

Physikalische und chemische Thermodynamik

Das Leerscript

Inhalt:

1	Grundlagen	
1.1	Einleitung	4
1.2	Temperatur und Wärme	5
1.2.1	Vorläufige Definition	
1.2.2	Temperaturmessung	
1.2.3	Spezifische Wärme und Wärmemessungen	
1.2.4	Wärmeleitung	
1.2.5	Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik	
1.3	Zustandsfunktionen	11
1.4	Das ideale Gas	13
1.4.1	Phänomenologische Theorie	
1.4.2	Kinetische Gastheorie	
1.5	Weitere Ergebnisse der kinetischen Gastheorie	17
1.5.1	Freiheitsgrade, spezifische Wärme, Gleichverteilungssatz,	
1.5.2	Maxwellverteilung	
1.5.3	Freie Weglänge, Stoßhäufigkeit, Wärmeleitung von Gasen	
1.6	Zustandsgleichungen realer Stoffe	21
1.7	Luft	26
2	Energieumsatz	
2.1	Erster Hauptsatz	29
2.2	Enthalpie	34
2.3	Idealisierte Zustandsänderungen	37
2.4	Reaktionswärme	43
3	Entropieumsatz	
3.1	Vorüberlegungen	47
3.2	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	52
3.3	Dritter Hauptsatz, Absolutberechnung der Entropie	61
3.4	Reaktionsentropie	62
3.5	Partialdruckabhängigkeit der Entropie	63
4	Der Ablauf physikalisch-chemischer Prozesse	
4.1	Freie Energie und Freie Enthalpie	65
4.2	Chemische Reaktionen	68
5	Freie Enthalpie und Gleichgewichte	
5.1	Reaktionsgleichgewichte	72
5.2	Phasengleichgewichte	79
5.2.1	Phasengleichgewichte reiner Stoffe	
5.3	Elektrolytgleichgewichte, Normalspannungen	81
5.3.1	Löslichkeitsprodukt	
5.3.2	Säure-Base Gleichgewichte	
5.3.3	Normalspannungen	
5.3.4	Nernstsche Gleichung	

6	Gemische	
6.1	Ideale Mischungen	86
6.1.1	Ideale Gasgemische	
6.1.2	Ideale Flüssigkeitsgemische	
6.1.3	Gleichgewicht eines Stoffes bei zusätzlicher Komponente	
6.1.3.1	Dampfdruckerniedrigung/Siedepunktserhöhung/Gefrierpunktserniedrigung.	
6.1.3.2	Druckabhängigkeit des Dampfdrucks	
6.1.3.3	Osmotischer Druck	
6.1.4	Gibbssche Phasenregel	
6.2	Nichtideale, reale Mischungen	98
6.2.1	Partielle molare Größen	
6.2.1.1	Volumen	
6.2.1.2	Mischungs- und Lösungsenthalpie	
6.2.1.3	Partielle molare Freie Enthalpie = Chemisches Potential	
6.3	Destillation	106
6.3.1	Destillation idealer Mischungen	
6.3.1.1	Siedevorgang ohne Entfernung des Dampfes	
6.3.1.2	Siedevorgang mit Entfernung des Dampfes → Einfache Destillation	
6.3.1.3	Fraktionierte Destillation - Rektifikation	
6.3.1.4*	Rektifikation nach McCabe-Thiele	
6.3.2	Destillation realer Mischungen	
6.3.2.1	Minimumazeotrop	
6.3.2.2	Maximumazeotrop	
6.3.2.3*	Azeotroprektifikation	
6.4	Mischungen von FK und Schmelzen	115
6.4.1	Lückenlose Mischkristallbildung	
6.4.2	Reale Systeme mit Mischungslücke	
6.4.3	Systeme mit großer partieller Mischungslücke	
6.4.4	Systeme ohne Mischkristallbildung	
6.5	Phasendiagramme ternärer Mischungen	118
7	Grenzflächengleichgewichte	
7.1	Allgemeine Betrachtungen	119
7.2	Oberflächenspannung	120
7.2.1	Oberflächenenergie und Oberflächenspannung	
7.2.2	Benetzung	
7.2.3	Laplace Gleichung	
7.2.4	Kapillarwirkung	
7.2.5	Keimbildung	
7.3	Adsorption	125
8	Ergänzungen	

1 Grundlagen
1.1 Einleitung

Makroskopische Größen sind makrosk. Observable in einem makroskopischen System, aber

„mikroskopische Größen“ müssen nicht klein sein sondern beschreiben *wenige* Teilchen eindeutig. (Eigentlich gibt es gar keine „mikroskopischen Größen“, sondern allenfalls mikroskopische Betrachtungen, bei welcher der Zustand eines jeden Teilchens wie auch in der klassischen Mechanik eindeutig definiert ist. → Laplacescher Dämon)

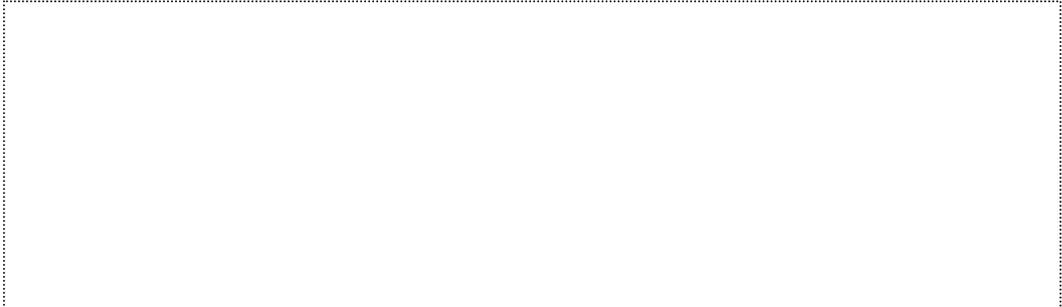
Ein System ist zwangsläufig nur noch makroskopisch beschreibbar, wenn es aus *sehr* vielen Teilchen besteht, hilfreich ist hier die Einheit mol:

1 Mol = Stoffmenge, welche die gleiche Zahl von Teilchen enthält wie 12,0000 g des Kohlenstoff-Nuklids ^{12}C

Diese Zahl ist die Avogadrozahl / Loschmidtsche Zahl: $N_A = N_L = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Intensive Größe: mengenunabhängig Bsp.: p, T, M, V_m , h, ...
 Extensive Größe: mengenabhängig Bsp.: m, Q, V, n, H, ...

Molzahl n
 Molmasse M
 Molvolumen V_m
 Dichte ρ
 Masse m

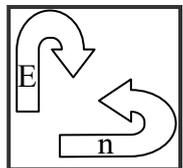
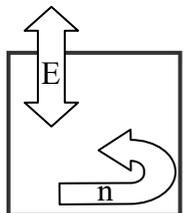
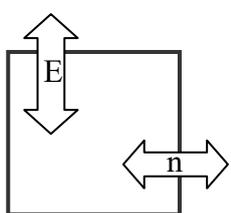


Übergang zu intensiven Größen → molare Größen:



Nicht nur die Teilchenzahl sondern auch die Anzahl von möglichen Einflüssen (Variablen) bestimmt die Komplexität eines Problems. Diese lässt sich reduzieren, indem man sich auf die Beschreibung eines tatsächlich oder gedachten räumlich begrenzten Bereich unserer Umwelt, dem System, beschränkt. Man unterscheidet:

Offenes System: Geschlossenes System: Abgeschlossenes System:



1.2 Temperatur und Wärme

1.2.1 Vorläufige Definition

A) Wärme:

- ist eine Eigenschaft von Materie, die bei Berührung den Sinneseindruck „warm“ oder „kalt“ vermittelt.
- kann auf andere Stoffe (Körper) durch ‚Wärmeleitung‘ übertragen werden
- ist eine extensive Größe
- kann durch Arbeit erzeugt werden

→ *ist eine Form von Energie*

B) Temperatur:

- ist ein Maß für die Stärke des warm/kalt Sinneseindrucks
- geht mit einer „thermischen Ausdehnung“ der meisten Stoffe und Körper einher
- bestimmt Stärke und Richtung einer ‚Wärmeleitung‘
- ist eine intensive Größe

→ *ist ein objektives und quantitatives Maß für Wärmemengen*

Der Zusammenhang von Wärme und Temperatur wird mit Einführung der (spezifischen) Wärmekapazität in 1.2.3 deutlich werden.

1.2.2 Temperaturmessung

Das Messprinzip basiert meist auf dem Effekt der thermischen Ausdehnung, d.h. der mittlere Abstand der Atome / Moleküle wird mit zunehmender Bewegung, also mit der Temperatur, größer.

a) Bimetallstreifen

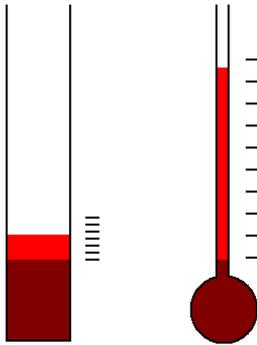


Entscheidend: Die thermische Ausdehnung ist materialspezifisch!
Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α :

$$L =$$

Beispiele:	Aluminium	$\alpha = 24 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1} = 24 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$
	Kupfer	$\alpha = 16,8 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$
	Stahl	$\alpha = 8 \sim 16 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$
	Keramik	$\alpha = \sim 6 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$
	Diamant	$\alpha = 1,3 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$
	„Invar“	$\alpha = \sim 0 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$

b) Flüssigkeitsthermometer:



hier:

Volumenausdehnungskoeffizient γ :

$$V =$$

Beispiele:	Quecksilber	$\gamma = 181 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$
	Wasser	$\gamma = 207 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$
	Ethanol	$\gamma = 1100 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$

Für kleine α und γ gilt der Zusammenhang:

$$\gamma = 3 \cdot \alpha$$

Das folgt direkt aus $V \sim L^3$ unter

Vernachlässigung höherer Potenzen von α .

c) Widerstandsthermometer

Der elektrische Widerstand eines Leiters ist T-abhängig.

Widerstandsmessung geeigneter Bauteile (NTC, PTC) entspricht T- Messung.

d) Thermoelemente

Infolge unterschiedlicher (T-abhängiger) Elektronendiffusion in zwei verschiedenen Metallen, bildet sich eine messbare Thermospannung aus.

e) Pyrometer

Analyse der Intensität (und evtl. spektralen Verteilung) der von einem heißen Körper ($>1000^\circ\text{C}$) emittierten elektromagnetischen Strahlung.

(vgl. Stefan-Boltzmann ; Plancksches Strahlungsgesetz, *Farbtemperatur'*)

(Besonderheit: kein direkter thermischer Kontakt, d.h. Berührung nötig!)

f) Einheiten

Die Celsiusskala ist definiert über Schmelzpunkt (0°C) und Siedepunkt (100°C) von Wasser bei Normdruck.

Kelvinskala (absolute Temperatur): 1 K ist definiert als der $1/273,16$ Teil der Temperatur des Tripelpunktes von Wasser; damit gilt:

$$T [\text{K}] =$$

1.2.3 **Spezifische Wärme und Wärmemessungen**

Die Wärmekapazität C gibt an welche Wärmemenge ΔQ einer Stoffmenge zugeführt werden muß, um bei dieser eine Temperaturänderung ΔT zu bewirken:

$$C =$$

Die Temperatur T wird damit bis auf die Proportionalitätskonstante C ein Maß für die Wärmemenge einer Stoffmenge bzw. eines Körpers.

Als spezifische Wärmekapazität c (kurz: spezifische Wärme) bezeichnet man die auf die Stoffmenge bezogenen Wärmekapazität eines Körpers (oder einer Stoffmenge):

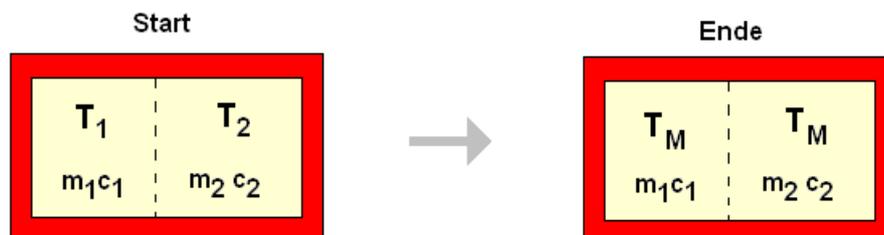
Auf die Masse bezogen:

$$c =$$

Auf die Molzahl bezogen:

$$c_M =$$

Betrachtet man zwei nach außen isolierte Stoffmengen 1 und 2 mit anfänglich unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 so beobachtet man (infolge von \rightarrow Wärmeleitung) einen Temperaturengleich:



Aus der Energieerhaltung folgt: $\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$

$$\Delta Q_1 = m_1 c_1 \Delta T_1 = m_1 c_1 (T_M - T_1)$$

$$\Delta Q_2 = m_2 c_2 \Delta T_2 = m_2 c_2 (T_M - T_2)$$

$$\rightarrow m_1 c_1 (T_M - T_1) + m_2 c_2 (T_M - T_2) = 0$$

$$(m_1 c_1 + m_2 c_2) T_M = m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2$$

und schließlich für die Mischtemperatur T_M :



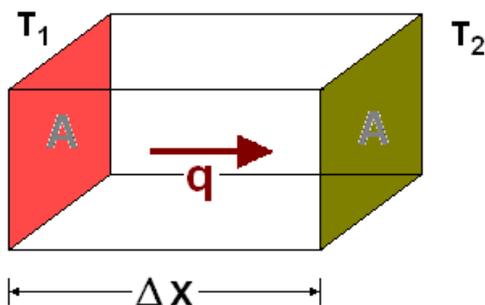
Messung von Wärmekapazitäten:

Werden die Massen und Temperaturen gemessen, so ist z.B. die unbekannte Wärmekapazität c_2 experimentell bestimmbar wenn c_1 (z.B. Wasser) bekannt ist. Auch durch chemische Reaktionen entstehende Wärmemengen werden durch die Temperaturerhöhung einer definierten Wassermenge in einem →Kalorimeter bestimmt.

1.2.4 Wärmeleitung

Beobachtung:

- Sind zwei Körper in thermischem Kontakt, so gleichen sich ihre Temperaturen durch einen Wärmestrom an.
- Die Geschwindigkeit des Temperaturausgleichs ist abhängig von
 - Temperaturdifferenz und
 - Güte des thermischen Kontakts (→ Fläche und Material)



Spezifische Wärmeleitfähigkeit λ ist über folgenden Zusammenhang definiert:

Wärmestromdichte q



→ Für kleine Δx und ΔT gilt



bzw. vektoriell



In der Praxis ist oft der Wärmestrom pro Zeit, d.h. z.B. Heizleistung, Kühlleistung, Verlustleistung etc. am interessantesten:

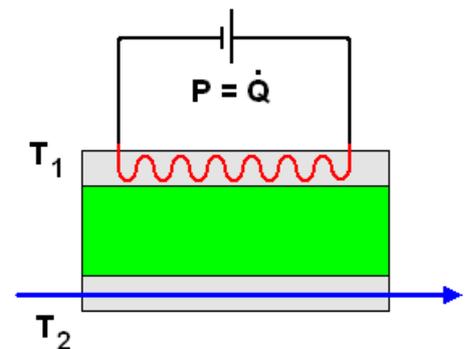


Beispiele für spezifische Wärmeleitfähigkeiten:

Kupfer	$\lambda = 384$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
V2A-Stahl	$\lambda = 15$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Styropor	$\lambda = 0,036$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Ruhende Luft	$\lambda = 0,026$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

Messung einer Wärmeleitfähigkeit:

- (kleine) konstante Heizleistung P bei T_1
- (starke) Kühlung bei T_2 auf T_2
- bei definiertem A und Δx ist λ aus P und ΔT bestimmbar



Eindimensionale Betrachtung z.B. in der Bauphysik:

Wärmewiderstand R_{th} :
$$R_{th} := \frac{\Delta x}{\lambda \cdot A} \quad \rightarrow \quad P = -\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R_{th}}$$

- Schichtaufbau einer Wand entspricht Serienschaltung der $R_{th,i}$.
- Summe verschiedene Flächen (Wände, Fenster, etc.) entspricht Parallelschaltung.

Wärmedurchgangskoeffizient k :
$$k := \frac{1}{R_{th} \cdot A} \quad \rightarrow \quad P = k \cdot A \cdot \Delta T$$

- k erlaubt eine ‚faire‘ flächenunabhängige Beurteilung von z.B. Wandaufbauten, Isolationen oder Fenstern.

Wärmeübergangskoeffizient α :

Beim Wärmeübergang von einem Festkörpers zu einem fluiden Medium (Wasser, Luft) tritt an Stelle von k der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha \rightarrow P = \alpha \cdot A \cdot \Delta T$ wobei α z.B. stark von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt.

Wärmetransport durch Materialtransport:

In fluiden Medien welche durch eine Erwärmung eine Dichteänderung erfahren, wird der Wärmetransport durch →Konvektion dominiert.

(Stichworte: Heizung, Wetter, Heatpipe)

Wärmetransport durch Elektromagnetische Strahlung:

Materie gibt je nach ihrer Temperatur Energie in Form von Wärmestrahlung ab.

Empirisch gilt das Stefan Boltzmann Gesetz: $P_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \sim A \cdot T^4$

Umgekehrt nimmt Materie aber nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten auch Wärme auf, entscheidend ist also letztlich die Bilanz. In Festkörpern ist der Strahlungstransport bei Raumtemperatur eher vernachlässigbar.

(Stichworte: Stefan-Boltzmann-Konstante, IR, Thermometer, Thermoskanne)

Wärmeleitung und Diffusion:

Will man den raum-zeitlichen Verlauf der Wärmeleitung (nichtstationäre Zustände) beschreiben, muss man die sog. Wärmeleitungsgleichung lösen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot \Delta T = 0$$

Diese gleicht nicht nur formal dem 2. Fickschen Diffusionsgesetz, da sich Wärmeleitung (in einem Festkörper) auch als Diffusion von Bewegungsenergie auffassen bzw. beschreiben lässt.

Anmerkung:

Als Ursache für die Wärmeleitung und Diffusion wird gerne die Zunahme der →Entropie entsprechend dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik genannt. Verstehen lässt sich das aber erst mit der statistischen Interpretation der Entropie, welche im 3. Kapitel behandelt wird.

1.2.5 Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik

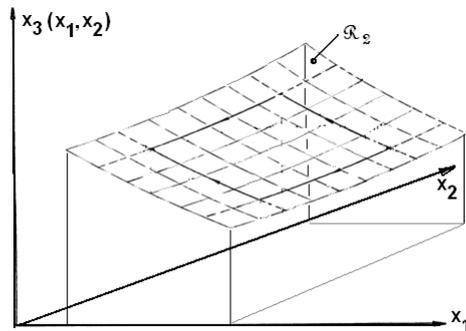
Wenn sich die Temperaturen zweier Systeme infolge von Wärmeleitung und- strahlung angeglichen haben, befinden sich diese miteinander im thermischen Gleichgewicht. Makroskopisch findet zwischen diesen Systemen kein Energieaustausch mehr statt.

Ist ein System 1 jeweils mit zwei Systemen 2 und 3 im thermischen Gleichgewicht so folgt zwangsläufig, dass auch die Systeme 2 und 3 miteinander im Gleichgewicht sind. Diese Aussage des 0. Hauptsatzes schreibt sich kurz:

Das thermische Gleichgewicht ist transitiv.

1.3 Zustandsgleichungen

Ein System mit n unabhängigen Größen bzw. Variablen wird mit einem Punkt im n -dimensionalen Zustandsraum \mathfrak{R}_n eindeutig beschrieben.



Bsp.: Nur zwei unabhängige Variable (z.B. x_1 und x_2) \rightarrow Zustandsraum = Fläche. Die Variable x_3 ist mit x_1 und x_2 über die Zustandsgleichung eindeutig festgelegt! (Alle anderen Größen, welche das System betreffen, sind auf x_1 und x_2 zurückführbar.)

Die Zustandsgleichung definiert eine Zustandsgröße F eindeutig als Funktion der n unabhängigen Variablen x_1, x_2, \dots, x_n eindeutig.

$$F = F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \text{eindeutig}$$

Soweit die Zustandsgleichung auflösbar ist, ist die Wahl der unabhängigen Variablen beliebig.

Im Gleichgewicht sind die Zustandsgrößen zeitlich konstant. Eine Zustandsänderung (=Prozess) ist immer Folge einer äußeren Störung.

Die Änderung $\Delta\Phi$ einer beliebigen Größe Φ bei einem Prozess ist durch Summation bzw. Integration über die Änderungen $d\Phi$ bei beliebig kleinen Schritten ds im Zustandsraum gegeben. Bei einem Prozess von Zustand 1 nach 2 ist also das Linienintegral

(=Wegintegral)
$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \int_{\text{WEG}} d\Phi \quad \text{zu berechnen.}$$

Die Änderung einer Zustandsgröße ΔF ist unabhängig von Art bzw. Weg des Prozesses im Zustandsraum, sondern nur von Anfangszustand 1 und Endzustand 2 abhängig. Dies entspricht der Aussage, dass ein Zustandsgröße eindeutig mit einem Punkt im Zustandsraum definiert ist. \rightarrow

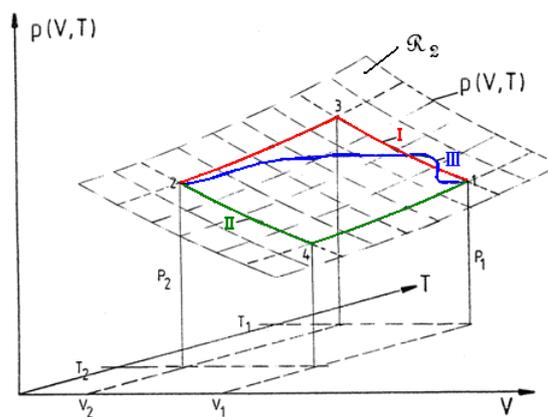
Da eine Zustandsgröße F eindeutig ist, ist das Linienintegral

$$\Delta F = F_2 - F_1 = \int_{\text{WEG}} dF$$

unabhängig von gewählten Weg / Prozess im Zustandsraum. Dies ist in der Anwendung sehr wichtig, da bei der Berechnung eines Prozesses ein beliebiger (einfacher!) Weg gewählt werden kann, soweit man sich auf Zustandsgrößen beschränkt.

Für einen geschlossenen Weg (Kreisprozess) folgt damit zwangsläufig $\oint dF = 0$.

Beispiel:



$p(V,T)$ ist Zustandsgröße \rightarrow Linienintegral ist wegunabhängig, d.h.

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \int_1^2 dp = \int_{\text{WEG I}} dp = \int_{\text{WEG II}} dp = \int_{\text{WEG III}} dp \quad \text{bzw.} \quad \oint dp = 0$$

Die Wegunabhängigkeit des Linienintegrals entspricht der Stetigkeit der Zustandsfunktion $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ bzgl. aller unabh. Variablen. Damit existiert für $F(x_i)$ ein **totales Differential** mit

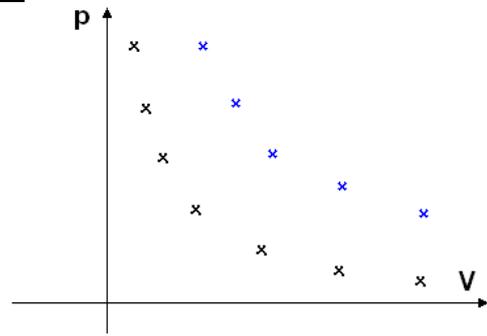
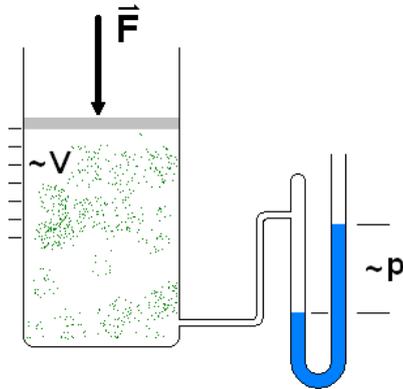


Eine Veränderung einer Zustandsgröße dF lässt sich also immer als totales Differential schreiben, was insbesondere bei Herleitungen sehr nützlich ist.

Nicht jede Größe ist eine Zustandsgröße. Zum Beispiel sind die Volumenarbeit W und die Wärmemenge Q keine Zustandsgrößen. Diese Größen können sich daher bei einem Kreisprozess auch ändern.

