

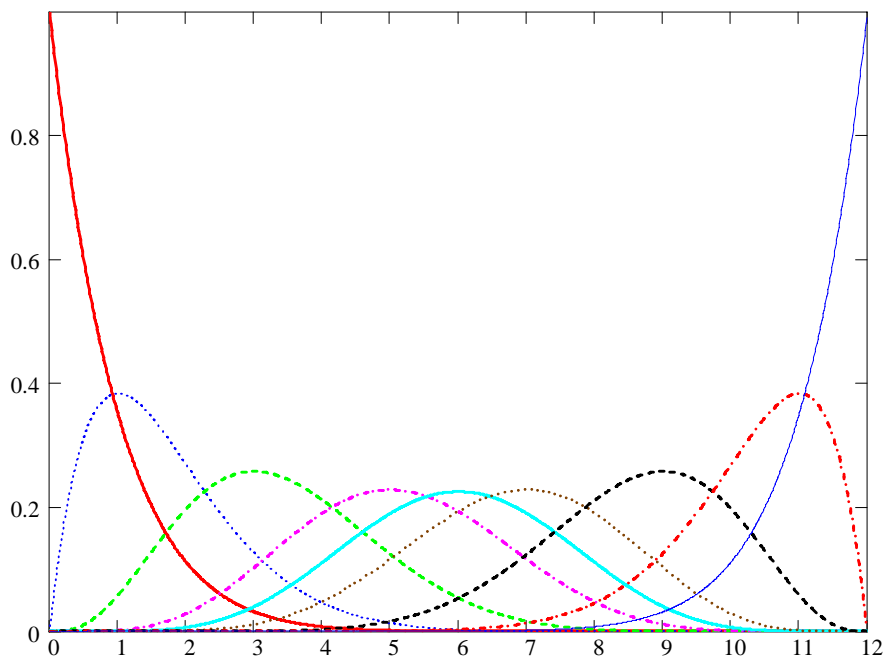
# PHYSIKALISCHE CHEMIE I

## CHEMISCHE THERMODYNAMIK

Departement für Chemie und Biochemie  
der Universität Bern

Herbstsemester 2015

Gion Calzaferri





Lehrbuch: Peter W. Atkins, Julio de Paula; Physikalische Chemie, 4. Auflage 2006  
Literaturhinweise sind in Klammern gesetzt; z.B. das ob genannte Lehrbuch (P.A.), Wikipedia (W.P.), etc.

NIST Chemistry WebBook - National Institute of Standards and Technology (Database of organic chemistry compounds, organized by species. Contains chemical and physical property data on over 30,000 compounds.) <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

### Allgemeine Daten und Fundamentalkonstanten

Größe	Symbol	Zahlenwert	Zehnerpotenz	Einheiten
Lichtgeschwindigkeit	$c$	2.997 925 58*	$10^8$	$\text{m s}^{-1}$
Elementarladung	$e$	1.602 176	$10^{-19}$	C
Faraday-Konstante	$F = N_A e$	9.648 53	$10^4$	$\text{C mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	$k$	1.380 65	$10^{-23}$	$\text{J K}^{-1}$
Gaskonstante	$R = N_A k$	8.314 47		$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		8.314 47	$10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{bar K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		8.205 74	$10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		6.236 37	10	$\text{dm}^3 \text{Torr K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Planck-Konstante	$h$	6.626 08	$10^{-34}$	J s
	$\hbar = h/2\pi$	1.054 57	$10^{-34}$	J s
Avogadro-Konstante	$N_A$	6.022 14	$10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
Atomare Masseneinheit	$u$	1.660 54	$10^{-27}$	kg
Masse				
Elektron	$m_e$	9.109 38	$10^{-31}$	kg
Proton	$m_p$	1.672 62	$10^{-27}$	kg
Neutron	$m_n$	1.674 93	$10^{-27}$	kg
Vakuumpermittivität	$\epsilon_0 = 1/c^2 \mu_0$	8.854 19	$10^{-12}$	$\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$
	$4\pi\epsilon_0$	1.112 65	$10^{-10}$	$\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$
Vakuumpermeabilität	$\mu_0$	$4\pi$	$10^{-7}$	$\text{J s}^2 \text{C}^{-2} \text{m}^{-1} (= \text{T}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^3)$
Magneton				
Bohrsches	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	9.274 01	$10^{-24}$	$\text{J T}^{-1}$
Kern-	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	5.050 78	$10^{-27}$	$\text{J T}^{-1}$
g-Faktor	$g_e$	2.022 32		
Bohrscher Radius	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	5.291 77	$10^{-11}$	m
Feinstrukturkonstante	$\alpha = \mu_0 e^2 c/2h$	7.297 35	$10^{-3}$	
	$\alpha^{-1}$	1.370 36	$10^2$	
Zweite Strahlungskonstante	$c_2 = hc/k$	1.438 78	$10^{-2}$	m K
Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma = 2\pi^5 k^4/15h^3 c^2$	5.670 51	$10^{-8}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
Rydberg-Konstante	$R = m_e e^4/8h^3 c \epsilon_0^2$	1.097 37	$10^5$	$\text{cm}^{-1}$
Standardbeschleunigung des freien Falls	$g$	9.806 65*		$\text{m s}^{-2}$
Gravitationskonstante	$G$	6.673	$10^{-11}$	$\text{N m}^2 \text{kg}^{-2}$

\* exakter Wert

( P . A . )

bei 298.15 K gilt:  $RT = 2.4790 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $RT/F = 25.693 \text{ mV}$   
 $V_m^\ominus = 24.790 \text{ L mol}^{-1}$

Die Viskosität wird in Poise gemessen. 1 Poise entspricht  $0.1 \text{ kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$   
 Die Viskosität von Wasser bei 25 °C ist 0.89 cP

1 eV  $1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$   
 $96.485 \text{ kJ/mol}$   
 $8065.5 \text{ cm}^{-1}$   
 1 cal  $4.184 \text{ J}$

## Griechisches Alphabet

Griechischer Buchstabe	Name
A, $\alpha$	Alpha
B, $\beta$	Beta
$\Gamma$ , $\gamma$	Gamma
$\Delta$ , $\delta$	Delta
E, $\epsilon$	Epsilon
Z, $\zeta$	Zeta
$\Theta$ , $\theta$ ( $\vartheta$ )	Theta
I, $\iota$	Jota
K, $\kappa$	Kappa
$\Lambda$ , $\lambda$	Lambda
M, $\mu$	My
N, $\nu$	Ny
$\Xi$ , $\xi$	Xi
O, $\omicron$	Omikron
$\Pi$ , $\pi$	Pi
P, $\rho$	Rho
$\Sigma$ , $\sigma$	Sigma
T, $\tau$	Tau
Y, $\upsilon$	Ypsilon
$\Phi$ , $\phi$ ( $\varphi$ )	Phi
X, $\chi$	Chi
$\Psi$ , $\psi$	Psi
$\Omega$ , $\omega$	Omega

Es gibt eine Grösse, die nicht von der Zusammensetzung einer Substanz abhängt und mit der man die Bedingung des thermischen Gleichgewichts formulieren kann. Diese Grösse nennt man Temperatur.

Die Energie der Welt ist konstant (Clausius 1865).

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu (Clausius 1865).

Die Entropiedifferenz bei allen physikalischen und chemischen Stoffumwandlungsprozessen (im Gleichgewicht) nähert sich dem Wert Null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert (Nernst'sches Wärmetheorem, Nernst 1906).

Welche Bedeutung haben diese sehr allgemein formulierten Beobachtungen für das Verständnis von chemischen, biochemischen und biologischen Systemen?



Nernst, Walther, 1864 - 1941. 1883-1887 Studium in Zürich, Berlin, Graz und Würzburg; 1887-1889 Arbeit über Elektrochemie bei W. Ostwald in Leipzig (Nernstsche Gleichung, Nernstscher Satz); 1891 Prof. für Physikalische Chemie in Göttingen. 1924-1933 Prof. für Experimentalphysik in Berlin.

Nernst gehört zu den Begründern der klassischen Physikalischen Chemie. Sein Hauptverdienst ist die Entdeckung des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik (Nernstscher Wärmesatz), wobei er außer zur Thermochemie und frühen Quantentheorie vor allem wesentliche Beiträge zur Tieftemperaturphysik geleistet hat, die 1920 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden. Entwicklung von Meßgeräten (Mikrowaage u.a.) und technischen Produkten (Nernst-Brenner, u.a.), an denen er zugleich Grundlagenprobleme studierte (Festkörperleitfähigkeit, Elektroakustik, Nernst-Effekt). In seinen späten Jahren Beschäftigung mit Astrophysik und Kosmologie. (W.P.)

Wilhelm Ostwald ist einer der Begründer der Physikalischen Chemie. Die Besprechung seines Nobelpreises im J. Chem. Education 79, **2002**, 146, zeigt den engen Zusammenhang zwischen der Thermodynamik und andern Disziplinen der Chemie und Biochemie. Er hat die Bedeutung der Arbeiten von J.W. Gibbs erkannt, die erst dank seinen Bemühungen (u.a. Übersetzung und Publikation auf Deutsch) bekannt wurden. W. Ostwald hat bereits früh die Energie-Masse Äquivalenz beschrieben, die von Einstein in ihre heute bekannten Form ( $E=mc^2$ ) gefunden wurde (Ann. Physik. 18, **1905**, 639-641). W. Ostwald schrieb 1892: ... *Tatsächlich ist die Energie das einzig Reale in der Welt und die Materie nicht etwa ein Träger, sondern eine Erscheinungsform derselben* (vgl. C.E. Moor et al. Bull. Hist. Chem. Vol. 27, No. 2, **2002**, 114-127).

## Nobel Centennial Essays

## A Century of Chemical Dynamics Traced through the Nobel Prizes

W

1909: Wilhelm Ostwald

by J. Van Houten

Nobel Prize in Chemistry 1909  
Wilhelm Ostwald (1852–1932)

*in recognition of his work on catalysis and for his investigations into fundamental principles governing chemical equilibria and rates of reaction*

This is the third in a series of thirteen essays appearing monthly that feature the work of 20th century Nobel Laureates in the field of chemical dynamics. The first two essays focused on the 1901 award to Jacobus van't Hoff (1) and the 1903 award to Svante Arrhenius (2).<sup>W</sup> It seems truly fitting that Wilhelm Ostwald should receive the Nobel Prize for his work in chemical dynamics shortly after the awards to van't Hoff and Arrhenius because both of them had studied with Ostwald—as what we would now call post-doctoral fellows. Another Nobel Laureate, Walther Nernst, winner of the 1920 chemistry Nobel Prize “for his work in thermochemistry” (3), also worked with Ostwald in Leipzig. Ostwald and van't Hoff are regarded together as the founders of the discipline of modern physical chemistry. Ostwald organized the Department of Physical Chemistry at Leipzig University; he founded the *Deutsche Elektrochemische Gesellschaft* (German Electrochemical Society) in 1894, which expanded to become the *Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Angewandte Physikalische Chemie* (German Bunsen-Society for Applied Physical Chemistry) in 1902. Ostwald and van't Hoff together founded the first journal in physical chemistry, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* in 1887; and Ostwald himself edited the first 100 volumes, until 1922 (4).

As was true for Arrhenius in 1903, Ostwald's 1909 Nobel presentation begins with a statement paying homage to Swedish chemist Jöns Berzelius (1779–1848): “As early as the first half of last century it had in certain cases been observed that chemical reactions could be induced by substances which did not appear to participate in the reaction themselves and which at all events were not altered in any way. This led Berzelius in his famous annual reports on the progress of chemistry for 1835 to make one of his not infrequent brilliant conclusions whereby scattered observations were collated in accordance with a common criterion and new concepts were introduced in science. He termed the phenomenon catalysis. However, the catalysis concept soon came up against opposition from another eminent quarter as allegedly unfruitful and gradually fell utterly into discredit” (4).

Ostwald's work, 50 years later, served to validate the catalytic theories of Berzelius as well as Berzelius's theories of acid and base dissociation. In particular, Ostwald observed that the rates of reactions with acids and bases could be related to the strengths of those acids and bases. Thus Ostwald laid the

Wilhelm Ostwald  
and Svante Arrhenius



Photo: Aaron Hyde collection

groundwork for systematic study of reaction kinetics and of catalysis. In addition, Ostwald utilized conductivity measurements to confirm Arrhenius's theories regarding ionic dissociation of acids and bases. In particular he showed that weak acids and bases were incompletely ionized in solution—the concept that we now associate with  $pK_a$ . By correlating his results from kinetic studies with his conductivity studies, Ostwald concluded that the effect of acids and bases in determining reaction rates was directly related to the hydrogen ion or hydroxide ion concentration, hence the strength, of the acid or base.

As a result of his study of various catalytic processes, Ostwald developed the principle that a catalyst can modify the rate of a reaction without any net change in the catalytic material itself over the full course of the reaction. At the time Ostwald received the Nobel Prize in 1909, the importance of catalysts was just becoming widely recognized. Thus his Nobel presentation includes the statement: “The significance of this new idea is best revealed by the immensely important role—first pointed out by Ostwald—of catalytic processes in all sectors of chemistry. Catalytic processes are a commonplace occurrence, especially in organic synthesis. Key sections of industry...are based on the action of catalysts. A factor of perhaps even greater weight, however, is the growing realization that the enzymes, so-called, which are extremely important for the chemical processes within living organisms, act as catalysts and hence the theory of plant and animal metabolism falls essentially in the field of catalyst chemistry” (4). Ostwald first proved the catalytic action of enzymes in 1893.

The Nobel presentation for Ostwald contains a statement that seems to reflect the optimism of the first decade of the 20th century but which, with hindsight, is rather ironic. It reads: “The rate of a reaction is a measurable parameter and hence all parameters affecting it are measurable as well. Catalysis, which formerly appeared to be a hidden secret, has thus become what is known as a kinetic problem and accessible to exact scientific study. Ostwald's discovery

## Nobel Centennial Essays

has been profusely exploited. Besides Ostwald himself a large number of eminent workers have recently taken up his field of study and the work is advancing with increasing enthusiasm. The results have been truly admirable" (4). That being said, it is, perhaps, surprising that the next Nobel Prize for work having to do with chemical dynamics was not awarded until 34 years later—the 1943 Nobel Prize to George de Hevesy for developing isotope tracer techniques (5), which will be the subject of the next article in this series.

In addition to his work on reaction dynamics, Ostwald is credited with helping to advance thermodynamics with his 1883 German translation of the work of Josiah Willard Gibbs (1839–1903) on the theory of chemical thermodynamics. Gibbs was on the faculty of physical mathematics at Yale University when he published a series of papers between 1873 and 1878 introducing the fundamental equations and relations to calculate multiphase equilibrium, the phase rule, and the free energy concept (6). The fact that Gibbs's work remained unknown has been attributed in part "largely to the fact that its mathematical form and rigorous deductive processes make it difficult reading for any one, and especially so for students of experimental chemistry whom it most concerns" (6). However, another factor may have been that Gibbs was an American and he published in English, which, unlike today, was not the principal scientific language of that era. Gibbs's thermodynamic models became much more accessible to the important scientists of his time with Ostwald's German translation in 1883, and later with Henri Le Châtelier's translation into French in 1899 (7, 8).

Ostwald's 1909 Nobel citation made mention of the fact that important industrial processes of that time relied on catalysis, a statement that remains true today. Consider the fact that the 2001 Nobel Prize in chemistry was awarded for developing chirally catalyzed synthetic methods and that one of the recipients, William Knowles, was an industrial chemist. Although Ostwald's 1909 Nobel citation used sulfuric acid synthesis to exemplify an economically important industrial process, the so-called contact process for  $\text{H}_2\text{SO}_4$  production using platinum (or, later,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) as a catalyst in the oxidation of  $\text{SO}_2$  to  $\text{SO}_3$ , that process was developed by Peregrine Phillips and patented in 1831 (9). Ostwald's own name, on the other hand, is inextricably linked with another catalytic industrial process—the one used to manufacture nitric acid from ammonia, which he patented in 1902. The Ostwald process uses a platinum catalyst in the oxidation of  $\text{NH}_3$  by  $\text{O}_2$  to form  $\text{NO}$ , which is further oxidized to  $\text{NO}_2$ . The  $\text{NO}_2$  disproportionates in water to form  $\text{HNO}_3$  and more  $\text{NO}$ , which is recycled. The Ostwald process accounts for virtually all the nitric acid produced today (about eight million tons per year in the U.S.) and it consumes about half the current supply of ammonia. It is featured in the descriptive chemistry section of many introductory textbooks.

The first three essays in this series have examined the life and times of the three Nobel Laureates in chemical dynamics in the first decade of the 20th century (1, 2). It is clear that the Nobel committee chose wisely with the selections of van't Hoff, Arrhenius, and Ostwald, as their work has stood the test of time and remains important to us now

a century later. Their names remain prominently featured in modern chemistry texts, both as historical figures and because of the equations and processes named for them. The important relationship between those three pioneers of chemical dynamics has long been recognized in the pages of this *Journal*. It was first discussed in 1930 by Benjamin Harrow in an article entitled, "The Meeting of Ostwald, Arrhenius, and van't Hoff" (10), and in 1934 C. W. Foulk wrote of "The Ostwald-van't Hoff Photograph and Other Memories of Ostwald's Laboratory" (11). In 1933 Ostwald was described as "a great protagonist and inspiring teacher" by Wilder Bancroft (12). More recently (April 1996) Deltete and Thorsell wrote an extensive discussion of Ostwald, focusing on his relationship to Gibbs (13). The 1996 article contains a quotation from Bancroft's 1933 article in which van't Hoff, Arrhenius, and Nernst are characterized as "men who discovered fundamental relations" and Ostwald is described as "absolutely at the head of [the group of]...men who do not make the great discovery but who see the importance and bearing of it..." and who then explain the important things to the rest of us.

The 1901, 1903, and 1909 awards can be viewed as constituting the first phase of Nobel Prizes in chemical dynamics. The second phase occurred during the middle decades of the 20th century—in 1943, 1956, and 1967 (1). The recipients of the mid-century awards may be less familiar to current students, although their work—*isotope tracers, free radical reaction mechanisms, temperature jump, and pressure jump methods*—is featured prominently in modern chemistry texts. The third phase includes three awards in the 1980s for work that forms the new foundation of modern chemistry—*frontier orbital symmetry rules, mechanistic studies of transition metal complexes, molecular beams, and infrared chemiluminescence* (1). Finally, in the 1990s, four awards represent the most recent (but probably not the final) phase of chemical dynamics—*electron transfer theory, atmospheric chemistry, computational techniques, and femtochemistry* (1). Although all but two of the Nobel Laureates from the first two phases are deceased, most of the Laureates from the last two phases remain very active today. Forthcoming essays will examine the remaining ten Nobel Prizes in chemical dynamics in turn, emphasizing the interrelationships between them.

### Supplemental Material

A list of all recipients of the Nobel Prize in Chemistry, their affiliations, and work for which the award was made is available in this issue of *JCE Online*.

