Physikalische Chemie I

Thermodynamik, Kinetik und Transportphänomene
Für Chemiker, Biochemiker und Biologen

Stefan Seeger

Redaktionelle Bearbeitung Michael Rankl

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

WS 2000/2001

Einführung

Nahezu jeder chemische Prozess lässt sich auf die Betrachtung einer einzigen, zentralen Grösse zurückführen, nämlich der **Energie**.
Die **Thermodynamik** beschäftigt sich mit der Umwandlung der Erscheinungsformen der Energie bei chemischen Prozessen, besonders mit der Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt. Betrachtet werden dabei meist stationäre Gleichgewichtszustände.
Daneben spielen in der Natur eine Reihe stationärer Nichtgleichgewichtszustände eine grosse Rolle. Dazu zählen die **Transportphänomene**, wie Diffusion, Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit.
Die Thermodynamik gestattet also nur Aussagen über zeitlich unveränderte Zustände eines Systems. Den zeitlichen Ablauf einer Reaktion beschreibt die **chemische Kinetik**. Sie lässt Rückschlüsse auf den Mechanismus einer chemischen Reaktion zu, d.h. darüber, wie sich aus den Edukten über eventuelle Zwischenprodukte die Reaktionsprodukte bilden.

1. Grundbegriffe der Thermodynamik

1.1 Definitionen

Der Zustand

Das Wort **Zustand** ist ein elementarer Begriff in der Thermodynamik. Unter einem bestimmten Zustand der Materie versteht man ihre, durch makroskopische Grössen beschreibbare Beschaffenheit. Diese wird durch sogenannte **Zustandgrössen** (Volumen, Druck, Temperatur) beschrieben.
Diese beschreibenden und messbaren Grössen sind nicht unabhängig voneinander, sondern über **Zustandsfunktionen** miteinander verknüpft. Jeder chemische Prozess kann deshalb auch als **Zustandsänderung** beschrieben werden.

Das System und seine Umgebung

Als **System** wird der im Experiment gerade betrachtete Teil des Universums bezeichnet. Alles nicht zum System gehörende ist die **Umgebung**.
Man unterscheidet dabei drei streng voneinander zu trennende Systeme. Ein System, bei dem sowohl ein Materie- als auch Energieaustausch mit der Umgebung möglich ist, bezeichnet

man als **offenes System**. Ist kein Materieaustausch mehr möglich, wohl aber ein Energieaustausch, spricht man von einem **geschlossenen System**. Kann weder Materie noch Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden, handelt es sich um ein **abgeschlossenes System**.

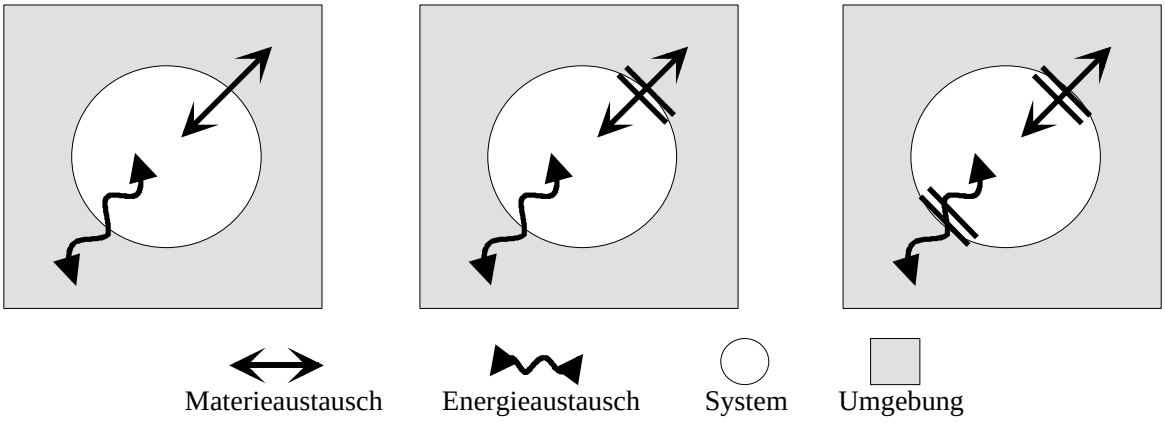


Abbildung 1: System und Umgebung

Die Phase

Eine **Phase** beschreibt den inneren Aufbau eines Systems. Man versteht darunter einen Bereich, in dem keine sprunghaften Änderungen irgendeiner physikalischen Grösse auftreten. An einer **Phasengrenze**, d.h. am Übergang einer Phase in die benachbarte, ändern sich die physikalischen Grössen dagegen sprunghaft.
Ein System kann **einphasig** (z.B. Gase), aber auch **mehrphasig** (z.B. Gas-Flüssigkeit-Festkörper) sein.

Der Prozess

Der Übergang eines Systems von einem Anfangszustand in einen Endzustand wird allgemein als Zustandsänderung oder **Prozess** bezeichnet.

Prozesse werden dabei wie folgt unterschieden:
Bei **reversiblen Prozessen** werden nur Gleichgewichtszustände durchlaufen. Damit gelten Zustandsgleichungen während der Zustandsänderungen. Reversible Prozesse verlangen

infinitesimal kleine Schritte und unendlich langsamen Ablauf. Da nur Gleichgewichtszustände auftreten, sind sie umkehrbar. Allerdings sind reversible Prozesse experimentell nur näherungsweise erreichbar.
Bei **irreversiblen Prozessen** werden Nichtgleichgewichtszustände durchlaufen und sie sind folglich nicht umkehrbar. Alle natürlichen spontanen Prozesse sind irreversibel.

Während eines Prozesses auftretende Zustandsänderungen bezeichnet man als:

isotherm, wenn die Temperatur konstant bleibt,
isobar, wenn der Druck konstant bleibt,
isochor, wenn das Volumen konstant bleibt
adiatherm, wenn das System keine Wärme mit der Umgebung austauscht
adiabatisch, wenn keine Wärme ausgetauscht wird und die Zustandsänderung reversibel ist

Das Gleichgewicht

Befindet sich ein System im thermodynamischen **Gleichgewicht**, unterscheidet man drei Arten von Gleichgewichtszuständen:

Ein System befindet sich in einem **stabilen Gleichgewicht**, wenn es nur durch Einwirkung von aussen diesen Zustand verlassen kann, aber nach Aufhebung der Einwirkung von selbst wieder in diesen Zustand zurückkehrt.

Ein System, das schon durch kleine Einwirkung von aussen in ein stabiles Gleichgewicht übergeht und nicht mehr von selbst in den Ausgangszustand zurückkehren kann, bezeichnet man als im **labilen Gleichgewicht** befindlich.

Geht ein System nach einer geringfügigen Einwirkung von aussen in den ursprünglichen, nach einer stärkeren Einwirkung jedoch in einen energetisch günstigeren Gleichgewichtszustand über, so nennt man den ursprünglichen Zustand einen **metastabilen Gleichgewichtszustand**.

Diese Zustände lassen sich durch eine Kugel auf einer Bahn veranschaulichen:

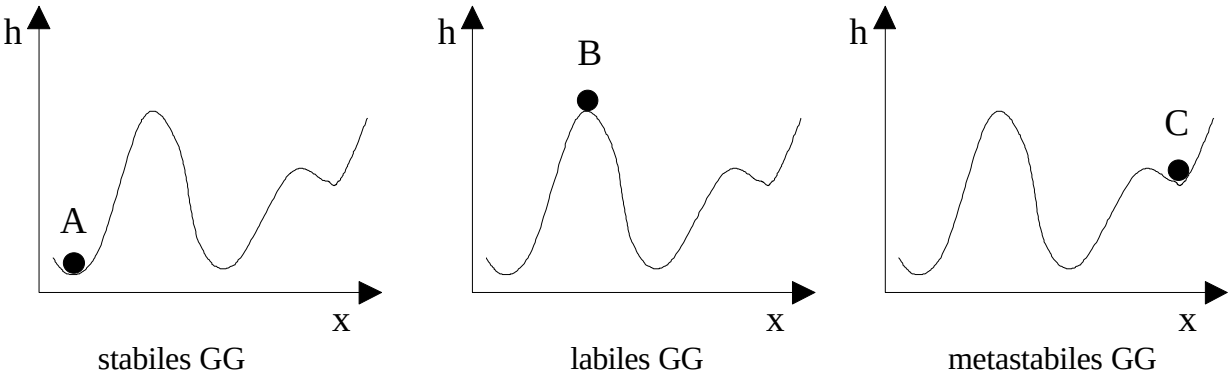


Abbildung 2: Gleichgewichtszustände

In der Position A befindet sich die Kugel in der energetisch tiefsten Lage und kann diese von selbst nicht verlassen. Wird sie angestossen, wird sie aus dieser Lage entfernt, kehrt dann aber von selbst wieder in die Position des stabilen Gleichgewichts zurück.
Wird die Kugel an der Position B nur leicht angestossen, geht sie von einem labilen in einen stabilen Gleichgewichtszustand über. Sie kann aber nicht selbständig wieder in die Ausgangsposition zurückgelangen.
Wenn die Kugel aus der metastabilen Gleichgewichtslage in Position C nur leicht angestossen wird, rollt sie selbständig wieder in die Ausgangslage zurück. Wird sie jedoch stärker angestossen geht sie in einen energetisch günstigeren Gleichgewichtszustand über.

1.2 Zustandsgrössen und Zustandsgleichungen am Beispiel der Gasgesetze

1.2.1 Die Zustandsgleichung idealer Gase

a) Das Boyle’sche Gesetz

Robert Boyle beobachtete 1662, dass eine Säule, die im rechten Schenkel eines U-Rohres durch Quecksilber (Hg) gegen aussen abgeschlossen wird, zusammenschrumpft, wenn man im offenen Schenkel weiteres Quecksilber zufügt (siehe Abbildung 3).

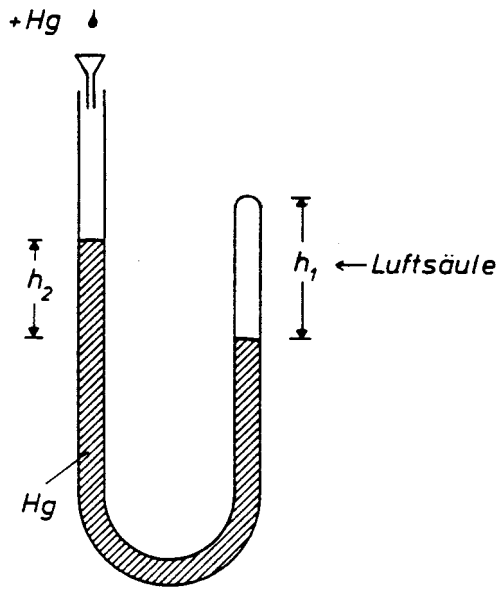


Abbildung 3: Zum Boyle'schen Gesetz

Er notierte die Länge der Luftsäule h_1 und die Höhendifferenz h_2 der Hg-Meniskenstände in den beiden Schenkeln, fügte zu den Werten von h_2 jeweils einen bestimmten Längenwert C hinzu und bildete das Produkt.

$$(h_2 + C) \cdot h_1 = \text{const.}$$

So ergaben sich für alle Messungen gleiche Zahlen. Dies interpretierte er so:
h_1 ist proportional dem Volumen der Luftsäule, h_2 ist proportinal dem Druck, den die überständige Quecksilbersäule auf die abgeschlossene Luft ausübt, und die Länge C entspricht dem äusseren Luftdruck. Damit ist h_2 + C dem Gesamtausdruck P proportional, der auf der Luftsäule lastet und Boyle fand:

$$\mathbf{p \cdot V = const.} \qquad \text{Gleichung (1)}$$

Bei dem Versuch herrschte konstante Temperatur, d.h. **für eine gegebene Gasmenge ist bei konstanter Temperatur das Produkt aus Druck und Gasvolumen konstant**.

b) Das Gay-Lussac'sche Gesetz

Etwa 1790 fand Gay-Lussac, wie schon vor ihm 1787 Charles, dass das Volumen einer bestimmten Gasmenge bei konstantem Druck von der Temperatur abhängt. Das entsprechende Gesetz lautet:

$$V(\Theta) = V(0)\,(1+\frac{\Theta}{273.15})$$

Oder $$V(\Theta) = \frac{V(0)}{273.15}\,(273.15 + \Theta)$$ Gleichung (2)

Wenn die Temperatur Θ in Celsiusgraden gemessen wird und V(0) das Volumen bei Θ = 0°C ist.

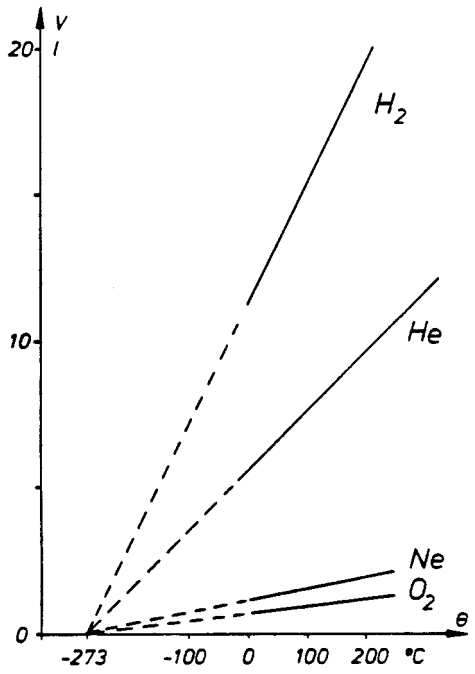


Abbildung 4: Zum Gay-Lussac'schen Gesetz

Abbildung 4 zeigt Auftragungen von V gegen Θ für je ein Gramm verschiedener Gase. Die Steigung der Geraden, also V(0), hängt von der Art des Gases ab. Wie Gleichung (2) fordert, schneiden sich alle Geraden in einem Punkt, Θ = -273.15°C, dort ist V = 0. Da V nicht negativ werden kann, ist Θ = -273.15 °C offenbar die tiefstmögliche Temperatur auf der

Celsiusskala. Man wählt sie als Nullpunkt einer absoluten (oder thermodynamischen) Temperatur, mit der Kelvin-Skala, und definiert:

$$T\,[K] = \Theta\,[°C] + 273.15$$

Das **Gay-Lussac'sche Gesetz** wird somit zu:

$$V = \frac{V(273.15)}{273.15}\,T \qquad \text{(bei konstantem Druck)} \qquad \text{Gleichung (3)}$$

c) Die Hypothese von Avogadro

Durch Kombination der Gleichungen (1) und (2) mit den Gesetzen der konstanten und multiplen Proportionen folgerte Avogadro 1811, dass **gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Gasteilchen enthalten**.

Kurz: $\mathbf{V \sim n}$ bei konstanten p und T Gleichung (4)

n = Teilchenzahl [mol]

Aus Gleichungen (1), (3) und (4) folgt unmittelbar:

$$p \cdot V = \text{const} \cdot n \cdot T$$

mit gleicher Konstante für alle Gase. Man nennt sie die universelle Gaskonstante R und erhält **das ideale Gasgesetz**:

$$\mathbf{p \cdot V = n \cdot R \cdot T} \qquad \text{Gleichung (5)}$$

Mit dem Molvolumen $V_m = \frac{V}{n}$ kann es auch ausgedrückt werden als:

$$p \cdot V_m = R \cdot T$$

Der Wert von R ergibt sich aus experimentellen Befunden mit:

$$V_m\,(p,T) = V_m\,(1\ \text{atm}, 273.15\ \text{K}) = 22.414\ \text{l/Mol}$$

zu: $R = 0.082056 \frac{l \cdot atm}{Mol \cdot K} = 8.3143 \frac{J}{K \cdot Mol}$

1.2.2 Änderungen von Zustandsgrössen

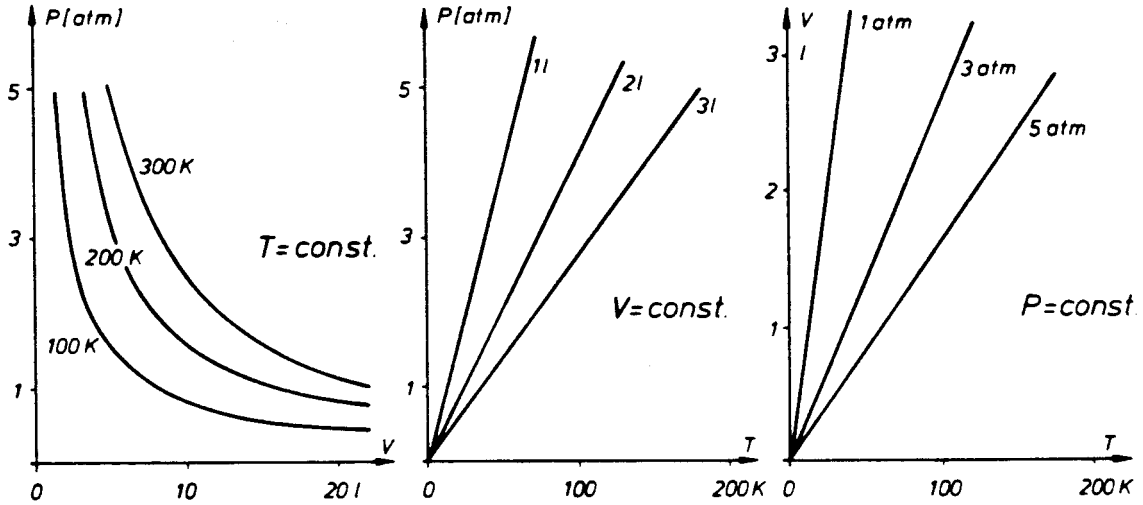
Für eine gegebene Molzahl n eines Gases verknüpft die Zustandsgleichung (Gleichung 5) die drei Zustandsgrössen p, V und T. Graphische Darstellungen der Zusammenhänge nennt man Zustandsdiagramme. In zweidimensionalen Darstellungen lässt man jeweils eine Zustandsgrösse konstant und zeigt die funktionelle Abhängigkeit zwischen den beiden anderen.

pV-Diagramm: $p = n R T \frac{1}{V}$ T = const., p = p(V)

pT-Diagramm: $p = \frac{n \cdot R}{V} T$ V = const., p = p(T)

VT-Diagramm: $V = \frac{n \cdot R}{p} T$ p = const., V = V(T)

In Abb. 5 sind diese Diagramme für ideale Gase skizziert.



pV-Diagramm pT-Diagramm VT-Diagramm

Abbildung 5: Zustandsdiagramme idealer Gase

In Zustandsdiagrammen kann man reversibel ablaufende Prozesse leicht beschreiben. Die in Abbildung 6 im pV-Diagramm eingezeichneten Kurven a,b,c entsprechen folgenden Zustandsänderungen bei gleichem Anfangszustand:

a:	isotherm-reversibler Prozess	T = const., V, p ≠ const.
b:	isobar-reversibler Prozess	p = const., V, T ≠ const.
c:	isochor-reversibler Prozess	V = const., p, T ≠ const.

Bei irreversiblen Prozessen gilt die Zustandsgleichung nur für Anfangs- und Endzustand. Sie können nicht durch Kurven in Zustandsdiagrammen beschrieben werden.

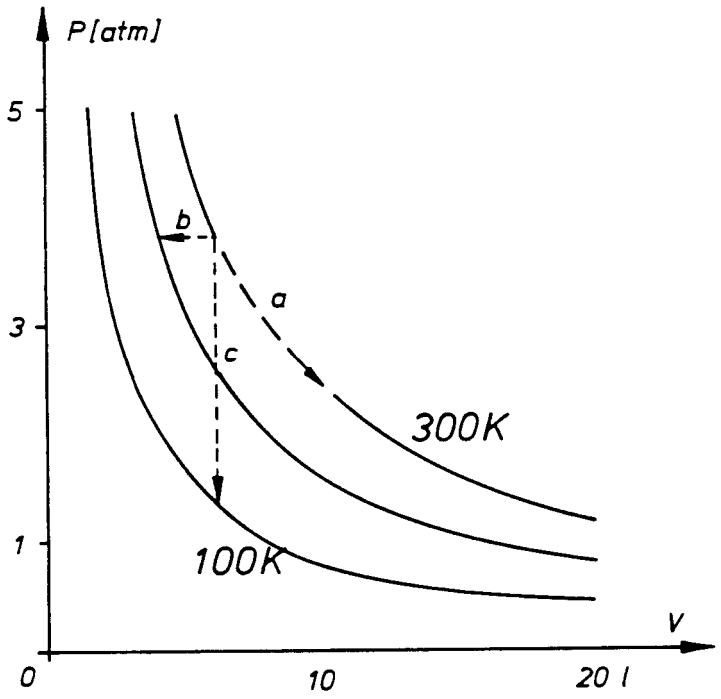


Abbildung 6: Reversible Prozesse idealer Gase im pV-Diagramm

Ändern sich bei einem Prozess mehr als zwei Zustandsgrössen gleichzeitig, werden zweidimensionale Darstellungen unmöglich. Einfacher ist dann eine mathematische Behandlung. Bei gegebener Molzahl n wird nach der Zustandsgleichung jede der drei Grössen p, V und T von jeweils den beiden anderen abhängig

$$p = p(V,T) = n\,R\,\frac{T}{V} \qquad \text{(Gleichung 6a)}$$

$$V = V(p,T) = n\,R\,\frac{T}{p} \qquad \text{(Gleichung 6b)}$$

$$T = T(p,V) = \frac{1}{n \cdot R}\,p\,V \qquad \text{(Gleichung 6c)}$$

und kann als Funktion zweier unabhängiger Veränderlicher betrachtet werden. Deshalb nennt man Zustandsgrössen auch Zustandsfunktionen. Für stetige und differenzierbare Funktionen zweier Variabler z(x,y) ist nun die Änderung von z mit den Änderungen von x und y verknüpft, und für differentielle Änderungen dx von x und dy von y gilt für die totale Änderung von z das totale Differential:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot dy \qquad \text{(Gleichung 7)}$$

Die Grössen $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ und $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ sind die partiellen Ableitungen von z nach den Variablen x und y, wobei beim Differenzieren jeweils die andere Variable konstant gehalten wird. Sie sind Steigungen auf der Fläche, welche z über der xy-Ebene aufspannt.
Anwendung von Gleichung 7 auf die Beziehungen 6a-c liefert:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot dT \qquad \text{(Gleichung 8a)}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot dT \qquad \text{(Gleichung 8b)}$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \cdot dV \qquad \text{(Gleichung 8c)}$$

Die partiellen Ableitungen sind mit Gleichungen 6a-c leicht zu berechnen. So ergibt sich z.B.:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \text{n R T}\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{V}\right)\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{p}{V} \qquad \text{(Gleichung 9a)}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \qquad \text{(Gleichung 9b)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \text{n R T}\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{p}\right)\right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p} \qquad \text{(Gleichung 9c)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T} \qquad \text{(Gleichung 9d)}$$

Allgemein nennt man

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ den **isobaren Volumenausdehnungskoeffizienten**

$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ die **isotherme Volumenkompressibilität**

$\gamma = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ den **isochoren Spannungskoeffizienten** eines Stoffes

Für ideale Gase wird somit:

$$= \frac{1}{} \qquad \beta \quad \frac{1}{p} \qquad \gamma = \frac{1}{} \qquad \text{(Gleichung 10)}$$

Offenbar sind die partiellen Ableitungen (Gleichungen 9a-d) selbst Funktionen der Variablen, so dass die totalen Differentiale (Gleichungen 8a-c) auch in der allgemeinen Form

$$dz = f(x,y)\,dx + g(x,y)\,dy \qquad \text{(Gleichung 11)}$$

geschrieben werden können.

Ausdrücke dieser Art nennt man **Pfaff'sche Differentialformen**.

Nach der Definition einer Zustandsgrösse muss ihr Wert unabhängig sein von der Art und Weise, wie der Zustand erreicht wurde. Ist z eine Zustandsgrösse und ist der Wert von z für

einen Anfangszustand A bekannt und gleich z_A, so ergibt sich der Wert für einen Endzustand E durch Integration der Änderung zu

$$z_E = z_A + \int_A^E dz \qquad \text{oder} \qquad \Delta z = z_E - z_A = \int_A^E dz \qquad \text{(Gleichung 12)}$$

Bei zwei unabhängigen Variablen x und y ist Gleichung 12 eine Abkürzung für eine Integration im zweidimensionalen Raum. Ihr Ergebnis muss unabhängig vom Integrationsweg sein. Liegt dz nun als Pfaff'sche Differentialform mit allgemeinen Funktionen f(x,y) und g(x,y) vor, so stellt man nur dann eine Wegunabhängigkeit fest, wenn

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

gilt, d.h. dz ein totales Differential ist. Zustandsgrössen der Thermodynamik müssen also totale Differentiale besitzen.

Für eine gegebene Form vom Typ der Gleichung 11 kann man leicht festlegen, ob z einer Zustandsgrösse entsprechen kann. Wegen

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

für zweimal stetig differenzierbare Funktionen muss nämlich

$$\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g(x,y)}{\partial x}\right)_y \qquad \text{(Gleichung 13)}$$

gelten. Die partiellen Ableitungen von p, V und T erfüllen diese Beziehungen.