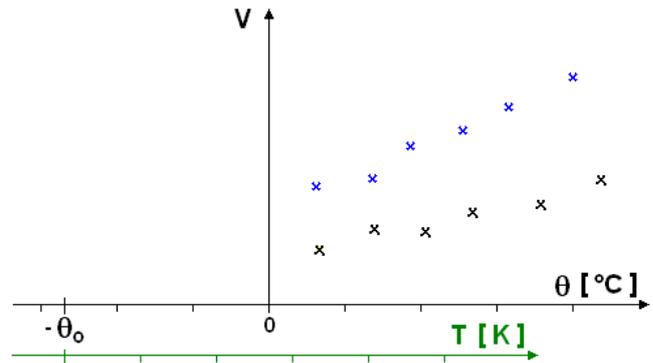
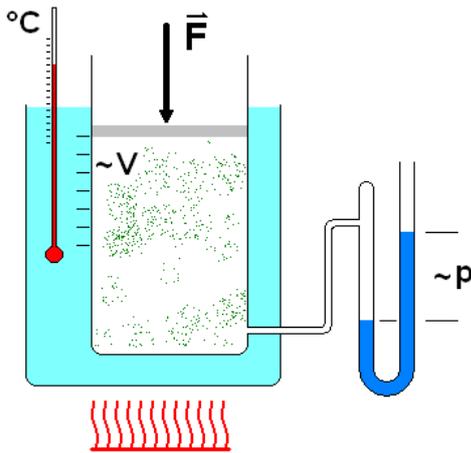
1.4 **Ideales Gas**
 1.4.1 **Phänomenologische Theorie**

a) Gesetz von Boyle Mariotte für $T = \text{const}$:



→

b) Gesetz von Charles für $p = \text{const}$:



→

→ Absolute Temperatur T:

→ Volumenausdehnungskoeffizient von Luft γ :

c) Gesetz von Avogadro:

Unabhängig von der Teilchenart skaliert das Volumen eines (idealen) Gases bei konstantem Druck und Temperatur linear mit der Teilchenzahl:

→ Bei Standardbedingungen für Gase, d.h. $p = 1 \text{ bar}$ und $T = 0 \text{ °C}$ haben alle (id.) Gase das gleiche Molvolumen von $\sim 22,4 \text{ Liter}$.

Zusammenfassend:

Gesetz von Boyle Mariotte:

+

Gesetz von Charles:

+

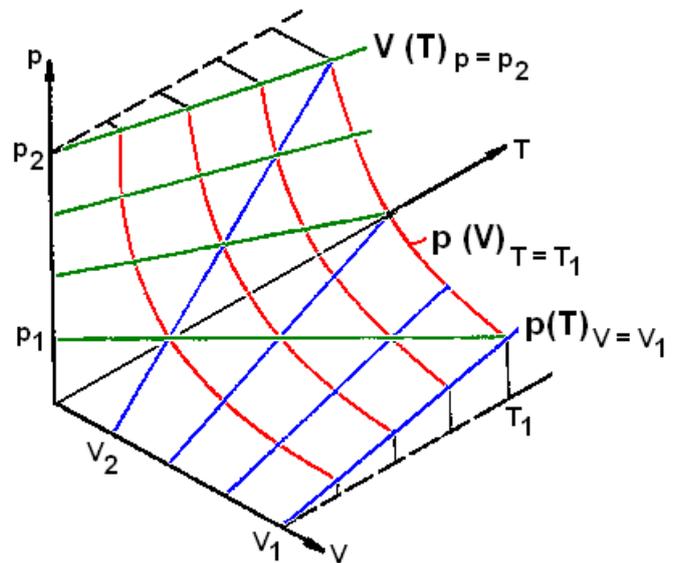
Gesetz von Avogadro:



Zustandsgleichung des idealen Gases:

molare Gaskonstante: $R = R_m = 8,31451 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 0,0831451 \text{ bar}\cdot\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

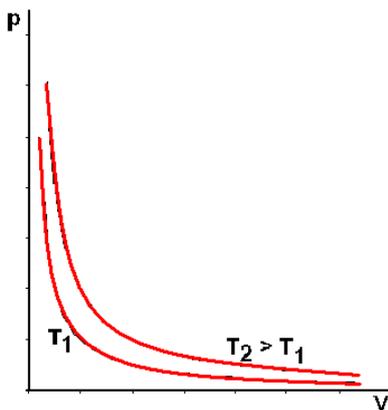
Ideales Gas gute Näherung falls:
-
-
→



Zustandsdiagramme als Schnitt durch Zustandsfläche:

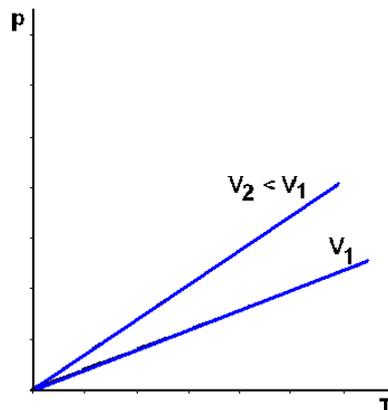
$T = \text{const.} \rightarrow$

Isothermen:



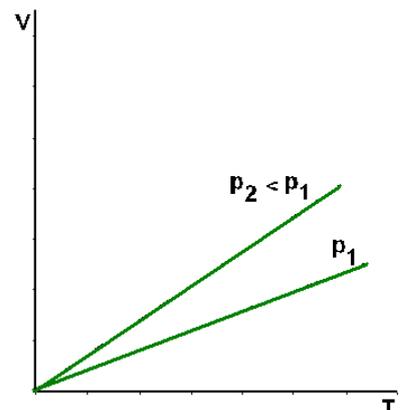
$V = \text{const.} \rightarrow$

Isochoren:



$p = \text{const.} \rightarrow$

Isobaren:

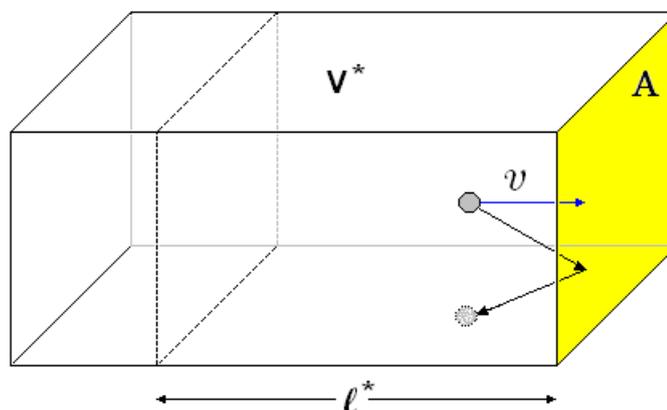


1.4.2 Kinetische Gastheorie

Vereinfachtes Modell eines Gases:

- Gas bestehe aus lauter gleichen sehr kleinen harten Kugeln
- Teilchenabstand \gg Teilchengröße (d.h. das Eigenvolumen ist vernachlässigbar)
- Bis auf elastische Stöße gebe es keine Wechselwirkungen
- Die Bewegung sei vollkommen ungeordnet (d.h. „kein Wind“)
- Alle Teilchen sind in erster Näherung gleich schnell

Betrachte quaderförmigen Ausschnitt eines Gasvolumens mit N Teilchen pro Volumen V , wobei innerhalb der Zeit Δt aufgrund ihrer endlichen Geschwindigkeit nur Teilchen aus dem Volumen V^* die Wand der Fläche A erreichen können:



In der Zeit Δt erreicht jedes 2. Teilchen mit $|v_x| > 0$ aus $V^* = l^* \cdot A$ die Wand A . Die Zahl der Stöße N^* ist dann

$$N^* = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot V^* = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot v_x \cdot \Delta t \cdot A$$

Die Impulsübertragung Δp pro Stoß ist wegen $p'_x = -p_x$: $\Delta p = 2 p_x = 2 m v_x$

Die zeitliche Änderung des Impulses entspricht einer Kraft $F_i = \Delta p_x / \Delta t$ auf die Wand:

$$F = N^* \cdot \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot v_x \cdot \Delta t \cdot A \cdot \frac{2 \cdot m \cdot v_x}{\Delta t} = \frac{N}{V} \cdot A \cdot m \cdot v_x^2$$

Die Teilchen erzeugen daher zusammen auf die Wand den Druck $p = F/A$: $p = \frac{N}{V} \cdot m \cdot v_x^2$

Eigentlich bewegen sich die Teilchen mit der Geschwindigkeit $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$

in beliebiger Richtung. Im Mittel gilt sicher $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ und damit $\overline{v^2} = 3 \overline{v_x^2}$ bzw. $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$

Damit ergibt sich aus dem Ausdruck für den Druck von oben:

$$p \cdot V = N \cdot \frac{1}{3} m \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \cdot \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_{kin}}$$

Nach Boltzmann entspricht die Temperatur bis auf einen Faktor der mittleren

kinetischen Energie der Teilchen:
$$\overline{E_{kin}} = \frac{3}{2} k_B T \quad *)$$

Damit folgt unmittelbar das ideale Gasgesetz,

$$p \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot \frac{3}{2} k_B T = N \cdot k_B \cdot T = n \cdot N_A \cdot k_B \cdot T = n \cdot R_m \cdot T$$

wenn man die (Boltzmann-) Konstante k_B über $N_A \cdot k_B = R_m$ definiert.

*) Anmerkung: Für mehratomige Gase wird dieser Ausdruck im nächsten Kapitel noch geringfügig abgeändert.

Nach diesem Ergebnis können wir eine endgültige Definition der Begriffe Wärme und Temperatur wagen:

A) Wärme Q

Wärme ist die (gespeicherte) kinetische Energie der ungeordneten Bewegung der Atome und Moleküle eines makroskopischen Systems.

B) Temperatur T

Die Temperatur T ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie der ungeordneten Bewegung der Atome und Moleküle eines makroskopischen Systems.

1.5 Weitere Ergebnisse der kinetischen Gastheorie
1.5.1 Freiheitsgrade, spezifische Wärme, Gleichverteilungssatz

Gleichverteilungssatz nach Boltzmann:

Die kinetische Energie verteilt sich (im Mittel) gleichmäßig auf die Freiheitsgrade f aller Moleküle.

→



(also nicht zwangsläufig auf die Moleküle!)

Unter ‚Freiheitsgrad‘ versteht man eine (mikroskopische) Energiespeichermöglichkeit:

- Translation in drei Raumrichtungen: $f_{\text{trans}} =$
- Rotation
 - 2 atomiges (lineares) Molekül (in zwei Raumrichtungen): $f_{\text{rot}} =$
 - 3 oder mehratomiges (nicht-lineares) Molekül (in drei Raumrichtungen): $f_{\text{rot}} =$
- Schwingungen
 - 2 oder mehratomiges Molekül $f_{\text{schw}} =$

Da Schwingung und Rotation der Quantisierung unterliegen (\rightarrow QM), können diese Freiheitsgrade „einfrieren“, wenn die mittlere Energie eines Teilchens bzw. Freiheitsgrades nicht ausreicht um z.B. eine Schwingung anzuregen. Dies ist bei Schwingungen für Moleküle i.d.R. bereits bei Raumtemperatur der Fall!

Die Zahl der Freiheitsgrade zeigt sich unmittelbar bei der spezifischen molaren Wärmekapazität. Im Vorgriff auf Kapitel 2 gilt zusammenfassend:

Stoff	Freiheitsgrade	c_v	c_p
1-atomiges Gas:	3	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$
2-atomiges Gas (tiefe Temperaturen):	5	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$
2-atomiges Gas (hohe Temperaturen):	7	$\frac{7}{2} R$	$\frac{9}{2} R$
Ergänzung: Dulong-Petit' Regel für FK:	6	$\frac{6}{2} R$	$\cong \frac{6}{2} R$

Ideale Gase sind per Definition frei von Wechselwirkungen. Die innere Energie eines idealen Gases ist daher auch ausschließlich in der Bewegung der Teilchen enthalten, und damit nach Boltzmann durch den Ausdruck

$$\frac{1}{n}U = u = N_A \cdot \bar{E}_{kin} = \frac{f}{2} \cdot N_A \cdot k_B T = \frac{f}{2} R_m \cdot T$$

gegeben und somit makroskopisch betrachtet nur von der Temperatur abhängig!

Entsprechend der Definition der spez. Wärmen bzgl. der makroskopischen Inneren Energie U und Enthalpie ergibt sich hiermit in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment:

Spezifische Wärme bei const. Volumen:

$$c_V = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \stackrel{id}{=} \frac{f}{2} R$$

Spezifische Wärme bei const. Druck:

$$c_p = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \stackrel{id}{=} \frac{f+2}{2} R$$

→ Berechnung Wärmemenge

$$dQ = n \cdot c_{p,V} \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta Q = n \cdot \int c_{p,V} \cdot dT \stackrel{c_{p,V}=const}{=} n \cdot c_{p,V} \cdot \Delta T$$

(vgl. Kap. 2)

Zusammenhang c_V und c_p :

Für Gase gilt:

$$c_p = c_V + R$$

Für FK u. Flüssigkeiten gilt:

$$c_p \cong c_V$$

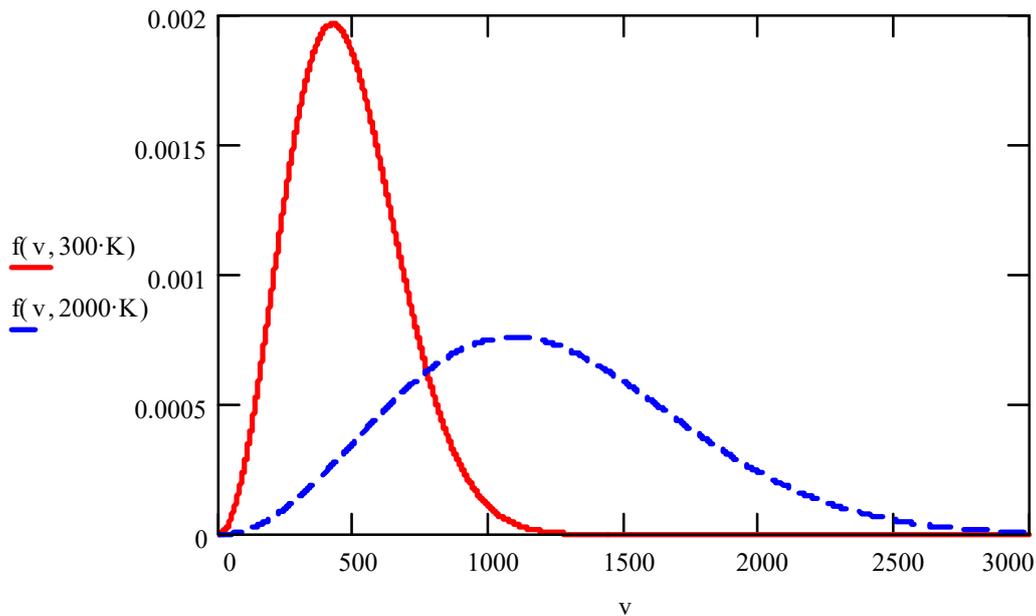
1.5.2 Maxwellverteilung

Eine ausführliche und vollständige Statistik für die Teilchen eines Gases von Boltzmann und Maxwell liefert eine Energie- und die Geschwindigkeitsverteilung:

Maxwellverteilung:

$$f(v) dv = \frac{dN(v)}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

Beispiel für Stickstoff (N_2) bei 300 K und 2000 K:



- Wahrscheinlichste Geschwindigkeit: (Maximum der Kurve)

$$\frac{d}{dv} f(v) \stackrel{!}{=} 0 \quad \rightarrow \quad v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

- Mittlere Geschwindigkeit:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv \quad \rightarrow \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

- Mittlere quadratische Geschwindigkeit:

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) dv} \quad \rightarrow \quad \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Es gilt damit der Zusammenhang: $\sqrt{v^2} : \bar{v} : v_w \cong 1,73 : 1,60 : 1,41$

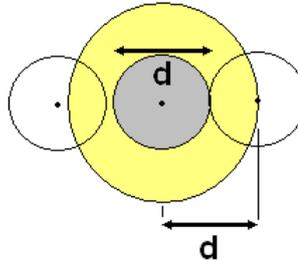
1.5.3 Freie Weglänge, Stoßhäufigkeit und Wärmeleitung von Gasen

Auch wenn die Teilchen in einem Gas sehr klein im Vergleich zum mittleren Teilchenabstand sind, bewegen sie sich doch sehr schnell. Daher kommt es häufig zu Stößen.

Beschreibt man die Teilchenorte durch Punkte im Raum, wird die Teilchengröße durch den effektiven Teilchendurchmesser d im Stoßquerschnitt σ berücksichtigt:

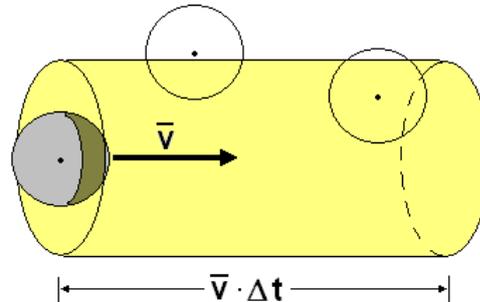
Stoßquerschnitt:

$$\sigma = \pi \cdot d^2$$



Als Stoßzylinder V_Z bezeichnet man das von σ mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit in der Zeit Δt überstrichene Volumen:

$$V_Z = \sigma \cdot \bar{v} \cdot \Delta t \rightarrow \sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \bar{v} \cdot \Delta t$$



(Der Faktor Wurzel 2 ergibt sich aus einer aufwendigeren Rechnung, welche auch die Bewegung der ‚getroffenen‘ Teilchen berücksichtigt.)

Die Zahl von Stößen in der Zeit Δt ergibt sich dann aus der Teilchenzahl η in V_Z :

$$\eta = V_Z \cdot \frac{N}{V} = V_Z \cdot \frac{n}{V} \cdot N_A = V_Z \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot N_A = \dots = \sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \bar{v} \cdot \Delta t \cdot \frac{p}{k_B T}$$

Die Stoßhäufigkeit $Z = \eta / \Delta t$ ist:

$$Z = \sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \bar{v} \cdot \frac{p}{k_B T}$$

Die Zeit τ zwischen 2 Stößen entspricht dem Kehrwert der Stoßhäufigkeit womit für die

mittlere freie Weglänge

$$\bar{l} = \tau \cdot \bar{v} = \frac{1}{Z} \cdot \bar{v} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot p}$$

gilt.

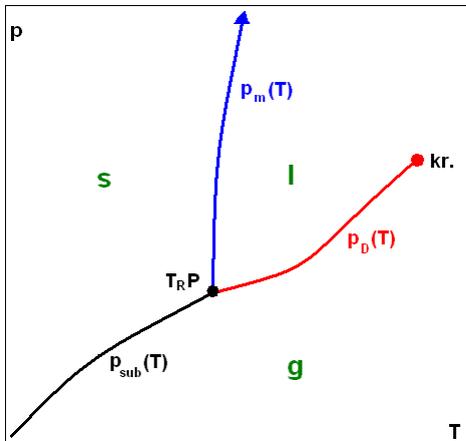
Diese ist besonders wichtig im Zusammenhang mit elektrischen Überschlügen in Gasen, in der Vakuumtechnik und der Wärmeleitfähigkeit von Gasen.

Wärmeleitkoeffizient für Gase:

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot c_v \cdot \bar{v} \cdot \bar{l} \sim \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot c_v$$

1.6 Zustandsdiagramme realer Stoffe

Allgemeines Zustandsdiagramm:



T_{RP} : Tripelpunkt

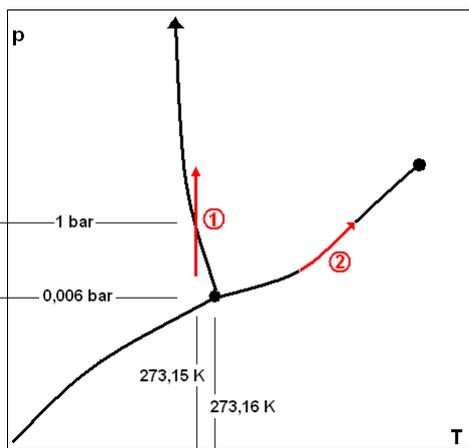
$kr.$: Kritischer Punkt

$p_D(T)$: Dampfdruckkurve

$p_m(T)$: Schmelzdruckkurve

$p_{\text{sub}}(T)$: Sublimationsdruckkurve

Anomalie des Wassers:



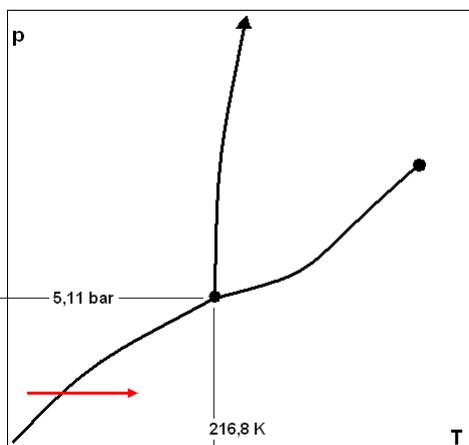
1) Verflüssigung bei Druckerhöhung, weil:

-

2) Schnellkochtopf funktioniert, weil :

-

„Trockeneis“:



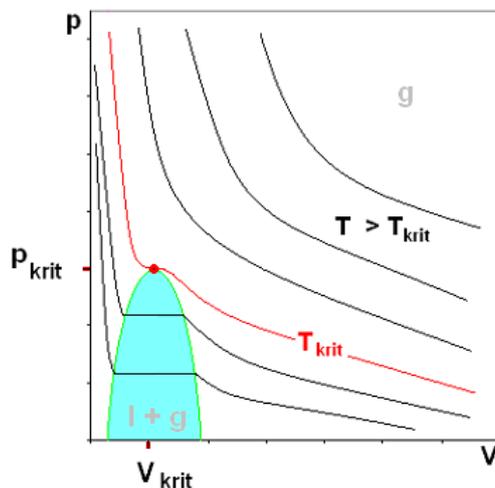
→ Sublimation von CO_2 bei Normaldruck, weil:

-

Bestimmung von Phasengrenzlinien

Phasengrenzlinien werden bestimmt indem man Druck und Temperatur verändert, bis man einen Phasenübergang beobachtet. Aufgrund der dabei umgesetzten latenten Wärme (vgl. Kap. 2.2.2) geschieht das i.d.R. nicht schlagartig, so dass eine Messung von p und T möglich ist. Ein gutes Beispiel ist hier ‚Eiswasser‘: Befinden sich ausreichend viele Eiswürfel in flüssigem Wasser (und ist der Wärmeübergang nach außen gering, z.B. durch ein Dewargefäß), dann hat das Wasser-Eis-Gemisch (nach wenigen Minuten) eine Temperatur von sehr genau 0°C .

Durch geeignete äußere Zwangsbedingungen kann auch ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen erreicht werden, wodurch eine Messung sehr genau durchgeführt werden kann. Variiert man z.B. das Volumen bei gegebener Temperatur, erreicht man im pV -Diagramm ein Gebiet, in dem flüssige und gasförmige Phase koexistieren, soweit die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur T_{krit} ist. (vgl. auch Kap 5.2.1)



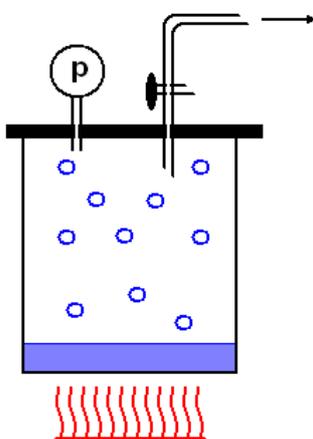
T : Isothermen

T_{krit} : kritische Isotherme

g : gasförmig

$l + g$: 2 Phasenmischgebiet

Beispiel Dampfdruckkurve:



Messablauf:

- 1) Wasser in geschlossenen Behälter geben
- 2) Luft mit Vakuumpumpe abpumpen
- 3) Behälter verschließen
- 4) Der sich nach kurzer Zeit einstellende Druck entspricht dem Dampfdruck der Flüssigkeit (z.B. Wasser), soweit eine flüssige Phase noch vorhanden ist(!).
- 5) Behälter temperieren und Druck = Dampfdruck als Funktion der Temperatur messen.