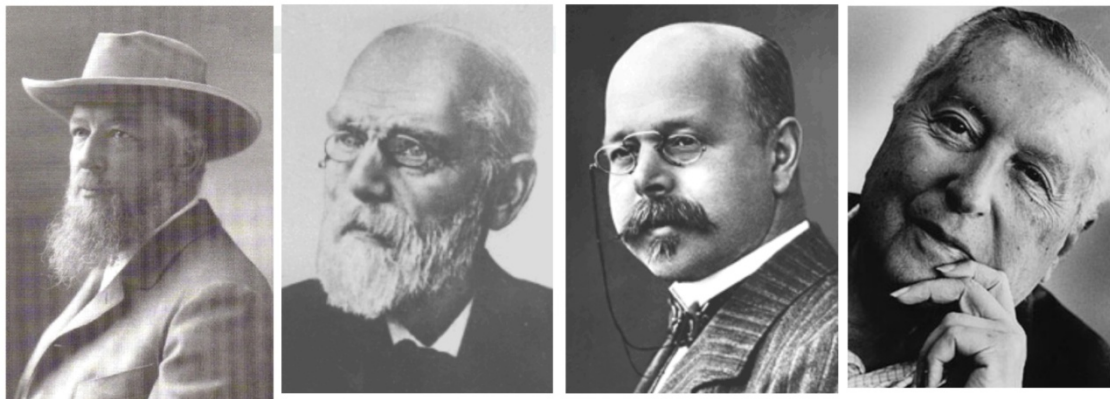
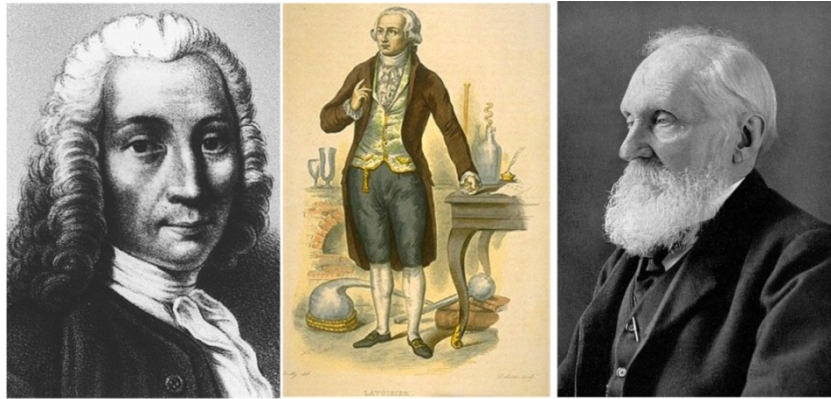
### Literature Cited

1. Van Houten, J. J. *Chem. Educ.* **2001**, *78*, 1570–1573.
2. Van Houten, J. J. *Chem. Educ.* **2002**, *79*, 21–22.
3. Nobel e-Museum—Nernst 1920 Chemistry Nobel Prize Presentation. <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1920/press.html> (accessed Nov 2001).
4. Nobel e-Museum—Ostwald 1909 (with links to Prize Presentation and Biography pages). <http://www.nobel.se/chemistry/lau>

## Nobel Centennial Essays

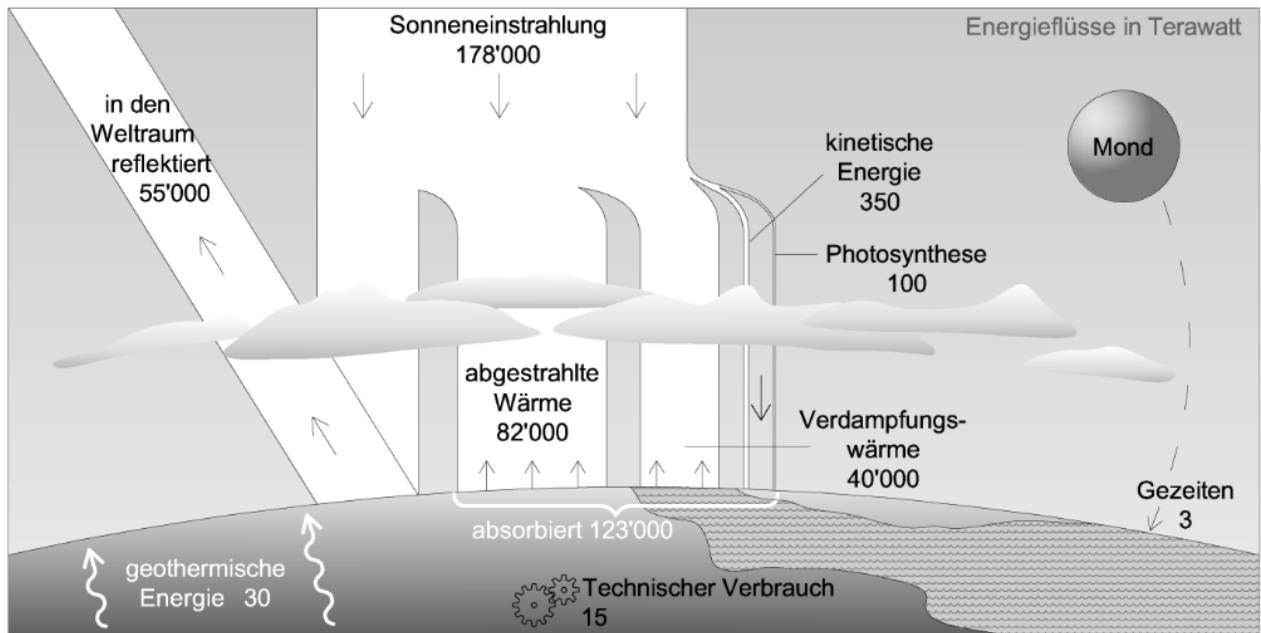
- reates/1909/index.html* (accessed Nov 2001).
5. Nobel e-Museum—de Hevesy 1943 Chemistry Nobel Prize Presentation. *http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1943/press.html* (accessed Nov 2001).
  6. School of Mathematics, Saint Andrews University, Scotland, MacTutor Mathematics, Biography of J. Willard Gibbs. *http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/history/Mathematicians/Gibbs.html* (accessed Nov 2001)
  7. Gibbs, J. W. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*; Bumstead, H. A., Van Name, R. G., Eds.; Dover Publications: New York, 1961; pp xi-xxvi (cited in Ref. 6).
  8. Woodrow Wilson Leadership Program in Chemistry—History of Chemistry, Le Châtelier. *http://www.woodrow.org/teachers/chemistry/institutes/1992/LeChatelier.html* (accessed Nov 2001).
  9. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Pergamon: Elmsford, NY, 1984; p 838.
  10. Harrow, B. J. *J. Chem. Educ.* **1930**, *7*, 2697.
  11. Foulk, C. W. *J. Chem. Educ.* **1934**, *11*, 355.
  12. Bancroft, W. D. *J. Chem. Educ.* **1933**, *10*, 609.
  13. Deltete, R. J.; Thorsell, D. L. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 289.
- 
- J. Van Houten is a member of the Department of Chemistry, Saint Michael's College, Colchester, VT 05439; jvanhouten@smcvt.edu.*





(W.P.)

## Energiebilanz der Erde.



*Chemie und Energie*

Gion Calzaferri, *VSH Bulletin*, April 2011, 37, 30-33; ISSN 1663-9898

# Inhaltsverzeichnis

## 1. Zustandsgleichungen – Eigenschaften von Gasen

- 1.1 Zustandsgleichung, Temperatur, der 0. Hauptsatz
- 1.2 Ideale Gase
- 1.3 Molenbruch und Partialdruck
- 1.4 Reale Gase
- 1.5 Die van-der-Waals Gleichung
- 1.6 Prinzip der übereinstimmenden Zustände
- 1.7 Übungsaufgaben

## 2. Arbeit – Wärme – Energie

- 2.1 Grundkonzepte
- 2.2 Die Innere Energie eines Systems
- 2.3 Zustandsfunktionen
- 2.4 Arbeit
- 2.5 Wärme  $q$  und Innere Energie  $U$
- 2.6 Die Enthalpie  $H$ 
  - 2.6.1 Standard-Enthalpie Änderungen
  - 2.6.2 Standard-Bildungsenthalpien
  - 2.6.3 Das Gesetz von Hess
  - 2.6.4 Massenerhaltung und Atomsortenerhaltung in chemischen Reaktionen
- 2.7 Die Wärmekapazität von Substanzen
- 2.8 Temperaturabhängigkeit der Enthalpie
- 2.9 Übungsaufgaben

## 3. Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik

- 3.1 Partielle Ableitungen
- 3.2 Zustandsfunktionen, exakte und unexakte Differentiale
- 3.3 Konsequenzen die sich daraus ergeben, dass  $dU$  ein exaktes Differential ist
- 3.4 Das Experiment von Joule
  - 3.4.1 Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$
- 3.5 Die Kompressibilität und der Joule-Thomson Koeffizient  $\mu_H$ 
  - 3.5.1 Die Kompressibilität  $\kappa_T$  und die Bedeutung des Terms  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
  - 3.5.2 Bedeutung des Terms  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$
- 3.6 Der Joule-Thomson Effekt und das Linde-Verfahren
- 3.7 Beziehung zwischen  $C_V$  und  $C_p$
- 3.8 Arbeit bei adiabatischer Expansion eines idealen Gases
- 3.9 Übungsaufgaben

## 4. Unordnung und die Fähigkeit Arbeit zu leisten

- 4.1 Ordnung und spontane Prozesse
  - 4.1.1 Ordnung
  - 4.1.2 Spontane Prozesse
- 4.2 Verteilung der Energie
- 4.3 Die Entropie
  - 4.3.1 Thermodynamische Definition der Entropie
  - 4.3.2 Entropie von irreversiblen Prozessen – Die Ungleichung von Clausius
- 4.4 Entropieänderungen die spezifische Prozesse begleiten
- 4.5 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

- 4.5.1 Messen von Entropien
- 4.6 Die Effizienz von Wärmemaschinen
- 4.7 Die Freie Energie  $A$  und die Freie Enthalpie  $G$ 
  - 4.7.1 Einige Überlegungen zur Freien Enthalpie  $G$
  - 4.7.2 Die Freie Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_B G^\ominus$
  - 4.7.3 Die Freie Standard-Reaktionenthalpie  $\Delta_R G^\ominus$
  - 4.7.4 Die Richtung eines spontanen Prozesses
- 4.8 Übungsaufgaben

## 5. Verknüpfung des Ersten und des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik

- 5.1 Kombinieren des 1. und des 2. Hauptsatzes
- 5.2 Eigenschaften der Freien Enthalpie
- 5.2.1 Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie (Gibbs-Helmholtz Gleichung)
- 5.3 Das Chemische Potential eines idealen Gases
- 5.4 Reale Gase und Fugazität
- 5.5 Verallgemeinerung des Chemischen Potentials
- 5.6 Zusammenhang zwischen dem Chemischen Potential  $\mu$  und  $G, A, H, U$
- 5.7 Übungsaufgaben

## 6. Physikalische Zustandsänderungen von reinen Stoffen

- 6.1 Phasendiagramme
  - 6.1.1 Schmelzpunkt und Tripelpunkt
- 6.2 Phasenstabilität und Phasenübergänge
- 6.3  $\mu, T$ -Diagramme
- 6.4 "Ort" der Phasengrenze im  $p, T$ -Diagramm
  - 6.4.1 Gleichung von Clausius und Clapeyron
  - 6.4.2 Konstruktion eines einfachen Phasendiagramms
- 6.5 Phasenübergänge 1. Ordnung und Phasenübergänge 2. Ordnung
- 6.6 Oberflächenspannung
  - 6.6.1 Vergleich der Oberflächenspannung verschiedener Stoffe
- 6.7 Dampfdruck über einer gekrümmten Fläche
  - 6.7.1 Kavitäten und die Gleichung von Laplace
  - 6.7.2 Tropfen und die Gleichung von Kelvin
  - 6.7.3 Nukleation von Wassertropfen
- 6.8 Übungsaufgaben

## 7. Physikalische Zustandsänderungen von einfachen Mischungen

- 7.1 Partielle molare Grössen
  - 7.1.1 Partielle molare Freie Enthalpie
  - 7.1.2 Die Gibbs-Duhem Gleichung
- 7.2 Thermodynamik von Mischungen
- 7.3 Das Chemische Potential von Flüssigkeiten
  - 7.3.1 Freie Mischenthalpie und Mischentropie
- 7.4 Kolligative Eigenschaften
  - 7.4.1 Siedepunktserhöhung
  - 7.4.2 Gefrierpunktniedrigung
  - 7.4.3 Löslichkeit von (ungeladenen) Molekülen mit Schmelzpunkt  $T^*$
  - 7.4.4 Osmose
- 7.5 Mischungen von flüchtigen Flüssigkeiten

- 7.5.1 Dampfdruckdiagramme
- 7.5.2 Druck-Zusammensetzung ( $p,z$ ) Diagramme einer binären Mischung
- 7.5.3 Temperatur-Zusammensetzung ( $T,z$ ) Diagramme einer binären Mischung
- 7.6 Reale Lösungen und Aktivitäten
  - 7.6.1 Chemisches Potential des Lösungsmittels in Gegenwart eines gelösten Stoffes
  - 7.6.2 Chemisches Potential eines in einem Lösungsmittel gelösten Stoffes
- 7.7 Phasenregel
- 7.8 Übungsaufgaben

## 8. Chemische Reaktionen – Das Chemische Gleichgewicht

- 8.1 Chemische Gleichgewichte
  - 8.1.1 Die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$
  - 8.1.2 Verallgemeinerung für mehrere Reaktionspartner
  - 8.1.3 Verallgemeinerung für mehrere Reaktionen
- 8.2 Zusammensetzung im Chemischen Gleichgewicht
  - 8.2.1 Verallgemeinerung auf vier Reaktanden
  - 8.2.2 Verallgemeinerung auf beliebig viele Reaktanden
  - 8.2.3 Einige Umrechnungen
  - 8.2.4 Ein einfaches Gasphasen-Gleichgewicht
  - 8.2.5 Verallgemeinerung
- 8.3 Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur (Gibbs-Helmholtz Gleichung)
  - 8.3.1 Gleichung von Van't Hoff ( $d \ln K / dT$ )
- 8.4 Säure-Base Gleichgewicht in Wasser als Lösungsmittel
- 8.5 Gleichgewicht eines Objekts mit  $n$  Säure- oder Basefunktionen, mit  $n$  Ionen- oder Ligandaustauschplätzen oder mit  $n$  Andockstellen
  - 8.5.1 Herleitung der Gleichung (8.84)
- 8.6 Übungsaufgaben

## 9. Thermodynamische Eigenschaften von Elektrolytlösungen

- 9.1 Standard-Bildungsenthalpien von Ionen in Lösung
- 9.2 Freie Standard-Bildungsenthalpie von Ionen in Lösung
- 9.3 Die Entropie von Ionen in Lösung
- 9.4 Thermodynamischer Kreisprozess
- 9.5 Die Born'sche Gleichung
  - 9.5.1 Herleitung der Gleichung von Born
- 9.6 Ionenaktivitäten  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$  und  $\gamma_{\pm}$
- 9.7 Grenzgesetz von Debye-Hückel
- 9.8 Erweitertes Debye-Hückel Gesetz
- 9.9 Übungsaufgaben



# 1. Zustandsgleichungen - Eigenschaften von Gasen

- 1.1 Zustandsgleichung, Temperatur, der 0. Hauptsatz
- 1.2 Ideale Gase
- 1.3 Molenbruch und Partialdruck
- 1.4 Reale Gase
- 1.5 Die van-der-Waals Gleichung
- 1.6 Prinzip der übereinstimmenden Zustände
- 1.7 Übungsaufgaben

In diesem Kapitel werden die Begriffe Zustandsgleichung, Temperatur (0. Hauptsatz), ideales Gas, Molvolumen, Molenbruch, Partialdruck, reales Gas (van-der-Waals Gleichung), kritische Grössen und Virialkoeffizienten besprochen.

## 1.1 Zustandsgleichung, Temperatur, der 0. Hauptsatz

### Einheiten, Symbole

<b>Volumen <math>V</math></b>	Raum, den das betrachtete System einnimmt, gemessen in $m^3$
<b>Druck <math>p</math></b>	Druck = Kraft pro Einheitsfläche ( $N/m^2$ ) Pascal Pa: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$ $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$ $p^\ominus$ = Standard-Druck ( $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ , exakt)
<b>Temperatur <math>T</math></b>	gemessen in Kelvin K
<b>Stoffmenge <math>n</math></b>	gemessen in Mol. Die Einheit der Stoffmenge wird mit mol angegeben. 1 mol ist definiert als die Menge eines Stoffs, die so viele Objekte (Atome, Moleküle etc.) enthält, wie Atome in genau 12 g des Kohlenstoffisotops $^{12}\text{C}$ enthalten sind.
<b>Avogadro Konstante <math>N_A</math></b>	Anzahl Atome die in genau 12 g $^{12}\text{C}$ enthalten sind: $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
<b>Molmasse <math>M</math></b>	Masse $m$ pro Stoffmenge gemessen in g/mol: $M = m/n$
<b>Gaskonstante <math>R</math></b>	$R = 8.31447 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
<b>Gravitationskonstante <math>G</math></b>	$G = 6.674 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{kg}^{-2}$
<b>Standardbeschleunigung <math>g</math> des freien Falls</b>	$g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$ (exakt: $g = 9.80665 \text{ ms}^{-2}$ )

### Zustand

Der physikalische Zustand eines Stoffs ist durch seine physikalischen Eigenschaften definiert. In diesem Kapitel interessieren wir uns für diejenigen Eigenschaften eines Gases, die durch das Volumen ( $V$ ), den Druck ( $p$ ), die Temperatur ( $T$ ) und die Stoffmenge ( $n$ ) bestimmt werden. Wir fragen hier also nicht nach dem Geruch, der Farbe, der chemischen Reaktivität, etc. des Gases.

## Zustandsgleichung

Unter den gemachten Voraussetzungen gilt, dass der Zustand eines reinen Gases bekannt ist, wenn wir  $V$ ,  $p$ ,  $T$  und  $n$  kennen.  $V$ ,  $p$ ,  $T$  und  $n$  werden als Variablen des Gases bezeichnet. Die Erfahrung hat gezeigt, dass diese 4 Variablen nicht unabhängig voneinander verändert werden können. Wird zum Beispiel bei gleichbleibender Temperatur und gleichbleibendem Druck die Stoffmenge verdoppelt, so ändert das Volumen. Das heisst, dass eine der vier Variablen als Funktion der übrigen ausgedrückt werden kann:

Es gibt eine Zustandsgleichung, die den Zusammenhang zwischen  $(V, p, T, n)$  eines reinen Gases beschreibt.

## Temperatur

Der intuitive Temperaturbegriff ist unexakt. Er muss daher durch ein exaktes Konzept und eine Messvorschrift ergänzt werden. Der exakte Temperaturbegriff entspringt der Beobachtung, dass Wärmeenergie von einem Körper zum andern fließen kann, wenn die beiden Körper in thermischem Kontakt miteinander sind.