Die Existenz des totalen Differentials einer Zustandsgrösse hat eine wichtige Konsequenz für die Berechnung von Änderungen nach Gleichung 12: Man kann zwischen Anfangs- und Endzustand beliebige Prozesswege wählen. Somit kann man z.B. für irreversible Prozesse reversible Modellwege wählen, wenn nur Anfangs- und Endzustände gleich sind.

1.2.3 Gemische idealer Gase

Die Zustandsgleichung für ideale Gase ist unabhängig von der Gassorte und gilt damit auch für Gemische. Enthält ein Gemisch k Komponenten i, so ist die Molzahl n als Summe der Molzahlen n_i der Komponenten anzusehen:

$$n = \sum_{i=1}^{k} n_i$$

Hiermit wird das Gasgesetz zu:

$$p \cdot V = \sum_i n_i RT \qquad \text{bzw.} \quad p = \sum_i \frac{n_i RT}{V} \qquad \text{(Gleichung 14)}$$

Die einzelnen Summanden sind die sogenannten Partialdrücke p_i der Komponenten, womit Gleichung 14 zu **Dalton's Gesetz** der Additivität der Partialdrücke wird:

$$p = \sum_i p_i \qquad \text{(Gleichung 15)}$$

Anschaulich ist p_i der Druck, der auf die Wände des Behälters wirken würde, wenn die Komponente i alleine vorliegen würde. Analog kann man via

$$V = \sum_i \frac{n_i RT}{p} = \sum_i V_i \qquad \text{(Gleichung 16)}$$

Partialvolumina V_i der Komponenten definieren. Die Komponente i würde, wenn alleine vorliegend, beim Druck p gerade das Volumen V_i einnehmen. Zur Charakterisierung der Zusammensetzung eines Gasgemisches verwendet man meist die Molenbrüche x_i der Komponenten, definiert durch

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \qquad \text{(Gleichung 17)}$$

Diese dimensionslosen Grössen erfüllen

$$\sum_i x_i = 1 \qquad \text{(Gleichung 18)}$$

Geläufig sind auch Angaben in:

Volumenprozent $\frac{V_i}{V} \cdot 100$ mit $\frac{V_i}{V} = \frac{n_i RT}{Vp} = x_i$

Druckprozent $\frac{p_i}{p} \cdot 100$ mit $\frac{p_i}{p} = \frac{n_i RT}{pV} = \frac{n_i RT}{nRT} = x_i$

Molekulargewichtsbestimmungen an Gasgemischen führen zu einem Mittelwert $\overline{M}$, der von der Zusammensetzung abhängt.

$$\overline{M} = \frac{mRT}{pV}$$

Nun ist: pV=nRT und $m = \sum_i n_i M_i$

wenn M_i die Molekulargewichte der Komponenten sind und man erhält:

$$\overline{M} = \frac{1}{n}\sum_i n_i M_i = \sum_i x_i M_i \qquad \text{(Gleichung 19)}$$

Gleichung 19 nennt man das **zahlenmittlere Molekulargewicht**.

1.2.4 Kinetische Gastheorie

Eine durch die Molzahl n gegebene Menge eines Gases enthält $n \cdot N_A \cong 6 \cdot 10^{23} \cdot n$ Teilchen, die sich in ständiger chaotischer Bewegung in einem weiten Bereich von Geschwindigkeiten und in allen möglichen Richtungen im Raum bewegen.
Die **kinetische Gastheorie** beruht auf drei Grundannahmen:

a) Die Teilchendurchmesser sind gegenüber den Teilchenabständen vernachlässigbar
b) Zwischen den Teilchen bestehen keine anziehenden oder abstossenden Wechselwirkungen
c) Stösse zwischen den Teilchen und zwischen Teilchen und Wand erfolgen elastisch

Da die in Bewegung befindlichen Teilchen permanent aneinanderstossen, bewegen sie sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten und der Anteil der Moleküle mit einer bestimmten Geschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeitsverteilung beschrieben. Die Gleichung für diese Verteilung wurde etwa 1860 von **Maxwell und Boltzmann** gefunden und lautet:

$$\frac{dN}{N} = w(v)dv = 4p\left(\frac{m}{2pkT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \qquad \text{(Gleichung 20)}$$

N ist die Gesamtzahl der Teilchen, $\frac{dN}{N}$ der differentielle Bruchteil mit Geschwindigkeiten zwischen v und v + dv, so dass w(v)dv die Wahrscheinlichkeit des Eintretens von v für ein gegebenes Teilchen in angegebenen Intervall charakterisiert. T ist die Temperatur in K und k die **Boltzmann-Konstante**. Sie ist:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.380662 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Abbildung 7a und b zeigen w(v) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Molekülmasse

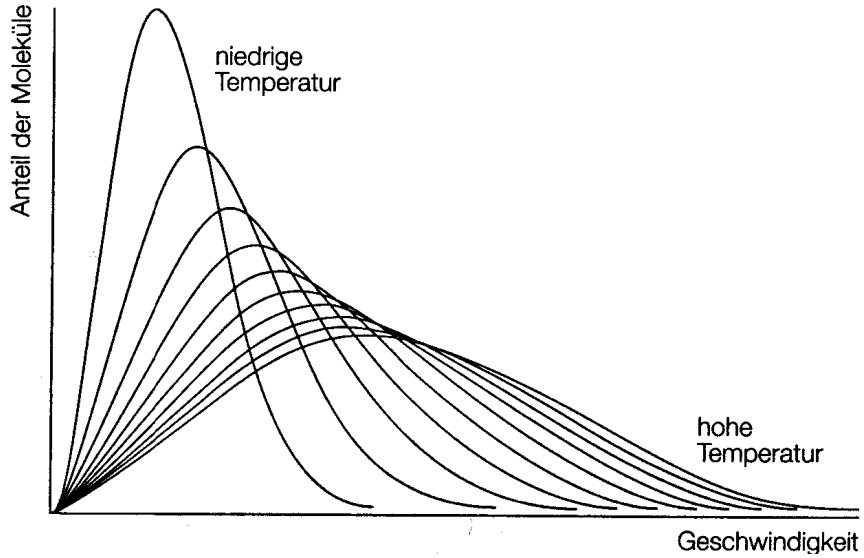


Abbildung 7a: Maxwell-Boltzmann-Verteilung in Abhängigkeit von der Temperatur

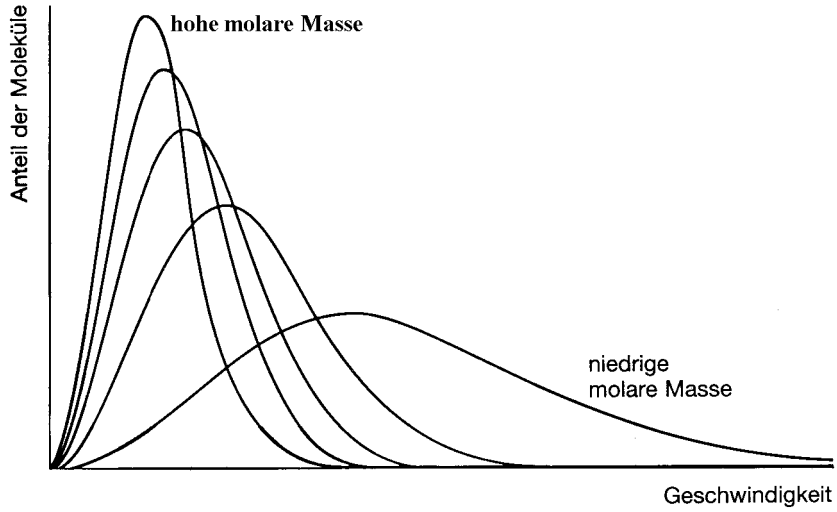


Abbildung 7b: Maxwell-Boltzman-Verteilung in Abhängigkeit von der Molekülmasse

Für steigende Temperaturen wird die Verteilung flacher, während sich das Maximum zu höheren Geschwindigkeiten verschiebt. In Abhängigkeit von der Molekülmasse erkennt man eine schmale Verteilung und niedrige Geschwindigkeiten bei schweren Molekülen und hohe mittlere Geschwindigkeiten und breite Verteilung bei leichten Molekülen. Aus Gleichung 20 berechnet sich die Lage des Maximums, die **wahrscheinlichste Geschwindigkeit**, zu:

$$\hat{v} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Die **mittlere Geschwindigkeit** ist definiert durch:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \cdot w(v) dv = \left(\frac{8kT}{p \cdot m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Das **Mittel des Quadrates der Geschwindigkeit** ist:

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 \cdot w(v) \cdot dv = \frac{3kT}{m} \qquad \text{(Gleichung 21)}$$

Damit ist die **mittlere kinetische Energie** der Teilchen:

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

Der **Mittelwert der kinetischen Energie** des gesamten Gases wird dann bei $n \cdot N_A$ Teilchen:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot N_A \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \qquad \text{(Gleichung 22)}$$

Er hängt nur von der Molzahl und der Temperatur ab, nicht aber vom Druck, unter dem ein Gas steht, oder vom Volumen, das es einnimmt. Zur Ableitung des idealen Gasgesetzes betrachten wir nun ein Gas in einem kubischen Volumen mit Kantenlänge l und ein einzelnes Teilchen j mit Masse m und Geschwindigkeit v_j.

Die Geschwindigkeit v_j setzt sich vektoriell aus den drei Komponenten v_{xj}, v_{yj} und v_{zj} zusammen, wobei gilt:

$$v_j^2 = v_{xj}^2 + v_{yj}^2 + v_{zj}^2 \qquad \text{(Gleichung 23)}$$

Wir untersuchen zunächst wie in Abbildung 8 veranschaulicht die Bewegung in x-Richtung.

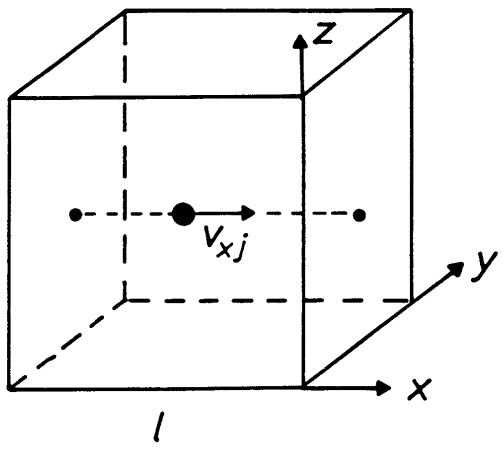


Abbildung 8: Bewegung eines Teilchens in x-Richtung

Sieht man von Stössen zwischen den Teilchen ab, so stösst das Teilchen in regelmässigen Zeitintervallen

$$\Delta t_j = \frac{2l}{v_{xj}}$$

an dieselbe Wand. Bei elastischen Stoss ändert sich bei jedem Stoss die x-Komponente seines Impulses um:

$$\Delta p_{xj} = m\, v_{xj} - (-\, m\, v_{xj}) = 2\, m\, v_{xj}$$

Eine Impulsänderung Δp_{xj} im Zeitintervall Δt_j entspricht einer auf die betrachtete Wand übertragenen Kraft

$$F_j = \frac{\Delta p_{xj}}{\Delta t_j} = \frac{m v_{xj}^2}{l}$$

Die Summe der von allen $n \cdot N_A$ Teilchen übertragenen Kräfte, dividiert durch die Wandfläche l^2, liefert den auf die Wand ausgeübsten Druck

$$p = \frac{1}{l^2} \sum_{j=1}^{n \cdot N_A} F_j = \frac{m}{l^3} \sum_j v_{xj}^2$$

Für die Bewegung in y- und z-Richtung erhält man analoge Ausdrücke für p. Mit $l^3 = V$ wird

$$3\,p = \frac{m}{V} \sum_j (v_{xj}^2 + v_{yj}^2 + v_{zj}^2) = \frac{m}{V} \sum_j v_j^2$$

Der Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeiten ist bei $n \cdot N_A$ Teilchen:

$$\overline{v^2} = \frac{1}{n \cdot N_A} \sum_j v_j^2 \qquad \text{und damit folgt:} \qquad 3p = \frac{n \cdot N_A \cdot m}{V} \cdot \overline{v^2}$$

Dies ist äquivalent zu:

$$pV = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} n N_A m \overline{v^2}\right) = \frac{2}{3}\overline{E_k}$$

Dies wird mit Gleichung 22 zu: $pV=nRT$

Das ideale Gasgesetz ist also eine Folge der Translationsbewegungen der Teilchen.

1.2.5 Diffusion und Effusion

Wenn sich verschiedene Substanzen miteinander vermischen, so spricht man von **Diffusion**. Unter **Effusion** versteht man das Entweichen eines Gases durch eine kleine Öffnung in der Wand des Behälters.

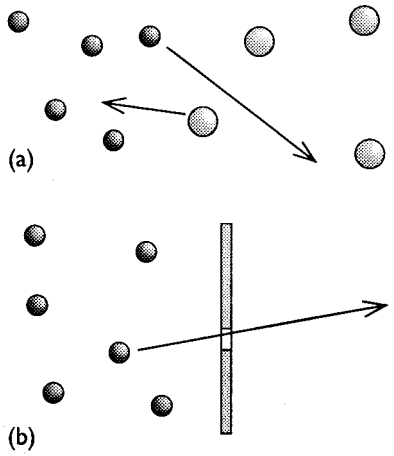


Abbildung 9: a) Diffusion und b) Effusion

Diffusion und Effusion verlaufen bei höherer Temperatur schneller, denn sie hängen von den Bewegungen der Moleküle ab, und die Molekülgeschwindigkeiten erhöhen sich mit der Temperatur. Beide Prozesse vollziehen sich aber bei grösserer molarer Masse langsamer, weil dann die Molekülgeschwindigkeiten geringer sind. Die Abhängigkeit von der molaren Masse ist jedoch bei der Effusion einfach zu beschreiben, da sich hier im Gegensatz zur Diffusion lediglich eine Teilchensorte in Bewegung befindet. Diese Abhängigkeit beschreibt das **Grahamsche Effusionsgesetz**:

Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur ist die Effusionsgeschwindigkeit eines Gases umgekehrt proportional zur Quadratwurzel seiner molaren Masse.

1.2.6 Reale Gase

Alle bisherigen Betrachtungen gelten nur für ideale Gase, bei denen die Moleküle wegen ihres grossen Abstands als unabhängig voneinander betrachtet werden. Gase verhalten sich in Wirklichkeit aber nie vollständig ideal, da die Moleküle untereinander wechselwirken. Schon bei grossen Abständen ziehen sich die Moleküle an und ihre potentielle Energie nimmt bei der Annäherung ab. Diese **intermolekulare Anziehung** ist für die Kohäsion der Moleküle in Flüssigkeiten verantwortlich. Haben die Moleküle sehr nahen Kontakt, dann stossen sie sich gegenseitig ab. Diese **intermolekulare Abstossung** bewirkt, dass Flüssigkeiten und Festkörper eine endliche Ausdehnung besitzen.
Die Abhängigkeit der intermolekularen Wechselwirkungsenergie vom Abstand ist in Abbildung 10 veranschaulicht.

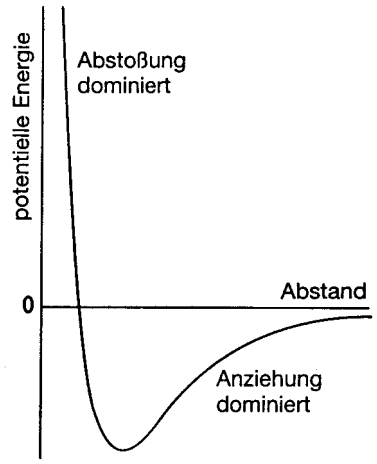


Abbildung 10: Potentielle Energie zweier Moleküle in Abhängigkeit vom Abstand.

Bei grossem Abstand herrscht eine anziehende Wechselwirkung und bei sehr kleinem Abstand dominiert die abstossende Wechselwirkung.
Diese Wechselwirkungen führen deshalb zu Isothermen für reale Gase, die sich von denen idealer Gase unterscheiden. Bei höheren Temperaturen nähern sich die experimentellen Isothermen den idealen an.

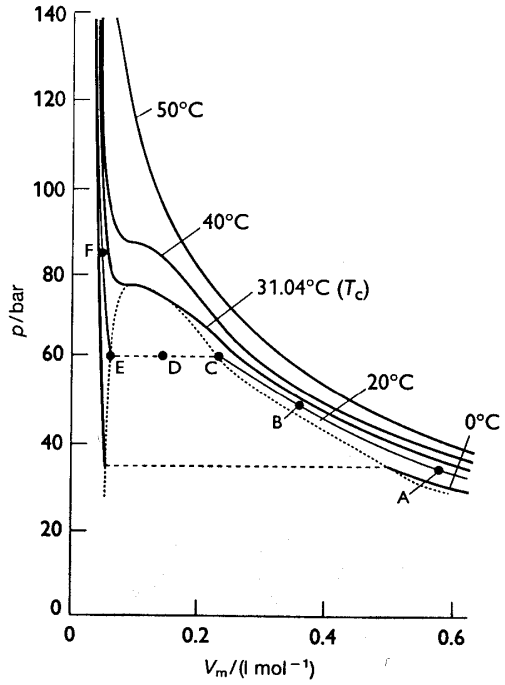


Abbildung 11: Isothermen von CO_2 bei verschiedenen Temperaturen

Einige der Isothermen zeigen keinen glatten Verlauf, verursacht durch Verflüssigung bei Druckerhöhung. Am Punkt A ist das CO_2 gasförmig. Wird das Volumen bis zum Punkt B reduziert, so steigt der Druck an. Vom Punkt C an kann das Volumen ohne Druckerhöhung über D nach E verringert werden. Das CO_2 ist dann zu einer Flüssigkeit kondensiert. Das zeigt sich in der deutlichen Volumenverringerung beim Übergang von C nach E bei konstantem Druck. Nachdem der Punkt E erreicht wurde, ist für die sehr geringe Volumenverringerung von E nach F eine grosse Drucksteigerung erforderlich, denn Flüssigkeiten sind kaum kompressibel.

Betrachtet man die intermolekularen Wechselwirkungen, dann bedeutet der Übergang von C nach E eine Kompression der Moleküle auf einen mittleren Abstand, der eine Kondensation verursacht. Beim Schritt von E nach F werden die Moleküle gegen die abstossenden Kräfte noch weiter zusammengepresst, obwohl sie sich bereits berühren.

Es gibt nun eine bestimmte Temperatur, die **kritische Temperatur T_c**, bei der die Gasdichte gleich der Flüssigkeitsdichte ist. D.h. es existiert nur eine Phase.

Oberhalb der kritischen Temperatur kann ein Gas nicht verflüssigt werden, auch nicht durch noch so hohen Druck.

Nach dem idealen Gasgesetz gilt:

$$\frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} = Z = 1 \qquad \text{(Gleichung 24)}$$

Z nennt man **Kompressionsfaktor**. Er weicht für reale Gase deutlich von 1 ab und ist stark vom Druck abhängig. Diese Abweichung ist eine Folge der intermolekularen Wechselwirkungen Bei einigen Gasen (CH_4, C_2H_6, NH_3) liegt Z unter 1, d.h. das molare Volumen des Gases ist auf Grund anziehender Wechselwirkungen niedriger als unter gleichen Bedingungen bei einem idealen Gas. Ist Z grösser als 1, ist das molare Volumen wegen abstossender Wechselwirkungen grösser als für ein ideales Gas unter gleichen Bedingungen.

Zur Zustandsbeschreibung idealer Gase benutzt man zwei verschiedene Gleichungen:

a) Die Virialgleichung

Die Virialgleichung ist eine empirische Zustandsgleichung, die die Abweichung des Kompressionsfaktors Z vom Wert 1 wie folgt beschreibt:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^{\,2}} + \ldots \qquad \text{(Gleichung 25)}$$

Die empirischen Koeffizienten B, C,... heissen **Virialkoeffizienten** und besitzen für jedes Gas einen spezifischen Wert.

b) Die van-der-Waals-Gleichung

Die Virialgleichung beschreibt Gaszustände sehr zuverlässig, da sie auf experimentellen Daten beruht. Die van-der-Waals-Gleichung hilft dagegen bei der Interpretation des Verhaltens. Sie berücksichtigt dabei die anziehenden und abstossenden Wechselwirkungen in realen Gasen.

Die 1873 von Johannes van der Waals aufgestellte Gleichung lautet:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad \text{(Gleichung 26)}$$

Die Konstanten a und b heissen **van-der Waals-Konstanten** und sind empirische Parameter.
Die van-der-Waals-Gleichung hat zwei wichtige Eigenschaften:

- Bei hohen Temperaturen und grossen molaren Volumina liefert sie die Isothermen idealer Gase.
- Flüssigkeiten und Gase koexistieren, wenn sich kohäsive (zusammenhaltende) und dispersive (auseinandertreibende) Effekte die Waage halten.

Die Gleichung erlaubt auch ein Urteil darüber, ob ein Gas näherungsweise als ideal angesehen werden darf, nämlich wenn V_m gross ist im Vergleich zu a/RT und zu b.

1.3 Wärme

1.3.1 Grundbegriffe

Bringt man zwei Körper 1 und 2, welche verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 haben, miteinander in Kontakt, so findet ein Ausgleich der Temperaturen statt. Der kältere Körper erwärmt sich, der wärmere kühlt sich ab. Die sich einstellende Endtemperatur T_E hängt von den Anfangstemperaturen T_1 und T_2, sowie von der Art der Körper ab. Experimentell findet man für nicht zu grosse Differenz zwischen T_1 und T_2 das Gesetz:

$$C_1 (T_1 - T_E) = C_2 (T_E - T_2) \qquad \text{(Gleichung 27)}$$

wobei C_1 und C_2 Materialkonstanten der eingesetzten Körper sind. Bei gegebenen T_1, T_2, C_1 und C_2 kann T_E aus Gleichung 27 zu

$$T_E = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} \qquad \text{(Gleichung 28)}$$

berechnet werden.

Der Temperaturausgleich lässt sich als Übergang von Wärme vom wärmeren Körper 1 zum kälteren Körper 2 interpretieren. Ist allgemein T_A die Anfangstemperatur eines Systems und T_E seine Endtemperatur sowie C die entsprechende Materialkonstante, so definiert man die mit der Temperaturänderung $T_A \rightarrow T_E$ verknüpfte Änderung des Wärmeinhalts des Systems durch die **Wärmemenge Q**.

$$Q = C\,(T_E - T_A) \qquad \text{mit } C > 0 \qquad \text{(Gleichung 29)}$$

Für $T_E < T_A$ gibst das System Wärme ab, für $T_E > T_A$ nimmt es Wärme auf. Damit ist:

Q ist negativ bei Wärmeabgabe des Systems
Q ist positiv bei Wärmeaufnahme des Systems

Die Konstanten C bezeichnet man als **Wärmekapazität**. Sie sind der Masse proportional und werden durch:

$$C = c \cdot m \qquad \text{(Gleichung 30)}$$

ausgedrückt werden, wobei c die **spezifischen Wärmen** sind.
Die Wärmekapazität eines Mols einer Substanz bezeichnet man als **molare Wärmekapazität oder Molwärme:**

$$C_m = c \cdot M \qquad \text{(Gleichung 31)}$$

Mit $m = n \cdot M$ folgt daraus:

$$C = n \cdot C_m \qquad \text{(Gleichung 32)}$$

Bei vielen Prozessen tauschen Systeme Wärme mit der Umgebung aus. Diese Prozesswärmen nennt man **Wärmetönungen**. Sie hängen von der Art der Prozessführung ab. Für isobare Prozesse (p = const.)bezeichnet man sie als Q_p, für isochore (V = const.) als Q_V. Analog unterscheidet man die Grössen C_p und C_V, c_p und c_V.
Da die spezifischen Wärmen und Wärmekapazitäten von der Temperatur abhängen, wird Gleichung 29 zu:

$$Q = \int_{T_A}^{T_E} C(T)\,dt \qquad \text{(Gleichung 33)}$$

Die Wärme ist eine Energieform wie mechanische oder elektrische Energie. Der Wärmeinhalt eines Systems ist im Gegensatz zu p, V und T **keine Zustandsgrösse** da sie den Zustand des Systems nicht eindeutig charakterisiert. Damit hat Q auch **kein totales Differential**.

1.3.2 Kalorimetrie

Kalorimeter sind Geräte zur Bestimmung von Prozesswärmen oder Wärmetönungen, wie

- Reaktionswärmen (z.B. Verbrennungswärmen)
- Lösungswärmen, Mischungswärmen
- Phasenumwandlungswärmen (z.B. Schmezlwärmen, Verdampfungswärmen,...)

Meist gibt man sie an als die Wärmemenge, welche das System bei konstant bleibender Temperatur an die Umgebung abgibt oder von der Umgebung aufnimmt.

Prozesse, die unter Wärmeabgabe ablaufen, nennt man exotherm (Q < 0).

Prozesse, die unter Wärmeaufnahme ablaufen, nennt man endotherm (Q > 0).