1.6.0 Zustandsgleichungen realer Gase

Reale Stoffe bestehen aus Teilchen/Molekülen endlicher Größe, so dass diese sich bei Abkühlung und/oder Druckerhöhung so nahe kommen, dass Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden können. Dies äußert sich z.B. in Abweichungen vom idealen Gasgesetz und der Beobachtung, dass sich Gase bei hinreichend tiefen Temperaturen verflüssigen lassen. Ziel ist es zunächst, eine verbesserte Gasgleichung für reale Gase zu erhalten, welche z.B. auch Wasserdampf bei Temperaturen knapp oberhalb der Siedetemperatur gut beschreibt. Größe der Teilchen, Art und Stärke der Wechselwirkung sind stoffspezifisch, weshalb jede Art von Korrekturfaktor auch stoffspezifisch bestimmt werden muss.

1.6.1 Virialansatz

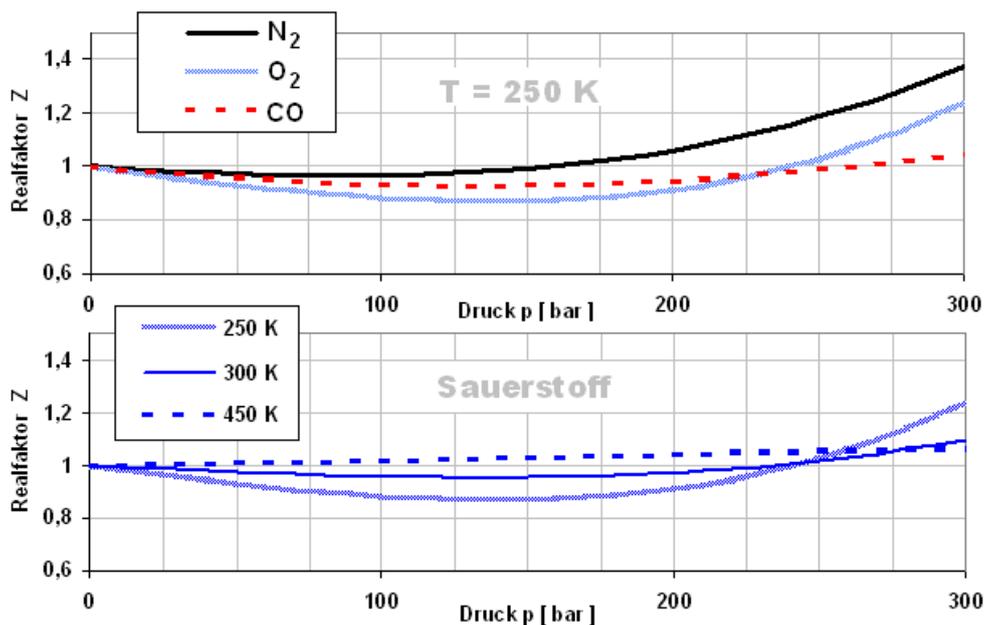
Die pragmatischste Methode zur Beschreibung eines realen Gases ist die Einführung eines rein empirischen Korrekturfaktors Z über

$$p \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T$$

welcher stoffspezifisch die Abweichung eines realen Gases vom idealen Gasgesetz beschreibt. Der Realfaktor $Z = Z(p, T)$ ist dabei nicht nur stoffspezifisch sondern zudem eine Funktion von Druck und Temperatur wie die experimentell bestimmten Faktoren im Beispiel unten zeigen. Anstatt für jeden Stoff Unmengen von Zahlen zu tabellieren, wird Z als Potenzreihe in p als Funktion von T angegeben:

$$Z(T) = 1 + B(T) \cdot 10^{-3} \cdot p + C(T) \cdot 10^{-6} \cdot p^2 + D(T) \cdot 10^{-9} \cdot p^3$$

Die temperaturabhängigen Parameter B , C und D ($A \equiv 1$) sind die *Virialkoeffizienten* und in Tab. B für einige Stoffe aufgelistet.



1.6.2 Van der Waals Gleichung

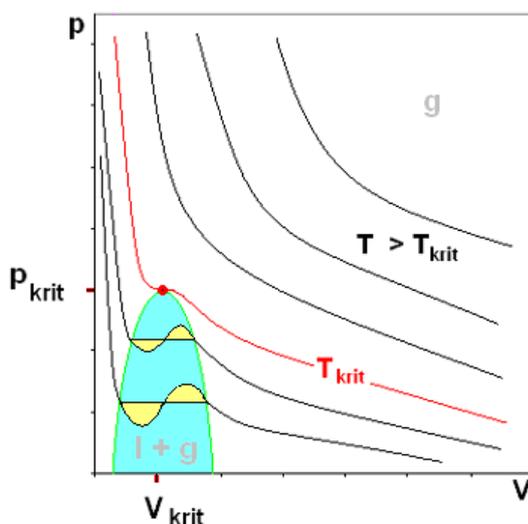
Van der Waals (1837 - 1923) kommt aufgrund mikroskopischer Überlegungen zu einer physikalisch begründeten Korrektur der idealen Gasgleichung:

1. Die Berücksichtigung des Eigenvolumens der Gasteilchen mit einem Term b (Das für die Bewegung verfügbare Volumen wird um b verringert, bzw. das Gesamtvolumen um b vergrößert.)
2. Eine (offenbar immer) anziehende Wechselwirkung zwischen den Teilchen führt zu einer Verringerung des (gemessenen) Drucks. Der Wechselwirkungsparameter a wird in der Korrektur durch das Molvolumen zum Quadrat geteilt, da die WW nur bei kleinen Molvolumina (Teilchenabständen) relevant ist. Den Term a/V_m^2 nennt man auch *Binnendruck*.

Van der Waals Gleichung:



Die Korrekturterme a und b sind hierbei *Stoffkonstanten*, und nicht von Druck oder Temperatur abhängig (vgl. → Tab. A). Zudem lassen sie sich im pV -Diagramm aus der waagerechten Isothermen durch den kritischen Punkt bestimmen. Sie sind damit vollständig (und einfach!) aus dem kritischen Druck und Temperatur bestimmbar. Nach einer relativ kurzen Rechnung folgt:



$$b = \frac{R T_{krit}}{8 p_{krit}} \quad a = 27 \cdot b^2 \cdot p_{krit}$$

Die mit der v.d.W. Gleichung berechneten Isothermen beschreiben sogar recht gut den 2-Phasen Koexistenzbereich ($l+g$), wenn man den unphysikalischen ‚Schlenker‘ mit Hilfe der sog. Maxwellkonstruktion (eingeschlossene Flächen ober- und unterhalb der Geraden sollen gleich groß sein) durch ein Waagerechte ersetzt.

Im Gegensatz zu den Virialkoeffizienten ist die v.d.W. Gleichung nicht nur physikalisch begründet, sondern ohne weitere Messungen viele Daten bekannter Gase verfügbar. Zudem sind auch qualitative Rechnungen bei realen Gasen möglich (vgl. Kap. 2.3.5).

1.6.3 Gleichung von Redlich und Kwong

Die Gleichung von Redlich und Kwong ist eine Verfeinerung der v.d.W. Gleichung und führt quantitativ zu einer etwas besseren Beschreibung realer Gase.

$$\left(p + \frac{a'}{\sqrt{T} \cdot V_m (V_m + b')} \right) \cdot (V_m - b') = R \cdot T$$

Die Parameter a' und b' (\rightarrow Tab. C) lassen sich analog zur v.d.W. Gleichung aus den Daten des kritischen Punktes bestimmen. Hier gilt:

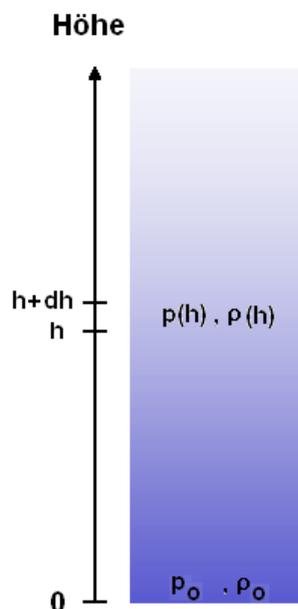
$$b' = 0,08664 \frac{R \cdot T_{krit}}{p_{krit}} \quad a' = 56,95 \cdot b'^2 \cdot p_{krit} \cdot \sqrt{T_{krit}}$$

1.7 Luft

Die Luft unserer Atmosphäre besteht aus einem komplexen Gemisch von Gasen, in Vol% oder Mol% gilt für trockene Luft ca: $N_2 \sim 78\%$; $O_2 \sim 21\%$; $Ar \sim 0,9\%$; $CO_2 \sim 0,038\%$; sonstige Gase jeweils < 20 ppm. Zusätzlich, je nach Temperatur, Bodennähe und Vorgeschichte, enthält Luft noch Wasserdampf in der Größenordnung von 1 % und natürlich auch Schwebstoffe (Aerosole, Staub) wodurch die physikalischen Eigenschaften der Luft wesentlich beeinflusst werden. Insbesondere die Variation des Wasserdampfgehaltes durch Verdunstung und Kondensation ist mit den damit verbundenen Übergangswärmen wetterbestimmend.

1.7.1 Die Barometrische Höhenformel

beschreibt den Luftdruck als Funktion der Höhe, welcher durch den Schweredruck der Luftsäule auf dem betrachteten Volumenelement entsteht. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten ist das Gasgemisch Luft gut kompressibel, weshalb der Luftdruck ‚nach oben‘ abnimmt. Man betrachtet daher den Druckbeitrag dp , der durch eine Luftschicht dh durch ihren Schweredruck entsteht, berücksichtigt dabei die auch von der Höhe abhängige Dichte $\rho(h)$ und erhält schließlich nach partieller Integration den Luftdruck als Funktion der Höhe h :



- $dp = -\rho(h) \cdot g \cdot dh$

- $p = \frac{nRT}{V} = \frac{n \cdot M}{V} \cdot \frac{R}{M} T = \rho \cdot \frac{R}{M} \cdot T$

→ für $T = const$ gilt also: $\frac{p}{\rho} = const \rightarrow \frac{p(h)}{\rho(h)} = \frac{p_0}{\rho_0}$

→ $dp = -\frac{\rho_0}{p_0} p(h) \cdot g \cdot dh$, partielle Integration →

→



Die barometrische Höhenformel kann nur für (vergleichsweise grobe) Abschätzungen verwendet werden, da weder die Temperatur noch die Zusammensetzung der Luft konstant sind. Wesentlich ist hierbei auch der Wasserdampfgehalt, der aufgrund des Wettergeschehens stark variiert.

1.7.2 Luftfeuchtigkeit

Warum verdampft (verdunstet) Luft, bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes? Dies lässt sich nicht nur verstehen, wenn man das Phänomen innerhalb der kinetischen Gastheorie mikroskopisch betrachtet. Auch makroskopisch kommt man zu einer richtigen Beschreibung, wenn man berücksichtigt, dass der entstehende Wasserdampf nicht als Reinstoff sondern als Gemisch vorliegt: Entsprechend dem Gesetz von Dalton

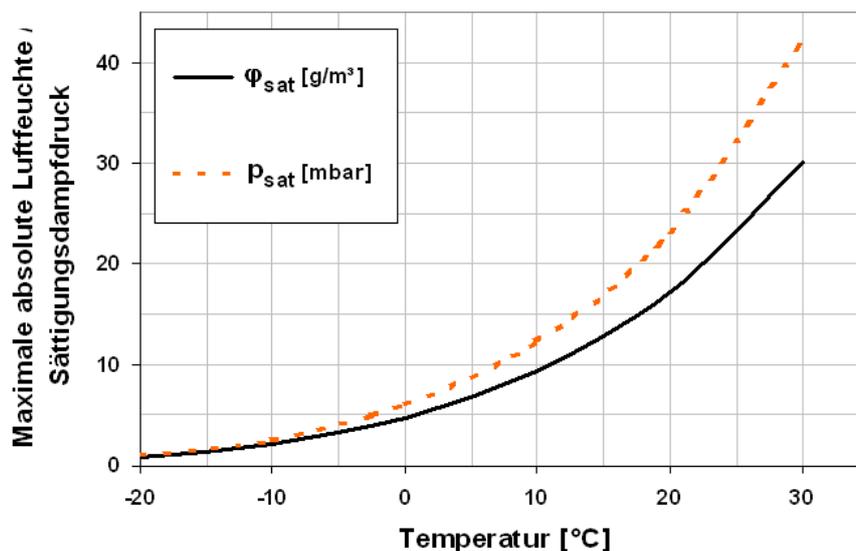
$$p = \sum_i p_i \quad \text{mit} \quad p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

müssen wir daher statt des Gesamtdruckes von ca. 1 bar den Partialdruck des Wasserdampfes ansetzen, womit die Siedetemperatur entsprechend der Dampfdruckkurve für H₂O sinkt. Wasser verdunstet an Luft also so lange, bis der (temperaturabhängige) Sättigungsdampfdruck $p_{\text{sat}}(T)$ erreicht ist, welcher bis auf Korrekturen zweiter Ordnung dem Wasserdampfpartialdruck $p_D(T)$ entspricht. Aufgrund des tages- und jahreszeitenbedingten ständigen Temperaturwechsels in der Atmosphäre, Konvektion von Luftmassen oder z.B. Lüftung beheizter Räume kommt es daher zu einem ständigen Wechsel von Verdunstung und Kondensation.

Maße für den Wasserdampfgehalt von Luft, d.h. die Luftfeuchte:

- Absolute Luftfeuchte φ [g/m³]:
$$\varphi := \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$$

Die maximal mögliche Luftfeuchte $\varphi_{\text{max}} = \varphi_{\text{sat}}$ [g/m³] bzw. der Sättigungsdampfdruck p_{sat} [mbar] sind (vgl. Dampfdruckkurve) temperaturabhängig (!):



- Relative Luftfeuchte φ_{rel} [%]:

$$\varphi_{rel} := \frac{\varphi}{\varphi_{max}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}}$$

- Der Taupunkt T_d [K, °C], entspricht der Temperatur, bei der bei Abkühlung Kondensation einsetzt bzw. einsetzen würde. Mit der Temperaturabhängigkeit von φ_{max} (vgl. Grafik oben) ist damit auch die absolute Feuchte φ definiert.

In der Bauphysik versteht man unter dem Taupunkt den Ort (z.B. in einem Wandaufbau), an welchem Kondensation auftritt. Dies ist sinnvoll, da sowohl Temperatur als auch die absolute Feuchte hier stärker mit dem Ort als mit der Zeit variieren.

2 Energieumsatz bei Stoffumwandlungen

2.1 Erster Hauptsatz

Die Innere Energie U eines Systems ist ...

Eine Änderung der inneren Energie U erfolgt nur über einen

- Wärmetransport ΔQ und/oder über
- Arbeit ΔW im mechanischen Sinne (,d.h. Prozesse die sich auf das bloße Heben und Senken von Gewichten abbilden lassen).

(Unter Wärme versteht man die Summe der stochastisch verteilten kinetischen Energie, unter Wärmetransport den Energietransport aufgrund mikroskopisch stochastischer Prozesse wie z. B. Wärmeleitung oder Wärmestrahlung; also Energietransport, welcher sich nicht auf das bloße Heben und Senken von Gewichten abbilden lässt .)

Für ein geschlossenes System gilt daher:

Diese Aussage wird oft schon als 1.HS bezeichnet, da sie die Energieerhaltung aus Gründen der Eindeutigkeit impliziert. Deutlicher ist jedoch:

Für ein abgeschlossenes System gilt:

→ Es existiert kein Perpetuum Mobile 1. Art, d.h. ...

Folge des 1. HS: U ist Zustandsgröße, d.h. $\oint dU = 0$.

„Beweis“ durch Annahme des Gegenteils:

Wäre U keine Zustandsgröße, wäre auch ein Weg/Kreisprozess im ZR denkbar für den das Wegintegral nicht null wäre. Somit wäre auch ein Perpetuum Mobile 1. Art möglich.

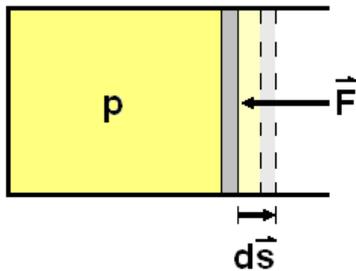
→ Es existiert ein totales Differential für U . Wird der Zustand eines geschlossenen Systems eindeutig mit V und T definiert so lautet das totale Differential für $U(V,T)$:

andererseits

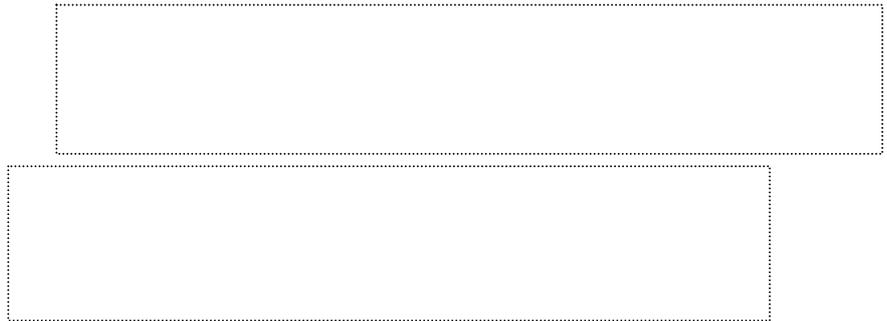
im Folgenden

2.1.1 Volumenarbeit

Ändert sich das Volumen eines Systems in Folge irgendeiner Störung so wird stets mechanische Arbeit im Sinne von „Kraft x Weg“ geleistet. Eine beliebige Volumenänderung lässt sich immer aus vielen kleinen Kolbenartigen Volumenänderungen an der Oberfläche des Systems zusammengesetzt denken. Betrachte daher die geleistete Arbeit eines idealen Gases welches sich in einem Zylinder ausdehnt und einen Kolben gegen eine äußere Kraft \vec{F} nach außen schiebt:



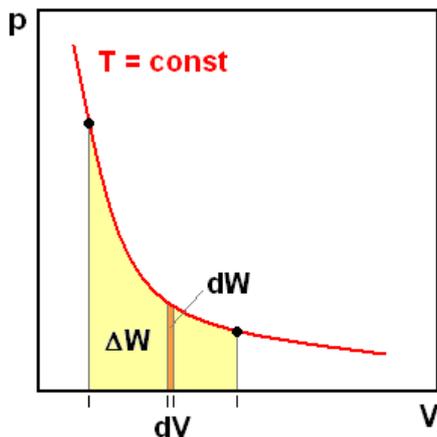
→ Volumenarbeit ΔW :



Da sich, wie in diesem Beispiel, der Druck des Gases während des Prozesses verändert muss die Volumenarbeit differentiell definiert werden. (Vgl. Beispiele unten)

1) Berechnung Volumenarbeit bei isothermer Expansion eines idealen Gases:

Verfolge Prozess im pV -Diagramm, dem sog. Arbeitsdiagramm: Das Integral $p dV$ ist hier direkt als Fläche unter der Isothermen interpretierbar *.



„Isotherm“ bedeutet im Diagramm längs einer Isothermen, z.B. aufgrund fehlender thermischen Isolation oder beliebig langsam, so dass die Temperatur stets der (konstanten) Umgebungstemperatur entspricht. Das heißt nicht, dass kein Wärmefluss stattfinden würde, im Gegenteil: Ein Wärmefluss muss stattfinden, damit sich die Temperatur nicht ändert! (vgl. auch „innere Energie ideales Gas“ nächstes Kapitel.)

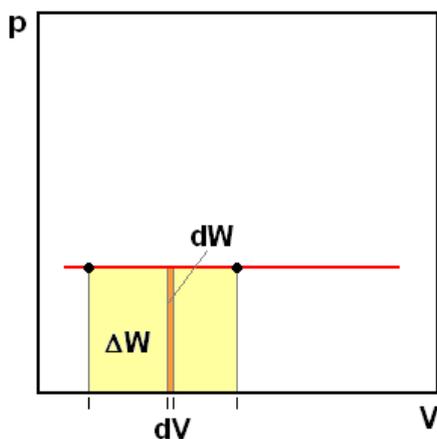


Hier wird auch die Vorzeichenkonvention noch einmal deutlich: Bei der Expansion ist ΔV positiv und damit ΔW negativ: Das System verrichtet Arbeit, gibt also Energie nach außen ab womit die innere Energie des Systems kleiner wird.

*) Verläuft der Prozess *nicht* isotherm, also im pV-Diagramm entlang eines anderen Weges von Zustand 1 nach Zustand 2, ergibt sich für die Volumenarbeit offensichtlich ein anderes Ergebnis. Das (Weg-) Integral über $p dV$ ist offensichtlich wegabhängig und die Volumenarbeit daher auch offensichtlich *keine* Zustandsgröße!

2) Berechnung Volumenarbeit bei isobarer Expansion eines idealen Gases:

Hierbei handelt es sich eher um einen Spezialfall, da sich bei einem idealen Gas der Druck bei Expansion normalerweise immer ändert. Betrachtet man aber z.B. den Dampf einer verdampfenden Flüssigkeit näherungsweise als ideales Gas, dann wird z.B. gegen den konstanten Druck der Atmosphäre Volumenarbeit geleistet:



Der Prozess verläuft hier im pV-Diagramm entlang einer Isobaren. Da p während des Prozesses konstant bleibt, reduziert sich das Integral auf eine einfache Multiplikation mit der Volumenänderung ΔV .

Neben der Volumenarbeit kann an/von einem System auch andere Art von Arbeit geleistet werden, z.B. elektrische oder magnetische Arbeit bei der Polarisation von dielektrischen oder magnetischen Materialien oder durch elektrischen Strom, was insbesondere für die Elektrochemie sehr wichtig ist.

Soweit nicht explizit auf solche andere Arten von Arbeit verwiesen wird, ist im Folgenden mit Arbeit die Volumenarbeit gemeint.

2.1.2 Spezifische Wärmekapazität

Unter Wärmekapazität versteht man die Wärmespeicherfähigkeit eines Körpers bzw. einer Stoffmenge. Sie bestimmt welche Wärme einem Körper zugefügt werden muss, um eine Temperaturänderung von 1 K zu bewirken. Da wir mittlerweile von Volumenausdehnung und der damit verbundenen Volumenarbeit wissen, definieren wir jetzt etwas strenger als in Kap. 1.2.3 die Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

bzw. die spezifische (molare) Wärmekapazität

Da mit der Einschränkung „bei konstantem Volumen“ auch jegliche Volumenarbeit ausgeschlossen ist, entspricht der Wärmeumsatz hier der Änderung der inneren Energie des Systems. Die allgemeine Definition von c_V unter der Verwendung der Zustandsgrößen U und T lautet daher:

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

(vgl. totales Differential von $U = U(V,T)$ in Kap.2.1!)

Für isochore Prozesse (das Volumen bleibt konstant) gilt damit $dU = dQ = n c_V dT$ *,

im Allgemeinen gilt immer

und für ein T-unabhängiges c_V folgt:

*) $dU = dQ$ gilt streng nur, wenn neben der Volumenarbeit auch keine anderer Art von Arbeit bei dem Prozess verrichtet wird.

2.1.3 Die Innere Energie des idealen Gases

Ideale Gase sind per Definition frei von Wechselwirkungen. Die innere Energie eines idealen Gases ist daher auch ausschließlich in der Bewegung der Teilchen enthalten, und nach Boltzmann (vgl. Kap.1.5.1) durch den Ausdruck

$$\frac{1}{n}U = u = N_A \cdot \overline{E}_{kin} = \frac{f}{2} \cdot N_A \cdot k_B T = \frac{f}{2} R_m \cdot T$$

gegeben und somit makroskopisch betrachtet nur von der Temperatur abhängig!

Daher ist bei einem idealen Gas eine Änderung der inneren Energie U mit



gegeben.