$A_{\text{warm}} \longrightarrow B_{\text{kalt}}$

Energie fliesst von  $A$  nach  $B$

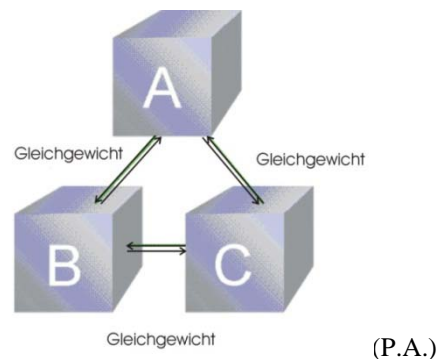
Die Temperatur ist diejenige Eigenschaft, die angibt, in welcher Richtung die (Wärme-) Energie spontan fliesst. Wenn Energie von  $A$  nach  $B$  fliesst, so sagen wir,  $A$  sei wärmer (ev. heisser) als  $B$ . Fliesst keine Energie, so sagen wir,  $A$  sei mit  $B$  im (thermischen) Gleichgewicht.

Symbol:  $A \rightleftharpoons B$

## **Thermisches Gleichgewicht**

Wenn  $A$  im thermischen Gleichgewicht mit  $B$  ist und  $B$  im thermischen Gleichgewicht mit  $C$ , so ist  $A$  auch im thermischen Gleichgewicht mit  $C$ .

Aus  $A \rightleftharpoons B$  und  $B \rightleftharpoons C$   
folgt  
 $A \rightleftharpoons C$



## Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik

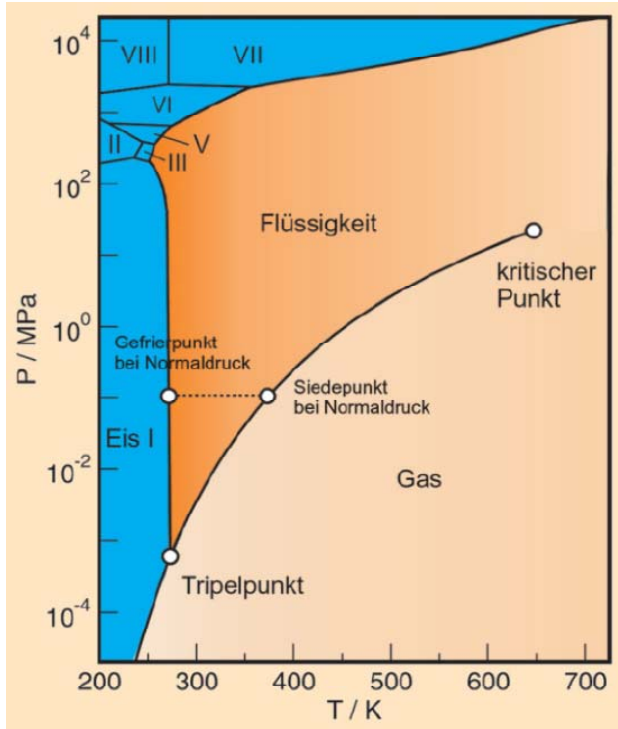
Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik impliziert die Existenz einer Grösse die nicht von der Zusammensetzung der Substanz abhängt und mit der die Bedingung des thermischen Gleichgewichts formulieren werden kann. Diese Grösse wird Temperatur genannt.



Der Begriff der absoluten Temperaturskala entspringt der Zustandsgleichung idealer Gase, die wir im nächsten Abschnitt studieren werden. Der Zahlenwert beruht auf der Festlegung des Tripelpunkts von Wasser bei exakt 273.16 K. Er liegt exakt 0.01 K über dem Nullpunkt der Celsius-Skala. Der Gefrierpunkt von Wasser bei 1 atm liegt damit bei exakt 273.15 K.

Thermodynamische Temperaturskala:

$$T / \text{K} = \theta / ^\circ\text{C} + 273.15 \quad \text{exakt} \quad (1.1)$$



**Figur 1.1:**

Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Wasser.

Beachten Sie den Tripelpunkt bei 273.16 K. Im Tripelpunkt koexistieren feste, flüssige und gasförmige Phase.

Die Lage des Tripelpunkts ist nicht beeinflussbar.

Die durchgezogenen Linien begrenzen die Bereiche von  $p$  und  $T$ , in denen jeweils eine Phase stabil ist.

(R. Ludwig, D. Paschek, *Wasser, Anomalien und Rätsel*, Chemie in unserer Zeit, 2005, 39, 164 – 175)

Für jeden Stoff existiert (höchstens) ein einziges charakteristisches Wertepaar ( $p, T$ ). An keinem andern Punkt können die drei Phasen *fest*, *flüssig*, *gasförmig* im Gleichgewicht koexistieren. Diese Invarianz wird bei der Definition der thermodynamischen Temperatur verwendet.

Beispiel: Drücken Sie 25.00 °C als Temperatur in K aus.

$$T / \text{K} = \theta / ^\circ\text{C} + 273.15$$

$$T / \text{K} = \frac{25.00^\circ\text{C}}{^\circ\text{C}} + 273.15 = 298.15$$

Damit können wir schreiben:  $T = 298.15 \text{ K}$

Die zurzeit gültige internationale Temperaturskala (International Temperature Scale, ITS-90) beruht auf den in Tabelle 1.1 zusammengestellten Messwerten. Sie stammt aus dem Jahr 1990 und beruht auf den genauesten zur Verfügung stehenden Messdaten.

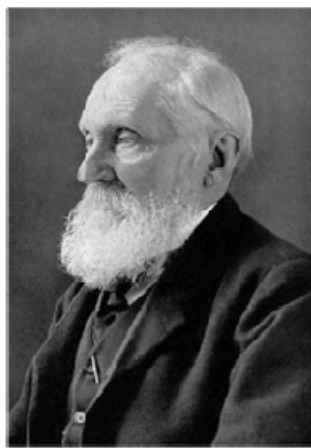
Tabelle 1.1: Fixpunkte für die Internationale Temperaturskala, ITS-90. Die Gefrierpunkte gelten bei 1 bar.

Gleichgewichtszustand	T/K
Tripelpunkt von H <sub>2</sub> (Gleichgewicht zwischen ortho und para Zustand)	13.8033
Tripelpunkt von Ne	24.5561
Tripelpunkt von O <sub>2</sub>	54.3584
Tripelpunkt von Ar	83.8058
Tripelpunkt von Hg	234.3156
Tripelpunkt von Wasser (Definition)	273.16
Schmelzpunkt von Ga	302.9146
Gefrierpunkt von In	429.7485
Gefrierpunkt von Sn	505.078
Gefrierpunkt von Zn	692.677
Gefrierpunkt von Al	933.473
Gefrierpunkt von Ag	1234.93
Gefrierpunkt von Au	1337.33
Gefrierpunkt von Cu	1357.77

Mit dem Tripelpunkt von Wasser als Referenzpunkt ist die absolute mit einem idealen Gasthermometer gemessene Temperatur durch die folgende Beziehung gegeben:

$$T / \text{K} = 273.16 \frac{P}{p_{tp}}$$

$p_{tp}$  ist der Druck am Tripelpunkt von Wasser. Auf dieser Skala ist das Volumen des idealen Gases proportional seiner Temperatur. In der Praxis müssen jedoch die bei realen Gasen auftretenden Abweichungen vom idealen Gasgesetz berücksichtigt werden.



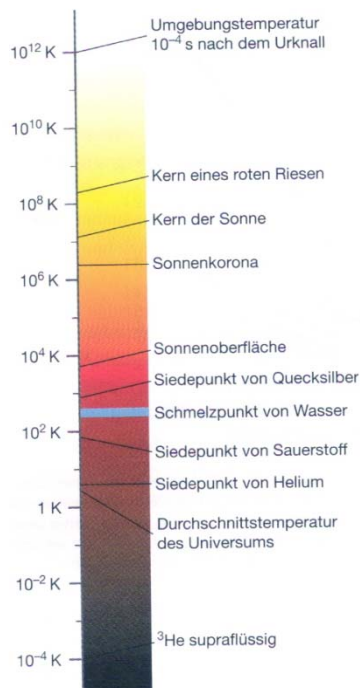
Links:

Anders Celsius, schwedischer Astronom (1701 - 1744, Uppsala). Er schlug 1742 eine 100 teilige Thermometer-Einteilung vor.

Rechts:

Lord Kelvin = Sir William Thomson, 1<sup>st</sup> Baron Kelvin 1824 (Belfast)-1907(Netherhall); einer der Schöpfer der klassischen Thermodynamik (Kelvin Temperaturskala, thermoelektrischer Thomson Effekt, Joule-Thomson-Effekt).

(WP)



Die absolute Temperatur, auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Die Temperaturen einiger physikalischer Phänomene sind hervorgehoben.

(Aus Engel und Reid, Physikalische Chemie, 2006).

## Druck

Empirisch wurde gefunden, dass das Produkt aus dem Druck  $p$  und dem Volumen  $V$  eines reinen Gases bei konstanter Temperatur und konstanter Menge konstant ist.

$$pV = \text{konstant (für } T = \text{konstant und } n = \text{konstant)}$$

Diese als Boyle'sches Gesetz bekannte Beziehung heisst, dass wenn wir z.B. das Volumen halbieren, der Druck um einen Faktor 2 ansteigt. Das heisst auch, dass sich die auf die Gefässwand ausgeübte Kraft verdoppelt. Auf molekularer Ebene heisst das, dass pro Zeiteinheit doppelt so viele Moleküle auf die Gefässwand auftreffen und somit einen doppelt so grossen Druck ausüben. Die Stösse der Moleküle mit der Gefässwand sind elastisch. Bei einem elastischen Stoss unterscheidet sich die kinetische Translationsenergie der Teilchen vor und nach dem Stoss nicht. Ein vertieftes Verständnis gelingt mit Hilfe der kinetischen Gastheorie. Diese beruht auf 3 Hypothesen:

- (1) Ein Gas besteht aus einer Ansammlung von Teilchen, die sich in ständiger zufälliger Bewegung befinden.
- (2) Die Teilchen können als Kugeln der Masse  $m$  aufgefasst werden, deren Eigenvolumen im Vergleich zum Gasvolumen vernachlässigbar klein ist.
- (3) Die einzige Wechselwirkung zwischen den Teilchen sind die gegenseitigen elastischen Stösse.

Auswertung dieser Hypothesen führt zu dem folgenden Zusammenhang zwischen dem Druck, dem Volumen und der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit  $c$ , mit der sich die Teilchen (Moleküle) bewegen ( $M$  = Molmasse der Teilchen,  $n$  = Anzahl mol).

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2$$

Weil die Geschwindigkeit  $c$  der Teilchen nur von der Temperatur und der Masse der Moleküle abhängt gilt bei konstanter Temperatur, dass  $pV$  konstant ist. Somit folgt für die quadratisch gemittelten Geschwindigkeit  $c$ :

$$c = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

Die Schallgeschwindigkeit  $c_s$  eines idealen Gases ist etwas kleiner:

$$c_s = \left( \frac{5}{3} \frac{RT}{M} \right)^{1/2} .$$

Fragen: Wie gross ist die mittlere Geschwindigkeiten  $c$  mit der ein Sauerstoffmolekül bei Raumtemperatur auf Ihren Körper prallt? Wie gross ist die Schallgeschwindigkeiten in Helium und bzw. in Stickstoff bei Raumtemperatur? Kennen Sie ein einfaches Experiment, mit dem die unterschiedliche Schallgeschwindigkeit demonstriert werden kann.

## 1.2 Ideale Gase

Ein Gas ist dadurch charakterisiert, dass es den ganzen ihm zur Verfügung stehenden Raum gleichmässig ausfüllt. Es gehorcht selbstverständlich dem Gravitationsgesetz. Eine grosse Zahl von Messungen an Gasen hat ergeben, dass bei niedrigem Druck die folgende Gleichung erfüllt ist:

$$nRT = pV \qquad \text{Zustandsgleichung} \qquad (1.2)$$

$R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $R$  ist zunächst eine rein empirische Konstante, die (molare) Gaskonstante. Ein Gas, das der Zustandsgleichung (1.2) exakt gehorcht, heisst **ideales Gas**.

Die Zustandsgleichung idealer Gase ist von grosser Bedeutung. Sie dient als Ausgangspunkt bei der Einführung vieler wichtiger Begriffe für die Beschreibung von Gasen und von verdünnten Lösungen.

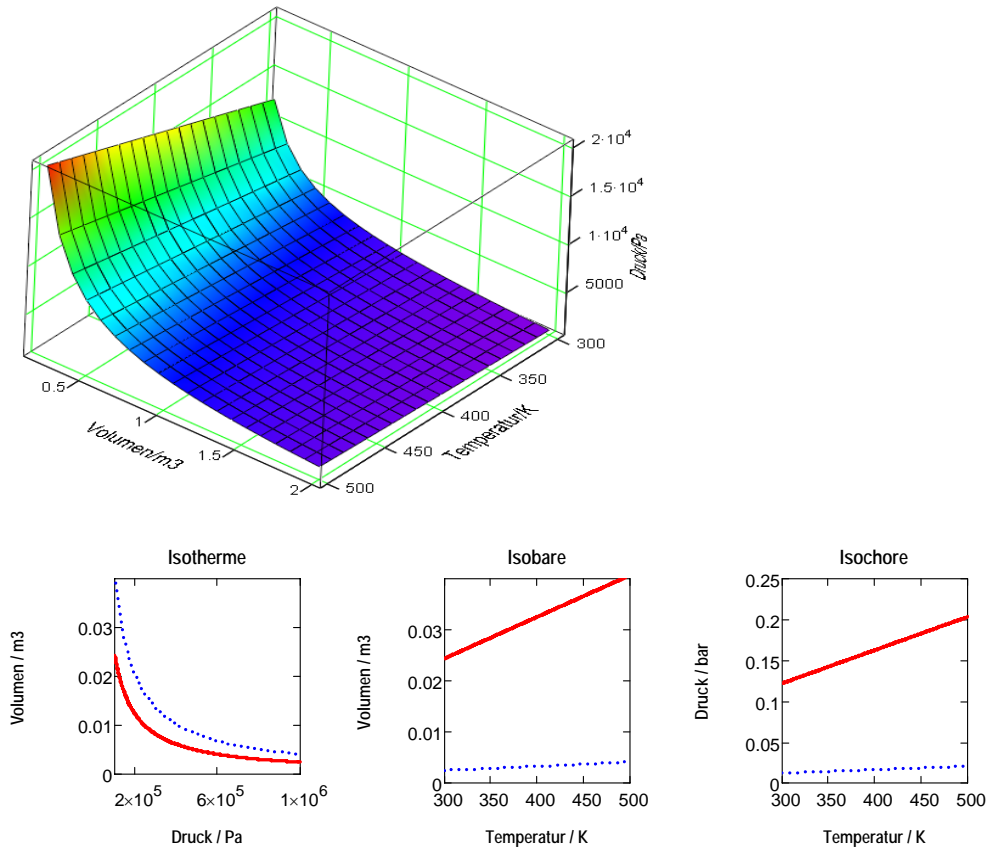
Aufgabe: Notieren Sie sich im Verlauf der Vorlesung, für welche Zwecke die Zustandsgleichung idealer Gase nutzbringend eingesetzt werden kann.

### **Bemerkung:**

Das ideale Gas ist ein Modell des gasförmigen Zustands der Materie, welches den Zusammenhang zwischen dem Druck  $p$ , dem Volumen  $V$ , der Temperatur  $T$  und der Menge  $n$  der Substanz beschreibt.

Modelle spielen bei der physikalischen Beschreibung von Eigenschaften der Materie eine zentrale Rolle. Ein **Modell** ist eine vereinfachte Beschreibung eines Systems, die sich bewusst auf die wesentlichen Punkte des Problems beschränkt und die Komplikationen als zweitrangig einstuft. Wenn es gelungen ist, ein tragfähiges Modell zu konstruieren, so können im nächsten Schritt Komplikationen stufenweise eingebaut werden.

Wichtige Eigenschaften der Zustandsgleichung idealer Gase sind in Figur 1.2 illustriert.



Figur 1.2: Eigenschaften der Zustandsgleichung idealer Gase.

Die Zustandsgleichung idealer Gase kann als Grundlage für die Konstruktion eines Thermometers dienen und unter Verwendung eines universellen Fixpunktes auch für die Festlegung des Absoluten Nullpunkts.

Wir haben bereits festgestellt, dass der Tripelpunkt des Wassers ( $T_3 = 273.16$  K,  $p_3 = 611$  Pa) als Fixpunkt dient.  $0^\circ\text{C}$  entspricht nach Definition exakt  $273.15$  K.

Ein absolutes Thermometer kann durch Verwendung der Isochoren oder der Isobaren konstruiert werden. Weil der Druck und das Volumen positive Zahlenwerte aufweisen müssen, gelten die folgenden Extrapolationen:

Isochore: Extrapolation nach  $p \rightarrow 0$

Isobare: Extrapolation nach  $V \rightarrow 0$

Bis jetzt haben wir die Anzahl Mol konstant gehalten. Aus der Zustandsgleichung idealer Gase folgt für konstante Temperatur  $T$  und konstanten Druck  $p$ :

$$n \cdot \text{Konstante} = V$$

Das heisst: **Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina von Gasen dieselbe Anzahl Moleküle.**

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \quad (1.4)$$

$V_m$  heisst **Molvolumen** (oder molares Volumen).

$V_m$  ist für alle idealen Gase gleich gross, bei gleichen Werten für  $T$  und  $p$ .

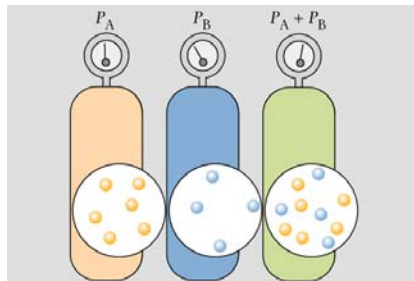
Beispiel: Welches Volumen nimmt ein Gas bei 25 °C und 1 bar ein?

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{10^5 \text{ Nm}^{-2}} = 0.02479 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 24.79 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Abkürzung: SATP = Standard Umgebungstemperatur und Druck  
25 °C, 1 bar ( $V_m = 24.79 \text{ L/mol}$ )

Frage: Wie gross ist Molvolumen  $V_m$  eines idealen Gases bei 0 °C und 1 bar?

### 1.3 Molenbruch und Partialdruck



**Figur 1.3:** Dieses Bild illustriert, dass der von einer Mischung von Gasen ausgeübte Druck gleich der Summe der Drucke der einzelnen Gase ist. (P.A.)