Ein Kalorimeter ist in Abbildung 12 schematisch abgebildet.

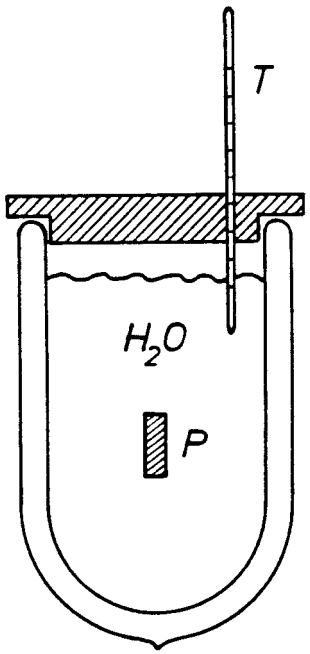


Abbildung 12: Wasserkalorimeter

In einem thermisch gut isolierten Gefäss, das meist mit Wasser gefüllt ist dessen Temperatur gemessen wird, befindet sich in einem abgetrennten Volumen die Probe P. Diese Probe tauscht beim Prozess die Wärmemenge Q mit ihrer Umgebung aus. Dies führt zu einer Änderung der Temperatur $\Delta T = T_E - T_A$ während des Prozesses.
Ist die Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters C_K, dann ist die vom Kalorimeter aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge bei kleinem T gleich:

$$Q_K = C_K (T_E - T_A)$$

Sie ist wegen der Erhaltung der Wärmemenge beim Wärmefluss die beim Prozess freiwerdende bzw. aufgenommene Wärme, also gleich der negativen Prozesswärme Q. C_K kann durch Zugabe von warmem Wasser bestimmt werden und wird deshalb als Wasserwert des Kalorimeters bezeichnet. Bei grossem C_K ist die Temperaturänderung ΔT gering. Anfangs- und Endtemperatur sind damit praktisch gleich.

Je nach zu untersuchendem Prozess verwendet man verschiedene Kalorimeter-Typen, die aber alle auf dem Prinzip der Messung einer Temperaturänderung während eines Prozesses beruhen:

Verbrennung, Oxidation	Verbrennungskalorimeter
Biochemisch-biologische Prozesse	Mikrokalorimeter

Biologisch relevante Anwendungen der Kalorimetrie sind vor allem das Studium des Wärmehaushalts von Zellen, Denaturierungsprozesse und Enzym-Reaktionen.

1.4 Arbeit

Unter **Arbeit** versteht man Energie, die ein System mit seiner Umgebung austauscht und nicht die Form von Wärme hat.
Die Arbeit W ist definiert durch das skalare Produkt aus den Vektoren Kraft $\vec{F}$ und Weg $\vec{s}$, bzw. für den Fall einer in Wegrichtung wirkenden Kraft:

$$dW = F\, ds$$

$$W = \int_{s_1}^{s_2} F ds$$

Die Kraft ist damit die Fläche unter der Kurve F(s) zwischen den Abszissenwerten s_1 und s_2:

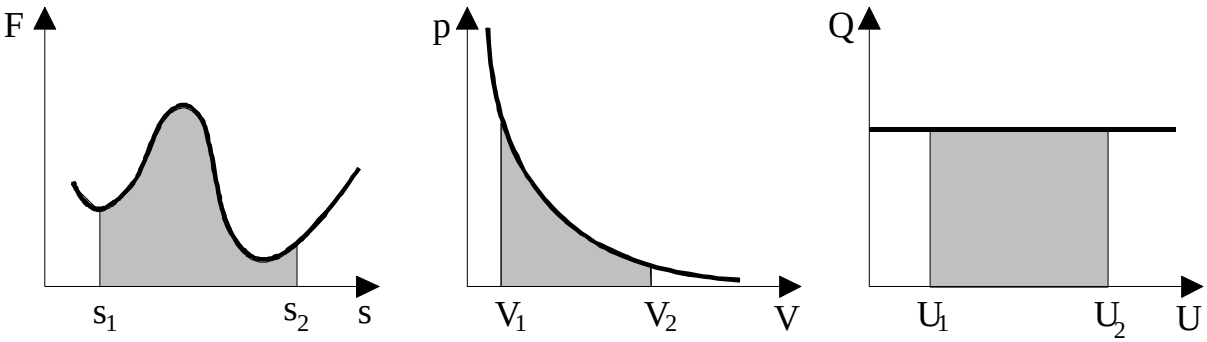


Abbildung 13: Graphische Darstellung der Arbeit
a) allgemeiner Fall, b) Volumenarbeit, c) elektrische Arbeit

Hat W ein negatives Vorzeichen, gibt das System Arbeit ab, ist W positiv nimmt das System Arbeit auf.
Arbeit kann einem System in verschiedenen Formen zugeführt oder vom System abgegeben werden. Je nach Art der geleisteten Arbeit spricht man dann von elektrischer Arbeit, Beschleunigungsarbeit, Volumenarbeit,... usw.

Von speziellem Interesse in thermodynamischen Systemen ist die **Volumenarbeit**.
Man betrachtet dabei ein System, das aus einem mit Gas gefüllten Zylinder besteht, der mit einem reibungslos beweglichen Stempel versehen ist.

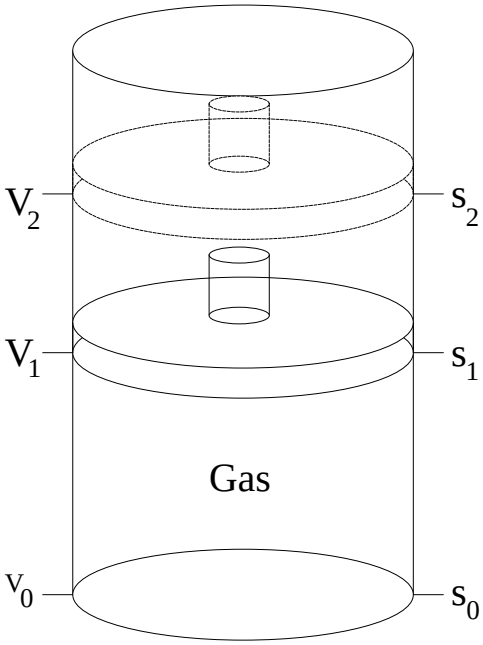


Abbildung 14: Volumenarbeit durch Expansion eines Gases

Bei der Expansion seines Volumens von V_1 auf V_2 leistet das Gas eine Arbeit, die gegeben ist durch die von aussen wirkende Kraft F. Die Position des Stempels verändert sich dabei von s_1 nach s_2.

$$W_{Vol} = - \int_{s_1}^{s_2} F ds$$

Ersetzt man die Kraft F durch den von aussen wirkenden Druck p und die Fläche A des Stempels durch:

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

und die Strecke s durch die Volumenänderung dV = A · ds, so erhält man für die Volumenarbeit:

$$W_{Vol} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot A \cdot \frac{dV}{A} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

Für die anderen Formen von Arbeit lassen sich auf analoge Weise Ausdrücke herleiten.
Die **elektrische Arbeit** z.B. erhält man aus:

$$F = Q \cdot E$$

mit: Q = Ladung
E = Feldstärke

und:

$$E = \frac{dU}{ds}$$

zu:

$$W_{el} = - \int_{s_1}^{s_2} Q \cdot E \cdot ds = - \int_{U_1}^{U_2} Q \frac{dU}{ds} \, ds = - Q \, (U_2 - U_1)$$

2. Energie und chemische Reaktion

2.1. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Ein geschlossenes System kann mit seiner Umgebung Energie in Form von Wärme und Arbeit austauschen. Dabei ändert sich der Zustand des Systems, was sich in Änderungen der Zustandsgrössen p, V und T ausdrückt. Diese Zustandsänderungen lassen sich auch durch die Änderung einer weiteren Zustandsgrösse ausdrücken, die den Energieinhalt des Systems in einem bestimmten Zustand eindeutig charakterisiert, der **Inneren Energie U**.
Geht ein System also durch einen bestimmten Prozess vom Zustand A in den Zustand B über, wobei die einzige Wechselwirkung des Systems mit seiner Umgebung der Austausch von Wärme und Arbeit ist, dann gilt für die Änderung der Inneren Energie:

$$\Delta U = U_B - U_A = \int_A^E dU = Q + W \qquad \text{(Gleichung 34)}$$

Die Änderung der Inneren Energie hängt also nur vom Ausgangs- und Endzustand und nicht vom Weg ab, der während des Prozesses durchlaufen wird und ergibt sich durch die Summe von Wärme und Arbeit. Die Änderung der Inneren Energie **dU ist ein totales Differential** und es gilt für infinitesimale Änderungen:

$$dU = \delta Q + \delta W \qquad \text{(Gleichung 35)}$$

Da sich die Innere Energie bei einem Kreisprozess nicht ändert, wird die aufgewendete Arbeit in Form von Wärme abgegeben und umgekehrt. Die Energieformen sind also untereinander umwandelbar und die Energie bleibt erhalten. Dies ist die Kernaussage des **ersten Hauptsatzes der Thermodynamik**:

Ein abgeschlossenes System tauscht keine Energie mit der Umgebung aus

Mathematisch:

dU = 0 oder **U = const.**

2.2 Wärme und Enthalpie

Als erste Anwendung des 1. Hauptsatzes betrachtet man die bei der **isotherm**-reversiblen Kompression eines idealen Gases vom Anfangsvolumen V_A zum Endvolumen V_E abzuführende Wärme. Bei dem reversiblen Prozess gilt das ideale Gasgesetz während des ganzen Prozesses. Er verläuft längs einer Isothermen.

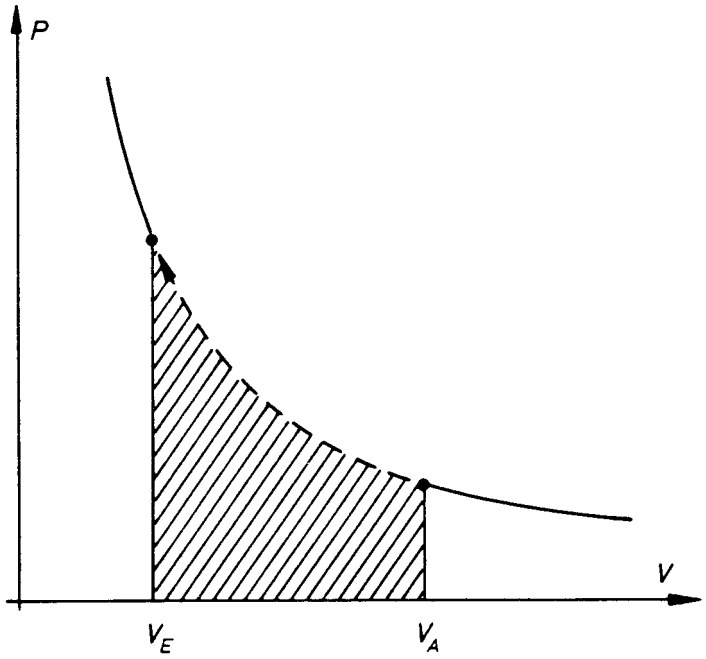


Abbildung 15: Isotherm-reversible Kompression eines idealen Gases

Mit den Aussagen des ersten Hauptsatzes $\Delta U = Q + W$ und $U = const.$, gilt:

$$0 = Q - \int_{V_A}^{V_E} p dV$$

bzw.

$$Q = \int_{V_A}^{V_E} \frac{nRT}{V} dV = nRT\,(\ln V_E - \ln V_A) = nRT \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right) \qquad \text{(Gleichung 36)}$$

Da $V_E < V_A$ ist, wird Q wie erwartet negativ. In Abbildung 15 lässt sich Q als Fläche ablesen.

Als zweite Anwendung lassen sich **isochore** Prozesse betrachten. Für dies ist V = const, bzw. dV = 0. Wenn ausser Wärme bei einem Prozess nur mechanische Volumenarbeit auftritt, so wird Gleichung 35 zu:

$$dU = \delta Q \qquad \text{oder } dU = dQ_V \qquad \text{bzw. } \Delta U = Q_V \qquad \text{(Gleichung 37)}$$

Wärmetönungen, die bei konstantem Volumen gemessen werden, sind also direkt Änderungen der Inneren Energie des Systems. Da U Zustandsgrösse ist, hat der eigentliche Reaktionsverlauf keinen Einfluss auf Q_V.
Mit:

$$dQ_V = C_V\, dT$$

folgt:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \qquad \text{oder} \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(Gleichung 38)}$$

Speziell für monoatomare Gase mit $\overline{E_k} = \frac{3}{2} nRT$ wird daraus:

$$C_V = \frac{3}{2} nR \qquad \text{bzw.} \qquad C_{Vm} = \frac{3}{2} R$$

Als dritte Anwendung betrachtet man **isobare** Prozesse. Es lassen sich analoge Ausdrücke für Q_p und C_p finden, wenn man eine neue Zustandsgrösse einführt, die **Enthalpie H**.
Die Enthalpie ist definiert durch:

$$H = U + pV \qquad \text{(Gleichung 39)}$$

Damit ist:

$$dH = dU + d(pV) = dU + p\, dV + V\, dp$$

Tritt bei einem Prozess ausser Wärme nur mechanische Volumenarbeit auf, dann gilt:

$$dU = \delta Q - pdV \qquad \text{oder} \qquad dH = \delta Q + Vdp$$

Dies ist eine alternative Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik.
Für isobare Prozesse mit dp = 0 wird damit:

$$dH = dQ_p \qquad \text{bzw.} \qquad \Delta H = Q_p \qquad \text{(Gleichung 40)}$$

und mit: $dQ_p = C_p dT$

folgt: $$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(Gleichung 41)}$$

Speziell für monoatomare Gase (H = U + nRT) wird:

$$C_p = C_V + nR = \frac{5}{2}nR$$

und

$$C_{pm} = \frac{5}{2}R$$

Nach Gleichung 40 sind bei konstantem Druck gemessene Wärmetönungen Enthalpieänderungen.

2.3 Änderungen der Inneren Energie

Wie bereits eingeführt, ist U eine Zustandsgrösse, die vom Volumen, der Temperatur und dem Druck abhängt. Da der Druck aber vom Volumen und der Temperatur abhängt, lässt sich die Innere Energie als U (V, T) schreiben.

Wenn nun V bei konstanter Temperatur in V + dV übergeht, wird aus U (V, T):

$$U(V+dV, T) = U(V, T) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Ändert sich dagegen T nach T + dT bei konstantem Volumen, so ändert sich die Innere Energie nach:

$$U(V, T+dT) = U(V, T) + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Nimmt man eine gleichzeitige Änderung von V und T um infinitesimale Beträge an, erhält man:

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

Die Innere Energie bei U(V+dV, T+dT) unterscheidet sich vom Wert bei U(V,T) um den infinitesimalen Betrag dU. Damit erhält man die wichtige Beziehung:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad \text{(Gleichung 42)}$$

Das bedeutet: in einem abgeschlossenen System von konstanter Zusammensetzung ist jede infinitesimale Änderung der Inneren Energie proportional den infinitesimalen Änderungen des Volumens und der Temperatur. Die entsprechenden Ableitungen fungieren als Proportionalitätskonstanten, die aber eine physikalische Bedeutung haben.

Wie in den vorherigen Kapiteln ausgeführt, ist in unserem Fall $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ die Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen. Der zweite Proportionalitätsfaktor wird erst später eingeführt. Gleichung 42 wird damit zu:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + C_V dT \qquad \text{(Gleichung 43)}$$

2.4 Änderung der Enthalpie

Da U, p und V Zustandsfunktionen sind und die Enthalpie definiert ist als

$$H = U + pV$$

ist die Enthalpie auch eine Zustandsfunktion und dH ein vollständiges Differential.
Analog zur Änderung der Inneren Energie erhält man einen Ausdruck für die Änderung der Enthalpie als Funktion von T und p:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \qquad \text{(Gleichung 44)}$$

Mit $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$ erhält man die analoge Beziehung:

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \qquad \text{(Gleichung 45)}$$

2.5 Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie

Um festzustellen, wie die Innere Energie eines Systems von der Temperatur abhängt, wenn der Druck konstant gehalten wird, dividiert man Gleichung 43 durch dT und erhält:

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

Der Differentialquotient $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ lässt sich mit dem isobaren Ausdehnungskoeffizienten:

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

ausdrücken.

Es folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + aV\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(Gleichung 46)}$$

Diese Gleichung ist allgemein gültig und beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie bei konstantem Druck. Die Grössen C_V und α sind experimentell zugänglich und auch der Differentialquotient $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ lässt sich durch das sogenannte **Joule'sche Experimen**t bestimmen. Abbildung 16 zeigt die Versuchsanordnung dieses Experiments.

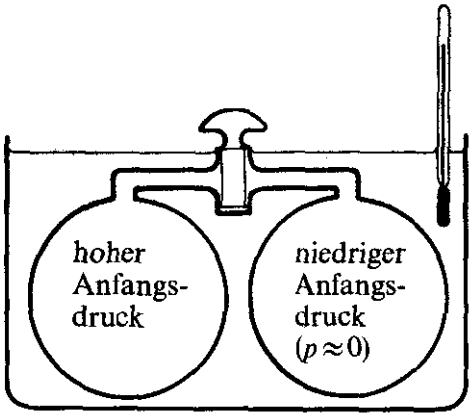


Abbildung 16: Das Joule'sche Experiment

Joule beobachtete die Temperaturänderung eines Gases, das in ein Vakuum expandiert. Dazu benutzte er zwei Gefässe, die in einem Wasserbad aufgehängt waren, das eine mit Luft gefüllt, das andere evakuiert. Mit einem Thermometer versuchte er die Temperaturänderung des Wasserbades zu messen, wenn der Verbindungshahn zwischen den beiden Gefässen geöffnet wird und die Luft in das Vakuum expandiert. Allerdings konnte er wegen der hohen Wärmekapazität des Wasserbades keine Temperaturänderung beobachten. Das Prinzip zur Bestimmung des Differentialquotienten war also richtig, das Experiment aber zu unempfindlich.

2.6 Temperaturabhängigkeit der Enthalpie

Ähnlich wie für die Innere Energie lässt sich auch ein Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie bei konstantem Volumen herleiten.
Als Ausgangspunkt dient die bekannte Gleichung:

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

Dies lässt sich wie gezeigt umformen zu:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Mit Hilfe der mathematischen Gesetzmässigkeit:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right) = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad \text{(Gleichung 47)}$$

lässt sich der letzte Differentialquotient schreiben als:

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

Da $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a \cdot V$ und $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$ (Gleichung 48)

folgt: $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -aV\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

Mit der Definition der isothermen Kompressibilität β (siehe Kapitel 1.2.2) kann man dann für die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie schreiben:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p + \frac{a}{b}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad \text{(Gleichung 49)}$$

2.7 Joule-Thomson-Effekt

Ähnlich wie bei der Inneren Energie sind in Gleichung 49 bis auf den letzten Differentialquotienten alle Grössen experimentell zugänglich.
Dieser Differentialquotient lässt sich mit der mathematischen Beziehung aus Gleichung 47 wie folgt ausdrücken:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H C_p$$

Der Ausdruck, die Temperaturänderung als Folge der Druckänderung bei konstanter Enthalpie, ist nun durch den sogenannten **Joule-Thomson-Effekt** ebenfalls zugänglich.
Dazu wurde das ursprüngliche Joule'sche Experiment wie in Abbildung 17 gezeigt modifiziert.

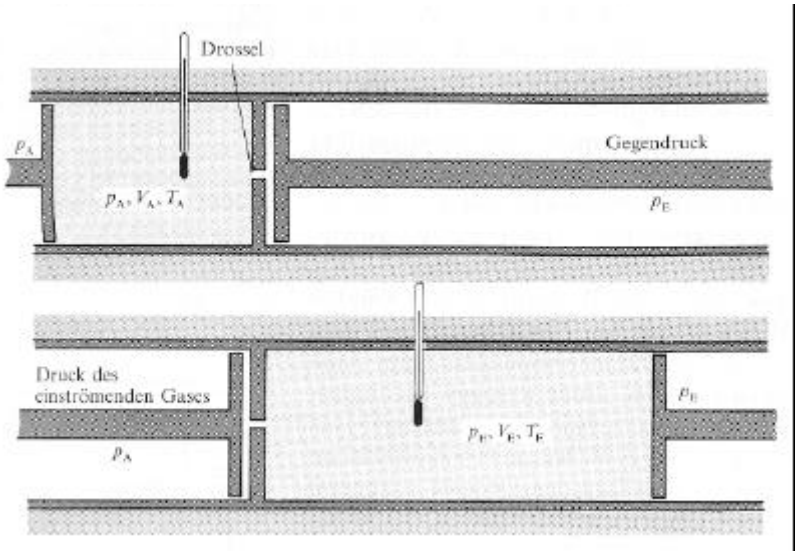


Abbildung 17: Joule-Thomson-Expansion

Das System arbeitet adiabatisch, deshalb ist Q = 0. Um die geleistete Arbeit zu berechnen, wenn das Gas durch die Drossel strömt, betrachtet man eine bestimmte Gasmenge die von der Hochdruckseite (p_A, T_A, V_A) auf die Niederdruckseite (p_E, T_E, V_E) strömt. Das Gas auf der linken Seite wird isotherm komprimiert, das Volumen ändert sich von V_A zu Null. Die an dem Gas geleistete Arbeit ist folglich:

$$- p_A (0-V_A) = p_A V_A$$

Auf der rechten Seite der Drossel dehnt sich das Gas isotherm gegen den Druck p_E aus, das Volumen ändert sich von Null zu V_E, es wird also eine Arbeit

$$- p_E (V_E-0) = p_E V_E$$

geleistet. Die gesamt geleistete Arbeit ist die Summe beider Anteile:

$$W = p_A V_A - p_E V_E$$

Die Änderung der Inneren Energie des Gases beträgt damit:

$$U_E - U_A = W = p_A V_A - p_E V_E$$

Das lässt sich umformen zu:

$U_E + p_E V_E = U_A + p_A V_A$ was gleichbedeutend mit $H_E = H_A$ ist.

Die Expansion des Gases erfolgt also ohne Änderung der Enthalpie. Einen solchen Prozess nennt man **isenthalpisch**.

So lässt sich die thermodynamische Grösse $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ bestimmen. Sie heisst **Joule Thomson-Koeffizient μ_{JT}**.

Eine Anwendung des Joule-Thomson-Effekts ist die **Linde-Kältemaschine**, bei der das Gas in einem geschlossenen Kreislauf strömt und sich ständig abkühlt ,wenn es durch die Drossel expandiert. Das kalte Gas dient gleichzeitig zur Kühlung des unter Druck stehenden Gases

vor der Drossel. Verflüssigt sich das Gas irgendwann, entstehen Tropfen in der Nähe der Drossel und das verflüssigte Gas scheidet sich ab.

2.8 Zusammenhang zwischen C_p und C_V

C_p unterscheidet sich von C_V durch die Arbeit, die zur Volumenvergrösserung aufgewandt werden muss, wenn bei der Erwärmung der Druck konstant gehalten wird.
Beginnt man mit den Definitionen beider Grössen:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

und setzt die Definition der Enthalpie H = U + pV ein, erhält man:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Mit dem Ausdruck für $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ aus Kapitel 2.5 und der Beziehung:

$$\left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a \cdot pV$$

ergibt sich dann:

$$C_p - C_V = a \cdot \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \cdot V$$

Wie später noch bewiesen werden wird, gilt:

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

Setzt man in die vorherige Gleichung ein, folgt unmittelbar der Zusammenhang von C_p und C_V:

$$C_p - C_V = a \cdot T \cdot V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{a^2}{b}\right) \cdot T \cdot V \qquad \text{(Gleichung 50)}$$

Diese Gleichung hat allgemeine Gültigkeit.
Wendet man sie auf ein ideales Gas an, welches pV = nRT gehorcht, ergibt sich mit den bekannten Zusammenhängen für α und β:

$$C_p - C_V = \left(\frac{1}{T^2}\right) pTV = nR$$

2.9 Thermochemie

2.9.1 Der Satz von Hess

Die Thermochemie beschäftigt sich mit Wärmetönungen chemischer Reaktionen, speziell bei konstanten Drucken, für die $Q_p = \Delta H$ gilt.
Eine allgemeine Reaktion mit Edukten E und Produkten P sei:

$$n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2 + \ldots \rightarrow m_1 P_1 + m_2 P_2 + \ldots$$

wobei n_i, m_j stöchiometrische Koeffizienten sind. In abgekürzter Form lässt sich schreiben:

$$\sum_i n_i E_i \rightarrow \sum_j n_j P_j$$

n_i und n_j sind die stöchimetrischen Koeffizienten für Edukte und Produkte.