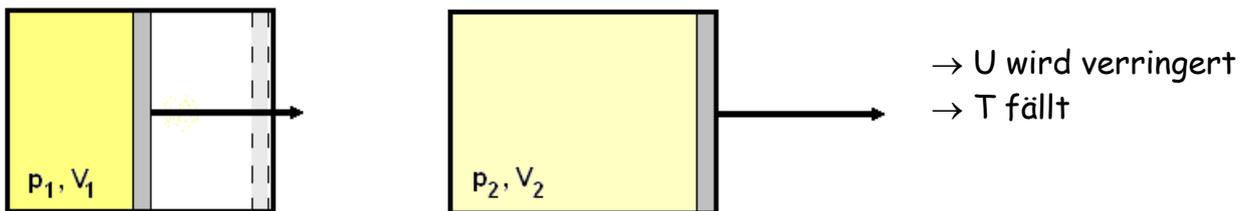
Für ein beliebiges einatomiges Gas ($f=3$) ergibt sich daher für die molare Wärmekapazität



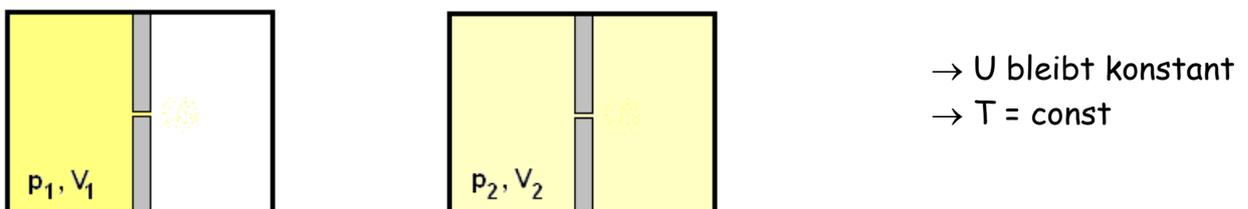
Für mehratomige Gase mit $f > 3$ berechnet sich c_V entsprechend und ist nur von der Zahl der Freiheitsgrade und nicht z.B. von der Atomart abhängig. Auch „ideale“ Festkörper haben alle die gleiche molare Wärmekapazität von $3R$, da man 3×2 Schwingungsfreiheitsgrade, also $f=6$, ansetzt. (→ „Dulong-Petit“)

Das für ein ideales Gas $U=U(T)$ gilt zeigt sich prinzipiell auch im Experiment: Betrachte hierbei die Expansion eines idealen Gases auf zwei verschiedenen Arten:

- 1.) Adiabatische Expansion durch Kolbenverschiebung: Es wird Volumenarbeit geleistet, wegen thermischer Isolation kann aber keine Wärme ausgetauscht werden.



2. Adiabatische Expansion durch Überströmen: Es wird keine Volumenarbeit geleistet, und wegen thermischer Isolation auch keine Wärme ausgetauscht.



Das (schwierige) Experiment zeigt, dass die Temperatur bei nahezu idealen Gasen nahezu unverändert bleibt, bei realen Gasen aber nicht! (→ vgl. *Joule Thomson Effekt, Effusion*).

(Warum sollte bei einem idealen Gas U auch vom Volumen abhängig sein ?)

2.2 Enthalpie

Bei jedem Wärmeumsatz wird nach 2.1.1 aufgrund thermischer Ausdehnung auch Volumenarbeit geleistet, wenn das Volumen nicht durch geeignete Maßnahmen konstant gehalten wird. Dies ist jedoch allenfalls bei Gasen realisierbar, bei Festkörpern und Flüssigkeiten aufgrund der kleinen Kompressibilität kaum möglich. Zudem laufen viele Prozesse, insbesondere die meisten chemischen Reaktionen, bei Normaldruck $p = p^\circ$ ab.

Eine Änderung der inneren Energie U entspricht somit i. A. nicht dem Wärmeumsatz sondern entsprechend dem 1. HS gilt $dU = dQ - pdV$ bzw. $dQ = dU + pdV$.

Man definiert daher die neue Zustandsgröße Enthalpie H :

$$H = U + pV$$

Für den meistens gegebenen Fall von $p = \text{const}$ ist damit $dQ = dU + pdV + Vdp = dH$ und die umgesetzte Wärme durch eine Zustandsgröße beschrieben.

Als unabhängige Variable wählt man für die Enthalpie praktischer Weise p und T :

Totales Differential von $H(p, T)$:

$$dH = c_p dT + [V - T(\alpha/c_p)] dp$$

Für konstanten Druck entspricht eine Änderung der Enthalpie dem Wärmeumsatz, daher definiert man die

Spezifische Wärme bei
konstantem Druck:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Für const. Druck folgt damit für die bei einem Prozess umgesetzte

differentielle Wärmemenge dQ :

$$dQ = c_p dT$$

Für ein T-unabhängiges c_p folgt:

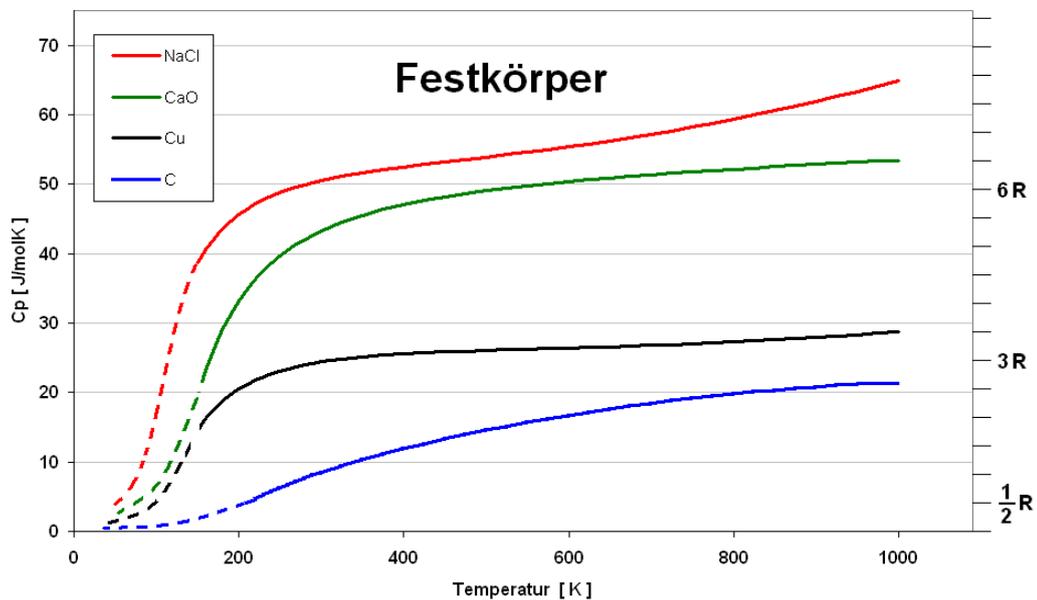
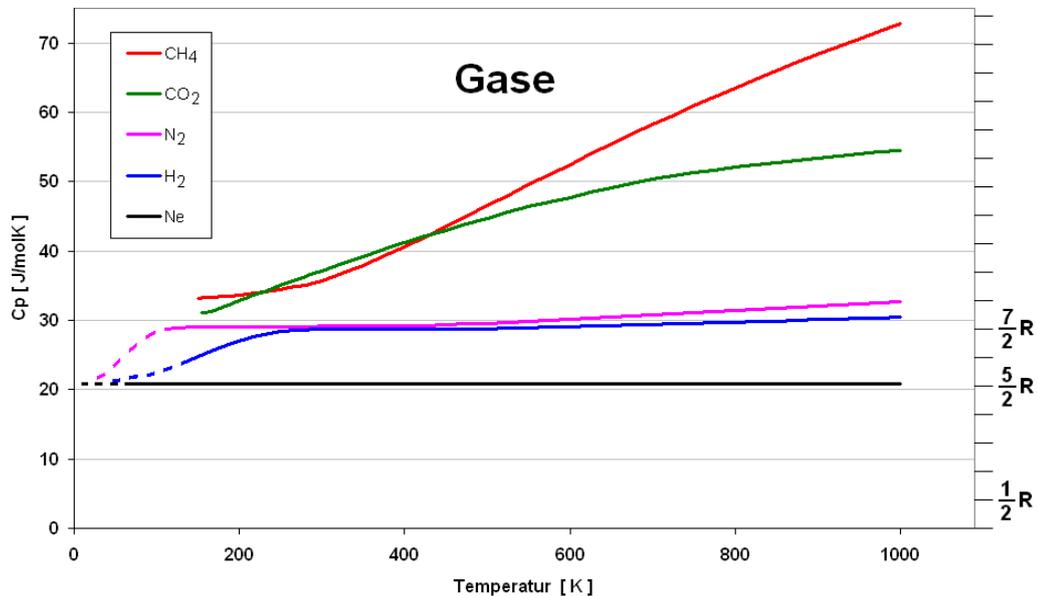
$$\Delta H = c_p \Delta T$$

i. A. ist die spezifische Wärme jedoch deutlich temperaturabhängig (vgl. 2.2.1) und damit gilt für ΔQ :

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

2.2.1 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme

Aufgrund von z.B. struktureller Veränderungen von Festkörpern ist dort eine Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme zu erwarten, aber auch bei Gasen ändert sich aufgrund zunächst „seltsamer“ quantenmechanischer Effekte die spez. Wärme mit der Temperatur:



Da die Energie von Schwingungs- und Rotationszuständen quantisiert ist, „frieren“ diese bei tiefen Temperaturen ein. Da die Energie entsprechend Boltzmann statistisch auf die Freiheitsgrade verteilt ist, ist der Temperaturverlauf für die (makroskopische) molare Wärmekapazität aber stetig. Die Translationsenergie ist dagegen *nicht* quantisiert.

Massen, Massenträgheitsmomente, Bindungskräfte und -längen etc. sind molekül- bzw. stoffspezifische Größen. Die T - Abhängigkeit von $c_p(T)$ wird meist mit einer

Potenzreihe dargestellt:

$$c_p(T) = A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6}T^2$$

Für einige Stoffe sind die Reihenentwicklungsparameter in Tab D dargestellt. Für einen Wärmeumsatz bei konstantem Druck gilt damit für ΔQ :

$$\frac{1}{n} \cdot \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} \left[A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^5 \frac{1}{T^2} + D \cdot 10^{-6}T^2 \right] dT$$

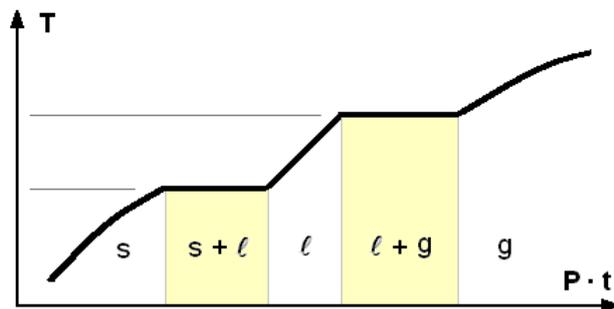
Für die Reihenentwicklung von oben ist die allgemeine Lösung des Integrals:

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = \left\{ A \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} B \cdot 10^{-3} (T_2^2 - T_1^2) - C \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{1}{3} D \cdot 10^{-6} (T_2^3 - T_1^3) \right\}$$

Liegt zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 eine Phasenumwandlung (ändert sich z.B. der Aggregatzustand) muss das obige Integral ‚stückweise‘ mit den entsprechenden Parametern berechnet werden. Zudem muss der mit der Umwandlung verbundene Wärmeumsatz berücksichtigt werden (\rightarrow latente Wärme).

2.2.2 Latente Wärme

Als latente (= versteckte) Wärme bezeichnet man die bei konstanter Temperatur umgesetzte Wärme, was i. A. mit einem Phasenübergang verbunden ist. (Damit sind nicht nur Änderungen des Aggregatzustandes gemeint sondern auch z.B. eine Umkristallisation eines Festkörpers oder der Übergang von der paramagnetischen in die ferromagnetische Phase.)



Bsp: Schmelzen + Verdampfen

Diese latente Wärme bzw. Umwandlungsenthalpie h_u ist die Energie bzw. Wärme, welche für die Phasenumwandlung ‚benötigt‘ wird. Damit gilt für den gesamten Wärmeumsatz bei Temperaturänderung einer Stoffmenge von T_1 nach T_2 :

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT + h_u$$

2.2.3 Zusammenhang der spezifischen Wärmen c_v und c_p

Bei Flüssigkeiten und Festkörpern ist aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Wärmeausdehnung der Unterschied von c_p und c_v meist vernachlässigbar.

Für ideale Gase gilt nach Definition:

Mit folgt

Für ein einatomiges ideales Gas ergibt sich somit $c_v = \frac{3}{2}R$ und $c_p = \frac{5}{2}R$, usw. (vgl. Kap. 1.5.1).

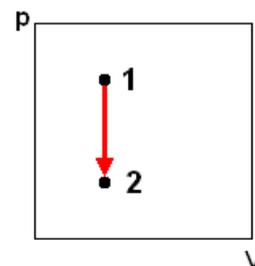
2.3 Idealisierte Zustandsänderungen

Für die Berechnung der Änderung einer Zustandsgröße für einen beliebigen Prozess $1 \rightarrow 2$ ist es per Definition der Zustandsgrößen (Wegunabhängigkeit des Linienintegrals!) unerheblich, wie der Prozess tatsächlich oder im Detail stattfindet. Es ist ausreichend einen beliebigen einfach zu berechnenden Weg zu wählen, der vom Ausgangszustand 1 zum Endzustand 2 führt. Daher werden im Folgenden idealisierte Prozesse betrachtet, die sich bei Bedarf beliebig aneinanderreihen lassen.

2.3.1 Isochore Zustandsänderung

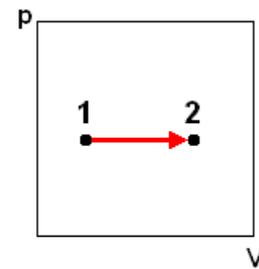
Hier gilt $V = \text{const.}$ bzw. $dV = 0 \rightarrow$

$dU =$ $dH =$
 $dQ =$ $dW =$



2.3.2 Isobare Zustandsänderung

Hier gilt $p = \text{const.}$ bzw. $dp = 0 \rightarrow$

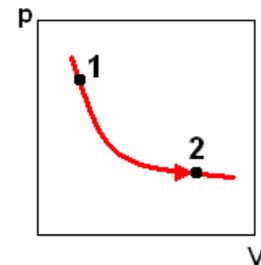


$dU =$	$dH =$
$dQ =$	$dW =$

--

2.3.3 Isotherme Zustandsänderung

Hier gilt $T = \text{const.}$ bzw. $dT = 0$. Für ein ideales Gas gilt wegen $U = U(T)$:



$dU =$	$dH =$
$dQ =$	$dW =$

--

Bsp.: Isotherme Expansion eines id. Gases :

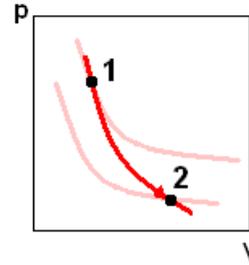
--

Näherungsweise isotherme Prozesse sind i.d.R. sehr langsame Prozesse, so dass durch Wärmeleitung von oder zu einem sehr großen Wärmereservoir (d.h. die Umgebung) die Temperatur des Systems konstant gehalten wird.

2.3.4 Adiabatische Zustandsänderung

Für reversible Prozesse ist auch der Begriff „isentrop“ gebräuchlich. Hier gilt $Q = \text{const.}$ bzw. $dQ = 0$. →

$dU =$	$dH =$
$dQ =$	$dW =$



Noch gesucht ist $p = p(V)$, d.h. die zugehörige Kurve im p-V-Diagramm (Adiabate), z. B. um die adiabatische Kompressibilität berechnen zu können, mit der sich wiederum z. B. die Schallgeschwindigkeit bestimmt.

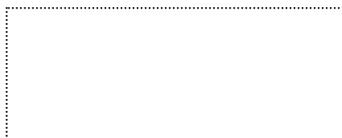
Für ein ideales Gas gilt wegen $U = U(T)$: $dW = dU = n c_v dT$. Leistet das System infolge Expansion Arbeit, so muss damit die innere Energie abnehmen. Da keine Wärme „nachfließen“ kann (und andere Arbeiten ausgeschlossen sein sollen) sinkt die Temperatur des Gases entsprechend.

$$dU = n c_v dT = -p dV = -\frac{nRT}{V} dV \qquad c_v \cdot \frac{1}{T} dT = -R \cdot \frac{1}{V} dV$$

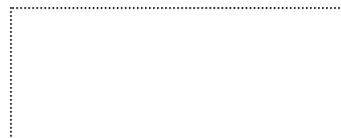
Integration für einen bel. adiabatischen Prozess 1 → 2 liefert:

$$c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = R \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \rightarrow \quad \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{c_v} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^R \quad \rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{c_v}}$$

Mit $c_p = c_v + R$ und dem sog. Adiabatenexponent $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ folgt



bzw.

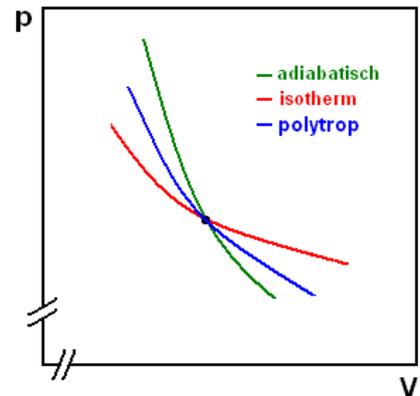


Für Luft (N_2, O_2) gilt $f = 5$ und damit: $\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7/2 \cdot R}{5/2 \cdot R} = \frac{7}{5} = \frac{14}{10} = 1,4$

Näherungsweise adiabatische Prozesse sind i.d.R. sehr schnelle Prozesse, so dass durch (die langsame) Wärmeleitung kein Temperatureausgleich stattfinden kann.

Da reale Prozesse nie ganz adiabatisch (Luft: $\kappa = 1,4$) oder ganz isotherm ($\kappa \rightarrow 1$) ablaufen können, wird der tatsächliche Prozess am besten mit einem Polytropenexponenten η beschrieben, wobei hier immer $\kappa > \eta > 1$ gilt.

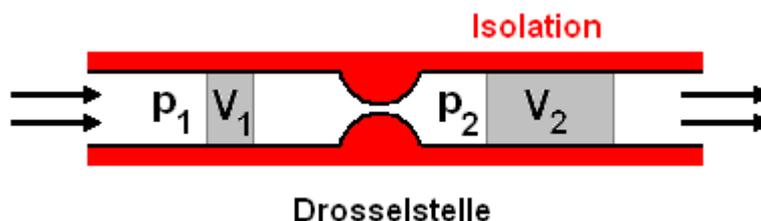
Für die Polytrope gilt dann $p \cdot V^\eta = const$



2.3.5 Isenthalpische Zustandsänderung - Joule Thomson Effekt

Hier gilt $H = const$ bzw. $dH = 0$. Diese Zustandsänderung betrifft vor allem technische Strömungsprozesse, also offene Systeme. Beispielhaft wird hier der sog. Joule-Thomson-Effekt behandelt:

Betrachte ein Teilvolumen V eines strömenden Gases durch Drosselstelle, wobei ein Wärmeaustausch durch eine thermische Isolation verhindert wird, d.h. es gilt $dQ=0$:



Die Drosselstelle erzeugt bei einem strömenden Gas eine Druckdifferenz Δp , d.h. es ist $p_2 < p_1$ und in Folge dessen auch $V_2 > V_1$.

Bei der **Energie und Arbeitsbilanz** für diesen Strömungsprozess wird eine potentiell verrichtete Volumenarbeit und die innere Energie des Gases berücksichtigt:

$$U_1 + p_1 \cdot V_1 = U_2 + p_2 \cdot V_2 \quad \text{d.h.} \quad H_1 = H_2$$

Offenbar ist $\Delta H = 0$ bzw. $dH = 0 \rightarrow$ „isenthalpisch“ .

Experimentelle Beobachtung: T ändert sich hinter Drosselstelle; oft Abkühlung!

A) Ideales Gas:

Betrachtet man das strömende Gas als ideales Gas gilt für eine Enthalpieänderung

$$dH = d(U + p \cdot V) = dU + d(p \cdot V) = n \cdot c_V dT + d(nRT)$$

$$dH = (n \cdot c_V + nR) \cdot dT \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow dT = 0 \rightarrow T = const$$

Mit einem idealen Gas kann also *keine* Änderung der Temperatur beobachtet bzw. erklärt werden. Bei der Expansion hinter der Drosselstelle wird ja auch keine Volumenarbeit verrichtet (vgl. „Effusion“ Kap. 2.1) und da $U = U(T)$ und $dQ = 0$ aufgrund der Isolation gilt, darf sich T auch nicht ändern.

B) Reales Gas (hier: Van der Waals):

Bei einem realen Gas ist U nicht nur von T abhängig, sondern auch von den WW zwischen den Gasmolekülen und damit auch vom Volumen V ! Vereinfacht gilt

$$dU = n \cdot c_V dT + n \cdot dU_{ww} = n \cdot c_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$dH \stackrel{*}{=} (n \cdot c_V + nR) \cdot dT + \frac{a}{V^2} dV \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow dT \neq 0!$$

Aufgrund der Volumenzunahme wird die (attraktive) WW geringer, die für die Trennung der Moleküle notwendige Energie entstammt der kinetische Energie womit die Temperatur fällt!

*) Dieser Ansatz ist (stark) vereinfacht, es fehlt hier noch die Korrektur für p im $p \cdot V$ Term der Enthalpie sowie die Korrektur des Volumens um das Eigenvolumen der Moleküle mit dem Parameter b . Eine etwas genauere Rechnung (vgl. z.B. Gerthsen, Kneser, Vogel; Physik) zeigt: Eine Abkühlung des Gases erhält man nur für $T < T_i$ wobei die sog. Inversionstemperatur von den Konstanten a und b abhängt:

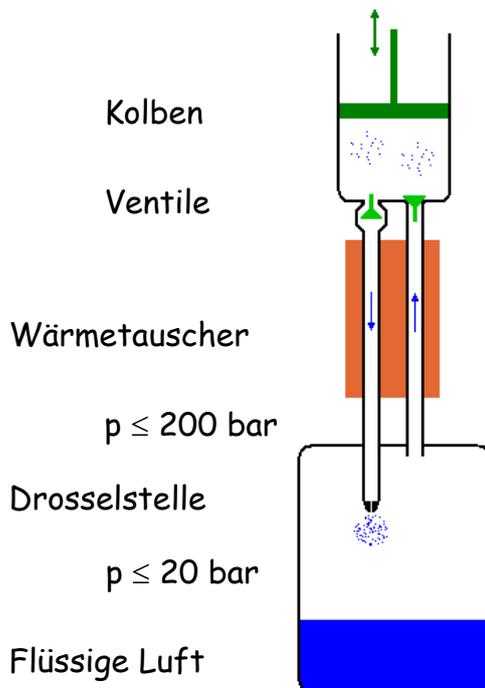
$$T_i = \frac{2 \cdot a}{R \cdot b} \cong \frac{27}{4} \cdot T_{Krit}$$

- Für Luft (N_2 und O_2) ist $T_i \cong 700$ K \rightarrow Abkühlung ‚kein Problem‘
- Für H_2 ist $T_i \cong 200$ K \rightarrow Drosselung führt bei Raumtemperatur zu einer Erwärmung!

Bei hohen Temperaturen verschwindet offensichtlich der Einfluss der WW ($\sim 1/V^2$) während die Korrektur des Molvolumens mit b nur linear mit V abnimmt.

Anwendung des Joule Thomson Effekts: Luftverflüssigung nach Linde

Durch wiederholte Anwendung des Drosseleffekts wird Luft bis zur Verflüssigung bei ca. 83 K (bei Normaldruck) abgekühlt. Durch den Wärmetauscher wird verhindert, dass mit der gasförmigen Luft zuviel Wärme in den „Kaltbereich“ eingetragen wird.



2.4 Reaktionswärme

Nicht nur physikalische Prozesse sondern insbesondere auch chemische Prozesse sind mit einem Wärmeumsatz verbunden, da sich die Bindungsenergie von den beteiligten Edukten und Produkten verändert. In der (chemischen) Thermodynamik wird nach den Details der Reaktion nicht gefragt, sondern („nur“) der Anfangszustand und der (potentielle) Endzustand miteinander verglichen.