Wir mischen bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen zwei Gase  $n_1$  und  $n_2$  die keinerlei Wechselwirkungen untereinander eingehen und fragen nach dem Druck, der dabei entsteht.

$$\text{Aus } n_1 = p_1 \frac{V}{RT} \quad \text{und} \quad n_2 = p_2 \frac{V}{RT}$$

$$\text{folgt: } n_1 + n_2 = p_1 \frac{V}{RT} + p_2 \frac{V}{RT} = (p_1 + p_2) \frac{V}{RT}$$

Daraus finden wir für den Druck  $p$ :

$$p = p_1 + p_2 = (n_1 + n_2) \frac{RT}{V}$$

Für die Mischung von  $N$  Gasen folgt auf analoge Weise:

$$p = \sum_{J=1}^N p_J = \frac{RT}{V} \sum_{J=1}^N n_J \quad (1.5)$$

Diese Gleichung drückt aus, dass der von einer Mischung von Gasen ausgeübte Druck gleich der Summe der Drucke der einzelnen Gase ist.

Der Molenbruch ist ein Konzentrationsmass, das sich für theoretische Überlegungen besonders gut eignet.

$$\text{Molenbruch: } x_j = \frac{n_j}{n} \quad \text{mit} \quad n = \sum_{J=1}^N n_J \quad (1.6)$$

$$n_j = \frac{m_j}{M_j} = \frac{\text{Masse der J-ten Komponente}}{\text{Molmasse der J-ten Komponente}} \quad (1.7)$$

Folgerung: 
$$\sum_{J=1}^N x_J = \sum_{J=1}^N \frac{n_J}{n} = \frac{1}{n} \sum_{J=1}^N n_J = \frac{1}{n} n = 1$$

**Beispiel:** Gegeben sei ein Gemisch von 1 mol  $N_2$  und 3 mol  $H_2$ . Wie lauten die Molenbrüche?

$$x_{H_2} = \frac{3}{1+3} = 0.75 \quad x_{N_2} = \frac{1}{1+3} = 0.25 \quad x_{H_2} + x_{N_2} = 1$$

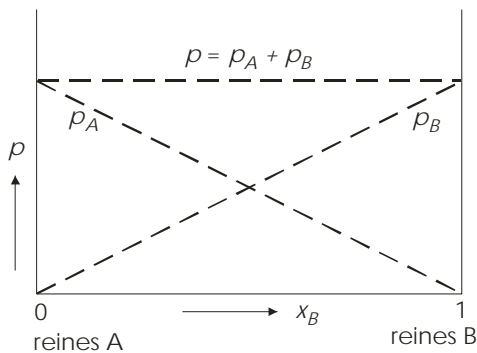
Der **Partialdruck**  $p_J$  eines Gases ist definiert als: 
$$p_J = x_J p \quad (1.8)$$

Diese Definition gilt für alle Arten von Gasen. Es folgt:

$$\sum_{J=1}^N p_J = p \sum_{J=1}^N x_J = p$$

Für ideale Gase erhält man daraus:

$$p_J = \frac{n_J}{n} \frac{nRT}{V} = n_J \frac{RT}{V} \quad (1.9)$$



**Figur 1.4:** Partialdrücke

$p_A = x_A p$  und  $p_B = x_B p$  einer binären Mischung von Gasen (real oder ideal). Die Summe der Partialdrücke ist gleich dem Gesamtdruck. Bei idealen Gasen sind die Partialdrücke gleich dem Druck, den jedes Gas ausüben würde, wenn es allein im Behälter wäre.

## 1.4 Reale Gase

Reale Gase zeigen Abweichungen vom Verhalten idealer Gase. Abstossende und anziehende Kräfte zwischen den Molekülen werden wirksam und es zeigt sich, dass die Teilchen, aus denen ein Gas besteht, ein Eigenvolumen aufweisen. Eine Möglichkeit diese Abweichungen quantitativ zu erfassen besteht darin, den **Kompressionsfaktor Z** zu messen.

Ideal: 
$$nRT = pV \Rightarrow RT = pV_m \Rightarrow 1 = \frac{pV_m}{RT}$$

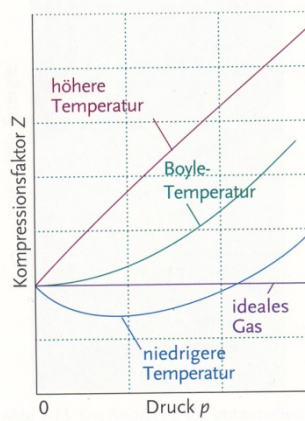
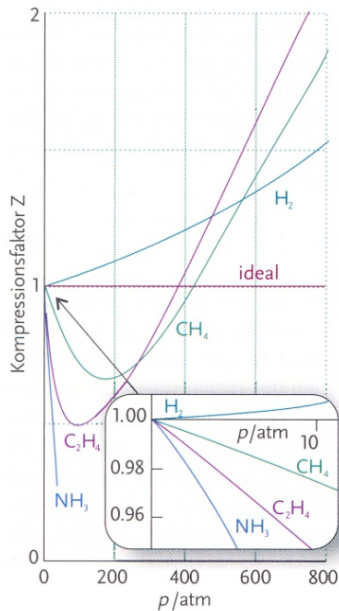
Definition: 
$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (\text{oder } Z = \frac{V_m}{V_m^0}, V_m^0 = \text{Molvolumen eines idealen Gases}) \quad (1.10)$$

Ideales Gas: 
$$\frac{dZ}{dp} = \frac{d(1)}{dp} = 0$$

Reales Gas: 
$$\frac{dZ}{dp} \neq 0$$

In Figur 1.5 ist für einige Gase der Verlauf des Kompressionsfaktors als Funktion des Drucks dargestellt. Für ideale Gase ist  $Z=1$ . Beachten Sie, dass die Kurven für  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  und  $NH_3$  mit  $p \rightarrow 0$  gegen 1 gehen, dass sie das aber mit unterschiedlicher Steigung tun. Diese ist für ideale Gase gleich

Null. Bei der **“Boyle” Temperatur** ist sie bei  $p \rightarrow 0$  für alle Gase gleich Null. Bei grossem Druck weisen alle Gase ein  $Z > 1$  auf. Das heisst, dass sie schwerer zu komprimieren sind, als ein ideales Gas. Abstossende Kräfte dominieren. Bei mittlerem Druck weisen die meisten Gase ein  $Z < 1$  auf. Das heisst, dass sie leichter zu komprimieren sind, als ideale Gase. Anziehende Kräfte erleichtern die Kompression.

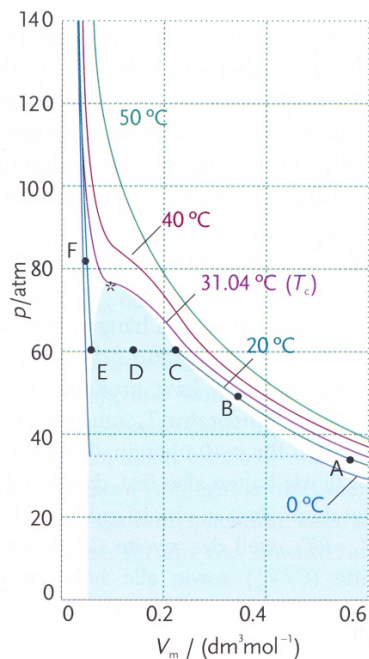


**Figur 1.5:**

Änderung des Kompressionsfaktors  $Z$  mit dem Druck.

Links: Experimentelle Werte für verschiedene Gase. Rechts: Schematische Darstellung. Wir beobachten, dass sich der Kompressionsfaktor bei niedrigem Druck dem Wert Eins nähert, der für ideales Verhalten gilt. (P.A.)

In Figur 1.6 sind experimentelle Isothermen von  $CO_2$  bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Eine ausgezeichnete Isotherme liegt bei  $31.04\text{ °C}$ . Sie wird als **kritische Isotherme** bezeichnet und der mit dem Stern “\*” gekennzeichnete Punkt wird **kritischer Punkt** genannt.



**Figur 1.6:**

Experimentelle Isothermen von Kohlendioxid bei mehreren Temperaturen. Die kritische Isotherme liegt bei der kritischen Temperatur  $T_c = 31.04\text{ °C}$ . Der kritische Punkt ist mit einem Stern “\*” gekennzeichnet. (P.A.)



- Bei **A** folgt  $V_m$  dem Druck etwa entsprechend der Zustandsgleichung idealer Gase:  $pV = \text{konstant}$ .
- Wird der Druck von A nach B und dann von B nach C schrittweise erhöht, so nimmt am Punkt C plötzlich das Volumen ab, ohne dass eine weitere Erhöhung des Drucks beobachtet wird.
- Horizontale C-D-E: Links von C werden 2 Phasen beobachtet, eine Flüssigkeit mit dem Dampfdruck  $p_C = p_D = p_E$ . Von C nach D nach E nimmt der Anteil an Flüssigkeit zu. Bei E ist der Gasanteil verschwunden.
- **Erhöhung der Temperatur** von  $0^\circ\text{C}$  nach  $20^\circ\text{C}$  nach  $T_c$ , nach  $40^\circ\text{C}$ : Die Temperatur bei der die Gerade C-D-E in einen Punkt übergeht heisst **kritische Temperatur  $T_c$** , der Druck heisst **kritischer Druck  $p_c$**  und das Volumen heisst **kritisches Volumen  $V_c$** .
- **Oberhalb der kritischen Temperatur existiert keine flüssige Phase.**

An Stelle des  $p, V$  Diagramms in Figur 1.6 können wir auch ein  $p, T$  Diagramm zeichnen, welches als Phasendiagramm bezeichnet wird. In einem solchen Diagramm ist leicht zu erkennen, bei welchen  $p, T$  Werten nur eine Phase existiert und bei welchen die zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Einem solchen Phasendiagramm sind wir in Figur 1.1 begegnet.

Aufgabe: Skizzieren Sie das Phasendiagramm von Wasser im  $p, T$  Bereich (0.005 bar, 200 K) und (10 bar, 450 K).

Bei grossem Molvolumen und hoher Temperatur stimmen die realen und die idealen Isothermen etwa überein. Aufgrund dieser Beobachtung kann man versuchen, die Zustandsgleichung idealer Gase durch eine Reihenentwicklung zu erweitern. Wir schreiben die beiden ähnlichen Ausdrücke (1.11a) und (1.11b):

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right) \quad (1.11a)$$

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (1.11b)$$

Die Faktoren  $B, C \dots$ , bzw.  $B', C', \dots$ , heissen **Virialkoeffizienten**. Sie sind temperaturabhängig. Durch Einsetzen des Ausdrucks (1.11b) in die Definitionsgleichung (1.10) für den Kompressionsfaktors  $Z$  finden wir:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$

und damit:

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \Rightarrow \left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p \rightarrow 0} = B' \quad \text{und analog:} \quad \left(\frac{dZ}{d\left(\frac{1}{V_m}\right)}\right)_{V_m \rightarrow \infty} = B$$

Weil der Faktor  $B'$  von der Temperatur abhängt mag es eine Temperatur geben, bei der  $B'$  gleich null wird. Dies entspricht dem Verhalten idealer Gase. Die Temperatur, bei der dies eintritt, heisst **Boyle Temperatur  $T_B$** .

$$\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p \rightarrow 0} (T_B) = 0 \quad (1.11c)$$

**Tabelle 1.2:** Eigenschaften der Boyle Temperatur von Ar und von CO<sub>2</sub>. Temperaturabhängigkeit des Virialkoeffizienten B

Argon		Kohlendioxid	
T/K	B/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	T/K	B/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
		220	-244
100	-184	240	-204
120	-131	260	-172
140	- 98	280	-146
160	- 76	300	-126
180	- 60	320	-108
200	- 48	340	-94
300	- 16	360	-81
400	- 1	380	-71
500	7	400	-62
600	12	500	-30
700	15	600	-13
800	18	700	-1
900	20	800	7
1000	22	900	12
		1000	16
		1100	19

Aus J.H. Dymond, E.B. Smith, The Virial Coefficients of Pure Gases as Mixtures, Oxford University Press, 1980.

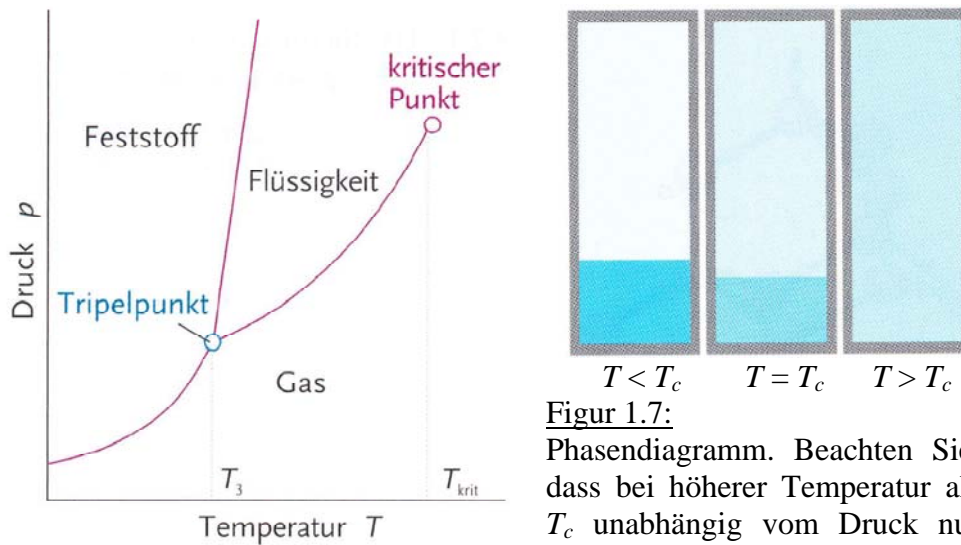
Neue Begriffe, die für die Beschreibung von realen Gasen eingeführt wurden:

- ◆ Virialkoeffizienten:  $B', C'$  bzw.  $B, C$
- ◆ Kompressionsfaktor:  $Z$
- ◆ Boyle Temperatur:  $T_B$
- ◆ Dampfdruck: Druck über einer Flüssigkeit
- ◆ Kritische Größen:  $T_c, p_c, V_c, Z_c$

**Tabelle 1.3:** Virialkoeffizient B und kritische Konstanten von Gasen. (P.A.)

Gas	B/(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) 273 K	B/(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) 600 K	$p_c$ /bar	$V_c$ /(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$T_c$ /K	$Z_c$	$T_B$ /K
Ar	-21.7	11.9	48.6	75.3	150.7	0.29	411.5
CO <sub>2</sub>	-149.7	-12.4	73.9	94.0	304.2	0.27	714.8
N <sub>2</sub>	-10.5	21.7	33.9	90.1	126.3	0.29	327.2
O <sub>2</sub>	-22.0	12.9	50.8	78.0	154.8	0.31	405.9
Xe	-153.7	-19.6	58.8	118.8	289.8	0.29	768.0
He	12.0	10.4	2.9	57.8	5.2	0.31	22.6
H <sub>2</sub> O			221.2	55.3	647.4	0.23	

*Experimentelle Beobachtung des kritischen Punkts von CO<sub>2</sub>:* Der kritische Punkt von CO<sub>2</sub> kann schön beobachtet werden, wenn sich soviel CO<sub>2</sub> in einem abgeschmolzenen, druckfesten Glasröhrchen befindet, dass es bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt, die etwa 1/4 des Röhrchens füllt. Wird das Röhrchen wenig über  $T_c$  erwärmt, so geht das CO<sub>2</sub> vollständig in die Gasphase über. Bei langsamem Abkühlen entsteht in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur ein überkritischer Zustand, der als opake Erscheinung sichtbar wird.



**Figur 1.7:**

Phasendiagramm. Beachten Sie, dass bei höherer Temperatur als  $T_c$  unabhängig vom Druck nur noch die Gasphase existiert. (P.A.)

Überkritisches  $CO_2$  findet zahlreiche Anwendungen, z.B. in der Nahrungsmittelindustrie und bei der Arzneimittelherstellung (ebenso in der Flüssigkeitschromatographie). Sein kritischer Druck (72.9 atm) und seine kritische Temperatur (304.2 K) sind technisch gut erreichbar. Die Dichte beträgt am kritischen Punkt  $0.45 \text{ g/cm}^3$ . Die Transporteigenschaften überkritischer Fluide hängen stark von ihrer Dichte ab. Diese reagiert empfindlich auf Druck- und Temperaturänderungen. Auf diese Weise lässt sich die Dichte zwischen  $0.1 \text{ g/cm}^3$  und  $1.2 \text{ g/cm}^3$  einstellen. Als Faustregel gilt, dass die Löslichkeit eines zu lösenden Stoffs exponentiell von der Dichte des überkritischen Lösungsmittels abhängt.

### 1.5 Die van-der-Waals Gleichung

Anstelle einer Reihenentwicklung kann es nützlich sein, eine geschlossene Gleichung zur Verfügung zu haben, die zwar nicht exakt ist, die dafür aber eine lehrreiche physikalische Diskussion erlaubt. Die bekannteste Gleichung dieser Art für reale Gase stammt von Johannes Van der Waals.

Man gelangt zur van-der-Waals Gleichung durch Korrektur des molaren Volumens mit einem Term  $b$ , der das **Eigenvolumen** des Gases berücksichtigt, und durch Korrektur des Drucks mit dem Term  $aV_m^{-2}$ , welcher der Anziehung zwischen den Gasmolekülen (dem inneren Druck) Rechnung trägt.

Korrektur mit dem Eigenvolumen:

$$V_m \rightarrow V_m - \text{Eigenvolumen} = V_m - b \quad (\text{Die Einheit von } b \text{ ist Volumen/mol})$$

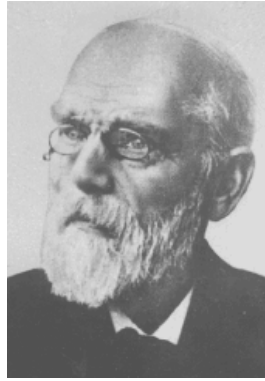
$$\text{Einsetzen in die Gleichung idealer Gase: } p' = \frac{RT}{V_m - b}$$

Korrektur der Anziehung zwischen den Molekülen (innerer Druck):

$$p \rightarrow p' - \text{innerer Druck} = p' - \frac{a}{V_m^2} \quad (\text{Die Einheit von } a \text{ ist Druck} \cdot (\text{Volumen/mol})^2)$$

Einsetzen von  $p'$  führt zu der van-der-Waals Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{van-der-Waals Gleichung} \quad (1.12)$$

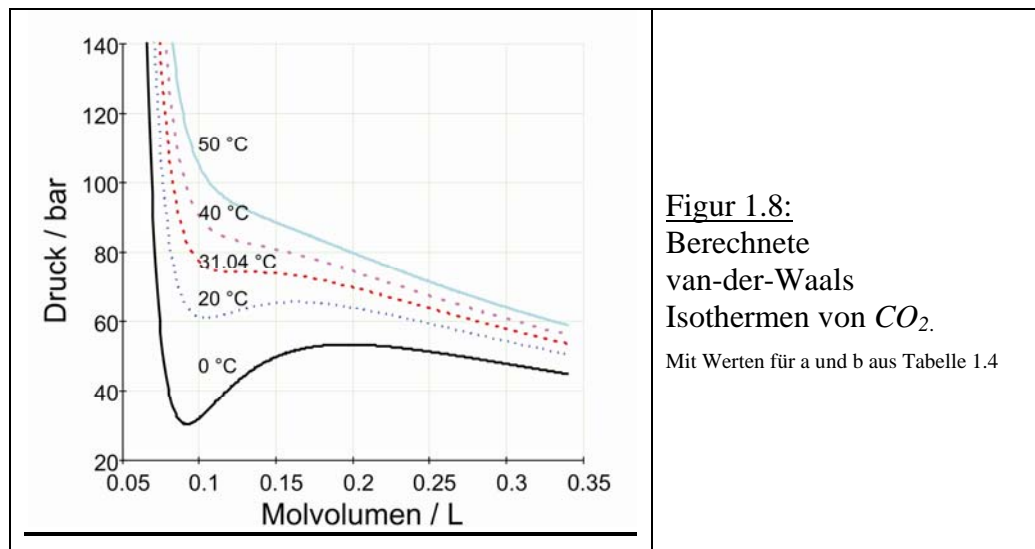


Van der Waals, Johannes Diderik, niederländischer Physiker, 1837 -1923. 1877-1908 Professor in Amsterdam; begründete die kinetische Theorie der Flüssigkeiten und entwickelte 1873 aus der Zustandsgleichung für ideale Gase unter Berücksichtigung des Volumens und der Anziehungskräfte der Moleküle (van-der-Waals Kräfte) die van-der-Waals Gleichung für reale Gase, aus der er 1881 das Theorem der korrespondierenden Zustände ableitete; weitere Arbeiten über Oberflächenspannung und Kapillarität; 1910 Nobelpreis für Physik. (WP)

### Einige Eigenschaften der Zustandsgleichung von van-der-Waals

Die für  $\text{CO}_2$  berechneten van-der-Waals Isothermen in Figur 1.8 illustrieren wichtige Eigenschaften der Zustandsgleichung (1.12).