Untersucht wird nun die Wärmetönung für folgenden Prozess:
Zu Beginn liegen die Edukte getrennt vor, am Ende liegen die Produkte getrennt vor und es werden genauso viele Mole Edukte eingesetzt, wie es der Umsatz angibt.
Dann setzt sich die Enthalpie des Systems am Anfang der Reaktion additiv aus den Enthalpien der Eduktteilsysteme zusammen.
Anfangsenthalpie:

$$H_A = \sum_i n_i H_{mi}$$

Die Endenthalpie wird analog zu:

$$H_E = \sum_j n_j H_{mj}$$

wenn H_{mi}, H_{mj} die Enthalpien pro Mol Edukt i bzw. Produkt j sind. Die Wärmetönung der bei p = const. durchgeführten Reaktion ist dann:

$$Q_p = \Delta H = H_E - H_A$$

bzw.:

$$Q_p = \sum_j n_j H_{mj} - \sum_i n_i H_{mi} \qquad \text{(Gleichung 51)}$$

Läuft die Reaktion über Zwischenprodukte Z_k ab, z.B. in zwei Stufen:

1. $\sum_i n_i E_i \rightarrow \sum_k n_k Z_k$
2. $\sum_k n_k Z_k \rightarrow \sum_j n_j P_j$

Weil die Wärmetönung Q_p der Gesamtreaktion gleich der Änderung der Enthalpie ist und damit unabhängig vom eigentlichen Reaktionsablauf, sind die Zwischenprodukte ohne Einfluss auf Q_p. Werden aber die Einzelreaktionen 1. und 2. wie oben beschrieben durchgeführt, so sind ihre Wärmetönungen:

$$\Delta H_1 = Q_{p\,1} = = \sum_k n_k H_{mk} - \sum_i n_i H_{mi}$$

$$\Delta H_2 = Q_{p\,2} = = \sum_j n_j H_{mj} - \sum_k n_k H_{mk}$$

Offenbar gilt für die Gesamtreaktion:

$$\Delta H = Q_p = Q_{p\,1} + Q_{p\,2}$$

Dies ist der wesentliche Inhalte des **Satz von Hess**:

Die Wärmetönung einer komplexen Reaktion ist gleich der Summe der Wärmetönungen der Einzelreaktionen.

Mit Gleichung 51 kann man Wärmetönungen von Reaktionen bei bekannten molaren Enthalpien von Edukten und Produkten berechnen. Der Satz von Hess gestattet es, unbekannte Wärmetönungen aus bekannten zusammenzusetzen. Streng genommen muss dabei wie oben erwähnt stets gewährleistet sein, dass die einzelnen Komponenten in Anfangs- Zwischen- und Endzuständen getrennt vorliegen. Reaktionen, bei denen Edukte, Zwischenprodukte und Produkte gemischt bleiben, z.B. bei Reaktionen in Lösung, zeigen leicht abweichende Wärmetönungen. Dies ist auf unterschiedliche Mischungs- oder Lösungswärmen der Komponenten zurückzuführen und kann rechnerisch berücksichtigt werden. Häufig können die Abweichungen aber auch als vernachlässigbar klein betrachtet werden.

2.9.2 Die Standardbildungsenthalpie reiner Substanzen

Wie in 2.9.1 ausgeführt, können unbekannte Reaktionsenthalpien aus bekannten erhalten werden, wenn man den betrachteten Prozess durch Teilprozesse bekannter Reaktionsenthalpien aufbauen kann.
Dies legt nahe, Enthalpien für Standardreaktionen zu tabellieren, aus denen man alle Reaktionen aufbauen kann. An jeder beliebigen chemischen Reaktion:

$$\sum_i n_i E_i \rightarrow \sum_j n_j P_j$$

sind Teilchen (E_i, P_j) beteiligt, die sich nach ihrer Summenformel aus Atomen der chemischen Elemente zusammensetzen. Damit ist es sinnvoll, als Standardreaktion die Bildung der einzelnen Stoffe E_i und P_j aus den Elementen zu wählen.
Deshalb ist die **Standardbildungsenthalpie** definiert als:

Die bei einer Reaktion unter den Standardbedingungen T = 298 K, p= 1bar aus den Elementen pro mol gebildeter Substanz auftretende Enthalpieänderung heisst Standardbildungsenthalpie.

Die Elemente müssen dabei in ihrer natürlich vorkommenden Form vorliegen, für Kohlenstoff wird fester Graphit genommen. Nach dieser Definition sind die molaren Enthalpien der Elemente bei Standardbedingungen Null und bilden den durch Vereinbarung festgelegten Nullpunkt der Enthalpieskala.

Die Standardbildungsenthalpien bezeichnet man mit H_f^0. Für die Bildung der Edukte aus den Elementen ist die Wärmetönung die stöchiometrische Summe der Standardbildungsenthalpien $H_f^0{}_i$, entsprechendes gilt für die Produkte. Bildet man nun zum einen die Produkte aus den Elementen direkt, zum anderen über die Edukte, so muss die Enthalpieänderung für beide Wege gleich sein.

Also gilt:

$$\sum_i g_i H_{fi}^0 + \Delta H^0 = \sum_j g_j H_{fj}^0$$

oder:

$$Q_p^0 = \Delta H^0 = \sum_j g_j H_{fj}^0 - \sum_i g_i H_{fi}^0$$

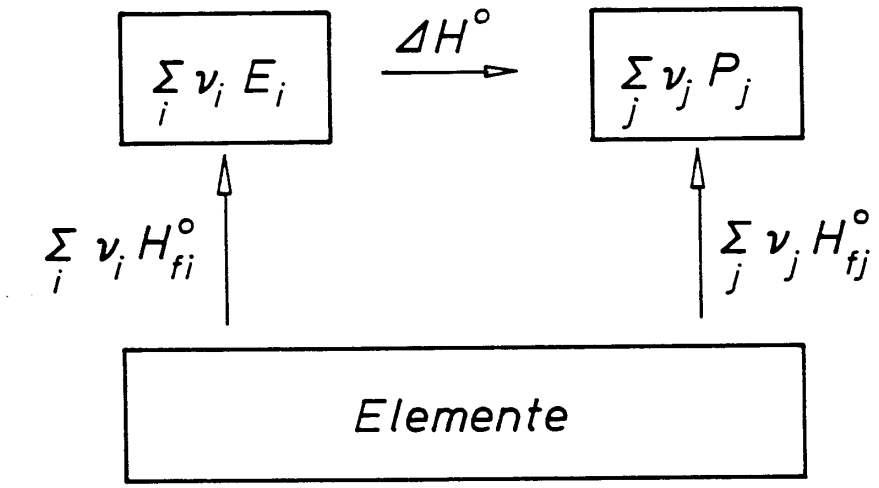


Abbildung 18: Zur Standardbildungsenthalpie

Standardbildungsenthalpien sind nur für wenige Verbindungen, wie H_2O und CO_2, direkt aus Wärmetönungen bei Umsetzungen der Elemente bestimmt worden, wie es die Definition

vermuten lässt. Meist wurden sie aus Verbrennungsenthalpien bei Normalbedingungen und bekannten Standardbildungsenthalpien der Produkte H_2O und CO_2 ermittelt.

Beispiel: Verbrennungsenthalpie von Fructose
Betrachtet man die Verbrennungsreaktion

$$C_6H_{12}O_6\ (s) + 6O_2\ (g) \rightarrow 6CO_2\ (g) + 6H_2O\ (l)$$

dann ist die Verbrennungsenthalpie gegeben durch

$$\Delta H^0 = 6\ H_f^0\ (CO_2) + 6\ H_f^0\ (H_2O) - H_f^0\ (C_6H_{12}O_6) = -\ 2808\ kJ\ mol^{-1}$$

2.9.3 Reaktionen in wässrigen Lösungen

Beim Mischen oder Lösen von Substanzen in Lösungsmitteln treten im allgemeinen Wärmetönungen auf, welche positiv oder negativ sein können (endothermer oder exothermer Vorgang). Wird der Prozess bei konstantem Druck durchgeführt, so sind die Wärmetönungen Enthalpieänderungen (Mischungs- oder Lösungsenthalpien). Wegen der speziellen Solvatationseigenschaften von Wasser sind sie für wässrige Lösungen häufig besonders gross. Lösungs- und Mischungsenthalpien hängen meist von der Konzentration ab. Dies ist in Abbildung 19 für Lösungen von NaOH und HCl in Wasser dargestellt. Für grosse Verdünnungen wird die Konzentrationsabhängigkeit schwach. Die Lösungsenthalpie pro mol gelöster Substanz bei unendlicher Verdünnung wird mit ΔH_m^{∞} bezeichnet. Man betrachtet nun den Einfluss von Lösungswärmen auf die Wärmetönung einer chemischen Reaktion. Wird sie zwischen reinen Substanzen durchgeführt, ist die Reaktionsenthalpie:

$$Q_p = \Delta H = \sum_j n_j H_{mj} - \sum_i n_i H_{mi}$$

Die Reaktionsenthalpie in Lösung sei $Q_p^L = \Delta H^L$.

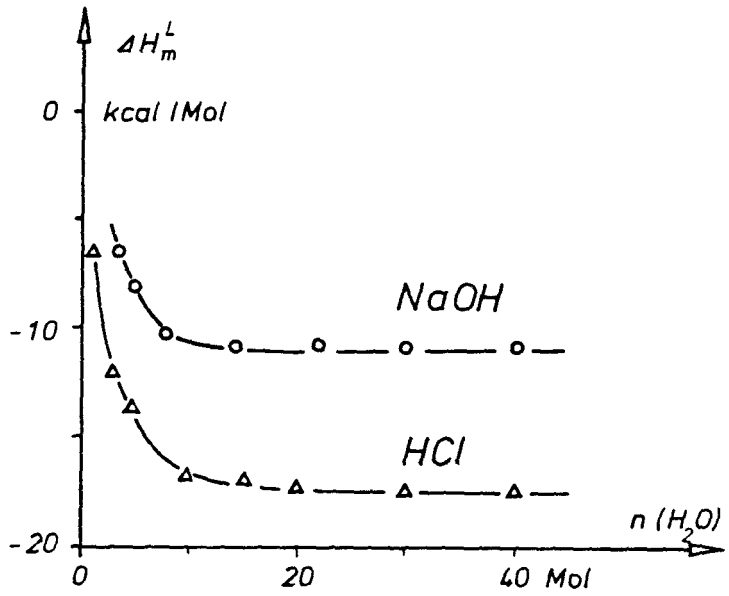


Abbildung 19: Lösungsenthalpien von NaOH und HCl

Werden die reinen Edukte gelöst, so tritt die Lösungsenthalpie:

$$Q_p{}^L{}_E = \Delta H^L{}_E = \sum_i n_i H_{mi}^L$$

auf, bei Lösen der Produkte die Lösungsenthalpie:

$$Q_p{}^L{}_P = \Delta H^L{}_P = \sum_j n_j H_{mj}^L$$

Führt man nun die Reaktion von reinen Edukten zu gelösten Produkten durch, so stehen zwei Wege zur Verfügung: Reaktion zwischen reinen Substanzen und anschliessendes Lösen der Produkte oder Lösen der Edukte mit anschliessender Reaktion in Lösung. Die gesamte Enthalpieänderung muss für beide Prozesse gleich sein.
Also gilt:

$$Q_p + Q_p{}^L{}_P = Q_p{}^L{}_E + Q_p{}^L$$

bzw.

$$Q_p{}^L = \Delta H^L = \Delta H + \sum_j n_j \Delta H_{mj}^L - \sum_i n_i \Delta H_{mi}^L = \sum_j g_j \left(H_{mj} + \Delta H_{mj}^L\right) - \sum_i g_i \left(H_{mi} + \Delta H_{mi}^L\right)$$

(Gleichung 52)

Vergleicht man mit der Reaktionsenthalpie reiner Substanzen, werden offenbar die molaren Enthalpien der reinen Substanzen durch molare Enthalpien in der Lösung ersetzt, welche sich additiv aus denen der reinen Substanzen und den Lösungsenthalpien zusammensetzen.

Zur quantitativen Berücksichtigung von Lösungswärmen bei der Berechnung von Reaktionswärmen in wässrigen Lösungen definiert man den **Standardzustand aq**. Hier liegt eine 1 molale (1 mol/kg) wässrige Lösung bei T = 25°C und p = 1 atm vor, deren Lösungsenthalpie genau so gross ist, wie bei unendlicher Verdünnung der Lösung ($n(H_2O) = \infty$) statt $n(H_2O) = 55$ mol).
Die Standardbildungsenthalpie in wässriger Lösung ist damit:

$$H_f^0(aq) = H_f^0 + \Delta H_m^0$$

Sie ist für viele Substanzen tabelliert. Unter Verwendung von Gleichung 52 ergibt sich die Reaktionswärme pro Formelumsatz für wässrige Lösungen meist in guter Näherung, weil die Konzentration von 1 molal bereits eine grosse Verdünnung darstellt. (Siehe dazu Abbildung 19)
Standardbildungsenthalpien von Ionen in wässrigen Lösungen erhält man aus den Lösungswärmen von Säuren, Basen und Salzen und den Standardbildungsenthalpien der reinen Substanzen mit der willkürlichen Festlegung:

$$H_f^0\,(H^+, aq) = 0$$

Beispiel:
Die Standardbildungsenthalpie von HCl in der Gasphase ist H_f^0 (HCl, g) = - 92.5 kJ mol^{-1}. Die Lösungswärme bei unendlicher Verdünnung beträgt ΔH_m^∞ (HCl) = - 74.0 kJ mol^{-1}. Daraus folgt für H_f^0 (HCl, aq) = - 167.4 kJ mol^{-1}. HCl zerfällt als starke Säure aber in Wasser vollständig. Es ist also

$$H_f^0\,(HCl, aq) = H_f^0\,(H^+, aq) + H_f^0\,(Cl^-, aq)$$

woraus resultiert:

$$H_f^0\,(Cl^-, aq) = -\,167.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.9.4 Der Born-Habersche Kreisprozess

Die Bildungsenthalpie einer Substanz in Lösung kann man in mehrere Beträge zerlegen. Betrachtet man z.B. die Bildungsreaktion von NaCl (aq), kann man sich diese aus fünf Teilreaktionen zusammengesetzt vorstellen:

a) $Na\ (s) \rightarrow Na\ (g)$

Sublimation von Natriummetall. Die Änderung der molaren Standardenthalpie ist ΔH^0_{sub}

b) $Na\ (g) \rightarrow Na^+\ (g) + e^-\ (g)$

Ionisierung der Na-Atome. Dabei wird die Ionisierungsenergie I aufgewandt.

c) $\frac{1}{2}Cl_2\ (g) \rightarrow Cl\ (g)$

Dissoziation des Chlors. Die Reaktionsenthalpie ist dabei gleich der halben Bindungsdissoziationsenthalpie.

d) $Cl\ (g) + e^-\ (g) \rightarrow Cl^-\ (g)$

Anlagerung eines Elektrons an ein Chloratom. Die dabei freiwerdende Energie heisst Elektronenaffinität E_A.

e) $Na^+\ (g) + Cl^-\ (g) \rightarrow NaCl\ (s)$

Bildung des NaCl-Kristalls. Die entsprechende Enthalpie ist die sogenannte Gitterenthalpie ΔH^0_{Gitter}.

Abbildung 20 zeigt eine grafische Zusammenfassung aller Teilschritte. Man erhält damit einen vollständigen Kreisprozess, den sogenannten **Born-Haberschen Kreisprozess**.

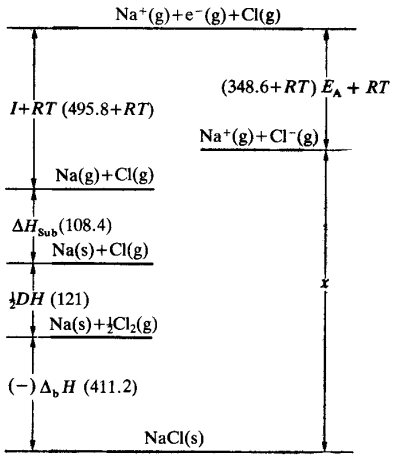


Abbildung 20: Born-Haberscher Kreisprozess

Weil die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, ist die Summe der Enthalpieänderungen in einem Kreisprozess gleich Null.

2.9.5 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie

Viele Reaktionen lassen sich nicht bei 298 K durchführen. Deshalb ist die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie von der Temperatur von besonderem Interesse.
Ändert sich die Temperatur einer Substanz um dT, so ändert sich ihre Enthalpie um dH, und bei konstantem Druck gilt $dH = C_p dT$.
Integration von T_1 bis T_2 ergibt:

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)dT$$

Diese Beziehung gilt für alle an der Reaktion beteiligten Substanzen. Für die Reaktionsenthalpien gilt deshalb:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T)dT$$

Diese Gleichung wird als das **Kirchhoff'sche Gesetz** bezeichnet.
Dabei ist $\Delta_r C_p(T)$ die Differenz der Wärmekapazitäten der an einer Reaktion

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

beteiligten Substanzen bei der Temperatur T:

$$\Delta_r C_p(T) = \left(cC_{p,C} + dC_{p,D}\right) - \left(aC_{p,A} + bC_{p,B}\right)$$

$C_{p,\,J}$ ist die molare Wärmekapazität der Substanz J. Man kann deshalb mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_J kürzer schreiben:

$$\Delta_r C_p = \sum_J n_J C_{p,J}$$

3. Entropie und die Richtung spontaner Prozesse

3.1. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt nur die Energieänderungen bei thermodynamischen Prozessen, er sagt aber nichts darüber aus, ob die Prozesse in der Natur überhaupt vorkommen können. Alle natürlichen Prozesse laufen von selbst, also **spontan** ab.
Bei einem spontanen Prozess ändert sich das System vom Anfangszustand zielgerichtet zu einem stationären Endzustand. **Spontane Prozesse haben also einen Richtungssinn**. Ohne äussere Einwirkung kehren sie diese Richtung nicht um, sie sind also **irreversibel**.

Beispiele:

a) Beim **Kontakt zweier Körper unterschiedlicher Temperatur** findet stets ein Temperaturausgleich statt: Wärme fliesst spontan vom wärmeren zum kälteren Körper. Der umgekehrte Prozess, also die Erwärmung des wärmeren Körpers bei Abkühlung des kälteren, läuft nicht spontan ab. Will man einem kälteren Körper Wärme entziehen und damit einen wärmeren heizen (z.B. Kühlschrank), so muss man Energie in Form von Arbeit zuführen.
Wärme fliesst nie von selbst vom kälteren zum wärmeren Körper.

b) Spontan laufende **Wärmekraftmaschinen** wandeln Wärme nie vollständig in Arbeit um. Wird einem Wärmereservoir mit höherer Temperatur T_h eine Wärmemenge Q_h entzogen und einer Arbeit verrichtenden Maschine zugeführt, so läuft die Maschine nur dann, wenn sie gekühlt wird, also ein Teil der zugeführten Wärme, nämlich Q_n, an ein kälteres Wärmereservoir der Temperatur T_n abgeführt wird. Die Wirkungsweise einer Wärmemaschine veranschaulicht Abbildung 21.

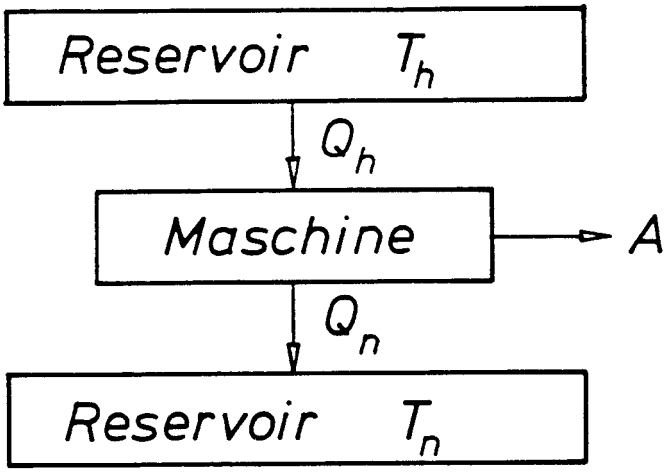


Abbildung 21: Schematische Funktionsweise einer Wärmekraftmaschine

Für einen Zyklus (Kreisprozess) gilt nach dem 1. Hauptsatz:

$$\Delta U = Q + W = Q_h - Q_n + W = 0$$

Die abgegebene Arbeit wird damit zu:

$$-W = Q_h - Q_n$$

Als Wirkungsgrad der Umwandlung bezeichnet man das Verhältnis von abgegebener Arbeit zu aufgenommener Wärme:

$$h = -\frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_n}{Q_h}$$

c) **Phasenumwandlungen** finden bei gegebenem Druck bei Über- oder Unterschreitung bestimmter Temperaturen, der Phasenumwandlungstemperaturen, stets spontan statt.

d) **Chemische Reaktionen** streben spontan chemischen Gleichgewichten zu. Liegen diese stark auf Seiten der Produkte, so sind die Reaktionen praktisch vollständig irreversibel.

e) **Mischungen** von Stoffen erfolgen spontan, Entmischungen nicht.

Um den Richtungssinn von spontanen Prozessen besser beschreiben zu können, führt der zweite Hauptsatz eine neue Zustandsgrösse ein, die **Entropie S**.
Der **zweite Hauptsatz der Thermodynamik** lautet:

Bei spontanen Prozessen von abgeschlossenen Systemen nimmt die Entropie zu.

Ein Prozess von einem Ausgangszustand A in einen Endzustand E eines Systems ist spontan, wenn gilt:

$$\Delta S = S_E - S_A = \int_A^E dS > 0 \qquad \text{(Gleichung 53)}$$

Da abgeschlossene Systeme, die mit der Umgebung weder Energie noch Materie austauschen, idealisierte Systeme sind und nur in Form des Universums real sind, kann man sagen:

Die Entropie des Universums strebt einem Maximum zu.

Geschlossene Systeme können durch Einbeziehen einer Umgebung U in abgeschlossene Systeme überführt werden. Für sie gilt:

$$\Delta S_{geschlossen} + \Delta S_{Umgebung} = \Delta S_{abgeschlossen} > 0 \qquad \text{(Gleichung 54)}$$

Bei einem spontanen Prozess kann in einem geschlossenen System die Entropie also durchaus abnehmen, wenn dabei die Entropie der Umgebung stärker zunimmt.

Die Gleichungen 53 und 54 beschreiben allgemein die Entropieänderung bei spontanen Prozessen. Die genaue Berechnung für gegebene Prozesse basiert auf zwei wesentlichen Annahmen:

- Anstelle des spontanen, irreversiblen Prozesses betrachtet man einen zwischen denselben Zuständen ablaufenden reversiblen Modellprozess. Da die Entropie eine Zustandsgrösse ist, ist ihre Änderung für beide Prozesse gleich. Damit lassen sich bei

der Berechnung der Entropie die für reversible Prozesse geltenden Zustandsgleichungen verwenden.

- Man trennt abgeschlossene Systeme in geschlossene Systeme und Umgebung auf, die miteinander Wärme austauschen können, oder erweitert geschlossene Systeme durch die Hinzunahme der Umgebung zu abgeschlossene Systemen. Siehe dazu Abbildung 22.

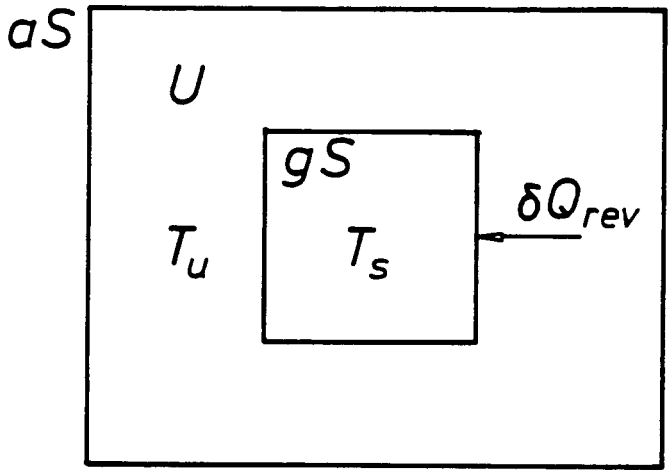


Abbildung 22: Zur Entropieberechnung

Ist nun die zwischen geschlossenem System und Umgebung bei dem betrachteten reversiblen Modellprozess differentiell ausgetauschte Wärme δQ_{rev}, so gilt:

$$dS_{geschlossen} = \frac{dQ_{rev}}{T_s} \quad \text{und} \quad dS_{Umgebung} = -\frac{dQ_{rev}}{T_U}$$

d.h.: $$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \qquad \text{(Gleichung 55)}$$

Hiermit wird der 2. Hauptsatz für abgeschlossene Systeme (Gleichung 53) zu:

$$\Delta S_{abgeschlossen} = \int_A^E \frac{dQ_{rev}}{T} > 0 \qquad \text{(Gleichung 56)}$$

bzw. mit Gleichung 54 zu:

$$\Delta S_{geschlossen} + \Delta S_{Umgebung} = \int_A^E \frac{dQ_{rev}}{T_S} - \int_A^E \frac{dQ_{rev}}{T_U} > 0 \qquad \text{(Gleichung 57)}$$

3.2 Entropie, Ordnung und Wahrscheinlichkeit

Die Zunahme der Entropie entspricht einer Abnahme der inneren Ordnung eines Systems oder auch einer Zunahme der Wahrscheinlichkeit, mit der das System einen Zustand besetzt.
Quantitativ wird der Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit durch die Gleichung von Boltzmann beschreiben:

$$S = k \ln W$$

W ist dabei die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten, welche bei mikroskopischer Betrachtung demselben Zustand des makroskopischen Systems entsprechen.
Aus der Boltzmann-Gleichung folgt, dass ein idealer Einkristall am absoluten Temperatur-nullpunkt die Entropie Null besitzen muss. Dann sitzen alle Bausteine hochgeordnet an festen Gitterplätzen, ohne dass statistisch verteilte Fehlstellen auftreten. Da wegen T = 0 K auch keine Wärmebewegung auftritt, gibt es nur eine Realisierungsmöglichkeit, d.h. W = 1.
Daraus folgt dann S = 0.