2.4.1 Reaktionsgleichung

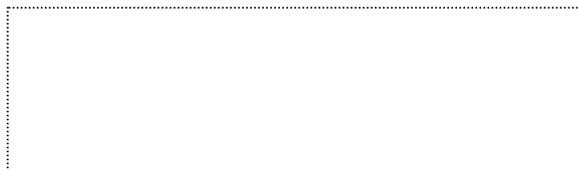
Eine chemische Reaktion wird eindeutig durch die Reaktionsgleichung



beschrieben, wobei die stöchiometrischen Faktoren ν_i den Umsatz von jeweils 1 mol des entsprechenden Produkts bzw. Edukts beschreiben. Falls zweckmäßig kann die Reaktionsgleichung auf beliebige anderer Reaktionsmengen durch Multiplikation mit einem Reaktionsparameter λ umgestellt werden.

Infolge der chemischen Reaktion bleibt zwar die Anzahl der Atome bzw. der chemischen Elemente erhalten, die Molzahl der Stoffe - d.h. der chemischen Verbindungen- kann sich durchaus ändern. Entsprechend Definition ändert sich die Molzahl von jedem Edukt/Produkt um $-/+ n_i = \lambda \nu_i$.

Die Änderung der Gesamtmolzahl



ist insbesondere bei Gasreaktionen wichtig, da sich dadurch bei konstantem Volumen der Druck ändert (vgl. 2.4.2).

2.4.2 Bestimmung der Reaktionswärme

Während ‚normalerweise‘ eher der Druck als konstant angenommen werden kann, (Standard Laborbedingung) wird bei der Messung einer Reaktionswärme das Volumen konstant gehalten, da Edukte und Produkte ‚eingesperrt‘ werden müssen. So kann die Reaktion möglichst vollständig ablaufen und der Wärmeumsatz kann in einem Kalorimeter gemessen werden:

Wird in einem sog. Bombenkalorimeter der Wärmeumsatz gemessen, so entspricht wegen der Randbedingung $V = \text{const}$ $\Delta Q = \Delta U$. Für die Anwendung bei $p = \text{const}$ wird aber die Änderung der Enthalpie ΔH benötigt. Es gilt daher zu unterscheiden:

a) Festkörper und Flüssigkeiten

Ändern sich bei einer Reaktion nur die Molzahlen von Flüssigkeiten oder Festkörpern wird aufgrund der relativ kleinen und ähnlichen Molvolumina nur verschwindend wenig Volumenarbeit geleistet.

Es gilt daher in guter Näherung:



(vgl. A 2.12)

b) Gase

Ändert sich bei einer Reaktion die Gesamtmolzahl der Gase würde bei $p = \text{const}$ Volumenarbeit geleistet werden; bei $V = \text{const}$ ändert sich aber der Druck

näherungsweise mit dem id. Gasgesetz entsprechend: $\Delta p = \Delta n \cdot \frac{RT}{V} \rightarrow$

Für die Änderung der Enthalpie $\Delta H = \Delta Q + V\Delta p$ gilt daher



(vgl. A 2.13)

2.4.3 Standardbildungsenthalpie

Assoziiert man den Wärmeumsatz bei chemischen Reaktionen mit dem Verschwinden oder Erscheinen von chemischen Verbindungen (= Stoffen) und den damit verbundenen Bindungsenergien, so ist es sinnvoll jedem Stoff eine Standardbildungsenthalpie h^0_{298} zuzuordnen.

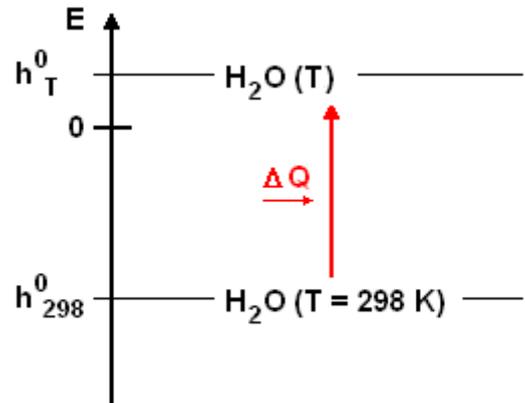
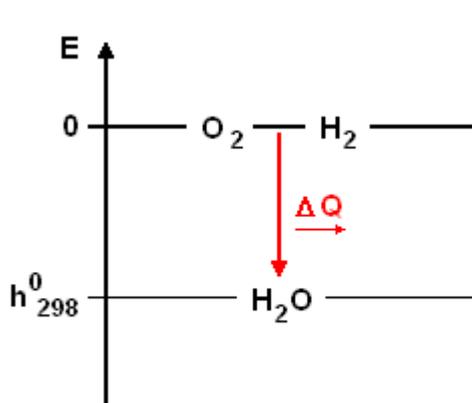
Die molare Standardbildungsenthalpie h^0_{298} eines Stoffes entspricht der Wärmemenge die frei wird, wenn sich der jeweilige Stoff bei Standardzustand ($p = 1 \text{ bar}$ und $T = 298 \text{ K}$) aus den Elementen bildet.

Für Elemente in ihrer natürlichen Form gilt dabei:



(\rightarrow Tab. F)

Da mit $c_p(T)$ die Änderung der Enthalpie bei einer Temperaturänderung eindeutig definiert ist, ist auch die molare Enthalpie eines Stoffes für bel. Temperaturen eindeutig festgelegt:



(vgl. A 2.14, A 2.15)

Sind nun mit Hilfe jeweils eines Experiments die molaren Standardenthalpien der Stoffe A, B, C und D bekannt, so lässt sich für eine beliebige Reaktion zwischen diesen Stoffen der Wärmeumsatz durch einfache Differenzbildung bestimmen!

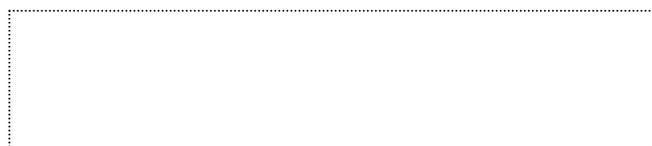
2.4.4 Reaktionsenthalpie

Mit den oben eingeführten molaren Standardenthalpien definiert sich die (molare) Reaktionsenthalpie $\Delta_R h$ einfach durch die Differenz der vorhandenen Standardenthalpien (also Bindungsenergien) vor und nach der Reaktion:

Reaktionsenthalpie $\Delta_R h$ bei Standardbedingungen $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$; $T = 298 \text{ K}$:



Reaktionsenthalpie $\Delta_R h$ bei Standarddruck $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ und beliebiger Temperatur T :



Die $h^0_{i,T}$ sind dabei die Enthalpien der i -ten Komponente bei der Temperatur T .

Achtung: Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R h_T^0$ ist *nicht* gleich der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R h_{298}^0$, obwohl dies auf den ersten Blick zu vermuten wäre, schließlich werden z.B. die Edukte von 298K auf die Reaktionstemperatur T aufgeheizt und die aus den gleichen Elementen bestehenden Produkte (also auch die gleiche Masse) anschließend wieder auf 298 K abgekühlt. Durch die chemische Reaktion verändert sich aber i. A. die spezifische Wärmekapazität, weshalb sich die umgesetzten Wärmen bei Aufheizen und Abkühlen unterscheiden! Zudem verschiebt sich durch etwaige Phasenumwandlungen bei Produkten und Edukten die Wärmebilanz.

Für den speziellen Fall, dass bei keiner beteiligten Komponente zwischen 298 K und T eine Phasenumwandlung auftritt, lässt sich die Reaktionswärme auch mit der untenstehenden „verkürzten Formel“ berechnen:

$$\Delta_R h_T^0 = \Delta_R h_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p(T) dT$$

$$\text{mit } \Delta c_p(T) = \Delta A + \Delta B \cdot 10^{-3} T + \Delta C \cdot 10^5 \frac{1}{T^2} + \Delta D \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\Delta A = \left(\sum \nu_i A_i \right)_{\text{Pr}} - \left(\sum \nu_i A_i \right)_{\text{Ed}}$$

$$\Delta B = \left(\sum \nu_i B_i \right)_{\text{Pr}} - \left(\sum \nu_i B_i \right)_{\text{Ed}}$$

usw.

(vgl. A 2.21)

2.4.5 Reaktionsenthalpie bei Reaktionen in wässriger Lösung

Löst sich ein Stoff in Wasser (oder einem anderen Lösungsmittel) liegt dieser in einer anderen Form (~ Phase) vor. Der Lösungsvorgang lässt sich in folgende mit einem Wärmeumsatz verbundene Teilschritte beschreiben:

- (Verdampfen und) Ionisierung des zu lösenden Stoffes, Gitterenergie → endotherm
- Entassoziation der H_2O Moleküle, → endotherm
- Einlagerung der „nackten“ Ionen in Lösungsmittel, Solvationsenergie → exotherm

Die Energiebilanz dieses Lösungsvorgangs wird durch die Lösungswärme $\Delta_L h$ beschrieben.

Da jeder Stoff in Form von Ionenpaaren in Lösung geht, ist eine Darstellung von Reaktionsenthalpien für Reaktionen der Ionen untereinander zunächst nicht eindeutig.

Mit der Definition



wird die Eindeutigkeit wieder hergestellt.

(vgl. Bsp. Lösen von HCl in Wasser; →Tabelle G)

3 Entropieumsatz bei Stoffumwandlungen

3.1 Vorüberlegungen

3.1.1 Reversible und irreversible Prozesse

Reversibel und *irreversibel* sind Begriffe einer makroskopischen Betrachtung von Prozessen. Dabei bedeutet:

reversibel:
irreversibel:

Def.: Man bezeichnet einen Prozess $1 \rightarrow 2$, der ein System vom Zustand 1 nach Zustand 2 überführt, als reversibel, wenn ein Prozess $2 \rightarrow 1$ existiert, der das System in den Ausgangszustand 1 überführt, ohne dass im System oder in der Umgebung irgendeine Änderung verbleibt.

Viele (streng genommen eigentlich alle) *spontan ablaufende Prozesse* sind entsprechend der Beobachtung irreversibel, und damit leider auch beliebig schwer vollständig zu beschreiben. Zum Glück ist das auch meistens gar nicht nötig: Es genügt, wenn der Prozess innerhalb des Systems eindeutig beschrieben wird. Mit der Vernachlässigung der Umgebung beschränken wir uns auf die Beschreibung von geschlossenen oder offenen Systemen, bei abgeschlossenen Systemen hat die Umgebung ja per Definition sowieso keinen Einfluss.

Irreversible Prozesse in nicht abgeschlossenen Systemen:

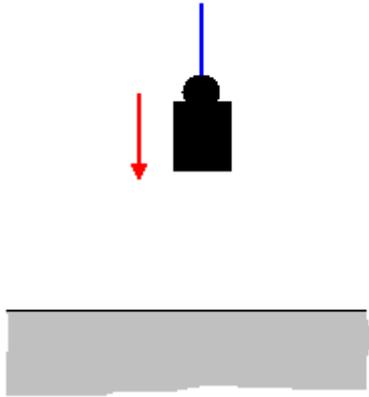
Da die Zustandsgrößen eines Systems eindeutig mit der Zustandsgleichung gegeben sind, spielt es für diese folglich auch keine Rolle auf welchem Weg (Prozess) das System in einen bestimmten Zustand gelangt ist. Ist ein Prozess in einem *nicht* abgeschlossenen System tatsächlich irreversibel, kann man die Änderung der Zustandsgrößen dennoch (einfach) beschreiben, in dem man einen äquivalenten reversiblen Prozess findet, der zum gleichen Endzustand führt. (Dies ist prinzipiell immer möglich, da infinitesimale (d.h. einzelne mikroskopische) Prozesse stets reversibel sind.)

Mit Hilfe der Zustandsgröße Entropie, welche später eingeführt wird, lässt sich dann sogar rechnerisch entscheiden, ob ein Prozess in einem abgeschlossenen System prinzipiell reversibel oder irreversibel ist, und damit ob dieser Prozess spontan (d.h. „ohne Hinzutun“) ablaufen wird oder nicht.

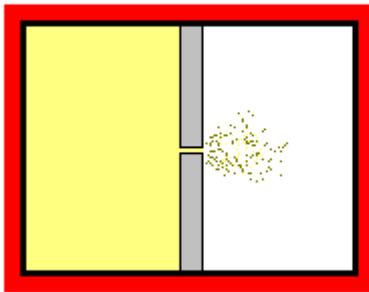
Im Folgenden werden daher Beispiele für solche äquivalenten Prozesse betrachtet:

abgeschlossenes System

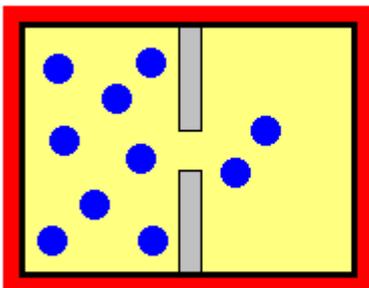
Gewicht fallen lassen
irreversibel



Effusion
irreversibel

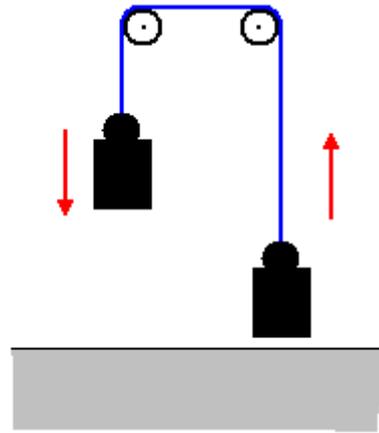


Diffusion
irreversibel

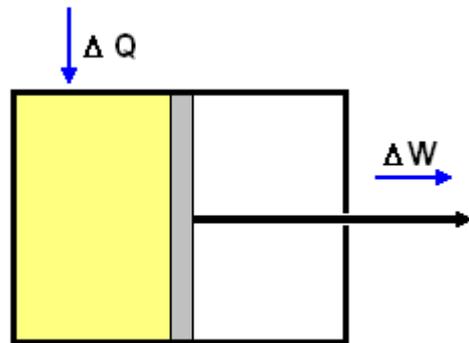


geschlossenes System

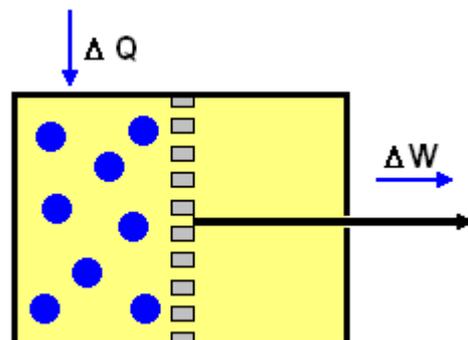
Gewicht senken
reversibel



Kolbenexpansion
reversibel



Semipermeabler Kolben
reversibel



3.1.2 Carnotprozess:

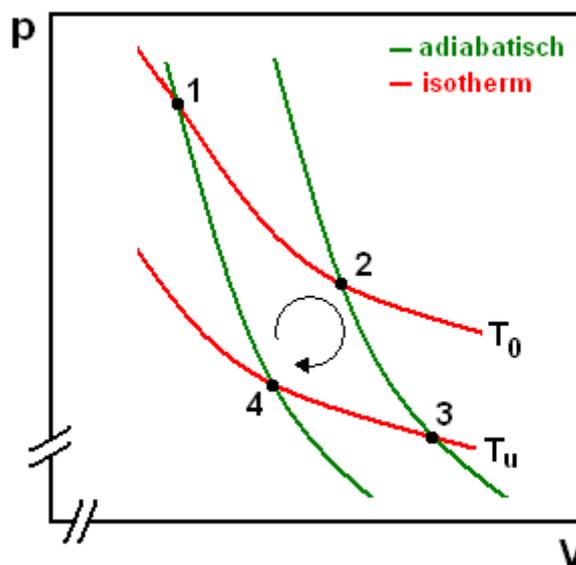
Der Carnotprozess dient der idealisierten theoretischen Beschreibung von Wärmekraftmaschinen, also Maschinen die Wärme in Arbeit umwandeln (oder umgekehrt).

Eine solche Maschine soll

- zyklisch arbeiten (\rightarrow Kreisprozess im Zustandsraum und pV-Diagramm)
- ideal, d.h. reibungs- und damit verlustfrei arbeiten (\rightarrow reversible Prozesse)
- mit einem (bei Wärmezufuhr expandierenden) idealen Gas betrieben werden.

Damit für einen Zyklus netto Arbeit geleistet wird, müssen mindestens zwei verschiedene Prozesse durchgeführt werden: Erfolgt die Expansion bei Kolbenvorschub isotherm, so muss für die folgende Kompression zunächst die Temperatur des Gases gesenkt werden, damit hierfür nicht wieder die gleiche Menge Arbeit nötig ist, die bei der Expansion geleistet wurde. Dies wird z. B. durch eine adiabatische Expansion gewährleistet.

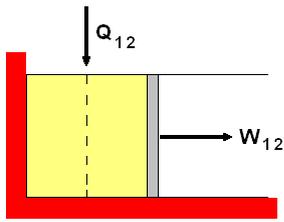
N. L. S. Carnot (1796-1832) betrachtete eine (leicht zu berechnende) Abfolge von isothermen und adiabatischen Prozessen $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1 \rightarrow \dots$ wie folgt:



Ein in umgekehrter Reihenfolge ablaufender Kreisprozess entspricht einer Kraftwärmemaschine (z.B. Wärmepumpe oder Kältschrank).

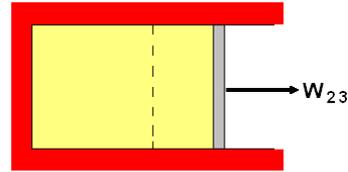
Im Folgenden wird der Wärme- und Arbeitsumsatz jedes einzelnen Teilschrittes betrachtet und anschließend das Verhältnis von zugeführter Wärme zu erhaltener Arbeit, also der Wirkungsgrad, bestimmt:

1 → 2:
isotherme Expansion bei $T = T_0$



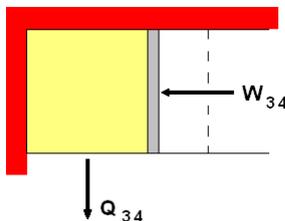
$$Q_{12} = -W_{12} = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2 → 3:
adiabatische Expansion



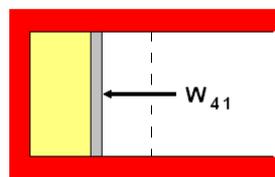
$$W_{23} = \Delta U_{23} = nc_V \Delta T_{23} = nc_V (T_u - T_0)$$

3 → 4:
isotherme Kompression bei $T = T_u$



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

4 → 1:
adiabatische Kompression



$$W_{41} = \Delta U_{41} = nc_V \Delta T_{41} = nc_V (T_0 - T_u)$$

Gesamtenergiebilanz für Kreisprozess:

$$W_{ges} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

$$W_{ges} = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_2} + nc_V (T_u - T_0) - nRT_u \ln \frac{V_4}{V_3} + nc_V (T_0 - T_u)$$

$$Q_{ges} = Q_{12} + Q_{34} = -nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT_u \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\rightarrow \Delta U_{ges} = W_{ges} + Q_{ges} = 0 \quad \text{entsprechend dem 1. HS.}$$

Interessanter ist der Wirkungsgrad η , allgemein Nutzen/Aufwand, hier also: das Verhältnis zugeführter Wärme Q zu erhaltener Arbeit W :

$$\eta := \frac{|W_{ges}|}{Q_{12}} = \frac{\left| nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_2} - nRT_u \ln \frac{V_4}{V_3} \right|}{nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_2}}$$

Die ln-Terme in obigem Ausdruck lassen sich eliminieren, da für die Adiabaten $T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const}$ gilt:

$$\begin{array}{l}
 T_0 V_2^{\kappa-1} = T_u V_3^{\kappa-1} \quad \rightarrow \quad \frac{T_0}{T_u} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\kappa-1} \\
 T_0 V_1^{\kappa-1} = T_u V_4^{\kappa-1} \quad \rightarrow \quad \frac{T_0}{T_u} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\kappa-1}
 \end{array}
 \quad \rightarrow \quad
 \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

und damit $\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$

Damit ergibt sich als Wirkungsgrad für den Carnot'schen Kreisprozess:

$$\eta_{Carnot} = \frac{W_{ges}}{Q_{12}} = \frac{T_0 - T_u}{T_0}$$

Da $T_u = 0$ grundsätzlich unmöglich ist, gilt also immer $\eta < 1$!

Damit eine Maschine zyklisch arbeiten kann, muss ein Teil der zugeführten Wärme bei der Temperatur T_0 wieder bei T_u abgegeben werden. Eine vollständige Umwandlung der zugeführten Wärme in Arbeit ist also prinzipiell unmöglich.

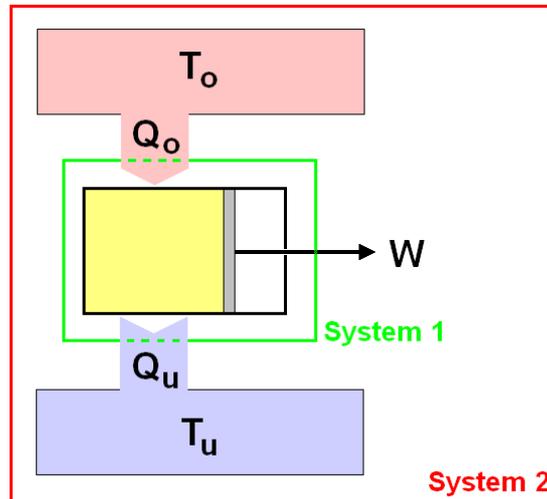
Jeder andere technische Kreisprozess kann durch eine Abfolge von infinitesimal kleinen isothermen und adiabatischen Prozessen approximiert werden, daher ist bei einem beliebigen anderen Kreisprozess auch kein größerer Wirkungsgrad möglich. Im Gegenteil: Bei realen Maschinen ist aufgrund von Reibung etc. der Wirkungsgrad noch geringer!

Aus obiger Erkenntnis folgt bereits eine mögliche Formulierung des 2. HS der Thermodynamik:

Es existiert kein Perpetuum Mobile 2. Art, d.h. keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts weiter tut, als Wärme in Arbeit umzuwandeln.

3.2 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik - Entropie
 3.2.1 Reduzierte Wärme und Entropie

Um zu einer quantitativen mathematischen Formulierung des 2. HS zu gelangen, betrachten wir nochmals genauer die umgesetzten Wärmemengen ΔQ_i einer Carnotmaschine, wobei sich diese samt der Wärmereservoirs bei T_0 und T_u in einem abgeschlossenen System 2 befinden soll:



Die Gesamtenergiebilanz für den Kreisprozess bzgl. des (kleineren) geschlossenen Systems 1 in welchem sich nur die Carnotmaschine befindet ergibt $\Delta U = 0$.

Für die umgesetzten Wärmemengen Q_0 bei T_0 und Q_u bei T_u gilt (vgl. 3.1.2):

Offensichtlich gilt:

bzw.

Für jeden anderen (reversiblen) Umsatz von Wärmemengen (weitere Carnotmaschinen oder andere reversible Prozesse) gilt das Gleiche, und daher allgemein:

Die Summe der reduzierten Wärmen Q_i/T_i ist in einem abgeschlossenen System null, d.h. eine *Erhaltungsgröße*.

Wenn sich in einem abgeschlossenen System eine Größe nicht ändert, so existiert offensichtlich eine entsprechende Zustandsgröße, die mit dem Zustand des Systems eindeutig bestimmt ist.

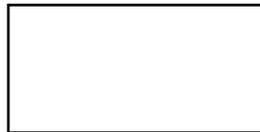
R. Clausius (1822-1888) definierte diese neue Zustandsgröße Entropie S mit



Eine Entropieänderung ΔS ergibt sich also aus der Summe der reversibel umgesetzten reduzierten Wärmen.

3.2.2 Quantitative Formulierung des 2.HS

In einem abgeschlossenen System gilt



falls darin nur reversible Prozesse ablaufen. Aus Erfahrung gilt für beliebige Prozesse in einem abgeschlossenen System:



Das bedeutet, dass bestimmte (\rightarrow irreversible) Prozesse nur in einer Richtung ablaufen können, da $dS < 0$ und damit $\Delta S < 0$ in einem abgeschlossenen System unmöglich ist!

Damit wird, im Gegensatz zu allen anderen physikalischen Gesetzen, die prinzipiell umkehrbar (zeitumkehrinvariant) sind, die Richtung des Zeitablaufs festgelegt.

Da sich für irreversible Prozesse in einem abgeschlossenen System stets auch äquivalente reversible Prozesse in einem geschlossenem System finden lassen, (vgl. Kap 3.1.1) ist auch für diese eine Entropieänderung ΔS berechenbar.