- Für grosses  $T$  und grosses  $V_m$  geht (1.12) in die ideale Gasgleichung über.
- Flüssigkeiten und Gase koexistieren wenn dispersive und attraktive Kräfte sich etwa die Waage halten.
- Man kann einen Zusammenhang zwischen den kritischen Grössen  $T_c$ ,  $p_c$ ,  $V_c$  und den van-der-Waals Konstanten  $a$  und  $b$  finden und anschliessend den kritischen Kompressionsfaktor  $Z_c$  und die Boyle Temperatur  $T_B$  ausrechnen.



Um einen Zusammenhang zwischen  $p_c$ ,  $V_c$  und  $T_c$  zu finden, muss man von höherer Temperatur kommend die erste Isotherme finden, die einen Wendepunkt aufweist und diesen berechnen. (Der kritische Punkt ist ein Wendepunkt.) Gesucht ist diejenige Stelle der Zustandsgleichung (1.12) an der gilt:

$$\frac{dp}{dV_m} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2 p}{dV_m^2} = 0$$

Da diese Rechnung mit einigen Umformungen verbunden ist, führen wir sie mit Hilfe eines Computer Programms durch; siehe Figur 1.9. Bemerkung: Ein Wendepunkt einer Funktion  $f(x)$  wird als Sattelpunkt bezeichnet, wenn die Tangente von  $f(x)$  beim Wendepunkt  $x_0$  parallel zur  $x$ -Achse liegt. In diesem Fall ist auch die erste Ableitung gleich Null ( $f'(x_0)=0$ ,  $f''(x_0)=0$ ) und die Ordnung der ersten nicht verschwindenden Ableitung ist ungeradzahlig.

$$R \equiv 8.314510 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad R := R$$

$$p(V_m, T, a, b) := \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\frac{d}{dV_m} p(V_m, T, a, b) \rightarrow \frac{2 \cdot a}{V_m^3} - \frac{R \cdot T}{(V_m - b)^2}$$

$$\frac{d^2}{dV_m^2} p(V_m, T, a, b) \rightarrow \frac{2 \cdot R \cdot T}{(V_m - b)^3} - \frac{6 \cdot a}{V_m^4}$$

$$\begin{cases} -R \cdot \frac{T}{(V_m - b)^2} + 2 \cdot \frac{a}{V_m^3} = 0 \\ 2 \cdot R \cdot \frac{T}{(V_m - b)^3} - 6 \cdot \frac{a}{V_m^4} = 0 \end{cases} \text{ solve } \left( \begin{matrix} V_m \\ T \end{matrix} \right) \rightarrow \begin{pmatrix} b & 0 \\ 3 \cdot b & \frac{8 \cdot a}{27 \cdot R \cdot b} \end{pmatrix} \begin{matrix} V_c = 3 \cdot b \\ T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b \cdot R} \end{matrix}$$

$$p_c(V_c, T_c, a, b) := \frac{R \cdot T_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$p_c(V_c, T_c, a, b) \begin{cases} \text{substitute } , V_c = 3 \cdot b \\ \text{substitute } , T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b \cdot R} \end{cases} \rightarrow \frac{a}{27 \cdot b^2} \quad p_{c,c}(a, b) := \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}$$

$$Z_c(p_c, V_c, T_c) := \frac{p_c \cdot V_c}{R \cdot T_c}$$

$$Z_c(p_c, V_c, T_c) \begin{cases} \text{substitute } , p_c = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2} \\ \text{substitute } , V_c = 3 \cdot b \\ \text{substitute } , T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b \cdot R} \end{cases} \rightarrow \frac{3}{8} \quad Z_c = \frac{3}{8}$$

Die Boyle Temperatur erhält man durch Vergleich der van-der-Waals Gleichung mit der Reihenentwicklung, unter Berücksichtigung des 1. Glieds:

Vorklammern von  $RT/V_m$

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \left( \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{R \cdot T \cdot V_m} \right)$$

Für  $b/V_m \ll 1$  kann man die Reihenentwicklung  $1/(1-x) = 1+x+x^2+\dots$  verwenden:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \left( 1 + \frac{b}{V_m} - \frac{a}{R \cdot T \cdot V_m} + \dots \right)$$

Vergleich mit der **Virialgleichung** (Koeffizientenvergleich)

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \dots \right)$$

liefert für  $p > 0$ :

$$B = b - \frac{a}{R \cdot T}$$

Boyle Temperatur bedeutet  $B=0$ :

$$0 = b - \frac{a}{R \cdot T_B}$$

Damit folgt:

$$T_B = \frac{a}{b \cdot R}$$

Damit haben wir den Zusammenhang zwischen der Boyle Temperatur und der kritischen Temperatur gefunden.

$$T_B = \frac{a}{b \cdot R} = \frac{27}{8} \cdot T_c$$

Figur 1.9: Berechnung der kritischen Größen  $p_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$ ,  $Z_c$  und der Boyletemperatur  $T_B$  aus der Zustandsgleichung von van-der-Waals.

Tabelle 1.4: van-der-Waals Koeffizienten bei 298 K. (P.A.)

Gas	$a/(\text{bar L}^2 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ L mol}^{-1})$
He	0.0346	2.37
Ar	1.355	3.20
CO <sub>2</sub>	3.658	4.29
N <sub>2</sub>	1.37	3.87
NH <sub>3</sub>	4.2254	3.707
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.612	5.82
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.58	6.51
Cl <sub>2</sub>	6.343	5.42
O <sub>2</sub>	1.382	3.19
H <sub>2</sub>	0.2452	2.65
H <sub>2</sub> O	5.537	3.049

## 1.6 Prinzip der übereinstimmenden Zustände

Die kritischen Konstanten  $p_c, V_c$  und  $T_c$  sind charakteristische Größen der Gase.

**Frage:** Kann man anstelle von  $p, V_m$  und  $T$  **reduzierte Variablen**  $p_r, V_r$  und  $T_r$  einführen, die zu einem allgemeingültigen Gesetz für den Kompressionsfaktor  $Z$  führen? Das hätte zur Folge, dass Gase mit gleichem reduziertem Volumen und gleicher reduzierter Temperatur den gleichen reduzierten Druck aufweisen würden.

Wir definieren:  $p_r := \frac{p}{p_c}, \quad V_r := \frac{V}{V_c}, \quad T_r := \frac{T}{T_c}$

Einsetzen in die van-der-Waals Gleichung liefert:

$$p_r p_c := \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

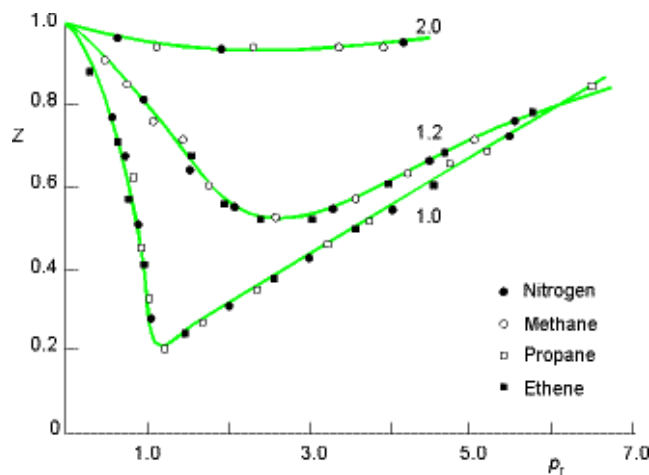
Einsetzen der in Figur 1.9 ermittelten Werte für  $V_c, p_c$  und  $T_c$  liefert:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (1.13)$$

Für den Kompressionsfaktor finden wir:

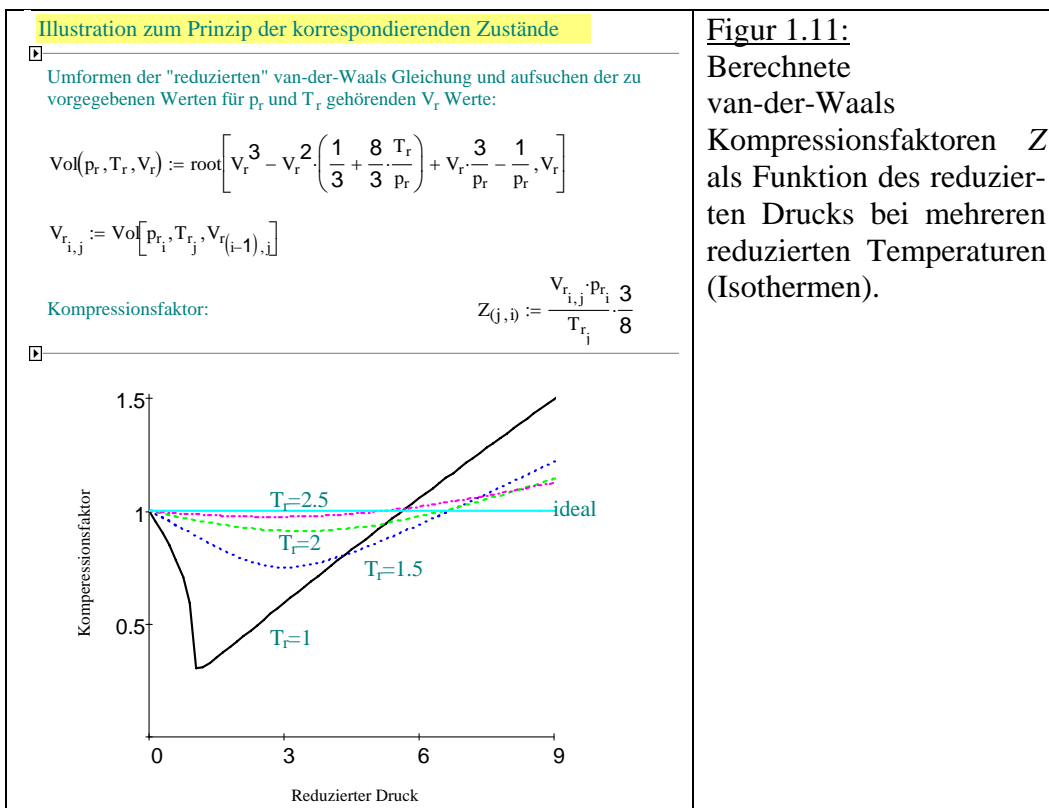
$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{p_r p_c V_r V_c}{RT_r T_c} = \frac{3}{8} \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1.14)$$

Die Gleichung (1.13) hat die gleiche Form wie die van der Waals Gleichung, aus der sie hervorgegangen ist. Ihre Bedeutung liegt in der Möglichkeit, die Eigenschaften einer ganzen Reihe von Gasen in einem einzigen Diagramm gemeinsam wiederzugeben. Dies ist im untenstehenden Diagramm geschehen, in dem der Kompressionsfaktor  $Z$  von vier Gasen in Abhängigkeit vom reduzierten Druck und von der Temperatur dargestellt ist. Die Messpunkte für die vier Gase fallen bei gleicher Temperatur auf die gleiche Kurve, was zeigt, dass sie dem *Prinzip der übereinstimmenden Zustände* folgen. (Bemerkung: bei nicht annähernd kugelförmigen, apolaren Gasen können erhebliche Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet werden.)



Figur 1.10: Experimentelle Kompressionsfaktoren  $Z$  als Funktion des reduzierten Drucks bei den reduzierten Temperaturen 1.0, 1.2 und 2.0 (Isothermen).

(P.A.)



**Figur 1.11:**  
Berechnete van-der-Waals Kompressionsfaktoren  $Z$  als Funktion des reduzierten Drucks bei mehreren reduzierten Temperaturen (Isothermen).

Es sind zahlreiche andere Zustandsgleichungen für die Beschreibung von Gasen vorgeschlagen worden, die jedoch von geringer Bedeutung sind.

## 1.7 Übungsaufgaben

**1.1** Eine Person wiegt 65 kg. Berechnen Sie den Druck, den diese auf den Boden ausübt, wenn sie: a) Schuhe mit Sohlen von insgesamt  $250 \text{ cm}^2$  Fläche trägt, b) Spitze Schuhe der Gesamtfläche von  $2 \text{ cm}^2$ .

**1.2** Berechnen Sie den von einer Flüssigkeit ausgeübten Druck, wenn die Höhe der Säule gleich  $h$  ist und die Dichte der Flüssigkeit gleich  $\rho$ .

**1.3** In einem *Konstant-Volumen Gasthermometers* wurde bei verschiedenen Temperaturen der Druck gemessen. Dabei wurden die folgenden Messwerte gefunden:

$T / ^\circ\text{C}$	-54.72	-40.41	-27.50	-12.10	-0.693	13.81	28.56	45.31	58.41
$p / \text{bar}$	0.800	0.850	0.900	0.950	1.000	1.050	1.100	1.150	1.200

A) Ermitteln Sie aus diesen Werten den absoluten Temperatur-Nullpunkt.

B) Schlagen Sie eine Apparatur vor, die als Gasthermometer dienen könnte.

**1.4** In einem industriellen Prozess wird ein Gas bei konstantem Volumen auf 500 K aufgeheizt. Das Gas wird bei einem Druck von 100 bar bei 300 K eingebracht. Wie gross ist sein Druck bei der Arbeitstemperatur?

**1.5** Ein Behälter vom Volumen 10 L enthalte 1 mol  $\text{N}_2$  und 3 mol  $\text{H}_2$  bei 300 K. Wie gross ist der Gesamtdruck?

1.6 Die Zusammensetzung von trockener Luft in Meereshöhe in Massen % ist etwa:  $N_2/\% = 75.5$ ,  $O_2/\% = 23.2$ ,  $Ar/\% = 1.3$ . Wie gross ist der Partialdruck jeder Komponente, wenn der Gesamtdruck 1 bar beträgt?

1.7 Die Tatsache, dass gleiche Volumina idealer Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Anzahl Moleküle enthalten, kann für die Bestimmung der Molmasse genutzt werden.

Aufgabe: In einen Behälter (361 K, 0.948 bar) werden bei Raumtemperatur 100  $\mu\text{L}$  einer Flüssigkeit (Alkohol) der Dichte  $\rho = 0.79 \text{ g/cm}^3$  eingespritzt. Das Volumen nimmt dabei um 77.2 mL zu. Berechnen Sie daraus die Molmasse des eingespritzten Gases und stellen Sie eine Vermutung darüber an, um welche Substanz es sich handeln könnte.

1.8 Berechnen Sie das Molvolumen von  $\text{CO}_2$  bei 500 K und 100 bar mit Hilfe der van-der-Waals Gleichung (Hinweis: Tabelle 1.4).

1.9 Eine Probe Argon befindet sich im Zustand  $V_m/(\text{L mol}^{-1}) = 17.2$ ,  $p/\text{bar} = 10$ ,  $T/\text{K} = 280$ . Berechnen Sie das Volumen, den Druck und die Temperatur von  $\text{N}_2$  in dem dazu korrespondierenden Zustand. Bekannt sind  $V_c$ ,  $p_c$  und  $T_c$  der beiden Gase (Hinweis: Tabelle 1.3).

1.10 Eine Gasmischung bestehe aus 320 mg Methan, 175 mg Argon und 225 mg Neon. Der Partialdruck von Neon beträgt bei 300 K 665 Torr. Berechnen Sie: a) das Volumen und b) den Gesamtdruck der Gasmischung in bar bei 300 K.

1.11 Berechnen Sie den Druck in bar von 1 mol  $\text{C}_2\text{H}_6$  a) als ideales Gas und b) als van-der-Waals Gas bei i) 273.15 K in 22.414 L und ii) 1000 K in 100  $\text{cm}^3$  (Hinweis: Tabelle 1.4).

1.12 Berechnen Sie die kritischen Konstanten eines van-der-Waals Gases mit den Parametern  $a/(\text{bar L}^2 \text{ mol}^{-2}) = 0.751$  und  $b/(\text{L mol}^{-1}) = 0.0226$ .

1.13 Berechnen Sie aus den van-der-Waals Parametern von  $\text{Cl}_2$  (Tabelle 1.4) Näherungswerte für a) die Boyle Temperatur und b) den Radius des Moleküls. Vergleichen Sie den berechneten Radius mit dem Atomradius von  $\text{Cl}$ .

1.14 Wie gross ist das Eigenvolumen der  $\text{H}_2$  Moleküle?



## 2. Arbeit-Wärme-Energie

### Die Energie der Welt ist konstant. Clausius 1865.

Die Thermodynamik ist eine empirische Wissenschaft. Sie beruht auf exakten Beobachtungen an makroskopischen Objekten. Eine der wichtigsten Messgrößen ist die Energie. In diesem Kapitel soll der Umgang mit dieser physikalischen Größe studiert werden. Sie werden lernen, wie der Energieinhalt eines Systems und die Umwandlung der Energie von einer Form in eine andere ausgedrückt werden müssen, damit sie für die Beschreibung von chemischen, biochemischen und biologischen Prozessen nutzbringend eingesetzt werden können.

Frage: Wie gross ist die Energie von einem mol Benzin bei 25 °C und 1 bar?

Die Antwort auf diese Frage fällt verschieden aus, je nachdem ob sich das Benzin z.B. auf Meereshöhe, auf 2000 m Höhe oder auf dem Mond befindet. Sie hängt auch davon ab, ob sich das Benzin in einem Kanister befindet, der auf dem Boden steht, oder ob es gerade transportiert wird. Noch wichtiger: Den absoluten Energieinhalt von einem mol Benzin kann heutzutage niemand angeben. Er ist unbekannt.