3.3. Entropieberechnungen

3.3.1 Wärmemaschinen

Wärmekraftwerke arbeiten nach dem in Kapitel 3.1 b) dargestelltem Prinzip, bei dem die erzeugte Wärme ein Wärmereservoir auf einer hohen Temperatur T_h hält. Eine zyklisch arbeitende Maschine nimmt zunächst die Wärmemenge Q_h bei T_h auf und setzt sie, z.B. durch isotherme Entspannung eines Gases, in mechanische Arbeit um. Eine anschliessende adiatherme Entspannung kühlt das Arbeitsmedium auf die tiefere Temperatur T_n ab. Danach wird das Medium unter Verwendung eines Teils der aus Q_h erzeugten Arbeit bei T_n isotherm komprimiert. Die dabei freiwerdende Wärme wird als Abwärme Q_n an ein kälteres Wärmereservoir bei T_n abgeführt.

Schliesslich wird das Medium adiatherm, wieder unter Arbeitsaufwand, von T_n auf T_h komprimiert. Der Zyklus wird damit geschlossen.

Betrachtet man die Maschine als geschlossenes System, die Reservoire als Umgebung, dann ändert sich die Entropie der Maschine nicht. Es gilt also:

$$\Delta S = \Delta S_{Umgebung} = -\int \frac{dQ_{rev}}{T} = -\int \frac{dQ_{rev,h}}{T_h} + \int \frac{dQ_{rev,n}}{T_n} = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_n}{T_n} \quad \text{(Gleichung 58)}$$

Da $\Delta S > 0$ sein muss, folgt:

$$Q_n > \frac{T_n}{T_h} Q_h \quad \text{(Gleichung 59)}$$

Da weder Q_h noch die Temperaturen negativ sein können, ist Q_n immer grösser als Null: Wärmekraftwerke benötigen also stets eine Kühlung. Ihr Wirkungsgrad wird:

$$h = 1 - \frac{Q_n}{Q_h} < 1 - \frac{T_n}{T_h}$$

Den maximal theoretisch möglichen Wirkungsgrad hat die nur in Gedanken realisierbare, von S. Carnot gefundene Maschine, bei der alle Teilschritte vollständig reversibel ablaufen. Wird sie als Kraftmaschine behandelt und ein ideales Gas als Arbeitsmedium benutzt, so sind die vier Teilschritte im pV-Diagramm (Abbildung 23):

- isotherm-reversible Entspannung von V_1 auf V_2 bei T_h
- adiabatische Entspannung (adiatherm-reversibel) von T_h auf T_n bei Volumenvergrösserung von V_2 auf V_3
- isotherm-reversible Kompression von V_3 auf V_4 bei T_n
- adiabatische Kompression von T_n auf T_h und V_4 auf V_1

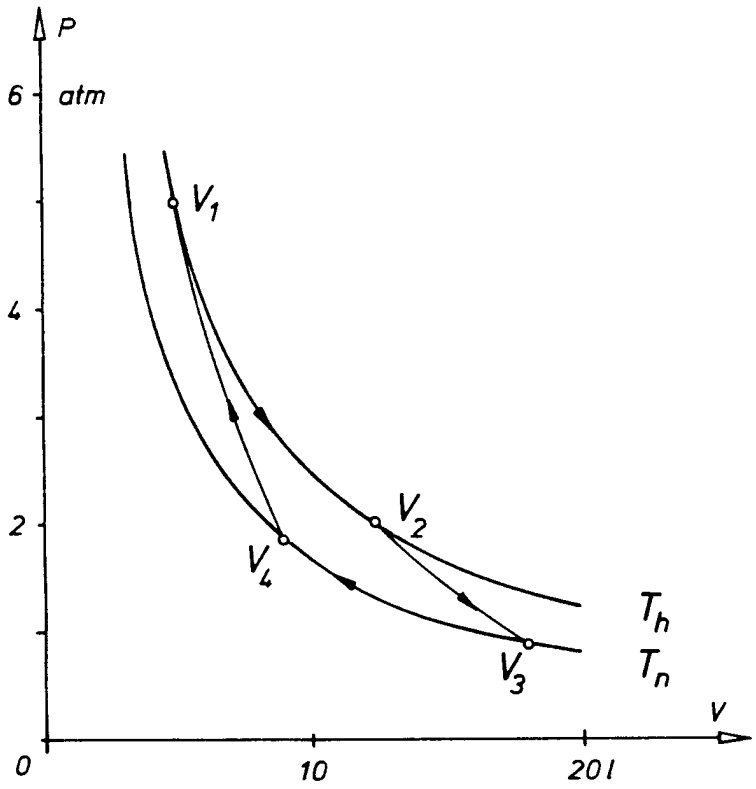


Abbildung 23: Carnot Prozess im pV-Diagramm

Die im Kreisprozess geleistete Arbeit ist gleich der Summe der Beiträge in den einzelnen Schritten:

$$W = nRT_h\ln(V_2/V_1)+nRT_n(V_4/V_3)$$

Aus der warmen Quelle wir die Wärmemenge

$$Q = nRT_h\ln(V_2/V_1)$$

entnommen.

Der Quotient W/Q ist unter Berücksichtigung der Beziehung $V_2/V_3 = T_n/T_h = V_1/V_4$:

$$\frac{W}{Q} = h^c = 1 - \frac{T_n}{T_h}$$

h^c heisst der Carnot'sche Wirkungsgrad. Moderne Wärmekraftwerke erreichen etwa 80% der Carnot Wirkungsgrade.

3.3.2 Spontaner Wärmefluss

Bringt man zwei Körper 1 und 2 mit ungleichen Temperaturen in Kontakt, so fliesst Wärme spontan vom wärmeren (T_1) zum kälteren (T_2) Körper, ohne dass dabei Wärme mit einer weiteren Umgebung ausgetauscht wird. Nach Kapitel 3.1 betrachtet man zur Berechnung der Entropieänderung einen reversiblen Modellweg. Man trennt das abgeschlossene System der beiden in Kontakt stehenden Körper auf in ein geschlossenes System, bestehen aus den beiden Körpern ohne wechselseitigen Wärmekontakt und eine Umgebung, welche von Körper 1 in kleinen Teilbeträgen reversibel Wärmemengen δQ bei T_1 aufnimmt und diese dem Körper 2 bei T_2 zuführt (siehe Abbildung 24). Ist die Umgebungstemperatur T_U kleiner als T_1 und grösser als T_2, so kann man den Prozess durch eine reversibel laufende Wärmepumpe realisiert denken.

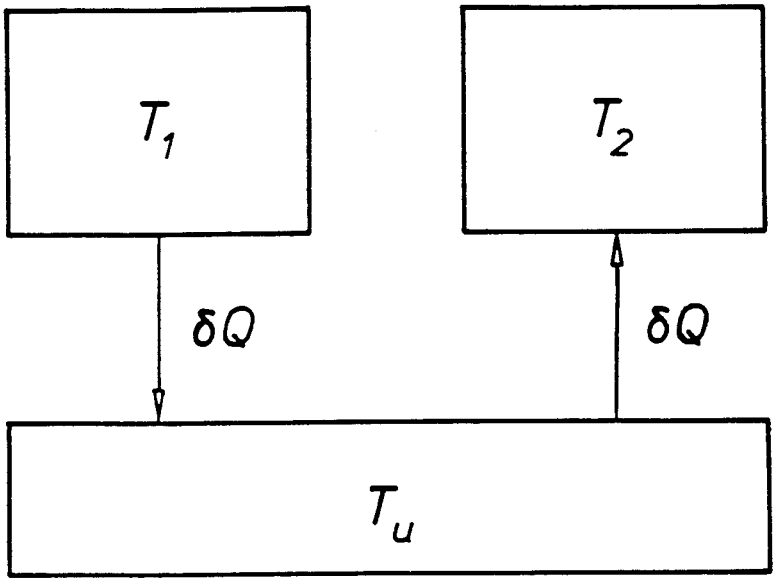


Abbildung 24: Wärmefluss

Die Änderung der Entropie des Gesamtsystems wird dann:

$$dS_{abgeschlossen} = dS_{geschlossen} + dS_{Umgebung} = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_U} - \frac{dQ}{T_U} + \frac{dQ}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) dQ$$

Mit $T_2 < T_1$ ist $dS>0$. Bei bekannten Wärmekapazitäten C_1 und C_2 kann über

$$\delta Q = C_1 dT_1 = C_2 dT_2$$

dS auch geschrieben werden als:

$$dS = C_2 \frac{dT_2}{T_2} - C_1 \frac{dT_1}{T_1}$$

Sind C_1 und C_2 temperaturunabhängig, wird die Gesamtänderung von S:

$$\Delta S = \int_A^E dS = C_2 \int_{T_2}^{T_E} \frac{dT_2}{T_2} - C_1 \int_{T_1}^{T_E} \frac{dT_1}{T_1} = C_2 \ln \frac{T_E}{T_2} - C_1 \ln \frac{T_E}{T_1} \qquad \text{mit} T_E = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

Für $T_1 > T_2$ ist ΔS positiv. Für $T_2 < T_1$ wird ΔS bei $\delta Q > 0$ negativ. Der spontane Wärmefluss vom kälteren zum wärmeren Körper ist also verboten.

3.3.3 Phasenumwandlungen

Bringt man einen Festkörper, z.B. ein Stück Eis, in eine Umgebung, deren Temperatur T_U grösser als seine Schmelztemperatur ist, so schmilzt er spontan unter Wärmeaufnahme, wobei seine Temperatur konstant gleich der Schmelztemperatur T_m bleibt, bis der Schmelzprozess beendet ist. Analoges gilt für das Verdampfen einer Flüssigkeit. Die bei den Prozessen von der Umgebung zuzuführenden Wärmen bezeichnet man als Umwandlungswärmen. Ist p=const. , so sind es Umwandlungsenthalpien, $Q_p = \Delta H$.

Die Entropieänderung für den reversibel durchgeführten Schmelzprozess ist bei p=const. :

$$\Delta S = \Delta S_{m,\,\text{geschlossen}} + \Delta S_{m,\,\text{Umgebung}} = \int_A^E \frac{dQ_{rev}}{T_m} - \int_A^E \frac{dQ_{rev}}{T_U}$$

$$\Delta S = \Delta H_m \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_U} \right)$$

Da $T_U > T_m$ ist, wird $\Delta S > 0$. Ist die Verdampfungstemperatur T_U kleiner als T_m, so wandelt sich eine Flüssigkeit spontan in einen Festkörper um, wobei bei der Schmelztemperatur T_m die Wärmemenge $Q_p = -\Delta H_m$ an die Umgebung abgegeben wird.
Nun ist:

$$\Delta S = - \Delta H_m \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_U} \right)$$

Dieser Ausdruck ist ebenfalls positiv, da jetzt $T_m > T_U$ ist.
Häufig bezeichnet man die Umwandlungswärmen bei konstantem Druck ΔH für ein Mol einer Substanz mit $\Lambda_{Umw.}$ und mit $T_{Umw.}$ die Umwandlungstemperatur. Die auf die Substanz bezogenen Grössen heissen **Umwandlungsentropien**:

$$\Delta S_{Umw.} = \frac{n\Lambda_{Umw}}{T_{Umw}}$$

Sie sind positiv für die endothermen Prozesse Schmelzen, Verdampfen von Flüssigkeiten oder Festkörpern. Sie sind negativ und im Betrag gleich für die entsprechenden umgekehrten Prozesse Gefrieren, Kondensation.

3.3.4 Die Mischung idealer Gase

In einem Experiment nehmen zwei Gase 1 und 2 bei gleicher Temperatur und gleichem Druck durch eine Wand getrennt die Teilvolumina V_1 und V_2 eines Behälters ein. Entfernt man die Wand, so mischen sich die Gase spontan, d.h. irreversibel. Hierbei tritt bei idealen Gasen keine Wärmetönung auf, da keine Arbeit nach aussen geleistet wird und die innere Energie nur von der Temperatur abhängt.
Um die Entropieänderung dieses Prozesses zu berechnen, führt man wieder einen reversiblen Modellprozess durch, der dieselbe Mischung liefert, bei dem aber Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird.
Dazu ersetzt man die die Gase trennende Wand in Gedanken durch zwei Wände A und B, von denen Wand A für Gas 1 durchlässig und für Gas 2 undurchlässig ist, während Wand B für Gas 2 durchlässig und für Gas 1 undurchlässig ist. Verschiebt man die beiden Wände in infinitesimalen Schritten gegeneinander und vertikal zum Behälter, expandieren die Gase.

Um die Temperatur wie bei einem spontanen Prozess konstant zu halten müssen folgende Wärmetönungen zugeführt werden:

$$Q = Q_1 + Q_2 = n_1 RT \ln \frac{V_{E1}}{V_{A1}} + n_2 RT \ln \frac{V_{E2}}{V_{A2}} = n_1 RT \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 RT \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Da T = const. , wird die Mischungsentropie zu:

$$\Delta S_{mix} = \frac{Q}{T} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Mit den Molenbrüchen im Gemisch:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n} = \frac{V_i}{V}$$

folgt:

$$\Delta S_{mix} = - \text{ n R } (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Werden mehr als zwei Gase gemischt, gilt analog:

$$\Delta S_{mix} = - \text{ n R } \sum_i x_i \ln x_i$$

3.4 Absolute Entropie reiner Stoffe. Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Der zweite Hauptsatz zeigt, wie Entropieänderungen berechnet werden können, legt aber den Nullpunkt der Entropie nicht fest. Diese Festlegung erfolgt durch den **dritten Hauptsatz der Thermodynamik:**

Die Entropie eines reinen Stoffes, der sich im idealen Kristallzustand befindet, ist am absoluten Nullpunkt der Temperatur (T = 0 K) gleich Null.

Damit lässt sich auch die absolute Entropie reiner Stoffe bei beliebigen Temperaturen berechnen.

Erwärmt man einen reinen Stoff von T = 0 K bis zur Temperatur T bei p = const, so ist die Entropieänderung:

$$S(T) - S(0) = S(T) = \int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T}$$

In Gebieten zwischen Phasenumwandlungen gilt bei p = const. :

$$\delta Q_{rev} = \delta Q_{p,rev} = C_p dT$$

An den Umwandlungspunkten (Schmelzpunkt, Siedepunkt) erhöht sich S um die Umwandlungsentropie $\Delta S_{Umw.}$.
Somit folgt:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + \sum_{Umw} \frac{\Delta H_{Umw}}{T_{Umw}}$$

wobei über alle Umwandlungen zu summieren ist, welche zwischen 0 und T auftreten. Absolute Entropien reiner Stoffe können also aus Wärmekapazitäten und Umwandlungswärmen bestimmt werden. Meist werden sie für ein mol Substanz angegeben:

$$S_m(T) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \sum_{Umw} \frac{\Lambda_{Umw}}{T_{Umw}}$$

Abbildung 25 zeigt den Verlauf der molaren Entropie von Methan als Funktion der Temperatur. Die Umwandlungsentropie am Schmelzpunkt (90.6 K) und am Siedepunkt (111.7 K) betragen 10.35 J/Kmol und 73.9 J/Kmol. Allgemein sind Verdamfungsentropien wesentlich grösser als Schmelzentropien.

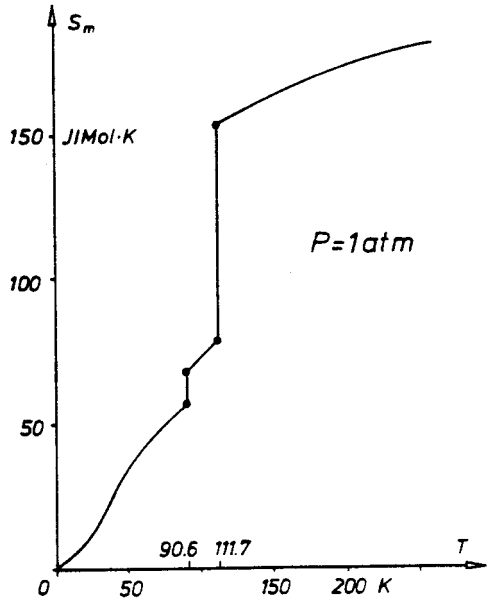


Abbildung 25: Molare Entropie von Methan

3.5 Die freie Enthalpie

Für ein abgeschlossenes System, das sich in ein geschlossenes System und eine Umgebung auftrennen lässt, gilt nach dem zweiten Hauptsatz:

$$\Delta S = \Delta S_{geschlossen} + \Delta S_{Umgebung} > 0$$

Meistens interessieren nur Prozesse, die im geschlossenen Teil des Systems ablaufen und bei denen dieses Teilsystem Wärme bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur mit der Umgebung austauscht. Dies sind z.B. Phasenübergänge oder bei T, p = const. durchgeführte chemische Reaktionen. Ist die Wärme die das System von der Umgebung aufnimmt:

$$Q_p = \Delta H_{geschlossen}$$

so ist die der Umgebung zugeführte Wärmemenge:

$$\Delta H_{Umgebung} = -\Delta H_{geschlossen}$$

Mit

$$\Delta S_{Umgebung} = \int_{A}^{E} \frac{dQ_{rev,Umgebung}}{T}$$

wird daraus für T, p = const. :

$$\Delta S_{Umgebung} = -\frac{\Delta H_{geschlossen}}{T}$$

und

$$\Delta S_{geschlossen} = -\frac{\Delta H_{geschlossen}}{T} > 0$$

oder

$$T\,\Delta S_{geschlossen} - \Delta H_{geschlossen} > 0 \qquad \text{bzw.} \quad \Delta H_{geschlossen} - T\,\Delta S_{geschlossen} < 0$$

In dieser Beziehung treten nur Grössen auf, die sich auf das geschlossene System beziehen. Es liegt deshalb nahe, eine neue Zustandsgrösse zu definieren, welche durch H, T und S definiert ist. Sie heisst **freie Enthalpie oder Gibbs'sche Freie Energie** und ist definiert durch:

$$G = H - TS$$

Diese Grösse eignet sich insbesondere zur Beschreibung isobar-isothermer Prozesse.
Für solche Prozesse wird der zweite Hauptsatz zu:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S < 0$$

D.h. die freie Enthalpie strebt bei spontanen Prozessen einem Minimum zu. Im Gleichgewichtszustand ändert sie sich nicht:

$$dG = 0$$

Das Differential von G lässt sich mit den bereits eingeführten Zustandsgrössen schreiben als:

$$dG = d(H-TS) = dH - T\,dS - S\,dT = T\,dS + Vdp - TdS - S\,dT$$

oder einfacher:

$$dG = -\,S\,dT + V\,dp$$

Da sich G aus Zustandsgrössen zusammensetzt, ist es selbst Zustandsgrösse und das totale Differential ist:

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

Also ist:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad \text{und} \qquad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

Wegen der Gleichheit der Kreuzableitungen folgt weiter:

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

Diese Gleichung ist eine der sogenannten Maxwellschen Formeln. Analog dazu lassen sich aus den Zustandsfunktionen H und G weitere dieser Maxwellschen Formeln ableiten. Damit lässt sich nun auch die in Kapitel 2.8 verwendete Beziehung

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

herleiten.

Aus der Fundamentalgleichung:

$$dU = T\,dS - p\,dV$$

und

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

ergibt sich:

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

Mit der Maxwell-Gleichung:

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

erhält man den zu beweisenden Zusammenhang:

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

3.6 Freie Standardbildungsenthalpie

Betrachtet man eine chemische Reaktion welche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ablaufen soll:

$$\sum_i n_i E_i \rightarrow \sum_j n_j P_j$$

Die Wärmetönung $Q_p = \Delta H$ lässt sich aus den molaren Enthalpien oder bei Standardbedingungen aus den Standardbildungsenthalpien berechnen. Für Reaktionen in wässrigen Lösungen wird der Standardzustand aq benutzt. Umrechnung von Q_p auf andere

Temperaturen erlaubt das Kirchhoff'sche Gesetz. soll die Reaktion spontan möglich sein, so muss für das Gesamtsystem Reaktion und Umgebung gelten:

$$\Delta S_{abgeschlossen} = \Delta S_{Reaktion} + \Delta S_{Umgebung} > 0$$

Für T, p = const. ist:

$$\Delta S_{Umgebung} = -\frac{\Delta H}{T} = -\frac{Q_p}{T}$$

womit die Spontaneitätsbedingung folgt:

$$\Delta S_{\mathrm{Re}\,aktion} = -\frac{\Delta H}{T} > 0 \qquad \text{(Gleichung 60)}$$

$\Delta S_{Reaktion}$ kann man dann aus den absoluten molaren Entropien von Edukten und Produkten berechnen:

$$\Delta S_{\mathrm{Re}\,aktion} = \sum_j n_j S_{mj} - \sum_i n_i S_{mi}$$

Aus Gleichung 60 erkennt man, dass die Spontaneität einer Reaktion durch zwei Grössen bestimmt wird:

- Die Reaktionsentropie: Sie ist meist positiv, wenn die Teilchenzahl bei der Reaktion zunimmt, da dabei die innere Ordnung des Systems abnimmt.
- Die Reaktionsenthalpie: Exotherme Reaktionen ($Q_p = \Delta H < 0$) sind enthalpisch günstig, endotherme ($Q_p = \Delta H > 0$) sind enthalpisch ungünstig

Die Spontaneität von Reaktionen, oder allgemein isotherm-isobaren Prozessen in geschlossenen Systemen, lässt sich auch mit der freien Enthalpie beschreiben:

$$\Delta G = G_E - G_A < 0$$

$$\Delta G = \sum_j n_j G_{mj} - \sum_i n_i G_{mi} \qquad \text{(Gleichung 61)}$$

Analog zur Standardbildungsenthalpie H_f^0 reiner Substanzen definiert man freie Standardbildungsenthalpien G_f^0 als die Änderung von G bei der Bildung eines Mols einer Substanz aus den Elementen bei Standardbedingungen. Sie lässt sich aus $G_f^0 = H_f^0 - T\Delta S^0$ berechnen und ist für viele Substanzen tabelliert.
Unter Verwendung der freien Standardbildungsenthalpie wird Gleichung 61 zu:

$$\Delta G^0 = \sum_j n_j G_{fj}{}^0 - \sum_i n_i G_{fi}{}^0$$

Nach der Definition ist G_f^0 für Elemente gleich Null.

3.7 Das Prinzip vom kleinsten Zwang

Die Spontaneität von Prozessen, ausgedrückt durch ΔG, ändert sich mit der Temperatur und dem Druck.
Wie bekannt, gilt: $dG = -SdT + Vdp$

sowie $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

Damit:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$

Ist ΔG^0 bekannt, so ergibt sich für andere Temperaturen und Drucke:

$$\Delta G(T, p = 1atm) = \Delta G^0 - \int_{25°}^{T} \Delta S dT$$

bzw.: $$\Delta G(25°, p) = \Delta G^0 + \int_{1atm}^{p} \Delta V dp$$

Dies sind Beispiele für **das Gesetz vom kleinsten Zwang, nach dem thermodynamische Systeme einem Zwang (d.h. T,p-Erhöhung) ausweichen**.

3.8 Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Die in Kapitel 3.7 beschriebene Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie kann man auch mit der Enthalpie anstelle der Entropie beschreiben. Aus der Definitionsgleichung für G lässt sich durch Umformen die Entropie S ausdrücken mit:

$$S = \frac{(H - G)}{T}$$

Damit kann man schreiben:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{(G - H)}{T} \qquad \text{bzw.} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

Es gilt ausserdem:

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{1}{T}\right)\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\left(\frac{\partial (1/T)}{\partial T}\right) = \left(\frac{1}{T}\right)\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \left(\frac{1}{T}\right)\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right)$$

Daraus erhält man sofort die **Gibbs-Helmholtz-Gleichung**:

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit von G/T, wenn die Enthalpie des Systems bekannt ist.

3.9 Druckabhängigkeit der freien Enthalpie

Integriert man die in Kapitel 3.7 beschriebene Gleichung für die Druckabhängigkeit der freien Entahlpie, erhält man die freie Enthalpie bei einem bestimmten Druck in Abhängigkeit von ihrem Wert bei einem anderen Druck:

$$G(p) = G(p') + \int_{p'}^{p} V dp$$

Bei Flüssigkeiten oder Festkörpern ändert sich das Volumen nur wenig, wenn man den Druck variiert und man kann deshalb V praktisch als konstant ansehen. Für molare Grössen lautet die Gleichung dann:

$$G_m(p)=G_m(p')+(p-p')V_m$$

Da der Ausdruck $(p-p')V_m$ sehr klein ist, kann er vernachlässigt werden. Für Flüssigkeiten und Festkörper gilt deshalb:

$$G_m(p)=G_m(p')$$

Die freie Enthalpie von Flüssigkeiten und Festkörpern ist also praktisch druckunanbhängig.