Allgemein gilt dann für einen beliebigen (potentiellen) Prozess in einem abgeschlossenen System:

$\Delta S = 0$	\rightarrow
$\Delta S > 0$	\rightarrow
$\Delta S < 0$	\rightarrow

3.2.3. Berechnung von Entropieänderungen reversibler Prozesse

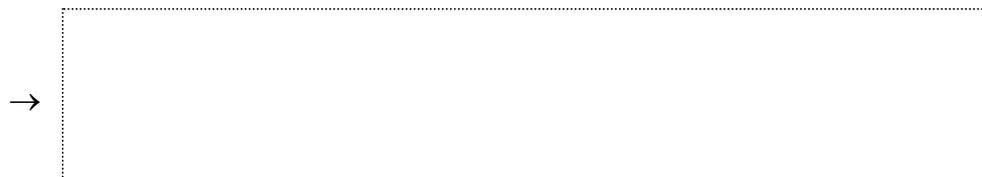
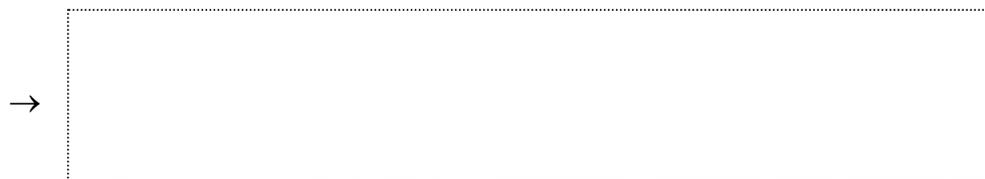
a) adiabatische Prozesse:



b) isotherme Prozesse:

Für die Berechnung von ΔS ist ein expliziter Ausdruck für dQ des jeweiligen Prozesses erforderlich. Betrachte daher als Beispiel die isotherme Expansion eines idealen Gases:

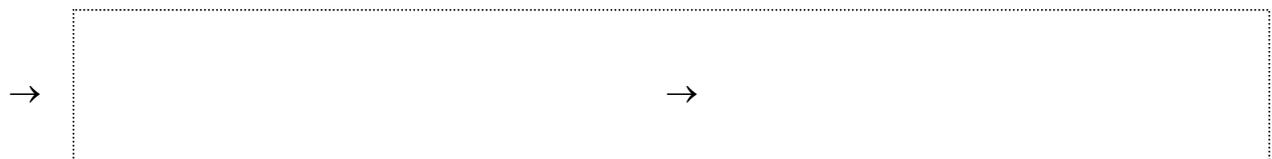
Wegen $dU = 0$ (isotherm) gilt hier mit dem 1. HS $dQ = -dW = pdV$ (vgl. Kap. 2.3.3).



Beachte: Für die Expansion ist $V_2 > V_1$ und damit $\Delta S > 0$. Läuft diese Expansion in einem abgeschlossenen System ab (\rightarrow z.B. Effusion), so ist dieser Prozess irreversibel! Wie schon in Kap. 3.1.1 dargestellt, ist ein Diffusionsprozess auf die isotherme Expansion eines id. Gases abbildbar. Somit ist auch ein Diffusionsprozess (in einem abgeschlossenen System) irreversibel. Effusion und Diffusion laufen also spontan, d.h. ohne hinzutun ab.

c) isochore Prozesse:

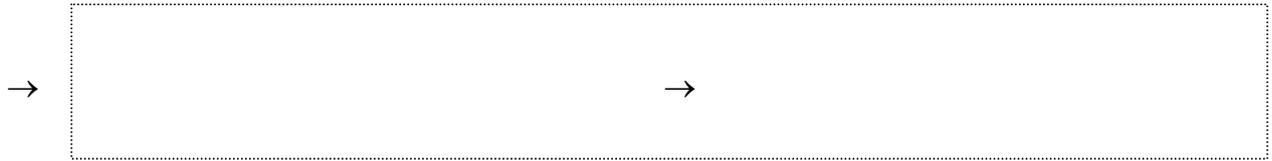
Betrachte hier die Erwärmung einer Stoffmenge mit konstanter Wärmekapazität c_v in infinitesimal kleinen Schritten, d.h. in diesem Grenzfall reversibel.



(\rightarrow vgl. e) Wärmeleitung!)

d) isobare Prozesse:

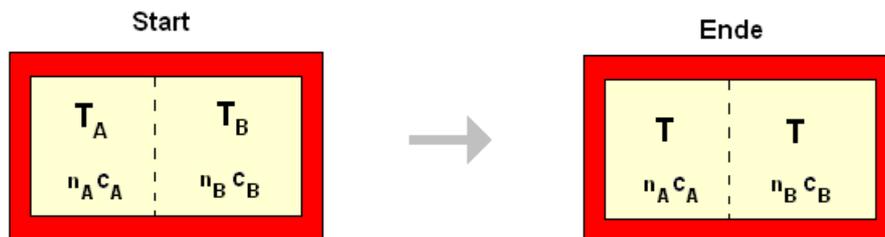
Betrachte hier wie zuvor die Erwärmung einer Stoffmenge, jetzt mit konstanter Wärmekapazität c_p in infinitesimal kleinen Schritten.



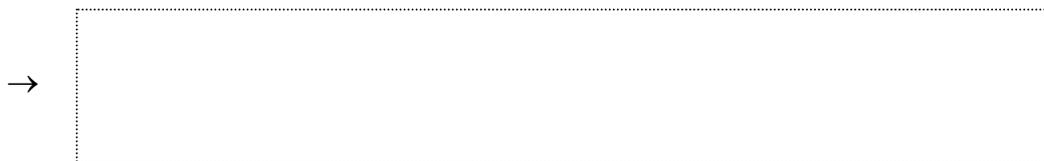
(→vgl. e) Wärmeleitung!)

e) Wärmeleitung:

Während eine Erwärmung wie unter c) und d) diskutiert zwangsläufig nur in einem nicht abgeschlossenen System stattfinden kann, betrachten wir jetzt die Wärmeleitung in einem abgeschlossenen System: Anfangs seien die Temperaturen T_A und T_B der Teilmengen A und B unterschiedlich, infolge Wärmeleitung findet ein Temperatúrausgleich auf die Mischungstemperatur T statt (vgl. Kap. 1.2.3).



Da die Entropie eine extensive Größe ist, können wir die Gesamtentropieänderung ΔS aus den Entropieänderungen der Teilsysteme A und B bestimmen. Für diese ergibt sich ΔS_A und ΔS_B aus den Temperaturänderungen wie unter d (oder c) beschrieben:



Da T zwischen T_A und T_B liegt, ist ein Entropiebeitrag negativ und der andere positiv.

Für gleiche Wärmekapazitäten, also $n_A c_{p,A} = n_B c_{p,B} = C$, ergibt sich (vgl. Kap. 1.2.3) als Mischungstemperatur einfach das arithmetische Mittel und damit:

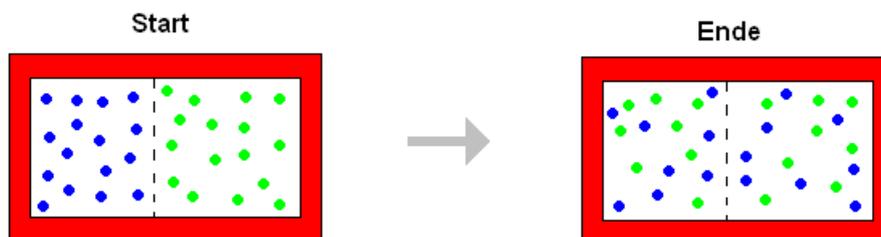


Da das arithmetische Mittel (im Zähler des ln-Terms) immer größer ist als das geometrische Mittel (im Nenner), ist das Argument des ln-Terms immer größer 1 und damit $\Delta S > 0$.

→ Wärmeleitung ist also prinzipiell ein irreversibler Prozess!

f) Mischungsentropie:

Die Vermischung zweier unterschiedlicher Stoffe (→ Diffusion) lässt sich auf die isotherme Expansion beider Stoffe auf das Gesamtvolumen abbilden:



Berechnen wir die Entropieänderungen der Teilsysteme Gas A und Gas B wie unter b) beschrieben, ergibt sich für die Gesamtentropieänderung

Die Entropie nimmt für beide Teilsysteme und damit für das Gesamtsystem zu. Die Vermischung von Stoffen ist in einem abgeschlossenen System somit irreversibel, und läuft daher spontan ab.

g) Phasenübergänge:

Da Phasenübergänge bei konstantem Druck und Temperatur ablaufen, berechnet sich hier die Entropieänderung ohne Integration einfach aus der Umwandlungswärme:

3.2.4 Statistische Interpretation der Entropie

Boltzmann (1844-1906) führte alternativ zu Formulierung von Clausius eine statistische Definition der Entropie ein (vgl. 3.2.5). Dabei ist entscheidend, mit welcher Wahrscheinlichkeit P ein makroskopischer Zustand eingenommen wird. Diese ergibt sich wiederum aus der Zahl mikroskopischer Zustände Ω , welche zu dem gleichen makroskopischen Zustand führen.

Der makroskopische Zustand mit den meisten Realisierungsmöglichkeiten (d.h. mit der größten Unordnung) ist der wahrscheinlichste und derjenige welcher letztlich beobachtet wird. Daher streben (abgeschlossene) Systeme (z.B. bei Variation durch rein zufällige Teilchenbewegung) grundsätzlich einen Zustand maximaler Unordnung an.

Die Entropie eines Zustandes ist nach Boltzmann mit

$$S = k_B \cdot \ln \Omega$$

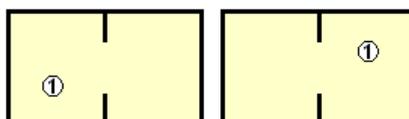
definiert.

Die Zahl mikroskopischer Realisierungsmöglichkeiten Ω bezeichnet man auch als ‚statistisches Gewicht‘ und entspricht einer (nicht normierten) Wahrscheinlichkeit des Zustandes. Ein „Streben nach Unordnung“ entspricht damit einer Entropieerhöhung und somit dem 2. HS der Thermodynamik!

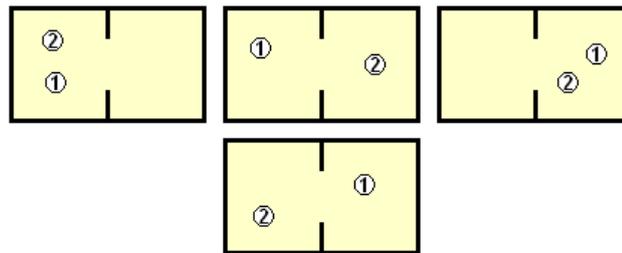
Betrachten wir das *mikroskopische* Modell eines id. Gases aus N Teilchen, welche sich rein zufällig in einem Kasten bewegen. Der *makroskopische* Zustand sei durch die Anzahl der Teilchen links (bzw. rechts) beschrieben:

- Wie wahrscheinlich ist es, dass sich die Teilchen gleichmäßig auf beide Seiten verteilen?
- Wie wahrscheinlich ist es, dass sich alle Teilchen links befinden?

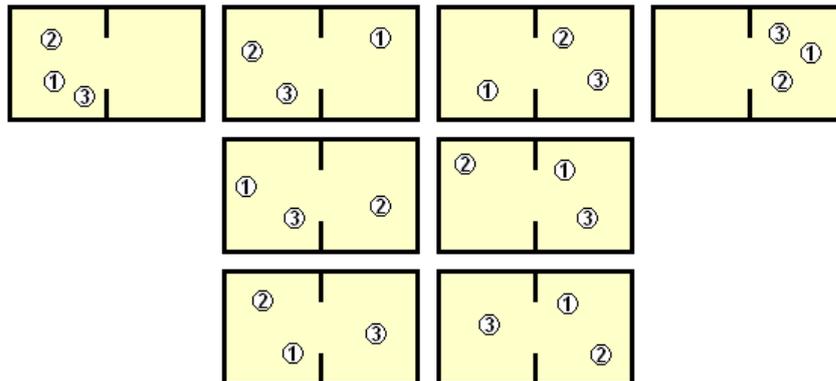
1 Teilchen:



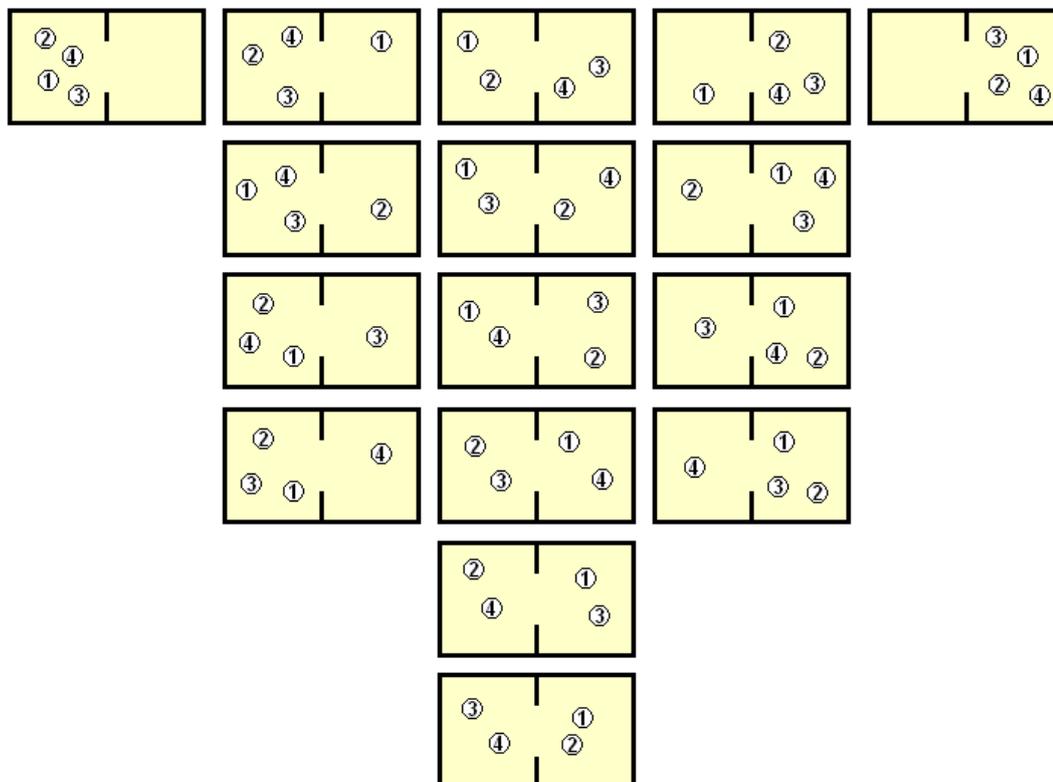
2 Teilchen:



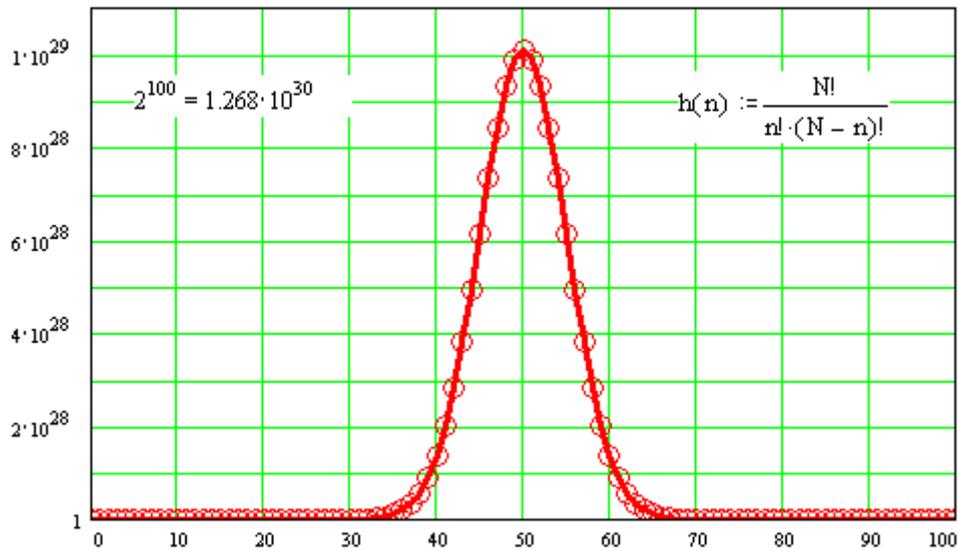
3 Teilchen:



4 Teilchen:



100 Teilchen

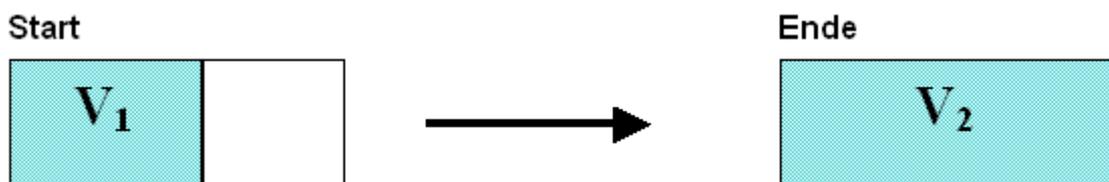


→ Offensichtlich ist es *sehr* wahrscheinlich, dass sich die Teilchen gleichmäßig auf beide Seiten verteilen.

→ Offensichtlich ist es *äußerst* unwahrscheinlich, dass sich alle Teilchen links befinden, bzw. derart unwahrscheinlich, dass wir „unmöglich“ sagen.

3.2.5 Äquivalenz der Definitionen nach Clausius und der nach Boltzmann

Betrachte nochmals die isotherme Expansion des id. Gases makroskopisch nach Clausius a), und mikroskopisch nach Boltzmann b):



- a) Clausius
Berechnung wie unter 3.2.3.b:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{-dW}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_1^2 \frac{nR}{V} dV = \underline{\underline{nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}}$$

- b) Boltzmann

Wahrscheinlichkeit P , dass sich ein Teilchen am Ende im Volumen V_1 befindet:

$$P_1 = \frac{V_1}{V_2} \quad \rightarrow \text{N Teilchen:} \quad P_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N \quad \rightarrow \quad \Omega_1 = \alpha \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$$

(Wobei wir hier ausnutzen, dass das statistische Gewicht Ω bis auf eine Normierungskonstante α gleich der Wahrscheinlichkeit ist.)

Wahrscheinlichkeit P , dass sich ein Teilchen am Ende im Volumen V_2 befindet:

$$P_2 = \frac{V_2}{V_2} \quad \rightarrow \text{N Teilchen:} \quad P_2 = \left(\frac{V_2}{V_2}\right)^N \quad \rightarrow \quad \Omega_2 = \alpha \cdot \left(\frac{V_2}{V_2}\right)^N = \alpha$$

(Wobei das statistische Gewicht Ω proportional der jeweiligen Wahrscheinlichkeit P ist.)

Entropieänderung:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= k_B \cdot \ln \Omega_2 - k_B \cdot \ln \Omega_1 = k_B \cdot \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) = k_B \cdot \ln \left(\frac{\alpha}{\alpha \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N} \right) = k_B \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = \\ &= N \cdot k_B \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = n \cdot N_A \cdot k_B \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \underline{\underline{n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}} \end{aligned}$$

Offensichtlich liefern beide Definitionen das gleiche Ergebnis für die Entropieänderung!

Allerdings fällt auf, dass die Definition nach Boltzmann anscheinend auch eine Absolutberechnung der Entropie erlaubt, während mit der Definition nach Clausius nur eine Entropieänderung definiert ist. Dieser „Mangel“ wird mit dem dritten Hauptsatz behoben.

3.3 Dritter Hauptsatz und Absolutberechnung der Entropie

Man beobachtet experimentell ein Verschwinden der spezifischen Wärmekapazitäten bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt. Damit werden auch Entropiedifferenzen immer kleiner. (Erklären lässt sich dies nur mit dem quantenmechanischen ‚Einfrieren‘ von Freiheitsgraden.)

Nernst (1864-1941) formulierte aufgrund dieser Beobachtung das heute sog. Nernstsche Wärmetheorem:



Aufgrund von Ergebnissen der statistischen Physik formulierte Planck (1858-1947) später deutlich schärfer den 3. H.S. der Thermodynamik



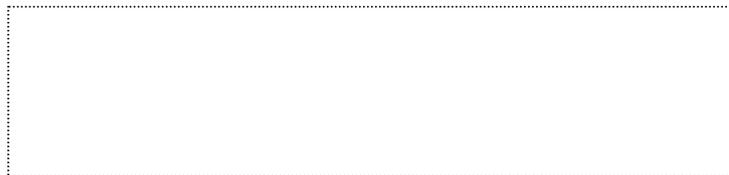
nachdem die Entropie eines idealen kristallinen Festkörpers für $T \rightarrow 0$ verschwindet.

Diese Festlegung ermöglicht die Absolutberechnung der Entropie $s^{\circ}(T)$ mit



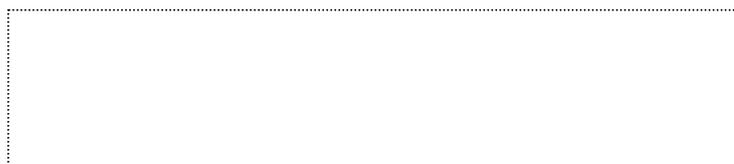
für beliebige Temperaturen T .

Zweckmäßigerweise wird die Standardentropie $s^{\circ}_{298} = s^{\circ}(T = 298\text{K}, p = p^{\circ})$ definiert:



($\rightarrow s^{\circ}$: Tab. F)

Damit vereinfacht sich die $s^{\circ}(T)$ Berechnungen bei „handelsüblichen“ Temperaturen:



($\rightarrow s^{\circ}$: Tab. F, h_{U} : Tab. E)

Wird zur Beschreibung von $c_p(T)$ wieder die gleiche Reihenentwicklung

$$c_p(T) = A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6}T^2$$

verwendet, berechnet sich das Integral in obiger Gleichung entsprechend

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{A}{T} + B \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^5 \frac{1}{T^3} + D \cdot 10^{-6} T \right) dT$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT = \left\{ A \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + B \cdot 10^{-3} (T_2 - T_1) - \frac{1}{2} C \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) + \frac{1}{2} D \cdot 10^{-6} (T_2^2 - T_1^2) \right\}$$

3.4 Reaktionsentropie Δ_{RS}

Mit den in 3.3 eingeführten Standardentropien berechnet sich eine Änderung der molaren Entropie in Folge einer chemischen Reaktion Δ_{RS} völlig analog zu den Reaktionsenthalpien:

bei Standardbedingungen:

bei Standarddruck:

Falls bei keinem Stoff Umwandlungspunkte zwischen 298 K und T liegen, lassen sich die Summen bzw. Integrale zu einer „verkürzten Formel“ zusammenfassen:

$$\Delta_R S_T^o = \Delta_R S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT$$

mit $\Delta c_p(T) = \Delta A + \Delta B \cdot 10^{-3}T + \Delta C \cdot 10^5 \frac{1}{T^2} + \Delta D \cdot 10^{-6}T^2$

$$\Delta A = \left(\sum \nu_i A_i \right)_{Pr} - \left(\sum \nu_i A_i \right)_{Ed}$$

$$\Delta B = \left(\sum \nu_i B_i \right)_{Pr} - \left(\sum \nu_i B_i \right)_{Ed}$$

USW.

3.5 (Partial-) Druckabhängigkeit der Entropie

Obwohl chemische Reaktionen üblicherweise bei Standarddruck betrachtet werden, muss i. A. beachtet werden, dass die Entropie eine Funktion von T und p ist. Dies wird insbesondere bei der Betrachtung von *Gasgemischen* deutlich:

Nach dem Gesetz von Dalton



ergibt sich der Gesamtdruck p des Gemischs aus der Summe der Partialdrücke p_i der Komponenten. Der Partialdruck einer Komponente ist der Druck, der sich bei Abwesenheit der anderen Komponenten einstellen würde.

Erzeugen wir ein Gasgemisch mit dem Gesamtdruck $p = p^\circ$, so verringert sich zwangsläufig der Druck jeder Komponente ausgehend von p° auf p_i , wodurch sich die molare Entropie jeder Komponente (vgl. 3.2.3b) ändert.