Wie sollen wir mit dem Begriff Energie in der Chemie umgehen?

Es hat sich gezeigt, dass dazu der Begriff

INNERE ENERGIE

eingeführt werden muss.

Es wird sich als praktisch (nicht als zwingend notwendig) erweisen, der Inneren Energie noch den Begriff der

ENTHALPIE

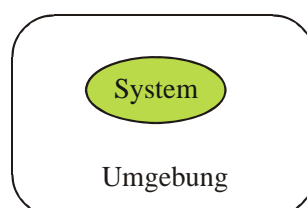
beizufügen.

Wenn wir weiter wissen möchten, welcher Anteil des Energieinhalts von einem mol Benzin für Arbeitsleistung oder für die Erzeugung von Wärme verwendet werden kann, so benötigen wir mehr Information und neue Begriffe. Am Ende des 5. Kapitels dieser Vorlesung werden alle notwendigen Grundlagen zur Verfügung stehen.

### 2.1 Grundkonzepte

#### Das System und die Umgebung

- **Ein System** ist jener Teil der physikalischen Welt, der gerade Gegenstand der Untersuchung ist.
- Der Rest des Universums ist als **Umgebung** definiert.



- Werden Beobachtungen an einem System angestellt, die dazu beitragen es zu charakterisieren, so nennt man die erhaltene Information Eigenschaften des Systems.
- Wir sagen, ein System befinde sich in einem bestimmten Zustand, wenn alle seine Eigenschaften spezifizierte Werte aufweisen. Was damit gemeint ist, haben wir bei der Besprechung der Zustandsgleichungen von Gasen erfahren.
- Die spezifizierbaren Werte dieser Eigenschaften heissen Zustandsvariablen.

### Energie $E$ , Arbeit $w$ und Wärme $q$

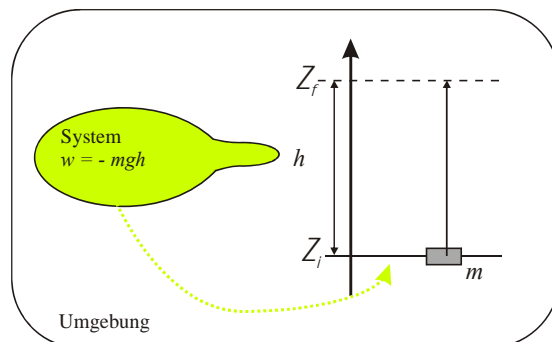
Die Energie eines Systems ist ein Mass für die Fähigkeit dieses Systems Arbeit  $w$  zu verrichten und Wärme  $q$  abzugeben.

Arbeit wird in einem Prozess geleistet, wenn dieser dazu verwendet werden kann, die Höhe eines Gewichts in der Umgebung zu verändern.

Wärme ist diejenige Energie, die aufgrund einer Temperaturdifferenz zwischen einem System und seiner Umgebung übertragen werden kann.

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden. Energie kann nur von einer Form in eine andere umgewandelt werden.

**ENERGIEERHALTUNG**



**Das System hat Arbeit geleistet, wenn in der Umgebung ein Gewicht angehoben worden ist.**

Wegen der Energieerhaltung:  $E_{\text{System}} + E_{\text{Umgebung}} = \text{konstant}$   
hat die Energie des Systems bei der Arbeitsleistung um  $mgh$  abgenommen:

$$E_S^{(f)} = E_S^{(i)} - mgh$$

Abkürzungen:  $S$  = System,  $Um$  = Umgebung

$i$  steht für Anfangszustand (initial),  $f$  steht für Endzustand (final)

Aus der Energieerhaltung folgt:

$$\begin{aligned} E_S^{(i)} + E_{Um}^{(i)} &= E_S^{(f)} + E_{Um}^{(f)} \\ &= (E_S^{(i)} - mgh) + (E_{Um}^{(i)} + x) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow x = mgh$$

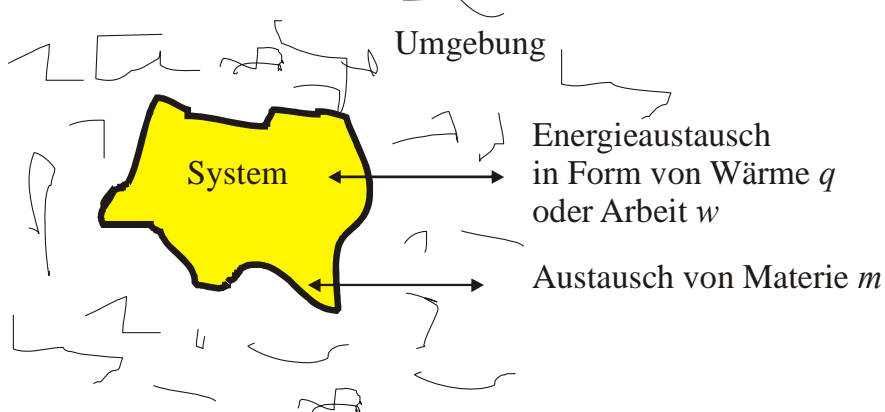
Änderung der Energie des Systems  $\Delta E_S$  und der Umgebung  $\Delta E_{Um}$ :

$$\Delta E_S = E_S^{(f)} - E_S^{(i)} = -mgh$$

$$\Delta E_{Um} = E_{Um}^{(f)} - E_{Um}^{(i)} = +mgh$$

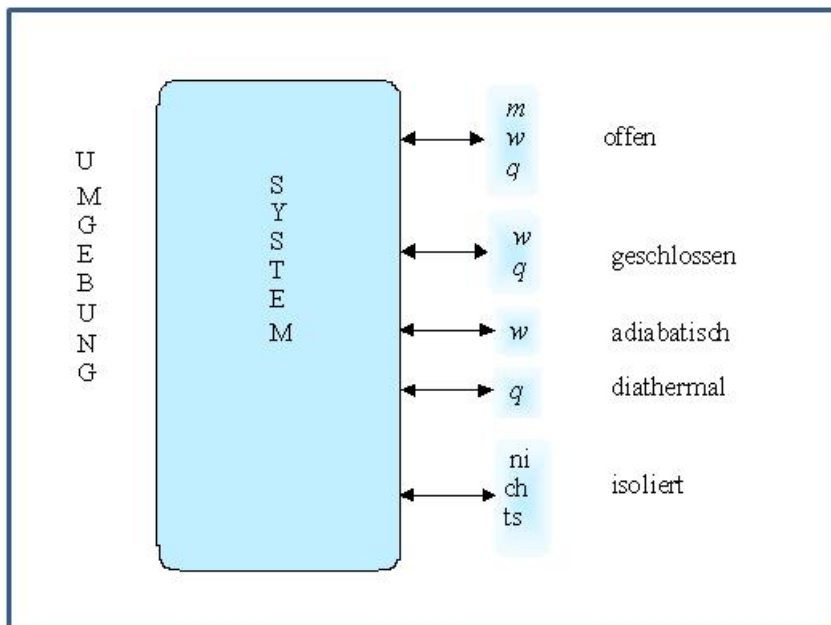
### Austausch von Energie und Materie des Systems mit der Umgebung

Ein System kann mit der Umgebung Materie und Energie austauschen.



Die Wände des Systems können so beschaffen sein, dass kein, ein voller oder ein bedingter Austausch mit der Umgebung möglich ist.

- Ein System heißt **offen**, wenn Materie und Energie zwischen dem System und der Umgebung ausgetauscht werden können.
- Ein System heißt **geschlossen**, wenn kein Materieaustausch mit der Umgebung zugelassen ist. Energieaustausch ist jedoch möglich.
- Ein thermisch isoliertes und geschlossenes System kann nur Arbeit mit der Umgebung austauschen. Es heißt **adiabatisches** System.
- Ein geschlossenes System, das nur Wärme mit seiner Umgebung austauschen kann, hat **diathermale** Wände.
- Ein System heißt **isoliert**, wenn weder Materie- noch Energieaustausch mit der Umgebung zugelassen ist.



### Extensive und intensive Variablen

Es drängt sich auf, zwischen zwei Sorten Variablen zu unterscheiden.

Die **extensiven Variablen**  $Y$  hängen von der Materiemenge eines Systems ab. Beispiele sind: Masse, Energie, Molzahl, Volumen, Wärmekapazität. Diese Variablen sind mathematisch besonders einfach zu behandeln.

Die **intensiven Variablen**  $X$  hängen nicht von der Materiemenge eines Systems ab. Sie können von Ort zu Ort verschiedene Werte aufweisen. Beispiele sind: Druck, Viskosität, Temperatur, Konzentration, molare Wärmekapazität, alle Dichte-Größen.

Zu jeder intensiven Variablen  $X$  gehört eine konjugierte extensive Variable  $Y$ , so dass gilt:

$$dZ = XdY \quad (2.1)$$

Nehmen wir an,  $X$  habe im System und in der Umgebung denselben Wert, z.B.  $p_{\text{System}} = p_{\text{Umgebung}}$ . Die konjugierte extensive Variable ist dann von der Art, dass eine infinitesimale Änderung  $dY$  mit der Arbeit

$$dw = XdY \quad \text{z.B.} \quad dw = -pdV$$

verknüpft ist.

Das negative Vorzeichen in  $dw = -pdV$  drückt aus, dass das System an der Umgebung Arbeit leistet (und dementsprechend Energie abgibt) wenn es expandiert ( $dV > 0$ ).

Tabelle 2.1: Konjugierte **intensive** und **extensive** Variablen.

System	intensive Variable $X$	extensive Variable $Y$	Arbeit $dw$
Gas	$p$ Druck	$V$ Volumen	$-pdV/(\text{Pa m}^3)$
Oberflächenfilm	$\gamma$ Oberflächenspannung	$A$ Fläche	$\gamma dA/(\text{N m}^{-1} \text{m}^2)$
Draht	$f$ Zug	$l$ Länge	$f dl/(\text{N m})$
Kapazität	$\phi$ Potential	$Q$ Ladung	$\phi dQ/(\text{V C})$
Elektrochemische Zelle	$\varepsilon$ , EMF ElektroMotorische Kraft	$Q$	$\varepsilon dQ/(\text{V C})$

Wird eine extensive Variable  $Y$  durch die Molzahl  $n$  dividiert, so wird sie zu einer intensiven Variablen:

$$Y_m = \frac{Y}{n}$$

Beispiel: Das Volumen  $V$  eines Gases ist eine extensive Grösse, es hängt von der Menge an Gas ab. Das molare Volumen (Molvolumen)  $V_m$  ist hingegen eine intensive Grösse.

## 2.2 Die Innere Energie eines Systems

Ein System kann Energie in verschiedenen Formen enthalten. Kinetische Energie, wenn es sich als Ganzes in Bewegung befindet, potentielle Energie, wenn es in einem Ballon auf einer gewissen Höhe schwebt und es enthält immer Energie bezüglich eines bestimmten physikalischen Zustands, der durch die Variablen Temperatur, Druck, Volumen und Zusammensetzung bestimmt ist.

Wir bezeichnen die gesamte Energie eines Systems, das sich in einem bestimmten physikalischen Zustand befindet, als seine **Innere Energie  $U$** .

Eigenschaften von  $U$ :

○ Es ist unmöglich, den absoluten Wert der Inneren Energie  $U$  eines Systems zu kennen. Thermodynamik handelt deshalb nur von Änderungen der Inneren Energie.

$$\Delta U = U_f - U_i \quad (2.2)$$

○ Die Innere Energie ist eine Zustands-Eigenschaft (Zustandsfunktion). D.h.  $U$  hängt nur vom Zustand ab, in dem sich das System befindet, nicht jedoch davon, wie es in diesen Zustand gelangt ist.

*Beispiel:*  $U$  von 1 Liter  $H_2$  bei 500 K und 100 bar ist gleich gross, ob der Wasserstoff aus einer Elektrolyse von Wasser stammt oder ob er in der Reaktion  $H_2SO_4 + Fe \rightarrow H_2 + FeSO_4$  entstanden ist.

○ Die Innere Energie ist eine extensive Eigenschaft, d.h.  $U$  von 2 kg  $H_2O$  ist gleich  $2 \cdot U$  von 1 kg  $H_2O$ .

Zahlreiche Experimente haben zwei weitere charakteristische Eigenschaften der Inneren Energie  $U$  zutage gebracht.

○ Die Innere Energie eines isolierten Systems ist konstant. **Energieerhaltung.** *Evidenz:* Es hat sich als unmöglich erwiesen, eine ewig laufende Maschine zu bauen, die keinen Treibstoff konsumiert.

*Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.*

Ein Perpetuum Mobile 1. Art kann nicht gebaut werden.

Das System weiss nicht, wie Energie transferiert worden ist. Anders ausgedrückt: **Die Innere Energie hat kein Gedächtnis.**

Die Funktion  $U$  enthält keine Information darüber, wie eine Änderung

$$\Delta U = U_f - U_i \text{ zustande gekommen ist.}$$

Wärme  $q$  und Arbeit  $w$  sind gleichwertige Formen, um die Innere Energie  $U$  eines Systems zu verändern.

Diese Eigenschaften von  $U$  werden als 1. Hauptsatz der Thermodynamik wie folgt ausgedrückt:

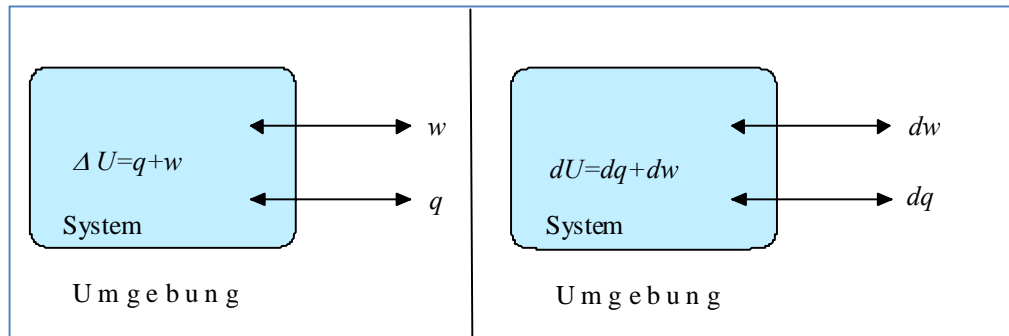
### Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Innere Energie  $U$  eines Systems ist konstant, ausser sie werde durch Umsatz von Arbeit oder Wärme verändert.

$$\Delta U = q + w \quad \text{oder} \quad dU = dq + dw$$

Kurz: Die Innere Energie eines isolierten Systems ist konstant.

Diese Zustandsgleichung sagt aus, dass die Änderung der Inneren Energie eines geschlossenen Systems gleich der Energie ist, die durch seine Wände als Wärme und Arbeit fließen; (geschlossen, abgeschlossen, isoliert sind in diesem Zusammenhang gleichwertige Begriffe).



Vorzeichenregelung: Die Vorzeichenregelung ist **System-egoistisch**.

Sind  $dw$  bzw.  $dq$  positiv, so heisst das, dass dem System Energie in Form von Arbeit bzw. Wärme zugeführt worden ist.

Sind  $dw$  bzw.  $dq$  negativ, so heisst das, dass das System der Umgebung Energie in Form von Arbeit bzw. in Form von Wärme abgegeben hat.

### 2.3 Zustandsfunktionen

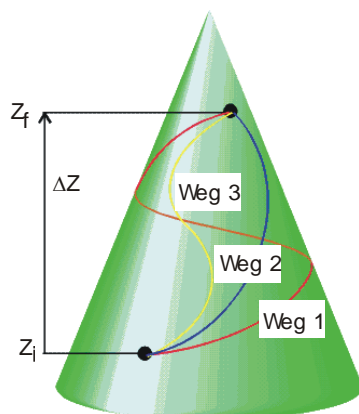
Bei der Besprechung der Gase hatten wir festgestellt, dass es Zustandsgleichungen gibt, mit deren Hilfe ein Zusammenhang zwischen  $V$ ,  $p$ ,  $T$  und  $n$  ausgedrückt werden kann. Solche Gleichungen heissen Zustandsgleichungen. Die Variablen  $V$ ,  $p$ ,  $T$  und  $n$  haben kein Gedächtnis. Sie hängen nur vom Zustand ab, in dem sich das Gas befindet.

Eine andere Variable dieser Art ist die Höhe  $h$  auf der sich eine Person beim Erklimmen eines Berges befindet. Sie ist unabhängig vom Weg, den die Person gewählt hat. Die Höhe entspricht also einer Zustandsfunktion.

Physikalische Grössen  $Z$ , deren Wert nicht vom Weg abhängt, auf dem der Zustand erreicht wurde, haben die Eigenschaft, dass auch die Differenz zwischen zwei Zuständen nicht vom Weg abhängt. Es gilt:

$$\Delta Z = Z_f - Z_i \quad \text{bzw.} \quad \Delta Z = \int_{Z_i}^{Z_f} dZ = Z_f - Z_i$$

Funktionen, die diese Eigenschaft aufweisen, heissen **Zustandsfunktionen**.



Figur 2.1: Illustration der wichtigsten Eigenschaft einer Zustandsfunktion. Die Position, an der sich ein Objekt befindet ist unabhängig vom Weg, auf dem es dahin gelangt ist. (P.A.)

**Zusammenfassung:** Eine Zustandsfunktion beschreibt eine physikalische Eigenschaft eines Systems, die unabhängig von der Art ist, wie dessen Zustand erreicht worden ist. Zustandsfunktionen haben kein Gedächtnis.

Die Innere Energie ist eine Zustandsfunktion:  $U = U(n, V, T)$

Bei konstanter Stoffmenge  $n$  (und konstanter Zusammensetzung) ist sie eine Funktion des Volumens  $V$  und der Temperatur  $T$ :  $U = U(V, T)$

## 2.4 Arbeit

Damit die Aussage des 1. HS,  $dU = dq + dw$ , verwendet werden kann, muss ein Weg gefunden werden, um  $dq$  und  $dw$  mit Veränderungen zu verknüpfen, die in der Umgebung stattfinden. Dazu wollen wir uns zunächst mit dem Begriff Arbeit auseinandersetzen.

Die Arbeit  $dw$ , die ein System bei der Verschiebung eines Objektes in der Umgebung um die Strecke  $ds$  (Vektor) gegen die entgegenwirkende Kraft  $F$  (Vektor) leisten muss, ist gleich dem Skalarprodukt:

$$dw = -\vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (2.3)$$

Das negative Vorzeichen sagt, dass die Innere Energie des Systems abnimmt, wenn dieses ein Objekt gegen eine entgegenwirkende Kraft verschiebt.