Bei Gasen ist das Molvolumen so gross, dass der Korrekturterm schon für kleine Druckdifferenzen grosse Werte annehmen kann. Da das Volumen zudem stark vom Druck abhängt, kann man es nicht als konstant ansehen wie im obigen Fall.
Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes erhält man:

$$G(p) = G(p') + nRT \int_{p'}^{p} (1/p) dp$$

Da: $(1/p)dp = d \ln p$

ergibt sich: $G(p) = G(p') + nRT \ln(p/p')$

4.Gleichgewichte

4.1 Mehrkomponentensysteme (Mischungen)

4.1.1 Das chemische Potential

Wenn mehrere Stoffe an einem System beteiligt sind, wie bei einer chemischen Reaktion, so werden die Zustandsgrössen auch von den Molzahlen der beteiligten Stoffe abhängig.

$$G = G(p,T,n_1,n_2,...,n_k)$$

und

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2,...,n_k} dn_1 + ... + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_1,...n_k} dn_k$$

Bei einer Änderung von G eines Mehrkomponentensystems wird die partielle Ableitung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = \mu_i \qquad \text{(Gleichung 62)}$$

genauer die partielle molare Grösse, als **Chemisches Potential** bezeichnet.
Das chemische Potential μ_i ist die Zunahme von G, wenn 1 Mol der Komponente i zu einer sehr grossen Menge der Mischung hinzugegeben wird, so dass die Gesamtzusammensetzung des Systems praktisch unverändert bleibt. Das chemische Potential ist eine intensive Grösse.
Damit erhält man für ein System mit k Komponenten die Beziehung

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i^k \mu_i dn_i \qquad \text{(Gleichung 63)}$$

und die analogen Gleichungen für dH und dU.
Eine wichtige Beziehung für partielle Grössen stellt die Additionsregel für extensive Grössen dar, die für G die Form hat:

$$G = \sum_i^k n_i \mu_i \qquad \text{(Gleichung 64)}$$

Bevor auf die Herleitung dieser Beziehung eingegangen wird, sei gezeigt, wie damit eine infinitesimale Änderung von G auf die Änderung der Variablen n_i und μ_i zurückgeführt werden kann. Nach Gleichung 64 ist:

$$dG = \sum_i^k n_i dm_i + \sum_i^k m_i dn_i \qquad \text{(Gleichung 65)}$$

Für Prozesse bei denen dp = dT = 0, folgt aus Gleichung 63:

$$dG = \sum_i^k m_i dn_i$$

was mit Gleichung 65 zur **Gibbs-Duhem Gleichung** führt:

$$\sum_i^k n_i dm_i = 0 \qquad \text{(Gleichung 66)}$$

Die Änderungen der chemischen Potentiale μ_i multipliziert mit den entsprechenden Molzahlen ergänzen sich zu Null.

Betrachtet man z.B. das Volumen eines Einphasensystems V = V(p, T, n_1,..., n_k), so stellt das Volumen eine homogene Funktion ersten Grades bezüglich der extensiven Grössen n_1, n_2,...,n_k dar und es gilt:

$$V = n_1 \frac{\partial V}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial V}{\partial n_2} + \ldots + n_k \frac{\partial V}{\partial n_k} = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2} + \ldots + n_k V_{m,k}$$

$$V = \sum_i^k n_i V_{m,i} \qquad \text{(Gleichung 67)}$$

Diese Beziehung, die sog. Additionsregel, gilt für alle extensiven Grössen wie S, H und G.

Die intensive Grösse ist eine homogene Funktion nullten Grades und es wird:

$$\sum_i n_i dV_{m,i} = 0 \qquad \text{(Gleichung 68)}$$

bzw. für das chemische Potential:

$$\sum_i n_i dm_i = 0 \qquad \text{(Gleichung 69)}$$

Besteht ein System z.B. aus zwei Komponenten, gilt nach der Gibbs-Duhem-Gleichung bei dp = dT = 0:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$dm_2 = -\frac{n_1}{n_2} dm_1$$

Eine Veränderung von μ_1 (d.h. eine Zugabe von Stoff 1) bewirkt eine Veränderung in μ_2.

4.1.2 Gibbs-Duhem Beziehung

Die extensive Grösse U = U(S,V,n_1,...n_k) und ihre intensiven Grössen U_S, U_V, U_{n1} sind homogene Funktionen. Für die intensiven Grössen gilt:

$$VdU_V + SdU_S + \sum_i n_i dU_{ni} = 0$$

bzw. in der ausgeschriebenen Form:

$$V\underbrace{d\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)}_{-p}{}_{S,n} + S\underbrace{d\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)}_{T}{}_{V,n} + \sum_i n_i \underbrace{d\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)}_{m_i}{}_{S,V,n'} = 0$$

$$-Vdp + SdT + \sum_i n_i dm_i = 0$$

Für den Spezialfall dp = dT = 0 ergibt sich daraus der Ausdruck:

$$\sum_i n_i dm_i = 0 \qquad \text{(Gleichung 70)}$$

4.1.3 Chemisches Potential idealer und realer Mischungen

Ideale Mischungen verhalten sich bezüglich der Mischwärme Q_{mix} und der Mischentropie ΔS_{mix} wie ideale Gase. Für isobare Bedingungen gilt bezogen auf ein Mol der Mischung:

$$\Delta H_{m,mix} = 0$$

$$\Delta S_{m,mix} = -R\sum_i x_i \ln x_i$$

Für eine bestimmte Komponente i der Mischung ist

$$H_{m,i} = H_{m,i}^{\ 0}$$

$$S_{m,i} = S_{m,i}^{\ 0} - R\ln x_i$$

wobei $H_{m,i}^{\ 0}$ und $S_{m,i}^{\ 0}$ für die Enthalpie bzw. die Entropie der reinen Komponente i steht.
Den Mischeffekt der Entropie erhält man aus

$$\Delta S_i = S_i - S_i^0 = -n_i R\ln x_i$$

Pro Mol der Komponente i ist damit

$$S_{m,i} - S_{m,i}^{\ 0} = -n_i R\ln x_i$$

Mit: $G = H - TS$

erhält man für die entsprechenden molaren Grössen:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}$$

Für eine ideale Mischung gilt dann:

$$m_i = H^0_{m,i} - TS^0_{m,i} + RT \ln x_i$$

$$m_i(p,T,x_1,x_2,...) = m_i^0(p,T) + RT \ln x_i \qquad \text{(Gleichung 71)}$$

Die freie Enthalpie einer binären Mischung lässt sich damit wie folgt ausdrücken:

$$G = n_1 m_1 + n_2 m_2 = n(x_1 m_1 + x_2 m_2) = n(x_1 m_1^0 + x_2 m_2^0 + x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2)$$

Anstelle des Molenbruchs wird häufig auch die Molalität c verwendet:

$$c_i = \frac{n_i}{1000 g Lösungsmittel} \; ; \quad x_i = \frac{c_i}{\sum_i c_i}$$

Damit wird Gleichung 71 zu:

$$m_i(p,T,x_1,x_2,...) = m_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{\sum_i c_i} = m_i^0 - RT \ln \sum c_i + RT \ln c_i$$

mit der Standardbedingung: 1 Molale Lösung, 25°C und 1 bar.

Im Gegensatz zu den idealen Lösungen zeigen reale Lösungen beim Mischen eine Wärmetönung ΔH_{mix} und eine Veränderung des Volumens ΔV_{mix}. Für reale Mischungen muss deshalb Gleichung 71 so korrigiert werden, dass die Abweichung von der Idealität berücksichtigt wird. Dazu führt man die korrigierten Molenbrüche, d.h. die **Aktivitäten** ein.
Die Aktivität des Stoffes i ist definiert als:

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad \text{(Gleichung 72)}$$

γ ist dabei der Aktivitätskoeffizient.

Mit dieser Korrektur erhält man für reale Mischungen den Ausdruck:

$$m_i(p,T,a_i) = m_i^0(T) + RT \ln a_i \qquad \text{(Gleichung 73)}$$

μ_i^0 bedeutet hier das chemische Potential der reinen Komponente i beim Standarddruck (1 bar). Für einen reinen Stoff ist $a_i = 1$, $x_i = 1$, $\gamma_i = 1$, so dass bei Standarddruck:

$$m_i(p,T) = m_i^0(T)$$

4.1.4 Die Gleichgewichtskonstante

Die k Stoffe A_1, A_2,... und B_1, B_2,... liegen im Gleichgewicht vor:

$$\nu_{A1}\, A_1 + \nu_{A2}\, A_2 + \ldots \Leftrightarrow \nu_{B1}\, B_1 + \nu_{B2}\, B_2 + \ldots$$

Mit Hilfe der Fundamentalgleichung:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i^k m_i dn_i$$

lässt sich dieses System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur beschreiben mit:

$$dG = \sum_i^k m_i dn_i$$

oder unter Benutzung der Reaktionslaufzahl $dn_i = \nu_i d\lambda$

$$dG = \sum_i^k n_i m_i dl$$

Pro Formelumsatz ist somit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{T,p} = \Delta G = \sum_i^k n_i m_i$$

Im Gleichgewicht ist ΔG = 0, was zu der wichtigen Beziehung führt:

$$\sum_i^k n_i m_i = 0 \qquad \text{(Gleichung 74)}$$

Je nachdem, ob das betrachtete System ein Gleichgewicht von idealen Gasen, idealen oder realen Mischungen ist, ersetzt man μ_i durch:

$$m_i(p,T) = m_i^0 + RT \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right)$$

$$m_i(p,T) = m_i^0 + RT \ln x_i$$

$$m_i(p,T,x_1,...,x_k) = m_i^0 + RT \ln a_i$$

Für eine ideale Lösung folgt dann mit Gleichung 74:

$$\Delta G = \underbrace{\sum_i^k n_i m_i^0}_{\Delta G^0} + RT \sum_i^k n_i \ln x_i = 0$$

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \sum_i^k n_i \ln x_i$$

Nachdem der Ausdruck $-\frac{\Delta G^0}{RT}$ bei einer bestimmten Temperatur eine Konstante darstellt, erhält man:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \sum_i^k \ln x_i^{n_i} = \ln K \qquad \text{(Gleichung 75)}$$

Also ist

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \qquad \text{(Gleichung 76)}$$

Die Konstante K ist dabei nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante.

Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich dann aus Gleichung 76 zu:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-(\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R})} \qquad \text{(Gleichung 77)}$$

mit

$$\Delta G^0 = \sum n_i g_f^0(i) \qquad \text{(Gleichung 78)}$$

ΔG^0 ist die freie Standardbildungsenthalpie pro Formelumsatz. Die molare, frei Standardbildungsenthalpie $\Delta G_f^0(i)$ der Verbindung i ist aus Tabellenwerken zu erhalten.

4.1.5 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Nach Gleichung 76 gilt:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \qquad \text{(Gleichung 79)}$$

Die Temperaturabhängigkeit von K lässt sich somit ausdrücken als

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R}\frac{\partial\left(\Delta G^0 / T\right)}{\partial T} \qquad \text{(Gleichung 80)}$$

Hie lässt sich nun die Gibbs-Helmholtz-Gleichung einsetzen. Sie lautet:

$$\left(\frac{\partial\left(\Delta G / T\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Einsetzen in Gleichung 80 ergibt:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad \text{(Gleichung 81)}$$

Die Druckabhängigkeit von K bei konstanter Temperatur erhält man über die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT}\sum n_i \left(\frac{\partial m_i^0}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} \qquad \text{(Gleichung 82)}$$

$\Delta V^0 = \sum_i^k n_i V_i^0$ ist die Volumenänderung pro Formelumsatz der Reaktion unter Standardbedingungen. Für Reaktionen in Lösung ist $\Delta V \approx 0$, so dass unter diesen Bedingungen die Druckabhängigkeit von K praktisch keine Rolle spielt.

4.2 Mehrphasensysteme

4.2.1 Das chemische Potential

Bis jetzt wurden nur Systeme die nur in einer Phase vorliegen behandelt. Im folgenden wird auf Systeme eingegangen, bei denen zwei oder drei Phasen gleichzeitig koexistieren.
Dazu betrachtet man einen geschlossenen Behälter bei Zimmertemperatur in dem sich ein Gemisch aus Benzol und Toluol im Gleichgewicht befindet (siehe Abbildung 26).

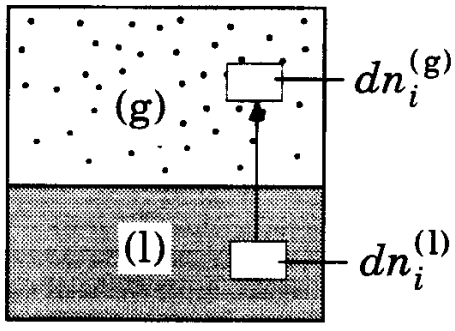


Abbildung 26: Zweiphasensystem aus Benzol und Toluol im Gleichgewicht

Für die Gasphase (g) und die Flüssigkeitsphase (l) gilt:

$$dG^{(g)} = 0 \qquad \text{und} \qquad dG^{(l)} = 0$$

Es lässt sich also schreiben:

$$dG^{(g)} + dG^{(l)} = 0$$

Bei dp = dT = 0 ist nach Gleichung 63 $dG = \sum m_i dn_i$, so dass obige Gleichung geschrieben werden kann als:

$$\sum_i^k m_i^{(g)} dn_i^{(g)} + \sum_i^k m_i^{(l)} dn_i^{(l)} = 0 \qquad \text{(Gleichung 83)}$$

Wir nehmen nun an, dass eine infinitesimale Menge der Substanz i, die Menge dn_i, aus der flüssigen Phase in die Gasphase übergeht. Wegen der Massenbilanz ist:

$$-dn_i^{(l)} = dn_i^{(g)} = dn_i \qquad \text{(Gleichung 84)}$$

Im Gleichgewicht wird damit:

$$dG = m_i^{(l)} dn_i^{(l)} + m_i^{(g)} dn_i^{(g)} = (-m_i^{(l)} + m_i^{(g)}) dn_i = 0$$

Diese Gleichung ist jedoch nur dann erfüllt, wenn

$$m_i^{(l)} = m_i^{(g)}$$

Das heisst: Im Gleichgewicht ist das chemische Potential der Komponente i in jeder Phase gleich, bzw. die Verteilung einer Substanz auf mehrere Phasen findet so lange statt, bis die chemischen Potentiale einer jeden Substanz in allen Phasen gleich sind.

4.2.2 Gleichgewicht zweier Phasen einer reinen Substanz

Zwei Phasen einer reinen Substanz seien im Gleichgewicht:

$$\text{Phase I (p,T)} \Leftrightarrow \text{Phase II (p,T)}$$

Unter diesen Bedingungen sind p und T voneinander abhängig. Im p-T-Diagramm (siehe Abbildung 27) findet man die sogenannte Koexistenzlinie.

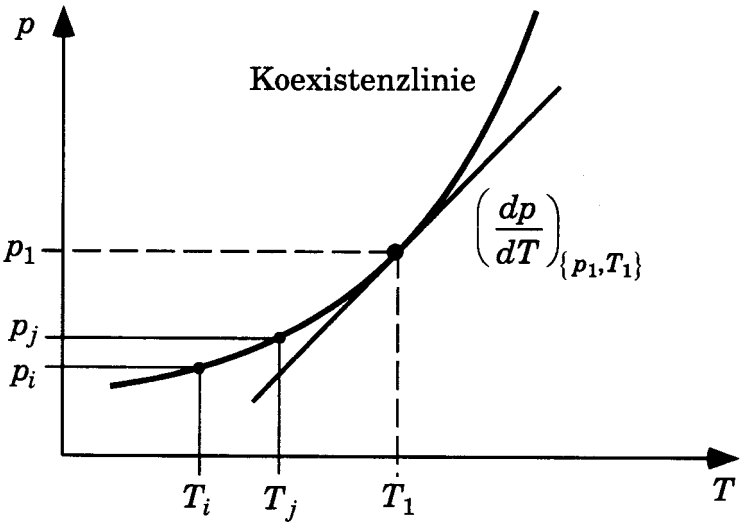


Abbildung 27: Koexistenzlinie im p-T-Diagramm

Es gilt: $$m_I(p,T) = m_{II}(p,T)$$

Da nur eine Komponente vorliegt, kann man auch schreiben:

$$G_I(p,T) = G_{II}(p,T)$$

Führt man eine infinitesimale Druckänderung von p nach p+dp durch, was gleichzeitig eine Änderung der Temperatur von T nach T+dT bewirkt, so gilt für das neue Gleichgewicht:

$$G_I(p,T) + dG_I = G_{II}(p,T) + dG_{II}$$

oder

$$dG_I = dG_{II}$$

Unter Verwendung der Fundamentalgleichung

$$dG = Vdp - SdT$$

folgt daraus

$$V_I dp - S_I dT = V_{II} dp - S_{II} dT$$

$$(V_{II} - V_I)dp = (S_{II} - S_I)dT$$

Wir schreiben nun:

$$\Delta V dp = \Delta S dT$$

ΔV ist der Unterschied der Molvolumina des reinen Stoffes zwischen Phase I und Phase II, d.h. die Veränderung von V, wenn 1 Mol von Phase I nach Phase II übergeht. Analoges gilt für ΔS.
Man erhält damit:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \qquad \text{(Gleichung 85)}$$

Die Ableitung $\frac{dp}{dT}$ entlang der Koexistenzlinie liefert $\frac{\Delta S}{\Delta V}$. Entlang der Koexistenzlinie sind beide Phasen des reinen Stoffes im Gleichgewicht, d.h. ΔG = 0 oder:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

über diese Beziehung lässt sich nun ΔS ersetzen durch

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

so dass Gleichung 85 die Form erhält:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta H_{Umwandlung}}{T\Delta V_{Umwandlung}}$$

Diese Gleichung heisst **Clapeyron-Gleichung** und kann sowohl auf Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationsgleichgewichte angewendet werden.

Für den Fall des Verdampfungsgleichgewichts kann ein Spezialfall dieser Gleichung hergeleitet werden, die sogenannte **Clausius-Clapeyron-Gleichung**:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{Verd.}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Mit ihrer Hilfe lässt sich die Verdampfungswärme eines Stoffes aus gemessenen Dampfdrucken bei bestimmten Temperaturen bestimmen. Umgekehrt kann bei bekanntem $\Delta H_{Verd.}$ der Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur daraus berechnet werden.

4.2.3 Phasenumwandlung reiner Stoffe

Wir betrachten nun den Existenzbereich verschiedener Phasen, sowie deren Umwandlung in Abhängigkeit thermodynamischer Grössen.
Dazu ein anschauliches Beispiel: Beim Reinigen von Glasgeräten im Labor fällt ein Tropfen Aceton auf ihre Hand und verdampft. Da die zur Verdampfung notwendige Wärme der Umgebung, d.h. der Hand, entzogen wird, wird es an der Stelle auf ihrer Hand kühl. Damit wurde die Entropie des Systems (Aceton) erhöht. Während des Phasenübergangs (l)→(g) herrscht Gleichgewicht:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

so dass:

$$\Delta S_{Syst} = \frac{\Delta H_{Verd}}{T_{Sied}} = -\Delta S_{Umg}$$

Veranschaulicht wird dies in Abbildung 28. Die Entropie der Umgebung wird hier auf Kosten des Systems erniedrigt.

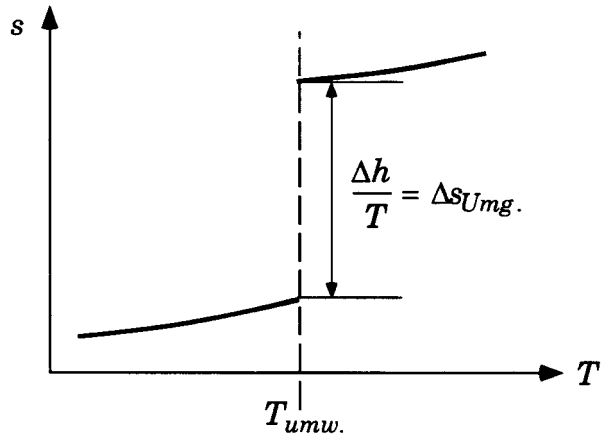


Abbildung 28: Entropieänderung beim Phasenübergang

Das Verhalten der freien Enthalpie G bei Phasenübergängen ist im nachfolgenden G-T-Diagramm (Abbildung 29) vereinfacht dargestellt. Das System hat die Tendenz, bei T,p = const., die freie Enthalpie G zu minimieren. Ein spontaner Übergang von einer Phase in eine andere ist mit einer Erniedrigung der freien Enthalpie verbunden.

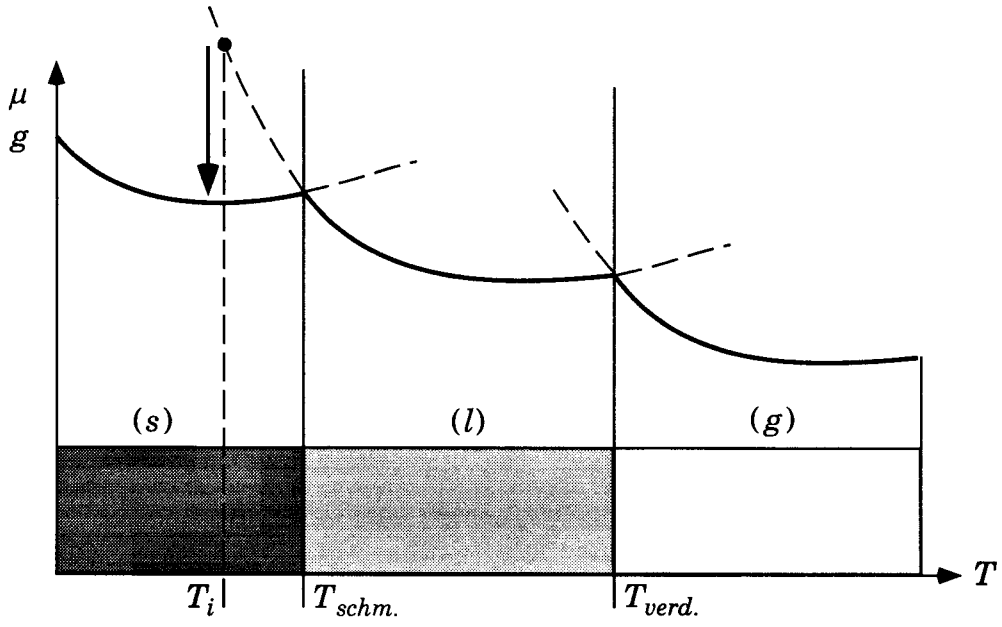


Abbildung 29: Änderung der freien Enthalpie beim Phasenübergang

Abbildung 30 gibt ein p-T-Phasendiagramm von Wasser wider. Allgemein ist bei einem beliebigen p-T-Wert nur eine Phase existent, nämlich diejenige mit dem kleinsten μ. Entlang einer Koexistenzlinie liegen zwei Phasen vor, am Tripelpunkt sogar drei.

Am Tripelpunkt gilt: $m_g = m_l = m_s$

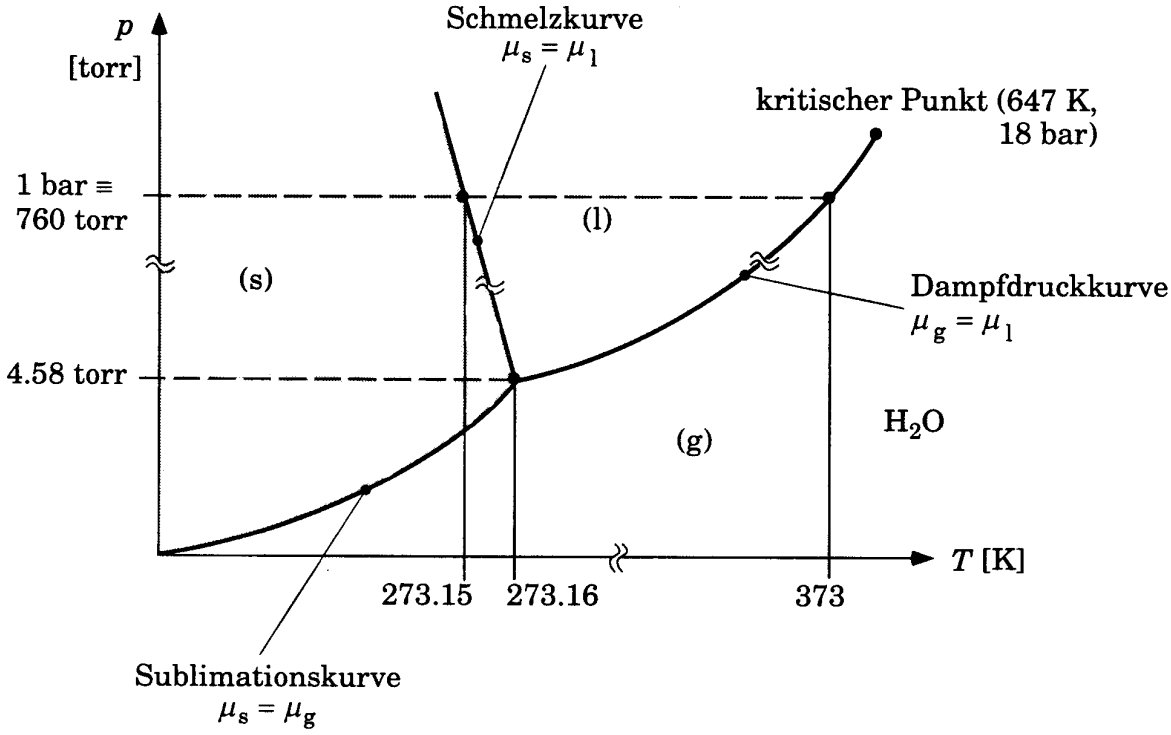


Abbildung 30: Phasendiagramm von Wasser

Bei einem festen Druck geht das System mit steigender Temperatur von einem Zustand höherer Ordnung (niedriger Entropie) in einen Zustand niedriger Ordnung (höherer Entropie) über.