Beschreiben wir diese Vermischung (bei $T = \text{const}$, aber beliebig) durch isotherme Expansionen idealer Gase auf das gemeinsame Volumen, dann gilt für jede Komponente:

$$\Delta s = \frac{1}{n} \Delta S = \frac{1}{n} \int_1^2 dS = \frac{1}{n} \int_1^2 nR \cdot \frac{1}{V} dV = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = R \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = -R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Mit dem Ausgangsdruck $p_1 = p^\circ$ und dem Partialdruck einer Komponente $p_2 = p_i$ folgt

$$\Delta s_i = s_i(p_2 = p_i) - s_i(p_1 = p^\circ) = s_i(p_i) - s_i^\circ = -R \cdot \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

Da i. A. die Entropie noch von T abhängt, ergibt sich als molare Entropie der i-ten Komponente einer Mischung:



Für ein Gemisch ist die Gesamtentropie $S = \sum n_i \cdot s_i$ also *nicht* gleich der Summe der Entropien der reinen Komponenten, sondern muss um den „Mischungsanteil“ mit den In-Termen ergänzt werden!

Eine etwas allgemeinere Darstellung erhält man, wenn man das Mischungsverhältnis nicht über die Partialdrücke sondern über die Molenbrüche x_i angibt:

Aus $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ und $p_0 = \frac{nRT}{V}$ folgt $\frac{p_i}{p^o} = \frac{n_i}{n} \equiv x_i$ und damit



Planck konnte über die statistische Definition der Entropie zeigen, dass der obige Ausdruck nicht nur für die Vermischung von idealen Gasen gilt, sondern genauso für Mischungen von Flüssigkeiten und Festkörpern. Für die Gesamtentropie eines Systems gilt damit allgemein



Achtung: Mit obiger Verallgemeinerung finden wir jetzt eine Abhängigkeit der Entropie von den Molenbrüchen, auch wenn der (Gesamt-) Druck $p = p^o = 1 \text{ bar}$ ist.

Der Index "°" bei den s^o_i bekommt jetzt eine andere Bedeutung: Er steht jetzt nicht nur für den Standarddruck sondern in der Verallgemeinerung für „reine Komponente“. Die s^o_i sind also die molaren Entropien der reinen (d.h. unvermischten) Komponenten bei $p = p^o = 1 \text{ bar}$.

Anmerkung:

Der durch die ln-Terme beschriebene „Mischungsanteil“ der Entropien hat eine sehr wichtige Konsequenz für den Ablauf von chemischen Reaktionen, da im Verlauf einer Reaktionen zwangsläufig ‚auf halbem Wege‘ Edukte und Produkte parallel und damit vermischt vorliegen. Dies führt zur Ausbildung von Gleichgewichten, die in Kap. 5 behandelt werden.

4 Der Ablauf physikalischer und chemischer Prozesse

4.1 Freie Energie und Freie Enthalpie

Josiah Willard Gibbs (1839-1903) gelang es die zwei Prinzipien, nach dem ein System einem Zustand 1) minimaler Energie und 2) maximaler Entropie entgegenstrebt zusammenzufassen, in dem er eine neue Zustandsgröße *Freie Energie* (bzw. die *Freie Enthalpie*) einführte. Beide o. g. Prinzipien lassen sich damit zu einem allgemeinen Prinzip der Minimierung der freien Energie (freien Enthalpie) zusammenfassen.

4.1.1 Freie Energie F

Insbesondere in der Festkörperphysik kann das Volumen von Stoffen in guter Näherung als konstant betrachtet werden, d.h. die thermische Ausdehnung und damit verbundene Volumenarbeit kann vernachlässigt werden.

Für spontan ablaufende Prozesse gilt nach Gibbs

Freie Energie F

Für eine Änderung von F gilt entsprechend Definition

dF =

d.h. für $T = \text{const}$ entspricht eine Änderung der freien Energie der (reversibel) umgesetzten Arbeit.

Andererseits ist $F = F(V, T)$ (ohne Beweis) eine Zustandsgröße, und damit gilt für dF

und nach Koeffizientenvergleich folgen die sog. Fundamentalgleichungen:

4.1.2 Freie Enthalpie G

Insbesondere in der Chemie kann das Volumen von Stoffen nicht als konstant betrachtet werden, stattdessen gilt meist $p = \text{const}$. Für diesen Fall wurde bereits in Kap. 2.2 anstelle der inneren Energie die Enthalpie eingeführt. Dies führt jetzt an Stelle der freien Energie zur sog. freien Enthalpie (oder *Gibbs Potential*).

Für spontan ablaufende Prozesse gilt nach Gibbs

Freie Enthalpie G

Für eine Änderung von G gilt entsprechend Definition

$$dG =$$

Auch $G = G(p,T)$ ist (ohne Beweis) eine Zustandsgröße, und damit gilt für dG

und nach Koeffizientenvergleich folgen die sog. Fundamentalgleichungen für G :

Aus der Vereinigung der beiden Prinzipien (Energie \rightarrow Min) + (Entropie \rightarrow Max) zu $G \rightarrow$ Min folgt für einen Prozess oder eine Reaktion von 1 nach 2:

$$\Delta G = G^2 - G^1 < 0 \rightarrow$$

$$\Delta G = G^2 - G^1 > 0 \rightarrow$$

$$\Delta G = G^2 - G^1 = 0 \rightarrow$$

4.1.3 (Partial-) Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie $g(p, T)$

Die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie folgt direkt aus der Druckabhängigkeit der Entropie, wobei wir hier auch letztlich wieder den Partialdruck p_i einer Komponente bei dem konstantem Gesamtdruck $p = p^\circ$ betrachten werden.

Bsp.: Isotherme Expansion eines id. Gases:

Für $T = \text{const}$ aber beliebig folgt aus $dG = Vdp - SdT$ unmittelbar

$$dG = Vdp = \frac{nRT}{p} dp \rightarrow$$

Mit $p_1 = p^\circ$ und $p_2 = p$ folgt

bzw. molar

Im Allgemeinen ist $g = g(p, T)$ wobei statt p im Fall eines Gemischs der Partialdruck p_i der jeweiligen Komponente i anzusetzen ist:

Auch hier gilt nach Planck verallgemeinert mit den Molenbrüchen x_i der Komponenten:

mit

Die gesamte Freie Enthalpie eines beliebigen Gemischs bei dem Gesamtdruck $p = p^\circ$ berechnet sich dann entsprechend

$$G = \sum_i n_i \cdot g_i = \sum_i n_i \cdot (g_i^0(T) + RT \cdot \ln x_i)$$

und ist also *nicht* einfach die Summe der freien Enthalpien der reinen Komponenten.

4.2 Chemische Reaktionen

Die Definition einer molaren freien Enthalpie erlaubt auf einfache Weise die Anwendung des Minimumprinzips für die freie Enthalpie ($G \rightarrow \text{MIN}$) auf beliebige chemische Reaktionen. Nach Einführung der Freien Reaktionsentropie analog zur Reaktionsenthalpie und -entropie wird sich schließlich zeigen, dass die von der Entropie stammenden ‚ln-Terme‘ einen besonderen Einfluss auf den Ablauf von chemischen Reaktionen haben.

4.2.1 Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R g$

Analog zur Reaktionsenthalpie und -entropie wird die molare freie Reaktionsenthalpie definiert,

$$\Delta_R g = \sum_i \nu_i g_i(x_i, T)$$

Wobei die g_i der Komponenten i.A. p und T abhängig sind und im Besonderen auch von ihren jeweiligen Partialdrücken p_i bzw. Molenbrüchen x_i abhängen. Im Folgenden betrachten wir nur Reaktionen bei einem Gesamtdruck $p = p^\circ$, d.h. die Beiträge der einzelnen Komponenten berechnen sich nach $g_i(x_i, T) = g_i^\circ(T) + RT \cdot \ln x_i$.

Eine grobe (aber auch später wichtige) Vereinfachung für $\Delta_R g$ erhält man, wenn man zunächst nur die Beiträge der reinen Komponenten berücksichtigt, d.h. sämtliche „ln-Terme“ vernachlässigt:

Standard Gibbs-Reaktionsenthalpie $\Delta_R g^\circ$

$$\Delta_R g^\circ = \sum_i \nu_i g_i^\circ(T)$$

(Achtung: Der Index "°" steht hier also *nicht* für Standarddruck, sondern dafür, dass nur die Beiträge der reinen Komponenten berücksichtigt werden.)

Entsprechend $G = H - T \cdot S$ bzw. $g = h - T \cdot s$ berechnet sich $\Delta_R g^\circ(T)$ mit

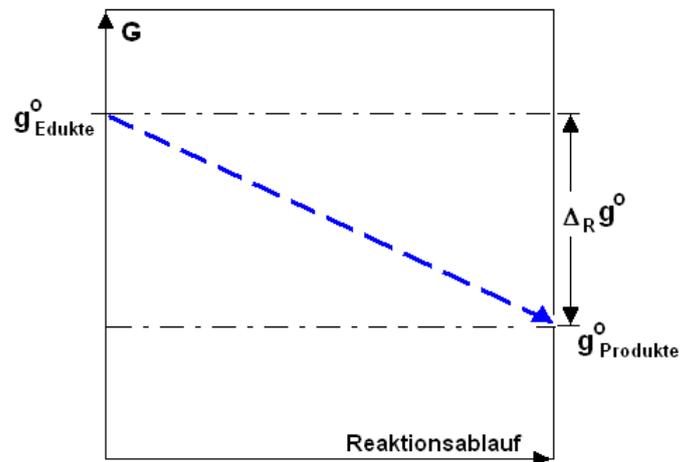
$$\Delta_R g^\circ(T) = \Delta_R h^\circ(T) - T \Delta_R s^\circ(T)$$

und falls bei keinem Stoff Umwandlungspunkte zwischen 298 K und T liegen, gilt mit $\Delta c_p(T)$:

$$\Delta_R g^\circ = \Delta_R h_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p(T) \cdot dT - T \left[\Delta_R s_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p(T)}{T} \cdot dT \right]$$

Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R g^\circ$ liefert also eine gute Abschätzung über die

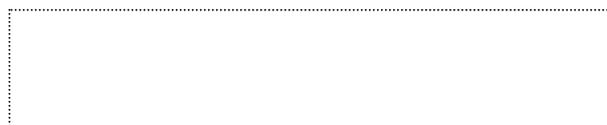
Änderung der molaren freien Enthalpie in Folge einer Reaktion und erlaubt somit eine grobe Aussage (vgl. 4.1.2) darüber, ob eine Reaktion spontan ablaufen wird oder nicht.



Für $\Delta_R g^\circ < 0$ wird g (bzw. G) kleiner bzw. minimal, wenn die Reaktion von links nach rechts abläuft. Ist für eine potentielle (gedachte) Reaktion $\Delta_R g^\circ > 0$, so wird diese nicht ablaufen. Das Vorzeichen von $\Delta_R g^\circ$ zeigt also an, ob eine Reaktion von „links nach rechts“ oder (eher) umgekehrt abläuft.

4.2.2 1. Ulich'sche Näherung:

Ganz offensichtlich ist $\Delta_R g^\circ$ eine Funktion der Temperatur, womit auch die Richtung einer Reaktion evtl. von der Temperatur abhängig ist. Eine relativ gute Abschätzung bzgl. der Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R g^\circ$ erhält man mit der Annahme, dass die spezifischen Wärmen von Edukten und Produkten sich kaum unterscheiden, d.h. $\Delta c_p(T) \cong 0$. Damit vereinfacht sich die Berechnung von $\Delta_R g^\circ(T)$ erheblich:



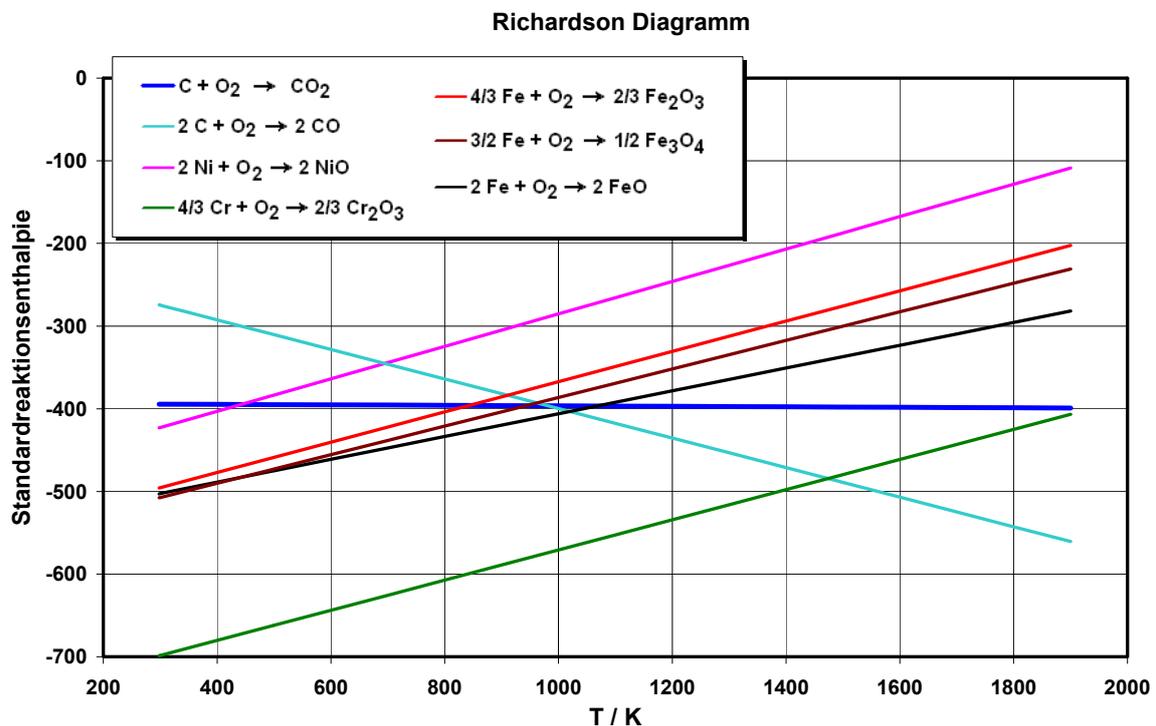
Obige Gleichung ist nicht zu verwechseln mit dem Fall einer Reaktion unter Standardbedingungen:

$$\Delta_R g_{298}^0 = \Delta_R h_{298}^0 - 298 K \cdot \Delta_R s_{298}^0$$

4.2.3 Richardson Diagramme

Bisher haben wir nur das Vorzeichen von Δ_{RG}° einer Reaktion betrachtet und daraus auf die Reaktionsrichtung geschlossen. Welche Information steckt denn im Betrag von Δ_{RG}° ? „Je negativer desto eher (stärker) von links nach rechts“? Ja, so ähnlich kann man sich das vorstellen und am deutlichsten wird diese Aussage, wenn man verschiedene *alternative* Reaktionen miteinander vergleicht.

In einem Richardson Diagramm werden die $\Delta_{RG}^\circ(T)$ unter Verwendung der 1. Ulich'schen Näherung für verschieden Reaktionen über der Temperatur aufgetragen. Genauer: Für verschiedene *alternative* Reaktionen, in dem Beispiel unten jeweils mit O_2 :



→ Verschiedene Reaktionen zeigen verschiedene Δ_{RG}°

→ Verschiedene Reaktionen zeigen verschiedene Temperaturabhängigkeit von Δ_{RG}°

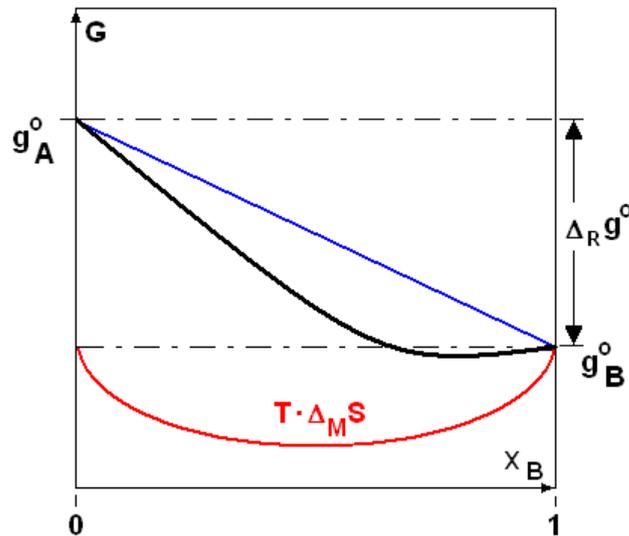
→ Die Reaktion mit kleinerem Δ_{RG}° läuft bevorzugt ab.

→ Die Reaktion mit kleinerem Δ_{RG}° läuft auch ab, falls nur das Produkt einer Reaktion mit größerem Δ_{RG}° vorliegt, d.h. z.B.: Bei hohen Temperaturen wird NiO durch CO reduziert, bei Raumtemperatur eher umgekehrt! (→ Heßscher Satz!)

Eine Erweiterung des obigen Diagramms ist das Jeffes-Richardson Diagramm, welches zudem das Ablesen erlaubt, bei welcher Temperatur und welchem Sauerstoffpartialdruck ein Stoff oxidiert wird. (→ vgl. heterogene Gasgleichgewichte)

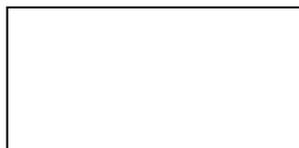
4.2.4 Unvollständig ablaufende Reaktionen

Zerlegt man eine Reaktion $A \rightarrow B$ in (sehr viele) Teilschritte und berechnet jeweils neu das jeweilige Δ_{Rg} für den nächsten Teilschritt unter Berücksichtigung der „In-Mischungsterme“ (d.h. der Mischungsentropie Δ_{MS}) so ändert sich irgendwann das Vorzeichen von Δ_{Rg} . Damit ändert sich auch die Reaktionsrichtung, d.h. die Reaktion kommt letztlich zum Stillstand bevor sie vollständig abgelaufen ist.



Im dem Minimum der freien Enthalpie G (oder g) ist für einen sehr kleinen Reaktionsschritt immer $\Delta_{Rg} = 0$ und die Reaktion kommt deshalb zum Stillstand.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet also



Die zuvor vernachlässigten In-Terme, die durch die Vermischung aller Komponenten einen zusätzlichen Beitrag zur freien Enthalpie leisten, sind also entscheidend wichtig! Erst durch sie kommt es zu einer Ausbildung eines Gleichgewichts.

Da diese ‚Mischungsterme‘ letztlich von dem Entropieanteil der freien Enthalpie stammen, kann man auch vereinfacht sagen: Die Entropie bzw. das Streben nach Unordnung sorgt dafür, dass Reaktionen nie vollständig ablaufen.

Die Frage wo das Gleichgewicht liegt, bzw. welche Konzentrationen die jeweiligen Komponenten im Gleichgewicht haben, wird in Kapitel 5 behandelt.

5 Freie Enthalpie und Gleichgewichte

In diesem Kapitel wird die Gleichgewichtsbedingung $\Delta_{\text{RG}} = 0$ auf verschiedene Probleme angewendet. Während die Standard Gibbs Enthalpie $\Delta_{\text{RG}}^{\circ}$ vollständig mit den thermodynamischen Standardwerten der Stoffe definiert ist, sind die Molenbrüche x_i der Komponenten und damit die \ln -Terme zunächst unbekannt. Ziel ist es, genau diese für den Endzustand beliebiger Prozesse, also dem jeweiligen Gleichgewichtszustand, zu berechnen.

5.1 Reaktionsgleichgewichte

5.1.1 Homogene Gasgleichgewichte

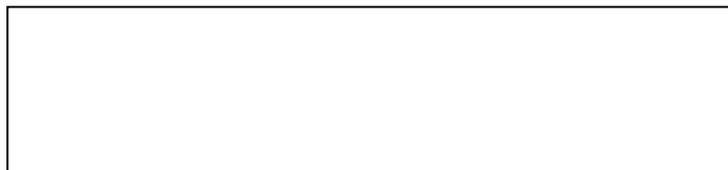
Hier sind alle Reaktionspartner/Komponenten gasförmig.

(→Bsp: H₂ oder NH₃ Synthese)

Betrachte allgemein die Reaktion $aA + bB \rightarrow dD + eE$

Die Freie Reaktionsenthalpie berechnet sich nach:

→



Fordert man mit $\Delta_{\text{RG}} = 0$ das Gleichgewicht, beschreibt die 'Abkürzung' K für das Argument des \ln -Terms die Zusammensetzung des Systems im Gleichgewicht. Man nennt K daher die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion.

Auflösen obiger Gleichung nach K ergibt:

$$RT \cdot \ln K = -\Delta_R g^0$$

bzw.



mit



Die Zusammensetzung des Systems im Gleichgewicht ist also mit K gegeben, welches sich wiederum eindeutig aus der Standard Gibbs Enthalpie $\Delta_R g^0$ berechnet!

Da K i. A. durch mehrere Variablen bestimmt ist, muss für die Berechnung der Zusammensetzung mit den einzelnen Molenbrüche x_i noch deren Verknüpfung durch die Reaktionsgleichung berücksichtigt werden.

(→vgl. A5.1)

Bei Gasreaktionen werden anstelle der Molenbrüche x_i auch oft die Partialdrücke p_i verwendet. Für die freie Enthalpie gilt dann

$$\Delta_R g(p_i, T) = d \cdot g_D + e \cdot g_E - [a \cdot g_A + b \cdot g_B] = \Delta_R g^0(T) + RT \cdot \ln \left(\frac{p_D^d \cdot p_E^e \cdot p_0^{-\Delta v}}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)$$

mit $\Delta v = d + e - a - b$. Das Verhältnis der Partialdrücke bezeichnet man üblicher Weise als Gleichgewichtskonstante K_p , wobei diese jetzt nicht mehr einheitenlos ist. Die Beschreibung der Mengenverhältnisse über die Konzentrationen führt analog zur Gleichgewichtskonstanten K_c . Zusammenfassend gilt mit

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{c_i}{c_0} \quad \text{und den Bezugsgrößen} \quad p^0 = 1 \text{ bar} \quad \text{und} \quad c_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

bzgl. der Partialdrücke:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} = K \cdot p_0^{\Delta v}$$

bzgl. der Konzentrationen:

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} = K \cdot \left(\frac{p_0 \cdot c_0}{p} \right)^{\Delta v}$$

bzgl. der Molenbrüche:

$$K_x = \frac{x_D^d \cdot x_E^e}{x_A^a \cdot x_B^b} = K \cdot \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\Delta v}$$

Für Reaktionen *ohne* Molzahländerungen, d.h. $\Delta v = 0$ gilt: $K_p = K_c = K_x = K$ (dimensionslos).

Für $\Delta v \neq 0$ gilt:

$$K_p = K \cdot p_0^{\Delta v} = K \cdot \text{bar}^{\Delta v} \quad \text{und für id. Gase} \quad K_c = K \cdot \left(\frac{p_0}{RT}\right)^{\Delta v} = K_p \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta v}$$

(bzgl. Einheiten vgl. hierzu Kap. 5.1.3 !)

Allgemein gilt:

kleines $\Delta_{RG}^\circ \rightarrow$

großes $\Delta_{RG}^\circ \rightarrow$

5.1.2 Heterogene Gasgleichgewichte

Hier sind *nicht* alle Reaktionspartner/Komponenten gasförmig, wodurch die Komponenten auch nicht ‚automatisch‘ alle vermischt vorliegen. Für die Molenbrüche der unvermischten, d.h. reinen Komponenten, ist dann in guter Näherung jeweils "1" anzusetzen, wodurch die jeweiligen ln-Terme verschwinden. Die Stoffmengen bzw. Molenbrüche von z.B. (reinen) Festkörpern finden daher auch keinen Eingang in die Gleichgewichtskonstante, wohl aber deren Standardwerte in die Standard Gibbs Enthalpie Δ_{RG}° .

Beispiel: Brennen von Kalk



Freie Reaktionsenthalpie mit $x_i \cong 1$ für Festkörper und $x_i = p_i/p^\circ$ für Gase:

$$\Delta_R g(p_i, T) = \dots$$

$$\Delta_R g(p_i, T) =$$

K reduziert sich also auf den Partialdruck von CO_2 gemessen in bar. Dieser berechnet sich entsprechend

$$K_p = K \cdot p_0^{\Delta v} = e^{-\frac{\Delta_{RG}^\circ}{RT}} \cdot p_0^{\Delta v}$$

Wobei sich Δv hier nur auf die Komponenten in der Gasphase bezieht.

