, bzw. repulsiven Wechselwirkungen der Gasteilchen erklärt werden. Wenn die attraktiven Wechselwirkungen überwiegen, so muss Arbeit geleistet werden, um das Volumen des Gases auf der rechten Seite zu expandieren, sodass dem Gas Energie zugeführt wird, was zu einem Temperaturanstieg führt. Überwiegen hingegen die repulsiven Wechselwirkungen, so expandiert das Gas freiwillig und leistet somit während der Expansion Arbeit an der Umgebung, was dann zu einer Temperatureniedrigung des Gases führt. Ist die Temperatur ausreichend niedrig, so kommen die Gasteilchen automatisch näher zusammen, bis schließlich die repulsiven Wechselwirkungen überwiegen.

Allerdings handelt es sich bei dieser Erklärung nur um eine Veranschaulichung, da ja sämtliche Erkenntnisse der Thermodynamik auf den Hauptsätzen beruhen und somit komplett unabhängig von molekularen Modellen (und somit auch von intermolekularen Wechselwirkungen) ist.

Aufgrund der adiabatischen Wände handelt es sich bei diesem Prozess um einen adiabatischen Prozess. Genauer gesagt um einen irreversiblen, adiabatischen Prozess, da sich das System nicht im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet.

Während des Prozesses wird sowohl die Arbeit W_1 auf der linken Seite geleistet, um das Gasvolumen in der rechten Kammer zu "komprimieren" (von V_1 auf 0) als auch die Arbeit W_2 auf der rechten Seite, um das Gas in der rechten Kammer zu expandieren (von 0 nach V_2).

5 Experimente

Somit gilt mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (siehe Gleichung (2.3))

$$\begin{aligned}\Delta U &= W \\ &= W_1 + W_2 \\ &= -p_1 \int_{V_1}^0 dV - p_2 \int_0^{V_2} dV \\ &= p_1 V_1 - p_2 V_2 \\ U_2 - U_1 &= p_1 V_1 - p_2 V_2 \\ U_2 + p_2 V_2 &= U_1 + p_1 V_1\end{aligned}$$

In dieser Gleichung steckt die Definition der Enthalpie (siehe Gleichung (2.13)), sodass sich die Gleichung vereinfacht zu

$$H_1 = H_2$$

In Worten formuliert bedeutet das, dass die Enthalpie am Start und am Ende gleich ist, sodass dieser Prozess isenthalpisch ist.

Literatur

- [1] 11. Apr. 2017. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Aggregatzustand>.
- [2] 29. Apr. 2017. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Zustandsgr%C3%B6%C3%9Fe>.