4.2.4 Verhalten von G (bzw. μ) bei Phasenübergängen

Für einen reinen Stoff gilt für die Koexistenz zweier Phasen:

$$G^I = G^{II}$$

bzw.:

$$H^I + T\left(\frac{\partial G^I}{\partial T}\right)_p = H^{II} + T\left(\frac{\partial G^{II}}{\partial T}\right)_p$$

Nachdem $H^I \neq H^{II}$ folgt:

$$\left(\frac{\partial G^I}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial T}\right)_p$$

Dies bedeutet, dass die Steigung einer G-T-Kurve am Umwandlungspunkt für Phase I und Phase II verschieden ist, wie in Abbildung 31 verdeutlicht wird.

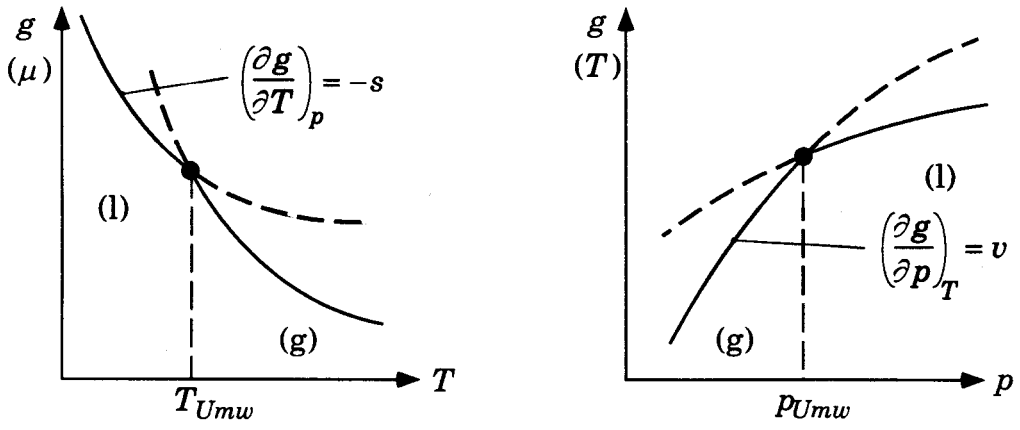


Abbildung 31: Umwandlungspunkt

Man unterscheidet im wesentlichen zwei Typen von Phasenübergängen:

a) Phasenübergang 1. Ordnung

Dabei gilt: Die freie Enthalpie (bzw. das chemische Potential) ist eine stetige Funktion. Ihre erste Ableitung oder höhere Ableitungen weisen beim Phasenübergang eine Unstetigkeit (Sprungstelle) auf.

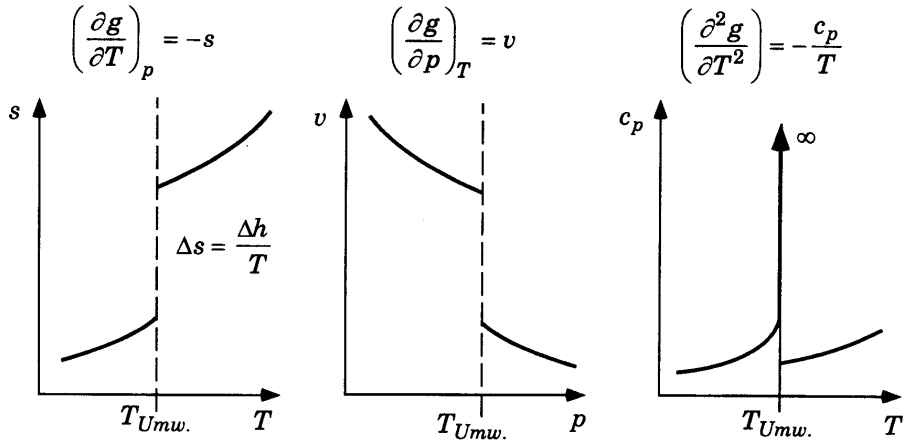


Abbildung 32: Phasenübergang 1. Ordnung

b) Phasenübergang 2. Ordnung

Dabei gilt: Die freie Enthalpie (bzw. das chemische Potential), als auch die erste Ableitung davon, sind stetige Funktionen. Die zweite Ableitung weist beim Übergang eine Unstetigkeit auf.

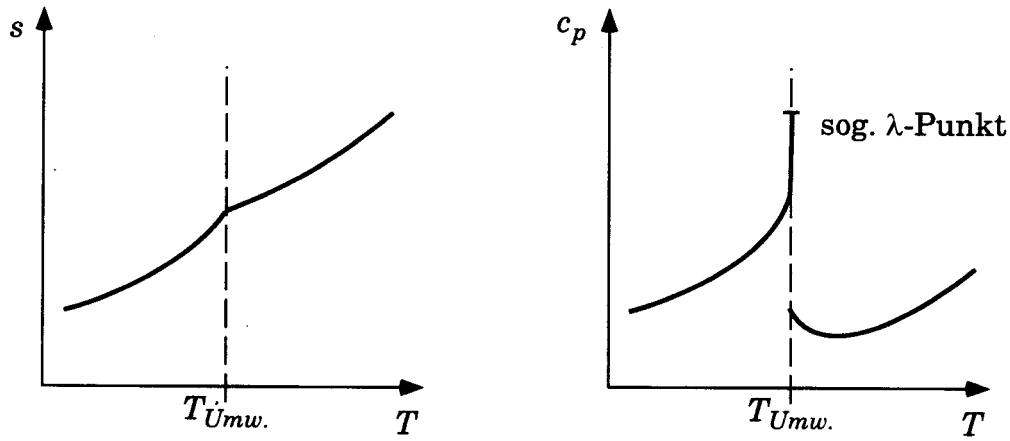


Abbildung 33: Phasenübergang 2. Ordnung

4.3 Gibb'sche Phasenregel

Die Existenz mehrerer Phasen im Gleichgewicht nebeneinander ist an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft, die nun für ein Mehrphasen- und Mehrkomponentensystem betrachtet werden sollen. Dabei soll keine chemische Reaktion der Komponenten stattfinden.
Ein solches System wird durch drei Parameter beschrieben:

- Anzahl **k** der voneinander unabhängigen chemischen Stoffe (Komponenten), die das Gleichgewicht bilden.
- Anzahl **P** der Phasen
- Anzahl **f** der intensiven Zustandsgrössen, welche unabhängig voneinander variiert werden können, ohne dass eine Phase verschwindet ≡ Anzahl der Freiheitsgrade

Das System sei durch Druck und Temperatur jeder Phase und durch die chemischen Potentiale jeder Komponente in jeder Phase beschrieben:

$$T^I, T^{II},..., T^P$$
$$p^I, p^{II},..., p^P$$
$$\mu_1^I, \mu_1^{II},..., \mu_1^P$$
$$...$$
$$\mu_k^I, \mu_k^{II},..., \mu_k^P$$

Pro Phase gibt es (k+2) Variable, die Gesamtzahl im System beträgt also (k+2)P Variable.
Diese Variablen p, T und μ sind im Gleichgewicht untereinander wie folgt verknüpft:

$T^I, T^{II},..., T^P$	P-1 Gleichungen
$p^I, p^{II},..., p^P$	P-1 Gleichungen
	2(P-1) Gleichungen

und

$\mu_1^I, \mu_1^{II},..., \mu_1^P$	P-1 Gleichungen
...	...
$\mu_k^I, \mu_k^{II},..., \mu_k^P$	P-1 Gleichungen
	k(P-1) Gleichungen

Zudem sind diese Variablen auch verknüpft über:

$$dG^I = (-SdT + Vdp + \sum_i n_i dm_i)^I = 0$$

... ...

$$dG^P = (-SdT + Vdp + \sum_i n_i dm_i)^P = 0$$

P Gleichungen

Sieht man sich die Bilanz an, ergibt sich die **Gibb'sche Phasenregel**:

f = Zahl der Variablen – Zahl der Verknüpfungen

f = P(k+2)-2(P-1)-k(P-1)-P

f = k – P + 2

4.4 Anwendungen

4.4.1 Dampfdruck über Lösungen - Raoult'sches Gesetz

Es soll nun betrachtet werden, wie sich der Dampfdruck einer Komponente einer Lösung bezüglich der Zusammensetzung verhält. Als Modellsystem diene ein 2-Phasensystem mit folgenden Eigenschaften:

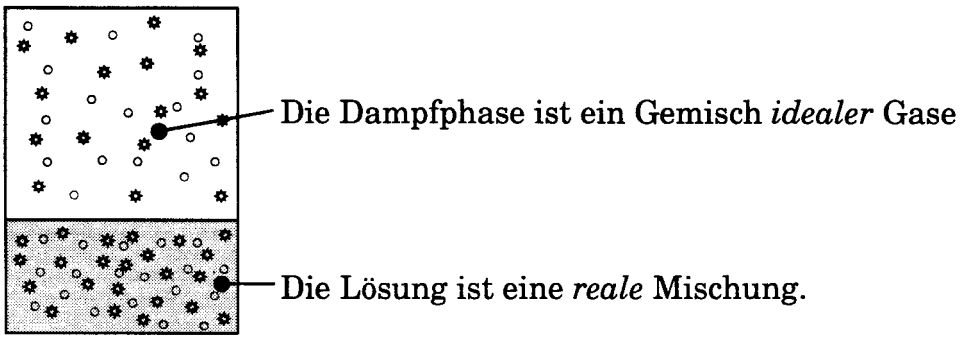


Abbildung 34: 2-Phasensystem

Ist die Komponente i allein im 2-Phasensystem, so gilt:

$$m_i^{0(l)} = m_i^{o(g)}$$

In einem Gemisch mit mehreren Komponenten ist:

$$m_i^{(l)} = m_i^{(g)}$$

bzw.:

$$m_i^{o(l)} + RT \ln a_i^{(l)} = m_i^{o(g)} + RT \ln \frac{p_i^{(g)}}{p_i^{0(g)}}$$

Man erhält dann:

$$a_i^{(l)} = \frac{p_i^{(g)}}{p_i^{0(g)}}$$

bzw.:

$$g_i x_i^{(l)} = \frac{p_i^{(g)}}{p_i^{0(g)}}$$

was nach $p_i^{(g)}$ aufgelöst die bekannte Form liefert:

$$p_i^{(g)} = p_i^{0(g)} a_i^{(l)} = p_i^{0(g)} g_i x_i^{(l)}$$

Der Partialdruck der Komponente i in der Gasphase ist proportional dem Dampfdruck der reinen Komponente und ihrer Aktivität in der flüssigen Mischphase.
Ist die Lösung ideal, d.h. $\gamma_i = 1$, so vereinfacht sich obige Gleichung zum **Raoult'schen Gesetz**:

$$p_i^{(g)} = p_i^{0(g)} x_i^{(l)}$$

4.4.2 Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten – Henry'sches Gesetz

Gase lösen sich oft nur schwach in Flüssigkeiten. Für solche verdünnte Lösungen fand William Henry folgende Beziehung:

$$p_i^{(g)} = k_i x_i^{(l)}$$

Der Partialdruck eines gelösten Gases über der Lösung ist seinem Molenbruch in der Lösung proportional. Anstelle von $p_i^{0(g)}$ im Raoult'schen Gesetz tritt im **Henry'schen Gesetz** die Konstante k auf. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Gases ab.
Allgemein ist k = k (p, T, Stoff). Das Henry'sche Gesetz ist nicht nur auf Gas-Flüssig-Systeme beschränkt, sondern gilt im Falle hoher Verdünnung für alle Arten von Lösungen.

4.4.3 Schmelzgleichgewicht bei vollständiger Mischbarkeit

Ein binäres System mit Komponenten 1 (Schmelzpunkt T_1) und 2 (Schmelzpunkt T_2) sei im flüssigen wie im festen Zustand in allen Verhältnissen mischbar. Das isobare Schmelzdiagramm sieht dann wie in Abbildung 35 dargestellt aus.

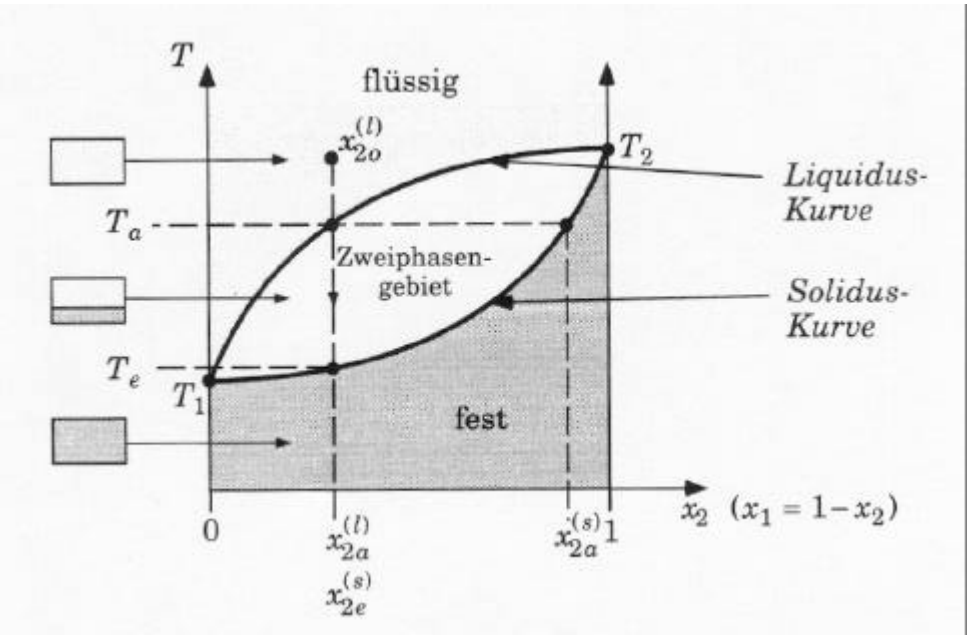


Abbildung 35: Zusammensetzung in verschiedenen Phasen als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck

Bei T_a liegt Substanz 2 mit $x_{2a}^{(l)}$ und $x_{2a}^{(s)}$ vor. Für die eingezeichnete Zusammensetzung (beginnend mit $x_{20}^{(l)}$) ist der Erstarrungsvorgang bei T_e beendet, wo die Zusammensetzung der festen Phase identisch der Anfangszusammensetzung ist.

4.4.4 Schmelzgleichgewicht bei vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen Phase und völliger Entmischung in der festen Phase

Das entsprechende Phasendiagramm oder isobare Schmelzdiagramm sieht unter diesen Bedingungen wie in Abbildung 36 dargestellt aus.

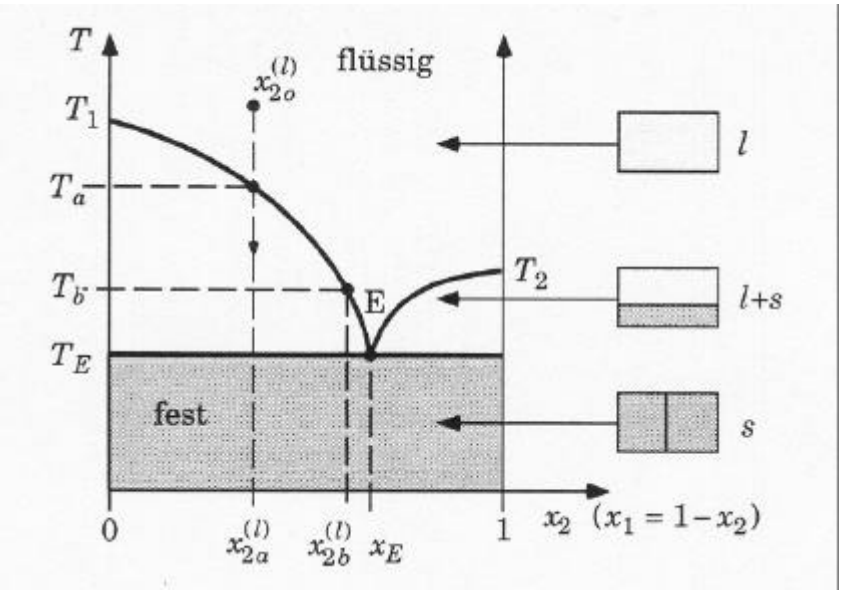


Abbildung 36: Schmelzdiagramm

Mit abnehmender Temperatur (T_a nach T_b) scheidet sich mehr und mehr Substanz 1 aus, so dass der Molenbruch von 2 in der Flüssigkeit ansteigt. Beim eutektischen Punkt E beginnt sich auch Komponente 2 auszuscheiden. Unterhalb T_E liegen die Substanzen 1 und 2 kristallin vor.

4.4.5 Nernst'sches Verteilungsgleichgewicht

Für eine binäre Lösung ist das chemische Potential des Lösungsmittels 1:

$$\lim_{x_2 \to 0} m_1 = m_1^0 + RT \ln x_1$$

wobei m_1^0 das chemische Potential des reinen Stoffes 1 ist.

Um für den gelösten Stoff 2, der mit der Aktivität a_2 vorliegt, einen analogen Ausdruck zu erhalten, entwickelt man:

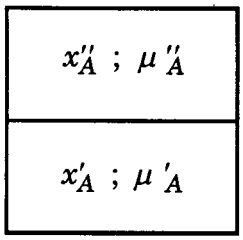
$$a_2 = a_2 x_2 + b_2 x_2^2 + \ldots$$

und schreibt:

$$\lim_{x_2 \to 0} m_2 = m_{20}^0 + RT \ln x_2$$

mit:
$$m_{20} = m_2^0 + RT \ln a_2$$

m_{20} ist hier eine neue Standardgrösse. Sie ist konzentrationsabhängig, aber (über α_2) abhängig von der Art des Lösungsmittels und kann somit als chemisches Potential des Stoffs 2 bei sehr grosser Verdünnung angesehen werden.
Unter Berücksichtigung dieser Ausdrücke beschreiben wir eine Substanz A, die in zwei nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst ist:



$dp = dT = 0$

Phase"
z.B. Benzol

Phase'
z.B. H_2O

Substanz **A** verteilt sich mit x'_A und x''_A auf die beiden Phasen.

Ist $m'_A \rangle m''_A$, so diffundiert A von Phase ` nach Phase `` bis das Gleichgewicht

$$m'_A = m''_A$$

erreicht ist. Dann gilt:

$$m'_{A0} + RT \ln x'_A = m''_{A0} + RT \ln x''_A$$

wobei $m'_{A0} \neq m''_{A0}$ ist. (Substanz A liegt in unterschiedlichen Umgebungen vor)

Aus obiger Gleichung folgt:

$$\frac{m'_{A0} - m''_{A0}}{RT} = \ln\left(\frac{x''_A}{x'_A}\right)$$

oder

$$\frac{x''_A}{x'_A} = \exp\left(\frac{m'_{A0} - m''_{A0}}{RT}\right)$$

$$\frac{x''_A}{x'_A} = C_A$$

Die Konstante C_A wird als Verteilungskoeffizient des Stoffes A bezeichnet. Im Verteilungsgleichgewicht ist somit das Verhältnis der Konzentrationen des Gelösten in Phase ` und Phase `` eine Konstante.

Eine Anwendung findet dieses Prinzip im Labor bei der Trennung von Gemischen auf Grund der Löslichkeitsunterschiede (Ausschütteln).

4.4.6 Destillation

Zur Beschreibung der Destillation betrachtet man das Siedediagramm, in dem die Siedetemperatur gegen die Zusammensetzung aufgetragen ist, wie in Abbildung 37 für eine ideale binäre Mischung gezeigt. Die Phasengrenzlinien geben die Temperatur und die Zusammensetzung an, bei denen Flüssigkeit und Dampf bei konstantem Druck miteinander im Gleichgewicht sind.

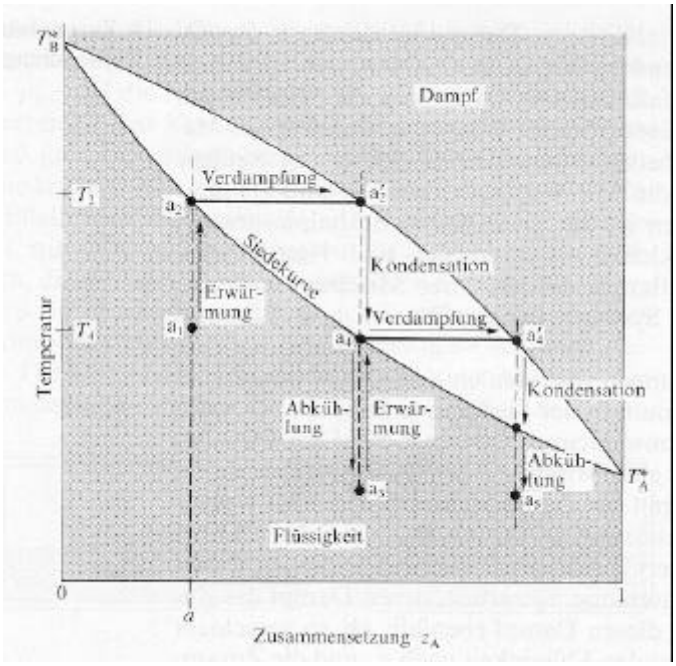


Abbildung 37: Siedediagramm einer idealen Mischung

Erwärmt man z.B. eine Mischung vom Ausgangszustand a_1, so siedet sie bei erreichen der Temperatur T_2. Die Flüssigkeit hat dann die Zusammensetzung a_2 und der Dampf hat die Zusammensetzung a_2'. Der Dampf ist dabei reicher an Komponente A. Bei einer Destillation wird der Dampf weggeleitet und kondensiert. Im Beispiel in Abbildung 37 hat das Kondensat des Dampfes die Zusammensetzung a_3. Die flüchtigere Komponente ist darin angereichert.
Bei der fraktionierten Destillation wird der Zyklus aus Verdampfung und Kondensation mehrere Male wiederholt, bis man praktisch die reine Komponente A erhält.

Viele Flüssigkeiten haben Siedediagramme die vom Idealfall in Abbildung 37 abweichen. Dabei treten in der Siedepunktskurve Maxima oder Minima auf, die das Ergebnis der Destillation entscheidend beeinflussen.

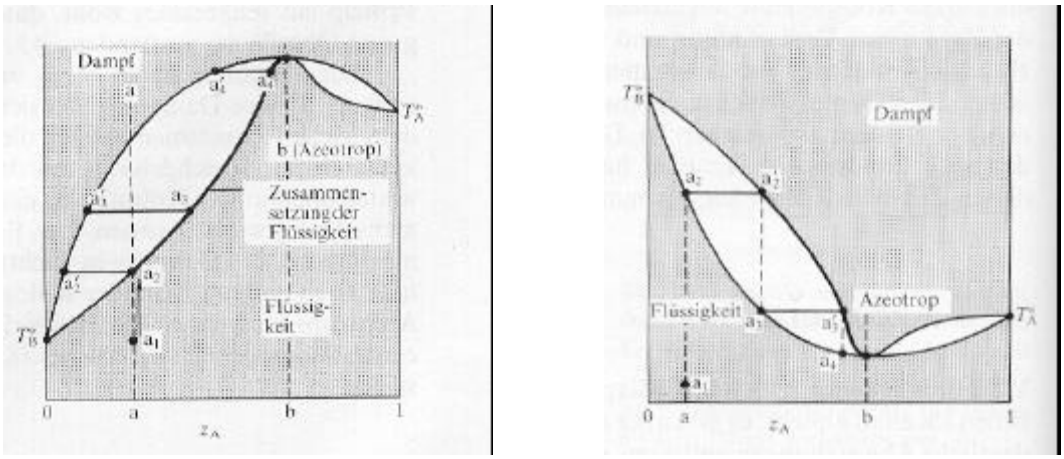


Abbildung 38a) Siedepunktsmaximum b) Siedepunktsminimum

Ein Maximum (Siehe Abbildung 38a) tritt auf, wenn die Wechselwirkungen in der Mischung den Dampfdruck unter den idealen Wert absenken, so dass die A-B-Wechselwirkungen die flüssige Mischung stabilisieren.
Wenn die Siedepunktskurve ein Minimum hat wie in Abbildung 38b, sind die A-B-Wechselwirkungen schwächer und die Mischung ist weniger stabil als eine ideale Mischung.