Die Reaktion läuft also ab, bis $p(\text{CO}_2) = K_p$ erreicht ist, unabhängig von den Stoffmengen CaO und CaCO_3 !

Da die Standard Gibbs Enthalpie von der Temperatur abhängig ist, gilt dies auch für K und damit für die Lage des Gleichgewichts. Für obiges Beispiel ergibt sich (vgl. A5.2)

$$\text{a) } T = 700 \text{ K: } \quad \Delta_{\text{RG}}^{\circ}_{700} = + 64,3 \text{ kJ/mol} \quad \rightarrow \quad K_{p, 700} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$$

Der CO_2 -Partialdruck von Luft ($\sim 0,04\%$) ist größer als K_p , es findet *keine* Reaktion statt.

$$\text{b) } T = 900 \text{ K: } \quad \Delta_{\text{RG}}^{\circ}_{900} = + 33,1 \text{ kJ/mol} \quad \rightarrow \quad K_{p, 900} = 0,012 \text{ bar}$$

K_p ist deutlich größer als $4 \cdot 10^{-4}$ bar, die Reaktion läuft ab, bis K_p erreicht wird, vorausgesetzt es ist genügend CaCO_3 vorhanden, und der Ofen wird nicht belüftet.

$$\text{c) } T = 1200 \text{ K: } \quad \Delta_{\text{RG}}^{\circ}_{1200} = - 12,33 \text{ kJ/mol} \quad \rightarrow \quad K_{p, 1200} = 3,44 \text{ bar}$$

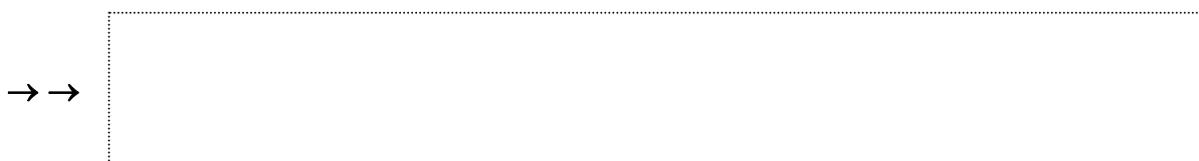
Der CO_2 -Partialdruck kann kaum größer als 1 bar werden, solange der Ofen nicht druckdicht ist. K_p ist also stets größer als der aktuelle CO_2 -Partialdruck, die Reaktion läuft vollständig ab.

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts wird nochmals ausführlicher in Kap. 5.1.3 behandelt.

Beispiel: Boudouard Gleichgewicht



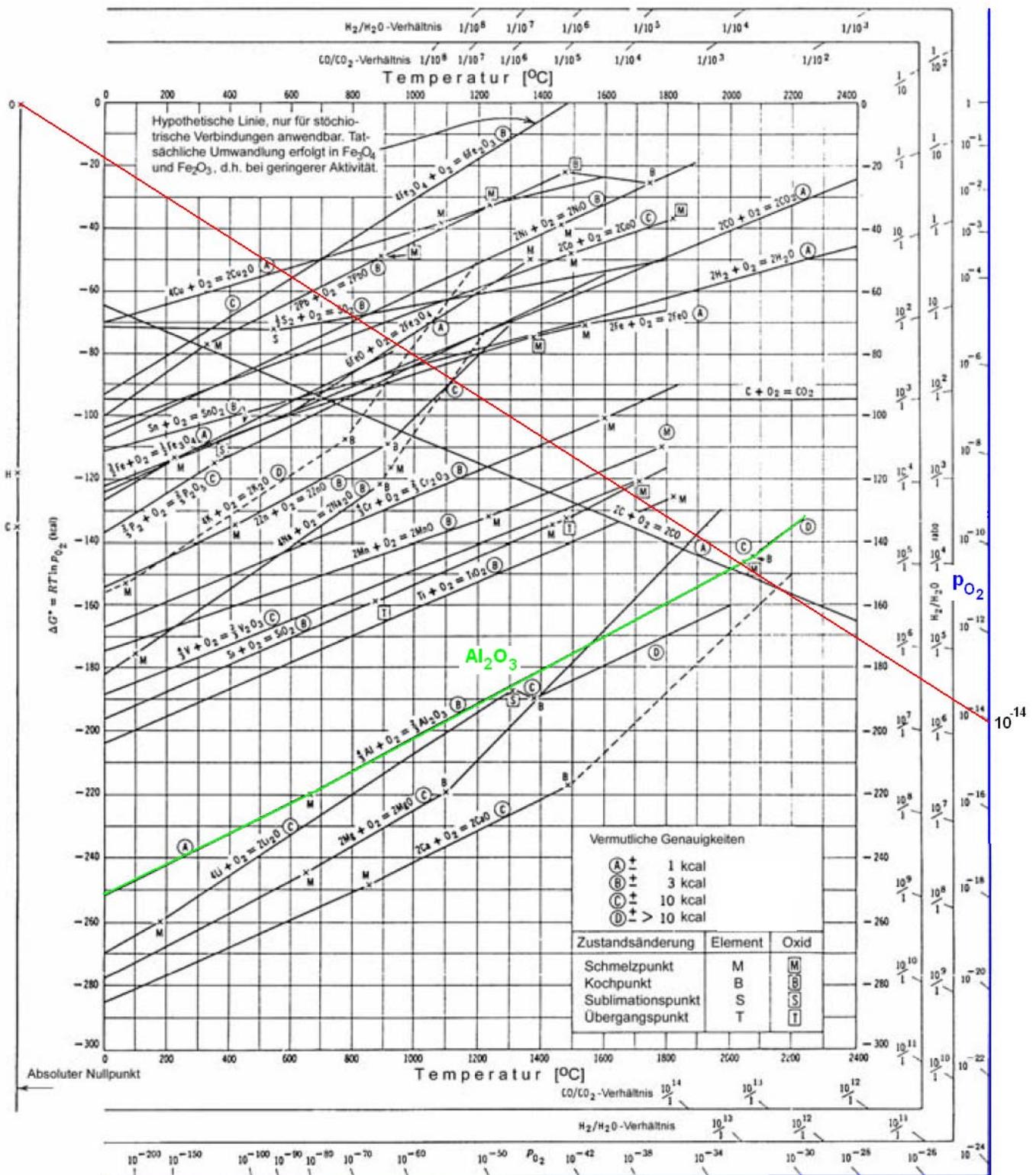
Besonders wichtig ist dieses Gleichgewicht im Zusammenhang mit der Aufkohlung von Eisen bzw. der Härtung von Stahl. Hierbei liegt der Kohlenstoff aber *nicht* als Reinstoff vor; die Konzentration (genauer „Aktivität a “) des C in Eisen geht hier mit ins Gleichgewicht ein:



Die Kohlenstoffkonzentration im Eisen ist also neben der Temperatur wesentlich vom CO (und CO_2) Partialdruck in der Atmosphäre abhängig!

Beispiel: Jeffes Richardson Diagramm / Ellingham Diagramm

Beschreiben z.B. die Stabilität von Oxiden in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur (→ Hochtemperaturkeramiken). Falls keine anderen sauerstoffhaltigen Gase vorhanden sind gilt ja $\Delta_{RG}^{\circ}(T) = RT \cdot \ln(p_{O_2}) \dots$



Grafik aus: Salmang, Scholze; *Keramik*, Springer 2007

5.1.3 Verschiebung des Gleichgewichts

Wie bereits aus den bisherigen Beispielen ersichtlich war, ist die Lage des Gleichgewichts einer spezifischen Reaktion nicht nur von der Reaktion selber, d.h. der Reaktionsgleichung, sondern auch von den äußeren Bedingungen, d.h. p und T, abhängig. Damit lässt sich z.B. bei der Stoffsynthese die Gleichgewichtslage gezielt verschieben.

A) Der Einfluss der Temperatur

erfolgt direkt über die Temperaturabhängigkeit von $K = K(T)$.



Da der \ln eine monoton und stetig steigende Funktion ist, genügt es für eine qualitative Betrachtung die Temperaturabhängigkeit von $\ln(K)$ zu betrachten:

$$\frac{\partial}{\partial T} K(T) = ? \quad \rightarrow \quad \boxed{\phantom{\text{empty box}}}$$

Aus der part. diff. von $\ln(K)$ nach T (und Gibbs-Helmholtz-Gl.) folgt die

van't Hoff'sche Reaktionsisobare:



- d.h. das Vorzeichen von $\Delta_R h^\circ$ entscheidet, ob K mit T steigt oder fällt:
- für exotherme Reaktionen ($\Delta_R h^\circ < 0$) wird K mit der Temperatur kleiner!
 - das Gleichgewicht verschiebt sich mit steig. T auf die Seite der Edukte
 - umgekehrtes gilt für endotherme Reaktion

Allgemein lässt sich das Prinzip von Le Chatelier (1888) und Braun (1887) formulieren:

Ein System ...

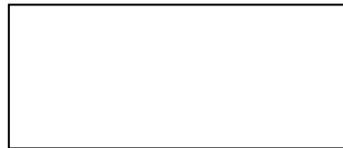
(→vgl. A5.2 Brennen von Kalk, A5.3 Ammoniaksynthese)

B) Der Einfluss des Drucks

erfolgt *nicht* über die Gleichgewichtskonstante K , da $\Delta_R g^\circ$ per Definition nur von den Standardwerten g° , welche bei $p = p^\circ$ definiert sind, abhängt. Die Lage des Gleichgewichts ist aber über die Bestimmungsgleichung für die Konzentrationen bzw. Molenbrüche vom Gesamtdruck p des Systems abhängig. Dazu betrachten wir jetzt die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_x . Man betrachtet auch hier statt K_x wieder $\ln K_x$:

$$\frac{\partial}{\partial p} K_x(p) = ? \quad \rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial p} \ln K_x(p) = \dots$$

Nach part. Diff. von $\ln(K_x)$ nach p folgt



wobei $\Delta_R V^\circ$ die Volumenänderung (bei Standardbedingungen) in Folge der Reaktion beschreibt. Offensichtlich ist das insbesondere bei Gasreaktionen mit Molzahländerung der Fall ($p^\circ \cdot \Delta_R V^\circ = \Delta_R n \cdot RT^\circ$)!

Hier entscheidet das Vorzeichen von $\Delta_R V^\circ$, ob K_x mit p steigt oder fällt:

- für Reaktionen mit $\Delta_R V^\circ < 0$ wird K_x mit dem Druck größer!
- das Gleichgewicht verschiebt sich mit steig. p auf die Seite der Produkte
- umgekehrtes gilt für Reaktion mit $\Delta_R V^\circ > 0$

Auch hier gilt offensichtlich das Prinzip von Le Chatelier und Braun!

Da die Standardwerte bei Standarddruck $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ definiert sind, ist die Gleichgewichtskonstante K_p bzgl. der Einheit p° zahlenmäßig gleich K . Für Gleichgewichte bei einem anderen Gesamtdruck (=Ausgangsdruck), muss K_c bzw. K_x entsprechend umgerechnet werden! Damit wird die Druckabhängigkeit des Gleichgewichts ‚automatisch‘ richtig dargestellt.

(→vgl. Kap. 5.1.1 und A5.3: Ammoniaksynthese)

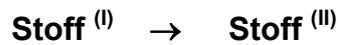
C) Der Einfluss der Stöchiometrie

erfolgt ebenfalls *nicht* über K : Bei einer *nicht*stöchiometrischen Ausgangszusammensetzung, verändert sich K *nicht*, da die Beiträge der „überzähligen“ Stoffe bei der Berechnung von $\Delta_R g^\circ$ keinen Beitrag liefern. Bei der Berechnung der Zusammensetzung des Systems im Gleichgewicht geht die Ausgangszusammensetzung jedoch in die Bestimmungsgleichungen der Konzentrationen im Gleichgewicht ein! Dadurch kann die Lage des Gleichgewichts und damit z.B. die Ausbeute einer Synthese gezielt verändert werden. (vgl. →A5.4, Jodwasserstoffsynthese)

5.2 Phasengleichgewichte

Betrachtet man einen Phasenübergang $I \rightarrow II$, z.B. das Schmelzen oder Verdampfen eines Stoffes, so gilt für diesen Prozess allgemein (analog zu einer chemischen Reaktion), dass die freie Enthalpie im Gleichgewicht ein Minimum annimmt, also:

Prozess:



Gleichgewicht:

$$\Delta G = G^{(II)} - G^{(I)} = 0$$

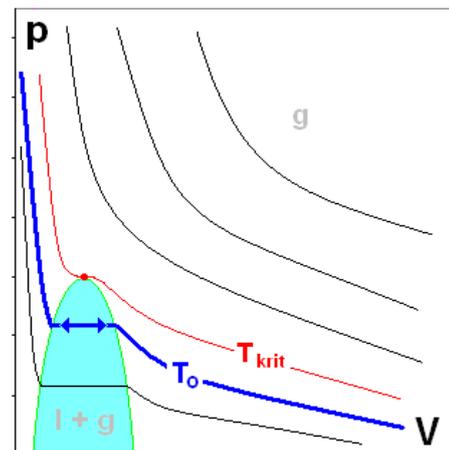
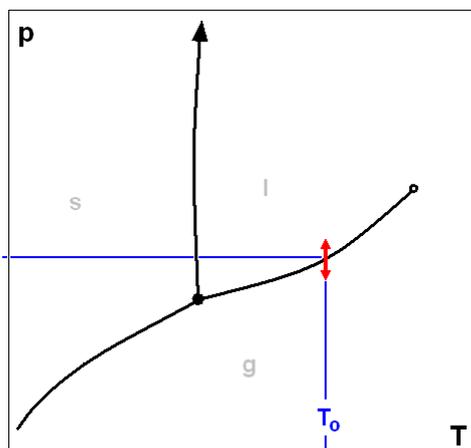
Währendes Gleichgewicht:

$$dG = dG^{(II)} - dG^{(I)} = 0$$

Bei der Anwendung der Gleichgewichtsbedingung ist darauf zu achten, welche Variablen in beiden Phasen den gleichen Wert annehmen und - insbesondere bei Gemischen - bzgl. welcher Komponente/Phasen sich ein Gleichgewicht ausbilden kann.

5.2.1 Phasengleichgewichte reiner Stoffe

Bei einem Reinstoff ist mit p und T eindeutig eine Phase festgelegt, die Koexistenz zweier Phasen, d.h. ein *Gleichgewicht*, ist daher i. A. praktisch nur für kurze Zeit bzw. näherungsweise möglich. Ein stabiles Gleichgewicht kann sich jedoch ausbilden, wenn mit dem Phasenübergang eine Rückkopplung auf p oder T verbunden ist, wodurch das System direkt auf einer Phasengrenze verbleibt.



Ein Beispiel ist ein *geschlossener* Behälter, in dem sich ein stabiles l - g -Gleichgewicht ausbildet. Abhängig von der Temperatur verbleibt das System auf einem Punkt der Dampfdruckkurve, womit auch eine Vermessung des Dampfdrucks einfach möglich wird. Ursache ist letztlich das i. A. deutlich unterschiedliche Molvolumen beider Phasen.

5.2.1.1 Lokale Beschreibung der Dampfdruckkurve

Für einen Reinstoff liege wie oben allgemein beschrieben ein l-g Gleichgewicht vor, d.h. das System befinde sich auf einem Punkt der Dampfdruckkurve.

Kontaktvariable:

$$p^{(g)} = p^{(l)} \quad \text{und} \quad T^{(g)} = T^{(l)}$$

Gleichgewicht:

$$\Delta G = 0 \quad \rightarrow \quad G^{(g)} = G^{(l)}$$

Währendes Gleichgewicht:

$$dG = 0 \quad \rightarrow \quad dG^{(g)} = dG^{(l)}$$

→ →

→ Clausius Clapeyrone:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{h_u}{T(V_{m,g} - V_{m,l})}$$

Die Gleichung von Clausius Clapeyrone liefert also die Tangentensteigung der Dampfdruckkurve als Funktion der Umwandlungsenthalpie und Molvolumina. (→vgl. A5.5)

5.2.1.2 Dampfdruckkurven

Eine vollständige Beschreibung der Dampfdruckkurve erhält man, solange man hinreichend weit weg vom kritischen Punkt bleibt, mit den Näherungen

Molvolumen der flüssigen Phase vernachlässigbar:

$$V_{ml} \ll V_{mg} ,$$

Umwandlungswärme (= Verdampfungswärme):

$$h_u = \text{const}$$

Dampf verhalte sich wie ideales Gas:

$$p V_{mg} = RT$$

Ausgehend von der Gleichung von Clausius Clapeyrone:

→ →

→

$$\ln\left(\frac{p_D}{p_0}\right) = -\frac{h_u}{RT} + \frac{h_u}{RT_0} =: A - \frac{B}{T}$$

Augustsche Dampfdruckformel

Trägt man also den $\ln(p_D)$ über $1/T$ auf, lassen sich die Dampfdruckkurven mit den Fitparametern A und B beschreiben (→vgl. A5.6).

Damit gilt für $p_D(T)$ explizit:

$$p_D(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{h_u}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

5.3 Elektrolytgleichgewichte, Normalspannungen

Elektrolyte sind Stoffe die als Ionen vorliegen oder zu Ionen dissoziieren können. Bei Lösungsvorgängen wird das Gleichgewicht einer gesättigten Lösung mit dem *Löslichkeitsprodukt*, bei der Dissoziation von Säuren und Basen in Lösung mit der *Säure- bzw. Basenkonstante* beschrieben.

Elektrochemische Spannungen treten eigentlich in Folge eines *Nicht* gleichgewichtszustandes auf. Wird jedoch ein Stromfluss verhindert, lässt sich unter Berücksichtigung der anliegenden Spannung der Zustand wie ein Gleichgewicht beschreiben und auch die auftretenden *Normalspannungen* aus den thermodynamischen Standarddaten der beteiligten Stoffe berechnen.

5.3.1 Löslichkeitsprodukt

Betrachte den Lösungsvorgang eines Stoffes A ,



wobei dem Lösungsmittel soviel Stoff A zugegeben wird, bis eine gesättigte Lösung entsteht. Da der ungelöste Stoff A in guter Näherung als Reinstoff vorliegt, handelt es sich hier um ein heterogenes Gleichgewicht und $\Delta_R g$ berechnet sich entsprechend:

$$\begin{aligned}\Delta_R g &= b \cdot g_{B^+} + c \cdot g_{C^-} - g_A = \dots = \Delta_R g^0 + RT \cdot \ln(a_{B^+}^b \cdot a_{C^-}^c) \\ &= \Delta_R g^0 + RT \cdot \ln(K)\end{aligned}$$

Bei Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten mit $a_i = \gamma_{ci} \cdot c_i/c_o \cong c_i/c_o$ gilt für die Gleichgewichtskonstante:

$$K \cong c_{B^+}^b \cdot c_{C^-}^c \cdot c_o^{-(b+c)} = [B^+]^b \cdot [C^-]^c \cdot \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)^{-b-c}$$

Das Produkt der Konzentrationen der gelösten Stoffe bezeichnet man als

Löslichkeitsprodukt,

$$K_L := [B^+]^b \cdot [C^-]^c \cong K \cdot \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)^{b+c}$$

womit sich also die (maximale) Ionenkonzentration der jeweiligen gesättigten Lösung berechnen lässt.

(→vgl. A5.8)

5.3.2 Säure-Base Gleichgewichte

Durch die Abgabe eines Protons wird der Säurerest im selben Augenblick zu einem potentiellen Protonenakzeptor und damit zu einer Base. Der Dissoziationsvorgang einer gelösten Säure oder Base führt daher immer zu einem Säure-Base Gleichgewicht.

Die Dissoziation einer n-molaren Säure HA führt zu einer H^+ Ionenkonzentration die immer kleiner ist als die Molarität n der ‚Einwaage‘. Die Stärke einer Säure (,d.h. die H^+ Ionenkonzentration bzw. der pH-Wert,) wird also neben der Molarität n wesentlich durch den Dissoziationsgrad α bestimmt, welcher aber wiederum von der Molarität abhängt.

Eindeutig bestimmt wird dieses Gleichgewicht mit Molarität und Säurekonstante K_a , die bis auf Einheiten der Gleichgewichtskonstanten K des Dissoziationsprozesses entspricht:



→→

$$K = \left(\frac{a(H^+) \cdot a(A^-)}{a(HA)} \right) \cong \left(\frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \right) \cdot c_o^{-1} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \cdot \left(\frac{mol}{l} \right)^{-1}$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Achtung: Die Konzentration von HA im Nenner entspricht *nicht* der Molarität, sondern der verbliebenen Konzentration von HA nach Einstellung des Gleichgewichts!

Die Säurekonstanten K_a bzw. ihre logarithmische Darstellung pK_a sind für die meisten Säuren als Tabellenwerte verfügbar (vgl. Tab. M).

Dabei gilt nach Definition: $pK_a := -\lg K_a \quad \leftrightarrow \quad K_a = 10^{-pK_a}$

$$pH := -\lg [H^+]$$

Dissoziationsgrad: $\alpha := \frac{[A^-]}{[HA]_0}$

5.3.3 Normalspannungen

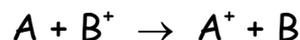
Die Elektrochemische Spannung zwischen zwei galv. Halbzellen beschreibt die relative Neigung der beteiligten Stoffe in Lösung zu gehen (vgl. Daniellelement):

Halbzellenpaar: $A|A^+||B|B^+$

Befinden sich alle Komponenten im Standardzustand, misst man eine Spannung $U^0 = \Delta E^0$

$$\Delta E^0 = E^0(B|B^+) - E^0(A|A^+)$$

Die zugehörige Reaktionsgleichung für die komplette galvanische Zelle lautet



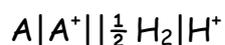
Beobachtung: Die Reaktion läuft für positives ΔE^0 nach rechts ab.

Mit Beachtung der elektrisch geleisteten Arbeit, lässt sich zeigen dass

$$\Delta_{RG}^0 = -z F \Delta E^0$$

gilt. (z = Ladungszahl; Faradaykonstante $F = N_A \cdot e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Mit der *Wasserstoffnormalelektrode* (mit $E^0 \equiv 0$) als Standard-Bezugs-Potential sind die Standard- bzw. die *Normpotentiale* E_0 von Stoffen definiert.



→ *Elektrochemische Spannungsreihe*

entspricht $A + H^+ \rightarrow A^+ + \frac{1}{2} H_2$

$$E^0 = \frac{\Delta_{RG}^0}{z \cdot F}$$

Auch die *Elektrochemische Spannungsreihe* lässt sich also mit Betrachtung eines (erzwungenen) Gleichgewichts auf die thermodynamischen Standardgrößen der beteiligten Stoffe zurückführen. (vgl. A5.9, A5.10)

5.3.4 Nernstsche Gleichung

Entspricht die Elektrolytkonzentration einer Halbzelle nicht dem Standardzustand von 1 mol/l, sind wie bei allen Reaktionsgleichgewichten die entsprechenden Mischungs-terme, d.h. die ln-Terme, zu berücksichtigen.

Befinden sich beide Halbzellen *nicht* im Standardzustand, wird die gemessene Spannung $U = \Delta E$ mit der *Nernstschen Gleichung* beschrieben:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{a(A^{z+}) \cdot a(B)^z}{a(A) \cdot a(B^+)^z}\right) \cong \Delta E^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \log\left(\frac{c(A^{z+}) \cdot x(B)^z}{x(A) \cdot c(B^+)^z}\right)$$

Die gemessenen Spannungen sind also von den Aktivitäten/Konzentrationen aller beteiligten Komponenten abhängig, was z.B. die sinkende Spannung einer sich leerenden Batterie erklärt.

Bei Messung einer $\text{Me}-\text{Me}^+$ Halbzelle mit bel. Elektrolytkonzentration und reiner Me-Elektrode (links) gegen die H-Normalelektrode (rechts) ergibt sich für das Halbzellenpotential

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log(a(\text{Me}^{z+})) \cong E_{\text{Me}}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log\left(c(\text{Me}^{z+}) \cdot \frac{\text{l}}{\text{mol}}\right)$$

Die Nernstsche Gleichung beschreibt also die konzentrationsabhängigen elektrochemischen Spannungen. Das Argument des ln-Terms enthält dabei die Konzentrationen und entspricht der Gleichgewichtskonstanten des jeweiligen meist heterogenen Reaktionsgleichgewichts.