Wir untersuchen jetzt eine Kraft, die nur in  $z$ -Richtung wirkt. Dann gilt:

$$dw = -F_z dz \quad (2.3a)$$

Die Arbeit, die geleistet wird, wenn das System ein Objekt von  $z_i$  nach  $z_f$  verschiebt, ist die Summe aller infinitesimalen Beiträge entlang dem Weg:

$$w = -\int_{z_i}^{z_f} F_z dz \quad (2.4)$$

Für den Spezialfall, dass  $F_z$  an jeder Stelle  $z$  gleich gross ist, kann  $F_z$  vor das Integral gezogen werden und wir erhalten:

$$w = -F_z \int_{z_i}^{z_f} dz = -F_z (z_f - z_i) \quad (2.5)$$

**Beispiel:** Das System soll in der Umgebung eine Masse  $m$  von  $z_i$  nach  $z_f$  anheben. Welche Arbeit  $w$  muss es dazu leisten?

Die Kraft ist gleich der Gravitationskraft, die wir bei nur geringem Höhenunterschied  $h$  als konstant annehmen können:

$$F_z = mg$$

$$w = -\int_{z_i}^{z_f} F_z dz = -\int_{z_i}^{z_f} mg dz = -mg \int_{z_i}^{z_f} dz = -mgh \quad (g = 9.81 \text{ ms}^{-2})$$

Das System hat demnach an der Umgebung die Arbeit  $mgh$  geleistet und seine Innere Energie ist um diesen Betrag kleiner geworden:

$$\Delta U = U_f - U_i = -mgh$$

### **Kompression und Expansion**

Die Expansion eines Systems gegen einen Aussendruck  $p_{ex}$  kann anhand der Anordnung in Figur 2.2 besprochen werden. Ein massenloser Stöpsel, der reibungslos gleitet, wird gegen einen äusseren Druck  $p_{ex}$  um die Strecke  $dz$  verschoben. Wir wollen voraussetzen, dass die Bewegung des Stöpsels quasi-

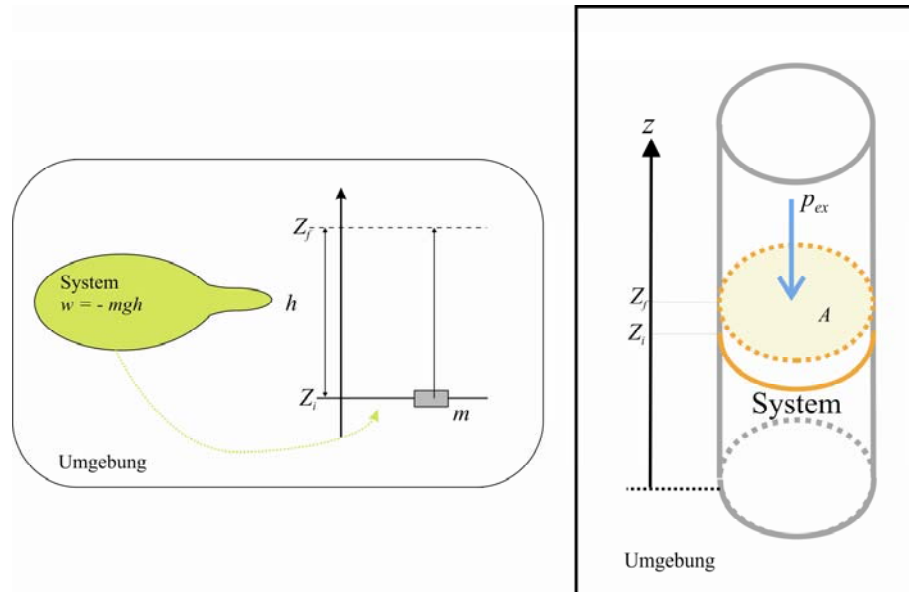
statisch sei, so dass keine Reibverluste eintreten. Diese quasistatische Expansion entspricht dem Anheben eines Gewichts in der Umgebung. Die Bewegung erfolgt gegen die Kraft:

$$F_z = p_{ex}A$$

Somit ist die Arbeit, die das System an der Umgebung leistet:

$$dw = -F_z dz = -(p_{ex}A)dz = -p_{ex}(Adz) = -p_{ex}dV$$

$$dw = -p_{ex}dV \quad (2.6)$$



Figur 2.2: Vergleich der Arbeit, die ein System beim Anheben eines Gewichts in der Umgebung leistet, mit der Arbeit, die das System bei Expansion gegen einen äusseren Druck an der Umgebung leistet

Wir wollen jetzt

- die **freie Expansion**
- die **Expansion gegen einen konstanten Druck**
- die **reversible Expansion**
- die **reversible, isotherme Expansion**

diskutieren.

Den Ausgangszustand des Gases bezeichnen wir mit  $(V_i, T)$  und den Endzustand mit  $(V_f, T)$ .

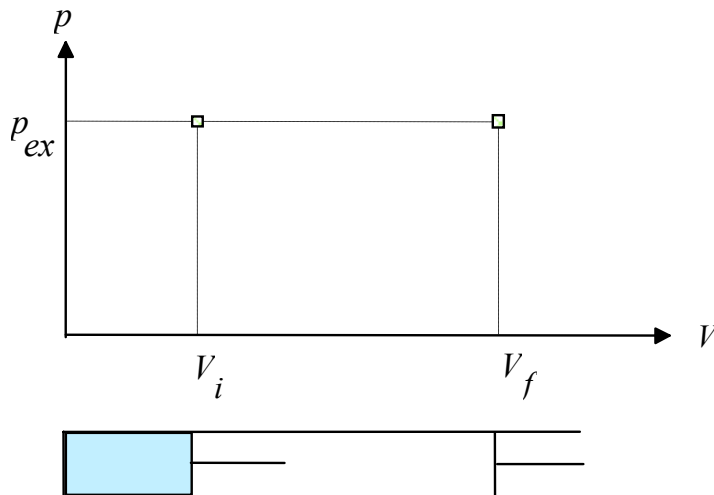
◆ Freie Expansion. Von freier Expansion spricht man, wenn  $p_{ex} = 0$  ist. Daraus ergibt sich, dass die angewandte Kraft  $F_z = p_{ex}A$  gleich Null ist, was heisst, dass die geleistete Arbeit gleich Null ist:  $dw = 0$  bzw.  $w = 0$ .

◆ Expansion gegen einen konstanten Druck. Beispiel: Ein Stempel werde gegen die Atmosphäre der Umgebung bewegt, deren Druck gleich  $p_{ex}$  ist.

Die Arbeit, die unter der Voraussetzung  $p_{ex} = \text{konstant}$  geleistet werden muss, ist in Figur 2.3 illustriert. Sie beträgt:

$$dw = -p_{ex}dV \quad \Rightarrow \quad w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex}dV = -p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ex}(V_f - V_i) = -p_{ex}\Delta V$$





Figur 2.3:  
Expansion gegen  
einen konstanten  
externen Druck  
 $p_{ex}$ .

◆ Reversible Expansion. Definition: In der Thermodynamik versteht man unter einem **reversiblen Vorgang** einen Vorgang, der durch eine infinitesimale Veränderung einer Variablen umgekehrt werden kann.

Ein System ist im **Gleichgewicht** mit seiner Umgebung, wenn eine infinitesimale Änderung der Bedingungen eine entgegenwirkende Änderung seines Zustands hervorruft. Einem Beispiel von Reversibilität sind wir bei der Diskussion des thermischen Gleichgewichts zwischen zwei Systemen gleicher Temperatur begegnet; vgl. S. 1.2. Die Übertragung von Energie zwischen zwei solchen Systemen ist reversibel. Sobald die Temperatur des einen Systems um einen infinitesimalen Betrag abgesenkt wird, so wird eine infinitesimale Energiemenge zufließen um dies auszugleichen.

Stellen wir uns jetzt ein Gas in einem Behälter vor, das über einen Stempel gegenüber der Umgebung eingeschlossen ist. Der externe Druck  $p_{ex}$ , der auf den Stempel wirkt, sei gleich dem internen Druck  $p_{int}$ . Ein solches System ist in **mechanischem Gleichgewicht mit seiner Umgebung**, da eine infinitesimale Änderung von  $p_{int}$  eine zugehörige Änderung im Volumen des Systems verursacht. Dasselbe gilt für eine infinitesimale Änderung von  $p_{ex}$ .

Um eine reversible Expansion durchzuführen, muss deshalb zu jedem Zeitpunkt gelten:  $p_{ex} = p_{int}$ . Die damit verknüpfte Arbeit können wir wie folgt angeben:

$$dw = -p_{ex}dV = -p_{int}dV$$

Für die gesamte Arbeit der reversiblen Expansion von  $V_i$  nach  $V_f$  gilt somit:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{int}dV \quad (2.7)$$

Dieses Integral kann berechnet werden, falls der Druck  $p_{int}$  während der ganzen Expansion bekannt ist. Diese Voraussetzung ist bei einer

◆ isothermen und reversiblen Expansion eines idealen Gases erfüllt. Eine isotherme Expansion ( $T = \text{konstant}$ ) wird durch thermischen Kontakt des Systems mit der Umgebung realisiert.

In Gleichung (2.7) kann  $p_{int} = n \frac{RT}{V}$  eingesetzt werden:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{\text{int}} dV = -\int_{V_i}^{V_f} n \frac{RT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C \quad \text{und} \quad \int_a^b \frac{dx}{x} = \ln b - \ln a = \ln \frac{b}{a}$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.7a)$$

Das ist ein interessantes Ergebnis!

Zunächst stellen wir fest:

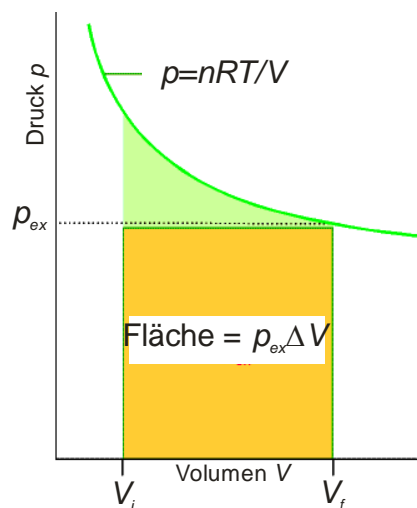
Falls  $V_f > V_i$  ist, so leistet das System an der Umgebung Arbeit:  $w < 0$ .

Falls  $V_f < V_i$  ist, so wird an dem System Arbeit geleistet:  $w > 0$ .

Interessant ist der in Figur 2.4 dargestellte Vergleich der in der reversiblen und isothermen Expansion geleisteten Arbeit mit jener, die bei isobarer Führung geleistet wird.

$$\text{Reversible Expansion: } w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\text{Isobare Expansion: } w = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$



**Figur 2.4:** Vergleich zwischen reversibler, isothermer Expansion und Expansion gegen einen konstanten äusseren Druck  $p_{\text{ext}}$ .

Beachten Sie, dass der Ausgangszustand des Gases ( $V_i, T$ ) in beiden Fällen exakt gleich ist. Dasselbe gilt für den Endzustand ( $V_f, T$ ).

### **Reversible Expansion ist mit grösserer Arbeitsleistung verbunden, als Expansion gegen einen konstanten externen Druck!**

Wird ein ideales Gas isotherm expandiert, so bleibt seine Innere Energie konstant.

**Beweis:** Aus der Zustandsgleichung idealer Gase  $pV = nRT$  folgt, dass wenn  $T$  und  $n$  konstant sind, so ist auch das Produkt  $pV$  konstant und damit ist auch die Innere Energie konstant.

(Damit das ideale Gase isotherm und reversibel expandieren kann, muss die Wärmemenge  $q = -w$  zugeführt werden, so dass  $\Delta U = w + q = 0$  erfüllt ist.)

Ideale Gase sind dadurch charakterisiert, dass zwischen den Teilchen keine Wechselwirkung herrscht und dass das Eigenvolumen der Teilchen vernachlässigbar klein ist. Eine andere Möglichkeit ideale Gase zu definieren besteht darin,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.8)$$

als Definitionsgleichung für ideale Gase zu verwenden. Die Gleichung (2.8) sagt aus, dass die Innere Energie eines idealen Gases bei konstanter Temperatur unabhängig vom Volumen ist, welches das Gas einnimmt.

Es wird sich im Folgenden als zweckmässig erweisen, die Arbeit in die Volumenarbeit  $dw_{exp}$  und in übrige Arbeit  $dw_e$  (wie z.B. Oberflächenarbeit, Federarbeit, elektrische Arbeit etc.) zu unterteilen.

$$dw = dw_{exp} + dw_e$$

Die Volumenarbeit schreiben wir als Produkt der intensiven Variablen  $p$  und der Änderung der extensiven Grösse  $V$ . Vergl. Tabelle 2.1:

$$dw_{exp} = -p_{ext} dV$$

## 2.5 Wärme $q$ und Innere Energie $U$

Die Änderung der Inneren Energie  $U$  eines Systems setzt sich wie folgt zusammen:

$$dU = dq + dw_e + dw_{exp} \quad (2.9a)$$

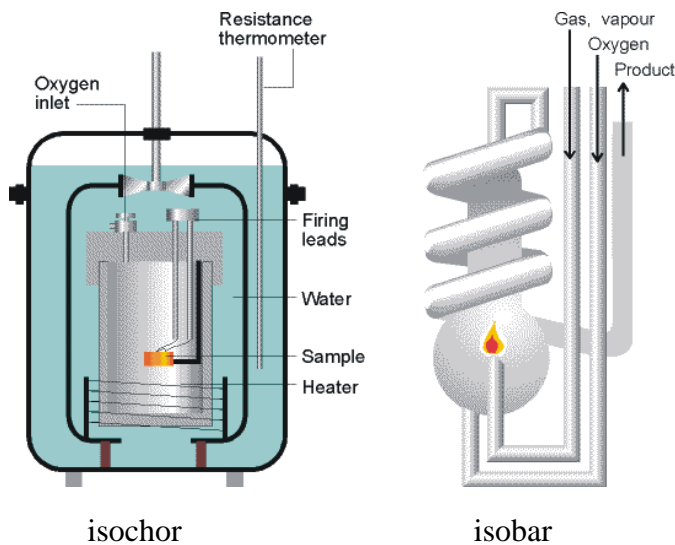
Ein System, dessen Volumen konstant gehalten wird, kann keine Expansionsarbeit vom Typ  $pdV$  leisten. Falls das System nicht in der Lage ist, irgendwelche andere Arbeit zu erbringen, so gilt:

$$dw_e = 0 \quad \text{und} \quad pdV = 0$$

Unter diesen Bedingung können wir schreiben:

$$dU = dq_V \quad (2.9b)$$

wobei der Index  $V$  angibt, dass das Volumen konstant gehalten wird. Die Änderung der Inneren Energie eines solchen Systems kann unter diesen Voraussetzungen als Wärme gemessen werden. Eine Einrichtung, die für diese Zwecke verwendet wird, ist das in Figur 2.5 links abgebildete *Konstant-Volumen Kalorimeter*, das auch als *Bomben-Kalorimeter* bezeichnet wird.



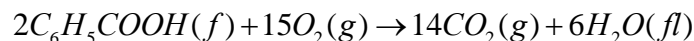
**Figur 2.5:**

Links: Isochores Bomben-Kalorimeter.

Rechts: Isobares Verbrennungskalorimeter.

Auch das isobare Verbrennungskalorimeter ist von einem gerührten Wasserbad umgeben, das die bei der Verbrennung einer Substanz freigesetzte Wärme aufnimmt. (P.A.)

**Beispiel:** Wie gross ist die Änderung der Inneren Energie  $\Delta_C U$  von Benzoesäure bezüglich ihren Verbrennungsprodukten bei 25 °C?



$$\Delta_C U(\text{Benzoessäure}) = ?$$

Dieser Wert kann experimentell durch Verbrennung von reiner Benzoessäure im Bombenkalorimeter in reinem Sauerstoff (bei ca. 30 bar) gemessen werden. Dabei wird die bei der Verbrennung auftretende Änderung der Temperatur sehr exakt gemessen. Das Konstant-Volumen Kalorimeter wird als Bombenkalorimeter bezeichnet, weil bei grossem Sauerstoffüberdruck gearbeitet wird, und weil bei der raschen Verbrennung erhebliche Druckänderungen auftreten können, die das Druckgefäss aushalten muss.

Die so für ein mol Benzoessäure gemessene Verbrennungswärme  $\Delta q_V$  entspricht exakt der Änderung der Inneren Energie  $\Delta_C U$  ( $C = \text{combustion}$ ). Sie beträgt im vorliegenden Fall:

$$\Delta q_V(\text{Benzoessäure}, 25^\circ\text{C}) = \Delta_C U(\text{Benzoessäure}, 25^\circ\text{C}) = -3226.0 \text{ kJ/mol}$$

Frage: Welcher Wert für die Verbrennungswärme wird im isobaren Verbrennungskalorimeter (Figur 2.5 rechts) gemessen, wenn die Ausgangsprodukte und die Endprodukte bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 bar eingespeist werden, bzw. anfallen?

Antwort: Der Unterschied besteht in der Volumenarbeit, die das System (Benzoessäure + Sauerstoff + Verbrennungsprodukte) an der Umgebung leistet. Da gegen einen konstanten Aussendruck expandiert (oder komprimiert) wird, gilt das unter "Expansion gegen einen konstanten Druck" Gesagte, also:

$$w_{\text{exp}} = -p_{\text{ex}} \Delta V$$

Daraus erhalten wir:

$$\Delta U = \Delta q_V + w_{\text{exp}} = \Delta q_V - p_{\text{ex}} \Delta V \quad (2.9c)$$

Unter Anwendung der Zustandsgleichung idealer Gase erhalten wir für die Expansionsarbeit:

$$p_{\text{ex}} \Delta V = \Delta n RT$$

$$\Delta n = n_{\text{GasEndprodukte}} - n_{\text{GasAusgangsprodukte}}$$

$$p_{\text{ex}} \Delta V = \frac{14 - 15}{2} RT = -\frac{1}{2} RT$$

$$\Delta U = \Delta q_V + \frac{1}{2} RT$$

Die meisten Experimente/Vorgänge in der Chemie, Biochemie und Biologie finden nicht in einem Bombenkalorimeter statt, sondern isobar. Es ist unpraktisch, dass für die Beschreibung der Änderung der Inneren Energie in solchen Systemen immer die Volumenarbeit mit einbezogen werden muss. Wir werden deshalb im nächsten Abschnitt die Enthalpie  $H$  einführen, die solche Zusatzrechnungen für die Beschreibung von isobaren Umwandlungen überflüssig macht.

Die Enthalpieänderung  $\Delta H$  eines Systems ist gleich der zu- oder abgeführten Wärme bei konstantem Druck, wenn keine andere Arbeit vom bzw. am System geleistet wird.

Bemerkung: Bei 25 °C beträgt das Produkt  $RT$  2.479 kJ/mol.

### Kalorimetrie

Im Bomben-Kalorimeter wird die Temperaturänderung  $\Delta T$  gemessen, die durch eine isochor ablaufende Reaktion hervorgerufen wird. Damit die Umrechnung von  $\Delta T$  nach  $q_V$  und damit nach  $\Delta U$  gelingt, muss der Proportionalitätsfaktor zwischen der aufgenommenen oder abgegebenen Wärme und der dadurch verursachten Temperaturänderung  $\Delta T$  bekannt sein. Wir bezeichnen den Proportionalitätsfaktor als **Kalorimeter-Konstante**  $C$ .

$$\Delta q = C \Delta T \quad (2.10)$$

Die Kalorimeter-Konstante wird durch eine Eichprozedur ermittelt. Eine Möglichkeit  $C$  zu bestimmen ist, dass man über eine Widerstandsheizung die Energie  $I V t$  (Strom mal Spannung mal Zeit) zuführt und die dabei entstehende Erwärmung  $\Delta T$  misst.