Am Berührungspunkt von Dampfdruck- und Siedepunktkurve haben Dampf und Mischung die gleiche Zusammensetzung. Man spricht dann von einem **Azeotrop**.
Wenn die azeotrope Zusammensetzung erreicht ist, ist eine destillative Trennung der Komponenten einer Mischung nicht mehr möglich.

5. Reaktionskinetik

5.1 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Die Umsatzgeschwindigkeit ω ist definiert als:

$$w = \frac{d\,l}{dt}\ [\text{mol s}^{-1}] \qquad \text{mit } \lambda = \text{Umsatzvariable} \qquad \text{(Gleichung 86)}$$

Für eine allgemeine chemische Reaktion mit der stöchiometrischen Gleichung

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

ergibt sich für die Umsatzvariable:

$$v = \frac{d\,l}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c}\frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d}\frac{dn_D}{dt} \qquad \text{(Gleichung 87)}$$

Dabei sind n_A, n_B, n_C und n_D die Stoffmengen von A, B, C und D im Reaktionssystem zu einem beliebigen Zeitpunkt.
Die auf das Volumen V bezogene Umsatzgeschwindigkeit wird als Reaktionsgeschwindigkeit $r = v/V$ bezeichnet.
Bei konstantem Volumen ist mit:

$$v = \frac{d\,l}{dt} = -\frac{V}{a}\frac{dc_A}{dt} = -\frac{V}{b}\frac{dc_B}{dt} = \frac{V}{c}\frac{dc_C}{dt} = \frac{V}{d}\frac{dc_D}{dt} \qquad \text{(Gleichung 88)}$$

Daraus ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = \frac{v}{V} = -\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c}\frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{d}\frac{dc_D}{dt} \qquad \text{(Gleichung 89)}$$

Eine der ersten Untersuchungen zur Kinetik chemischer Reaktionen war die Hydrolyse von Rohrzucker in verschiedenen Säuren:

$$\underset{\text{Saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fructose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Man fand, dass die zeitliche Abnahme der Konzentration c der Saccharose der Konzentration der noch vorhandenen Saccharose proportional war und für die Geschwindigkeit der Reaktion gilt:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \qquad \text{(Gleichung 90)}$$

Die Konstante k_1 ist die **Geschwindigkeitskonstante** der Reaktion. Ihr Wert hängt von der verwendeten Säure ab und nimmt mit der Säurekonzentration zu. Da die Säure nicht in der stöchiometrischen Gleichung auftritt, wirkt sie offenbar als **Katalysator**, d.h. sie **erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne selbst verbraucht zu werden**.

Durch umstellen wird Gleichung 90 zu:

$$-\frac{1}{c}\frac{dc}{dt} = -\frac{d\ln c}{dt} = k_1$$

bzw. durch Integration zu:

$$\ln c = -k_1 t + const.$$

Zur Zeit t = 0 hat die Saccharosekonzentration ihren Ausgangswert $c = c_0$ und man erhält:

$$\ln c = \ln c_0 - k_1 t \qquad \text{(Gleichung 91)}$$

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_1 t \qquad \text{(Gleichung 92)}$$

$$c = c_0 e^{-k_1 t} \qquad \text{(Gleichung 93)}$$

Das heisst, die Saccharosekonzentration nimmt exponentiell mit der Zeit ab.

5.2 Die Reaktionsordnung

Bei der Hydrolyse von Saccharose (siehe Kapitel 5.1) ist die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dc_A}{dt}$ zu jedem Zeitpunkt der Konzentration von A proportional:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \qquad \text{bzw.} \qquad -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

Diesen Zusammenhang bezeichnet man als **Geschwindigkeitsgesetz**. Im angeführten Experiment ist der Exponent von c_A gleich eins. Dieser Exponent gibt die **Reaktionsordnung** bezüglich A an. Bei der Hydrolyse von Saccharose handelt es sich also um eine **Reaktion erster Ordnung** bezüglich Saccharose.

Reaktionen erster und zweiter Ordnung gehören zu den häufigsten Reaktionstypen, sind aber nur Spezialfälle einer allgemeinen Form eines Geschwindigkeitsgesetzes.

So ist allgemein für ein Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^x[B]^y[C]^z$$

Die Gesamtordnung der Reaktion ist gleich der Summe der Exponenten x + y + z. Die Ordnung bezüglich eines bestimmten Reaktionspartners ist gleich dem Exponenten seiner Konzentration. Diese Exponenten müssen dabei keine ganzen Zahlen sein.

Die Reaktionsordnung ergibst sich generell aus der Geschwindigkeitsgleichung, die den experimentellen Ergebnissen am besten angepasst ist. Zwischen der Form der stöchiometrischen Gleichung der Reaktion und der Reaktionsordnung besteht also kein notwendiger Zusammenhang.

5.3 Reaktionen erster Ordnung

Als Beispiel diene die einfache Reaktion:

$$A \rightarrow B + C$$

Die Ausgangskonzentration von A sei $[A]_0$, die Konzentration nach Reaktionsbeginn sei $[A]_0$-x und die Konzentration von gebildetem B bzw. C ist x. Die Bildungsgeschwindigkeit von B und C ist gleich $\frac{dx}{dt}$. Bei einer **Reaktion erster Ordnung** ist die Geschwindigkeit der jeweiligen Konzentration von A proportional:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) \qquad \text{(Gleichung 94)}$$

Nach Trennung der Variablen folgt daraus durch Integration:

$$-\ln([A]_0 - x) = k_1 t + Const. \qquad \text{(Gleichung 95)}$$

Normalerweise ist bei t = 0 auch x = 0 und die Integrationskonstante ist Const. = - ln a. Die integrierte Gleichung erhält die Form:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = k_1 t \qquad \text{(Gleichung 96)}$$

$$x = [A]_0(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{(Gleichung 97)}$$

Bei einer Reaktion erster Ordnung muss dann die Auftragung von $\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$ gegen t eine Ursprungsgerade ergeben, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k_1 liefert.

Bei Reaktionen erster Ordnung gibt es eine sogenannte **Halbwertszeit τ**, welche die Zeit angibt in der die Ausgangsstoffe auf den halben Anfangswert absinken.

Mit $x = \frac{[A]_0}{2}$ und t = τ folgt aus Gleichung 97:

$$t = \frac{\ln 2}{k_1} \qquad \text{(Gleichung 98)}$$

Die Halbwertszeit einer Reaktion erster Ordnung ist also unabhängig von der Anfangskonzentration der Ausgangsstoffe.

5.4 Reaktionen zweiter Ordnung

Man betrachtet die Reaktion:

$$A + B \rightarrow C + D$$

Die Anfangskonzentrationen zur Zeit t = 0 sind $[A]_0$ und $[B]_0$. Nach der Zeit t betragen die Konzentrationen von C und D jeweils x und die Konzentrationen von A und B werden zu $[A]_0$ - x bzw. $[B]_0$ - x.
Wen die **Reaktion zweiter Ordnung** ist, gilt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k_2([A]_0 - x)([B]_0 - x) \qquad \text{(Gleichung 99)}$$

Daraus folgt nach Trennung der Variablen:

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x} = k_2 dt$$

Die Integration dieser Gleichung nach Partialbruchzerlegung der linken Seite führt zu:

$$\frac{\ln([A]_0 - x) - \ln([B]_0 - x)}{[A]_0 - [B]_0} = k_2 t + Const.$$

Zur Zeit t = 0 ist wiederum x = 0 und die Integrationskonstante wird Const. = $\ln \frac{[A]_0 / [B]_0}{[A]_0 - [B]_0}$.

Daraus ergibt sich die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung:

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} = k_2 t \qquad \text{(Gleichung 100)}$$

5.5 Reaktionen pseudo-erster Ordnung

Gilt für die Beispielreaktion in Kapitel 5.4 das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B]$$

und liegt der Reaktionspartner B in grossem Überschuss vor so dass sich die Konzentration praktisch nicht ändert, darf man [B] = $[B]_0$ setzen. Man kann dann $[B]_0$ in die Geschwindigkeitskonstante miteinbeziehen und schreibt k' = $k[B]_0$. Das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich somit zu:

$$\frac{dx}{dt} = k'[A] \qquad \text{(Gleichung 101)}$$

Das Geschwindigkeitsgesetz hat nun formal die Gestalt einer Reaktion erster Ordnung und man spricht von einer Reaktion **pseudo-erster Ordnung**.

5.6 Umkehrbare Reaktionen

Bei vielen Reaktionen liegt das Gleichgewicht so weit auf der Seite der Produkte, dass man sie so behandeln kann, als liefen sie vollständig ab. In anderen Fällen dagegen sind die Ausgangsstoffe im Gleichgewicht noch in beträchtlichen Konzentrationen vorhanden. Diese Fälle bezeichnet man als **umkehrbare Reaktionen**. Bei ihnen nimmt die Geschwindigkeit der Rückreaktion mit zunehmender Konzentration der Produkte merklich zu und die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte daher ab.

Als Beispiel für eine umkehrbare Reaktion betrachten wir die Reaktion:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrows}} B$$

Zur Zeit t = 0 sind die Ausgangskonzentrationen $[A]_0$ und $[B]_0$. Zur Zeit t hat die Konzentration von A um x abgenommen und die von B um x zugenommen. Die Konzentrationen sind dann $[A]_0$ - x und $[B]_0$ + x.
Das differentielle Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_{-1}([B]_0 - x)$$

bzw.:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(r - x) \qquad \text{mit} \qquad r = \frac{(k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0)}{k_1 + k_{-1}}$$

Die Integration führt zu:

$$-\ln(r - x) = (k_1 + k_{-1})t + Const.$$

Bei t = 0 ist x = 0 und Const. = -ln r:

$$\ln \frac{r}{r - x} = (k_1 + k_{-1})t \qquad \text{(Gleichung 102)}$$

Die Gleichgewichtskonstante und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion sind durch $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ miteinander verknüpft.

5.7 Folgereaktionen

Häufig ist das Produkt einer Reaktion gleichzeitig das Edukt für eine weitere Reaktion, wobei nicht nur eine, sondern eine Serie von Folgereaktionen stattfinden kann. Diese Kinetik ist besonders bei Polymerisationsreaktionen von Bedeutung.
Der einfachste Fall ist eine Folgereaktion aus nicht umkehrbaren Einzelschritten erster Ordnung. Wir betrachten dazu folgende Reaktion:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_1'} C$$

Die Geschwindigkeitsgleichungen sind dann:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad -\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A] + k_1'[B] \qquad \frac{d[C]}{dt} = k_1'[B]$$

Die linke Gleichung kann direkt integriert werden und man erhält –ln [A] = k_1 t + Const.
Für t = 0 ist [A] = $[A]_0$ und es folgt Const. = - ln $[A]_0$ und $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$.
Wie bei der Reaktion erster Ordnung nimmt die Konzentration von A exponentiell mit der Zeit ab.
Setzt man die für [A] abgeleitete Beziehung in die Geschwindigkeitsgleichung für [B] ein, erhält man:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1'[B] + k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

Dies ist eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung mit der Lösung

$$[B] = e^{-k_1'}\left[\frac{k_1[A]_0 e^{(k_1'-k_1)t}}{k_1'-k_1} + Const.\right]$$

Für t = 0 ist [B] = 0 und somit Const. = $\frac{k_1[A]_0}{(k_1'-k_{1)}}$

Bei der betrachteten Reaktion bleibt die Gesamtzahl der Moleküle gleich. Deshalb gilt:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0$$

und

$$[C] = [A]_0\left(1 - \frac{k_1' e^{-k_1 t}}{k_1' - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_1' t}}{k_1' - k_1}\right)$$

5.8 Kettenreaktionen

Als Beispielreaktion wollen wir die Hydrogenbromidbildung aus Wasserstoff und Brom betrachten:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow HBr$$

Die Geschwindigkeitsgleichung hat die folgende komplizierte Form:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_a [H_2][Br_2]^{1/2}}{k_b + \frac{[HBr]}{[Br_2]^2}}$$

Die Grössen k_a und k_b sind Konstanten. Die HBr-Konzentration steht im Nenner des Geschwindigkeitsausdrucks, was bedeutet, dass das Reaktionsprodukt HBr seine eigene Bildung hemmt.
Erklärbar wird dies, wenn man die Reaktion als Reaktionskette mit folgenden Schritten betrachtet:

Startreaktion:	(1)	$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$
Reaktionszyklus:	(2)	$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$
	(3)	$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$
Ketteninhibition:	(4)	$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$
Kettenabbruch:	(5)	$2Br \xrightarrow{k_5} Br_2$

Die Reaktion wird durch Bromatome gestartet, die durch thermische Dissoziation aus Br_2 entstehen. Bei den beiden Schritten des Reaktionszyklus werden zwei HBr-Moleküle gebildet und ausserdem ein Br-Atom für einen neuen Zyklus. Der Ketteninhibitionsschritt zeigt, wie die Reaktion durch das gebildete HBr gehemmt wird, indem es in Schritt (3) mit Br_2 um die Wasserstoffatome konkurriert.

Die Konzentration der Br- und H-Radikale ist im Vergleich zur Konzentration der stabilen Moleküle H_2, Br_2 und HBr stets sehr klein. Man kann deshalb davon ausgehen, dass sich diese Radikale in einem **stationären Zustand** mit konstanter Konzentration befinden, in dem ihre Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeit gleich gross sind.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2 = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] = 0$$

Daraus lassen sich die Beziehungen für die Radikalkonzentrationen herleiten:

$$[Br] = \left[\frac{k_1}{k_5}[Br]_2\right]^{1/2}$$

$$[H] = k_2 \frac{\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

Die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts HBr beträgt:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]$$

Nach Einsetzen der Beziehungen für [H] und [Br] folgt daraus nach Umformen:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2\frac{k_3 k_2 k_4^{-1} k_1^{1/2} k_5^{-1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3 k_4^{-1} + [HBr]/[Br]_2}$$

Dies entspricht genau der experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgleichung, wobei jetzt die Konstanten k_a und k_b als zusammengesetzte Konstanten der einzelnen Reaktionsschritte interpretiert werden.

5.9 Kettenverzweigungen und Explosionen

Es gibt neben den bereits besprochenen Reaktionen auch solche, die explosionsartig verlaufen. Man unterscheidet dabei zwei Arten von Explosionen. **Thermische Explosionen** resultieren aus einem raschen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen. Nimmt im Verlauf der Reaktion die Anzahl der Radikale durch Verzweigungsreaktionen zu, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Explosion steigt, spricht man von einer **Kettenverzweigungs-Explosion**.
Beide Reaktionstypen findet man bei der Knallgas-Reaktion:

$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (g)$$

Kettenstart:	$H_2 + O_2 \rightarrow 2\ HO^* + Wand$	
Ketten-Fortpflanzung:	$H_2 + HO^* \rightarrow H^* + H_2O$	
	$H^* + O_2 \rightarrow HO^* + {}^*O^*$	(Verzweigung)
	${}^*O^* + H_2 \rightarrow HO^* + H^*$	(Verzweigung)

Die beiden letzten Schritte sind für die Verzweigungen verantwortlich, die zur Explosion führen können. Ob eine Explosion erfolgt, hängt von der Temperatur und vom Druck des Systems ab. Abbildung 39 zeigt die Bereiche in denen die Knallgasreaktion explosiv ablaufen kann.

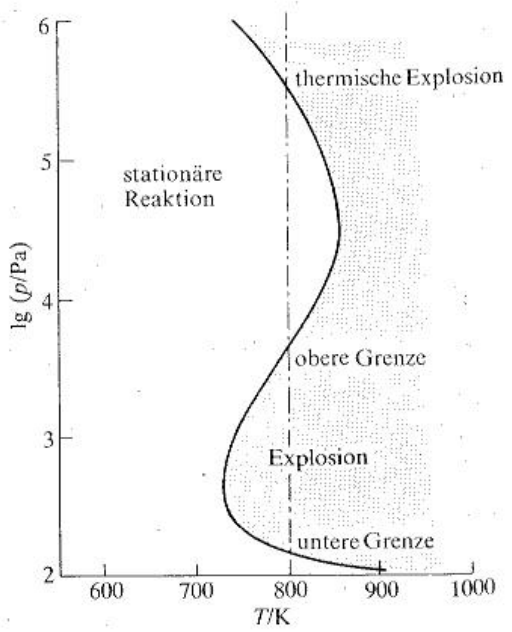


Abbildung 39: Explosionsgrenzen bei der Knallgasreaktion

Bei sehr kleinen Drücken läuft die Reaktion langsam ohne Explosion ab, weil die bei der Kettenverzweigung entstehenden Kettenträger eher die Gefässwand als andere Moleküle erreichen und dort zu inaktiven Molekülen rekombinieren. Erhöht man den Druck längs der eingezeichneten Linie, so erreicht das System die erste Explosionsgrenze und die Mischung explodiert, weil die aktiven Radikale mit anderen Molekülen reagieren, ehe sie die Gefässwand erreichen. Wenn der Druck oberhalb der zweiten Explosionsgrenze liegt, verläuft die Reaktion wieder ohne Explosion, weil die Radikale aus den Verzweigungsreaktionen wieder miteinander rekombinieren.

Jetzt treten Reaktion auf, wie: $H + O_2 \rightarrow HO_2$ und die freiwerdende Energie wird bei einem Dreierstoss auf ein anderes Molekül M übertragen: $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M^*$.

Wenn man den Druck über die dritte Explosionsgrenze hinaus erhöht, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit so stark zu, dass eine thermische Explosion erfolgt.

5.10 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist von grossem theoretischem und praktischem Interesse, da die erfolgreiche Reaktionsdurchführung stark von der Wahl der richtigen Temperatur abhängt.

Die **Gleichung von van't Hoff** für den Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante K_c lautet:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

ΔU ist darin die Differenz zwischen der inneren Energie der Produkte und der Ausgangsstoffe. Für die Gleichgewichtskonstante gilt die Beziehung $K_c = {k'_{hin}}/{k'_{rück}}$.

Darin gehen die reduzierten Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion ein.

Unter den reduzierten Geschwindigkeitskonstanten versteht man Geschwindigkeitskonstanten in denen die Konzentrationen auf eine Standardkonzentration $c^0 = 1$ mol/l bezogen sind.

Svante schlug auf Grundlage dieser Beziehungen folgende Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vor:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Die Grösse $\mathbf{E_a}$ heisst **Aktivierungsenergie** der Reaktion.

Abbildung 40 zeigt an Hand eines Reaktionsprofils den Zusammenhang von E_a aus Svantes Gleichung und ΔU aus der van't Hoff Gleichung.

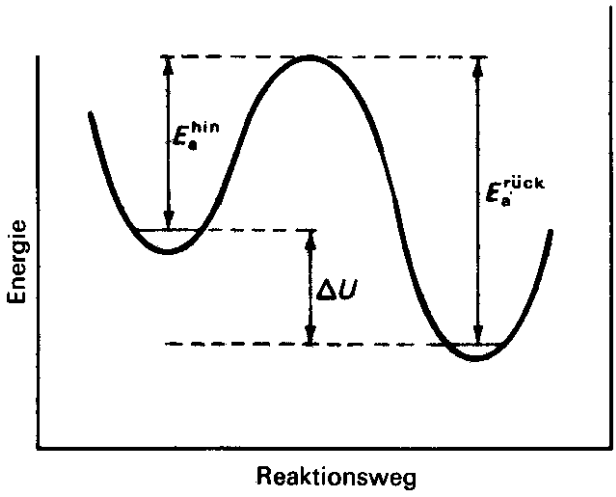


Abbildung 40: Reaktionsprofil

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, gilt für die Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion der Zusammenhang:

$$\Delta U = E_a^{hin} - E_a^{rück}$$

Ist E_a keine Funktion der Temperatur, liefert die Integration der Gleichung von Svante:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} - \ln A$$

bzw.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Dies ist die berühmte **Arrhenius-Gleichung** für die Geschwindigkeitskonstante.
Die Arrhenius-Gleichung ist nicht exakt gültig, stellt in der Regel aber eine gute Näherung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten dar.
Der Faktor **A** in dieser Gleichung heisst **Häufigkeitsfaktor**. Nach Arrhenius müssen Moleküle eine bestimmte kritische Energie E_a besitzen um reagieren zu können. Der sogenannte **Boltzmann-Faktor** $e^{-E_a/RT}$ gibt an, welcher Anteil der Moleküle mindestens diese Energie besitzt.

Einführung **1**

1. GRUNDBEGRIFFE DER THERMODYNAMIK **1**

1.1 Definitionen **1**
Der Zustand 1
Das System und seine Umgebung 1
Die Phase 2
Der Prozess 2
Das Gleichgewicht 3

1.2 Zustandsgrössen und Zustandsgleichungen am Beispiel der Gasgesetze **4**

1.2.1 Die Zustandsgleichung idealer Gase **4**
a) Das Boyle'sche Gesetz 4
b) Das Gay-Lussac'sche Gesetz 6
c) Die Hypothese von Avogadro 7

1.2.2 Änderungen von Zustandsgrössen **8**

1.2.3 Gemische idealer Gase **13**

1.2.4 Kinetische Gastheorie **14**

1.2.5 Diffusion und Effusion **19**

1.2.6 Reale Gase **20**
a) Die Virialgleichung 22
b) Die van-der-Waals-Gleichung 22

1.3 Wärme **23**

1.3.1 Grundbegriffe **23**

1.3.2 Kalorimetrie **25**

1.4 Arbeit **26**

2. ENERGIE UND CHEMISCHE REAKTION **30**

2.1. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik **30**

2.2 Wärme und Enthalpie **31**

2.3 Änderungen der Inneren Energie **33**

2.4 Änderung der Enthalpie **35**

2.5 Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie **35**

2.6 Temperaturabhängigkeit der Enthalpie **37**

2.7 Joule-Thomson-Effekt 38

2.8 Zusammenhang zwischen C_p und C_V 40

2.9 Thermochemie 41

2.9.1 Der Satz von Hess 41

2.9.2 Die Standardbildungsenthalpie reiner Substanzen 43

2.9.3 Reaktionen in wässrigen Lösungen 45

2.9.4 Der Born-Habersche Kreisprozess 48

2.9.5 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie 49

3. ENTROPIE UND DIE RICHTUNG SPONTANER PROZESSE 50

3.1. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik 50

3.2 Entropie, Ordnung und Wahrscheinlichkeit 54

3.3. Entropieberechnungen 54

3.3.1 Wärmemaschinen 54

3.3.2 Spontaner Wärmefluss 57

3.3.3 Phasenumwandlungen 58

3.3.4 Die Mischung idealer Gase 59

3.4 Absolute Entropie reiner Stoffe. Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik 60

3.5 Die freie Enthalpie 62

3.6 Freie Standardbildungsenthalpie 65

3.7 Das Prinzip vom kleinsten Zwang 67

3.8 Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung 68

3.9 Druckabhängigkeit der freien Enthalpie 69

4.GLEICHGEWICHTE 70

4.1 Mehrkomponentensysteme (Mischungen) 70

4.1.1 Das chemische Potential 70

4.1.2 Gibbs-Duhem Beziehung 72

4.1.3 Chemisches Potential idealer und realer Mischungen 73

4.1.4 Die Gleichgewichtskonstante 75

4.1.5 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten 77

4.2 Mehrphasensysteme 78

4.2.1 Das chemische Potential 78

4.2.2 Gleichgewicht zweier Phasen einer reinen Substanz 80

4.2.3 Phasenumwandlung reiner Stoffe 82

4.2.4 Verhalten von G (bzw. μ) bei Phasenübergängen 85

4.3 Gibb'sche Phasenregel 87

4.4 Anwendungen 88

4.4.1 Dampfdruck über Lösungen - Raoult'sches Gesetz 88

4.4.2 Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten – Henry'sches Gesetz 89

4.4.3 Schmelzgleichgewicht bei vollständiger Mischbarkeit 90

4.4.4 Schmelzgleichgewicht bei vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen Phase und völliger Entmischung in der festen Phase 91

4.4.5 Nernst'sches Verteilungsgleichgewicht 91

4.4.6 Destillation 94

5. REAKTIONSKINETIK 96

5.1 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen 96

5.2 Die Reaktionsordnung 98

5.3 Reaktionen erster Ordnung 99

5.4 Reaktionen zweiter Ordnung 100

5.5 Reaktionen pseudo-erster Ordnung 101

5.6 Umkehrbare Reaktionen 101

5.7 Folgereaktionen 103

5.8 Kettenreaktionen 104

5.9 Kettenverzweigungen und Explosionen 106

5.10 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 107