Beispiel:  $I = 1.00 \text{ A}$ ,  $V = 12.00 \text{ V}$ ,  $t = 3000 \text{ s}$

$$w = 36'000 \text{ AVs} = 36.00 \text{ kJ}$$

$$\Delta T \text{ betrage } 5.50 \text{ K}$$

Daraus finden wir für die Kalorimeter-Konstante:

$$C = \frac{1.00 \text{ A} \cdot 12.00 \text{ V} \cdot 3000 \text{ s}}{5.50 \text{ K}}$$

$$= 6.545 \text{ kJ/K}$$

### Zusammenfassung:

Änderung der Inneren Energie  $U$  eines Systems:

$$dU = dq + dw_e + dw_{exp}$$

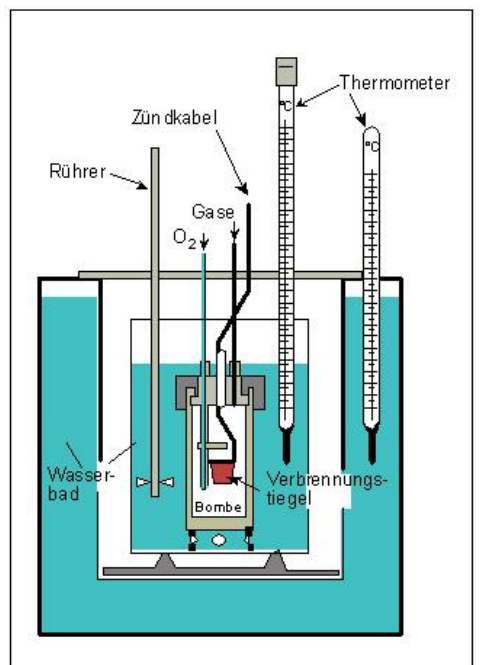
Ein System, dessen Volumen konstant gehalten wird, kann keine Expansionsarbeit vom Typ  $pdV$  leisten. Falls das System nicht in der Lage ist, irgendwelche andere Arbeit zu leisten, so gilt:

$$dw_e = 0 \text{ und } pdV = 0$$

somit gilt:

$$dU = dq_V$$

Die Änderung der Inneren Energie eines solchen Systems kann als Wärme gemessen werden.



Isochor (P.A.)

## 2.6 Die Enthalpie $H$

Wenn ein System frei ist, sein Volumen gegen einen **konstanten** äusseren Druck zu verändern, so ist die Änderung seiner Inneren Energie  $U$  durch Gleichung (2.9c) gegeben. Um solche Situationen möglichst einfach beschreiben zu können, wurde eine neue Zustandsfunktion eingeführt, die Enthalpie  $H$ :

$$H = U + pV \quad (2.11)$$

Da  $U$ ,  $p$  und  $V$  Zustandsfunktionen sind, ist auch  $H$  eine Zustandsfunktion. Wie für jede Zustandsfunktion gilt:

$$\Delta H = \int_{H_i}^{H_f} dH = H_f - H_i$$

Den Zusammenhang zwischen der Änderung der Inneren Energie und der Änderung der Enthalpie bei einer Zustandsänderung finden wir wie folgt, unter Verwendung von  $dw = dw_e - pdV$ :

$$H = U + pV \rightarrow dH = dU + d(pV) \quad \text{oder} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Für den Fall, dass  $p$  konstant ist, können wir schreiben:

$$dH = dU + pdV \quad \text{oder} \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2.11a)$$

Andernfalls gehen wir wie folgt vor:

$$dH = dU + d(pV)$$

$$d(pV) = Vdp + pdV$$

$$dU = dq - pdV + dw_e$$

Einsetzen der Gleichung für  $d(pV)$  und  $dU$  in die Gleichung für  $dH$ :

$$dH = dq - pdV + dw_e + Vdp + pdV$$

führt zum gesuchten Resultat:

$$dH = dq + dw_e + Vdp \quad (2.12a)$$

Falls keine Arbeit  $dw_e$  geleistet wird ( $dw_e = 0$ ) gilt:

$$dH = dq + Vdp \quad (2.12b)$$

Ein System, dessen Druck konstant gehalten wird, kann keine Expansionsarbeit vom Typ  $Vdp$  leisten.

$$Vdp = 0$$

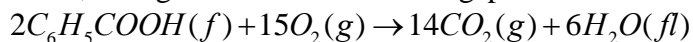
Unter dieser Bedingung gilt Gleichung (2.11). Aus (2.12b) erhalten wir damit die zu (2.9b) analoge Beziehung (2.12c):

$$dH = dq_p \quad (2.12c)$$

wobei der Index  $p$  angibt, dass der Druck konstant gehalten wird.

Die Änderung der Enthalpie  $H$  eines solchen Systems kann als Wärme gemessen werden. Eine Einrichtung, die für diese Zwecke verwendet wird, ist das in Figur 2.5 (rechts) abgebildete *isobare Verbrennungskalorimeter*.

Beispiel: Wie gross ist die Änderung der Enthalpie  $\Delta_c H$  von Benzoesäure bei 25 °C, bezogen auf die Verbrennungsprodukte?



$\Delta_c H(\text{Benzoesäure}) = ?$

Wir können jetzt die Frage: "Welcher Wert wird für die Verbrennungswärme im isobaren Verbrennungskalorimeter gemessen, wenn die Ausgangsprodukte und die Endprodukte bei 25 °C und 1 bar eingespeist werden, bzw. anfallen?" exakt beantworten.

Der Wert ist exakt  $\Delta_c H$  der Benzoesäure bei 25 °C.

Frage: Wie gross ist die Differenz zwischen  $\Delta_c H(\text{Benzoesäure})$  und  $\Delta_c U(\text{Benzoesäure})$ ?

Antwort: ...

Beispiel: Werden mit Hilfe eines Tauchsieders einem offenen Becherglas das Wasser enthält 40 kJ Energie in Form von Wärme zugeführt, so nimmt die Enthalpie des Systems (Wasser + Tauchsieder) um 40 kJ zu.

Weil Festsubstanzen und Flüssigkeiten ein kleines molares Volumen aufweisen, ist der Wert von  $p\Delta V$  oft klein. In solchen Fällen sind  $\Delta U$  und  $\Delta H$  fast gleich gross. Das ist anders, wenn eine Reaktion mit einem erheblichen Gasumsatz verbunden ist.

### 2.6.1 Standard-Enthalpie Änderungen

Weil weder die Innere Energie noch die Enthalpie einer Substanz bekannt sind, müssen ihre Werte bezüglich eines exakt festgelegten Zustandes angegeben werden. Dieser Zustand heisst Standardzustand.

Der **Standardzustand** einer Substanz bei einer spezifizierten Temperatur ist ihre **reine stabilste Form bei 1 bar**.

Ausgehend von dieser Definition ist die Änderung der **Standard-Enthalpie**  $\Delta H^\ominus$  gleich der Änderung der Enthalpie in einem Prozess, bei dem sich die Substanzen im Ausgangs- und im Endzustand in ihren Standardzuständen befinden.

Standardgrössen werden mit dem Symbol „ $^\ominus$ “ gekennzeichnet.

(Eine Ausnahme bildet der weisse Phosphor, weil er reproduzierbarer rein hergestellt werden kann, als der thermodynamisch stabilere rote Phosphor.)

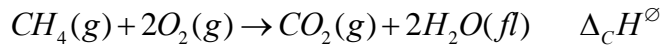
Wir unterscheiden zwischen Enthalpieänderungen, die bei chemischen Reaktionen auftreten  $\Delta_{chem}H^\ominus$  und solchen, die bei physikalischen Zustandsänderungen auftreten  $\Delta_{phys}H^\ominus$ .

Wenn keine Temperatur und kein Druck angegeben sind, so bezieht sich der Wert auf 25 °C bzw. 298.15 K und 1 bar (SATP Bedingung).

Die zwei grossen Klassen  $\Delta_{chem}H^\ominus$  und  $\Delta_{phys}H^\ominus$  werden entsprechend den untersuchten Zustandsänderungen noch weiter unterteilt, wie wir im Folgenden sehen werden.

**Die Standard-Verbrennungsenthalpie**  $\Delta_c H^\ominus$  ( $C = \text{combustion}$ )

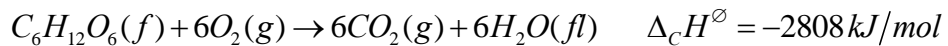
ist gleich der Standard-Reaktionsenthalpie zur Oxidation von Substanzen mit Sauerstoff.



$$\Delta_c H^\ominus = \Delta_B H^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_B H^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{fl})) - \Delta_B H^\ominus(\text{CH}_4(\text{g})) - 2\Delta_B H^\ominus(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_c H^\ominus = -890 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta_B H^\ominus$  ist die Standard-Bildungsenthalpie einer Verbindung aus ihren Elementen, die wir auf Seite 2.19 besprechen.

**Standard-Umwandlungsenthalpien**  $\Delta_{\text{Trans}} H^\ominus$  (Trans = transition)

Standard-Verdampfungsenthalpie  $\Delta_v H^\ominus$ :



Standard-Schmelzenthalpie  $\Delta_{\text{Sm}} H^\ominus$ :



Standard-Sublimationsenthalpie  $\Delta_{\text{Sub}} H^\ominus$ :



Weil die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, gelten die beiden Aussagen:

- A) Eine Enthalpieänderung ist unabhängig vom Reaktionsweg.
- B) Die Enthalpieänderung eines Vorwärtsprozesses ist betragsmässig gleich der Enthalpieänderung des Rückwärtsprozesses.

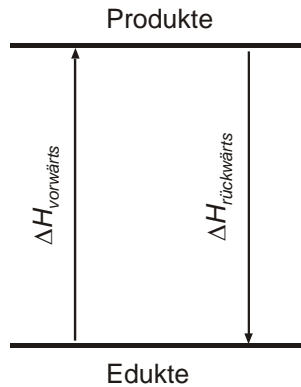
Beispiel zu A):

$A(\text{f}) \rightarrow A(\text{g})$	$\Delta_{\text{Sub}} H^\ominus$	Gesamtreaktion
$A(\text{f}) \rightarrow A(\text{fl})$	$\Delta_{\text{Sm}} H^\ominus$	Einzel-
$A(\text{fl}) \rightarrow A(\text{g})$	$\Delta_v H^\ominus$	Schritte
$A(\text{f}) \rightarrow A(\text{g})$	$\Delta_{\text{Sm}} H^\ominus + \Delta_v H^\ominus = \Delta_{\text{Sub}} H^\ominus$	Gesamtreaktion = Summe der Einzelschritte



Skizze zur Aussage B):

$$\Delta_{\text{vorwärts}} H^\ominus + \Delta_{\text{rückwärts}} H^\ominus = 0$$



### Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{Solv}} H^\ominus$

$\Delta_{\text{Solv}} H^\ominus$  entspricht der Enthalpieänderung die beobachtet wird, wenn 1 mol einer Substanz in "unendlich" viel Lösungsmittel gelöst wird. Falls das Lösungsmittel Wasser ist, so wird  $\Delta_{\text{Solv}} H^\ominus$  als  $\Delta_{\text{Hyd}} H^\ominus$  bezeichnet.

Frage: Welchen Sinn macht die Angabe „in unendlich viel Lösungsmittel“?

Antwort: ...



Tabelle 2.2: Einige Standard-Schmelz- und Standard-Verdampfungsenthalpien in kJ/mol, bei den Umwandlungstemperaturen  $T_{\text{Sm}}$  = Schmelzpunkt bzw.  $T_{\text{Sd}}$  = Siedepunkt.

Stoff	$T_{\text{Sm}}/\text{K}$	Schmelz-enthalpie	$T_{\text{Sd}}/\text{K}$	Verdampfungs-enthalpie
Ar	83.810	1.188	87.29	6.51
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278.610	10.59	353.2	30.8
H <sub>2</sub> O	273.150	6.008	373.150	40.656
				44.016 (bei 298.15 K)
He	3.5	0.021	4.22	0.084

### Standard-Ionisierungs- und Standard-Elektronenanlagerungsenthalpie

$$\Delta_{\text{I}} H^\ominus \quad \text{und} \quad \Delta_{\text{Ea}} H^\ominus$$

Zwei Enthalpieänderungen, die mit der Bildung von Kationen und Anionen einhergehen, sind die Ionisierungs- und die Elektronenanlagerungsenthalpie.



Da bei der Ionisation von  $\text{X}(g)$  zu  $\text{X}^+(g)$  plus  $e^-(g)$  ein mol eines Reaktanden zwei mol gasförmige Produkte liefert, unterscheiden sich die Innere Ionisierungsenergie und die Ionisationsenthalpie um den Anteil  $RT$ .  $RT$  beträgt bei Raumtemperatur etwa 2.5 kJ/mol.

$$\Delta_{\text{I}} H^\ominus = \Delta_{\text{I}} U^\ominus + RT$$

Die **Ionisierungsenergie**  $E_{\text{I}}$  ist die Änderung der Inneren Energie für denselben Prozess bei 0 K, woraus folgt:

$$\Delta_I H^\ominus = E_I + RT$$

Analoge Überlegungen gelten für die Elektronenaffinität  $E_{Ea}$ , die als negative Enthalpie für die Anlagerung eines Elektrons definiert ist:

$$\Delta_{Ea} H^\ominus = -E_{Ea} - RT$$

Bei 0 K sind die Ionisierungsenergie  $E_I(X^-)$  und die Elektronenaffinität  $E_{Ea}(X)$  betragsmässig gleich gross, so dass Messen der Ionisierungsenergie von  $X^-$  zur Bestimmung der Elektronenaffinität dienen kann.

### **Die Standard-Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H^\ominus$**

ist die Änderung der Standard-Enthalpie, die für die Zerlegung einer Substanz in ihre Atome aufgewendet werden muss.



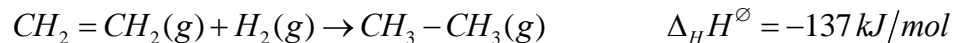
$$\Delta_A H^\ominus = \Delta H^\ominus(HO-H) + \Delta H^\ominus(O-H)$$

$$\Delta_A H^\ominus = 492 \text{ kJ/mol} + 428 \text{ kJ/mol} = 920 \text{ kJ/mol}$$

Für ein Element, das in fester Form vorliegt, ist die Standard-Atomisierungsenthalpie gleich der Standard-Sublimationsenthalpie (falls das Element in der Gasphase in atomarer Form vorliegt).

### **Die Standard-Hydrierungsenthalpie $\Delta_H H^\ominus$**

ist gleich der Standard-Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von ungesättigten Verbindungen.



Frage: Was fällt Ihnen beim Vergleich dieser Hydrierungsenthalpien auf?

## 2.6.2 Standard-Bildungsenthalpien $\Delta_B H^\ominus$

Thermochemische Daten werden oft in Form von Enthalpien tabelliert die sich auf die Elemente im Standardzustand beziehen.

### **Definition und wichtige Abmachung:**

$\Delta_B H^\ominus$  ist die Standard-Bildungsenthalpie, bezogen auf die Elemente in ihren Referenzzuständen.  
Die Standard-Bildungsenthalpie von Elementen in ihren Referenzzuständen ist bei allen Temperaturen gleich Null.

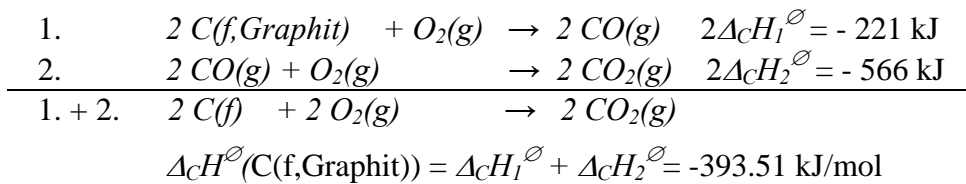
## 2.6.3 Das Gesetz von Hess

Hess hatte bereits 1840 das folgende Gesetz erkannt.

Die gesamte Reaktionsenthalpie ist gleich der Summe der Reaktionsenthalpien der Teilreaktionen, aus denen sich die Gesamtreaktion zusammensetzt.

Der Satz von Hess kann heute als eine Konsequenz des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik bewiesen werden. Er ist von grosser praktischer Bedeutung für die Chemie, Biochemie und Biologie.

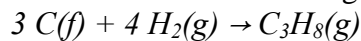
Weil die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, hat ihre Änderung bei einer Umwandlung immer den gleichen Wert - unabhängig von dem Weg, auf dem man aus gegebenen Ausgangssubstanzen bestimmte Produkte herstellt.



### Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^\ominus$

$\Delta_{\text{B}}H^\ominus$  ist die Standard-Bildungsenthalpie einer Verbindung aus ihren Elementen.

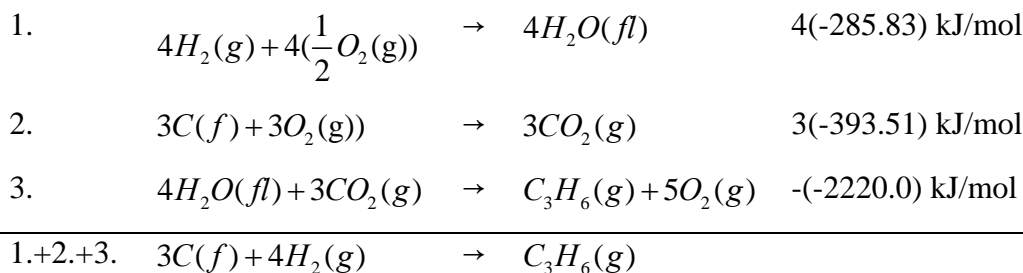
Frage: Wie gross ist die Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_{\text{B}}H^\ominus$  von Propan?



Vorgehen: Wir suchen Reaktionen, die sich zu der gewünschten Gleichung kombinieren lassen.

Der Satz von Hess erlaubt jede beliebige Kombination.

Wir ermitteln  $\Delta_{\text{B}}H^\ominus$  von Propan aus den Standard-Verbrennungsenthalpien.



$$\Delta_{\text{B}}H^\ominus = [4(-285.83) + 3(-393.51) + 2220.0] \text{ kJ/mol} = -103.85 \text{ kJ/mol}$$

Die Standard-Bildungsenthalpie von Propan beträgt somit:

$$\Delta_{\text{B}}H^\ominus = -103.85 \text{ kJ/mol}$$

### Die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H^\ominus$

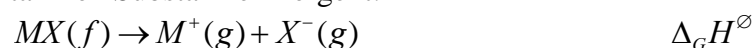
Die Standard-Reaktionsenthalpie ist wie folgt definiert:

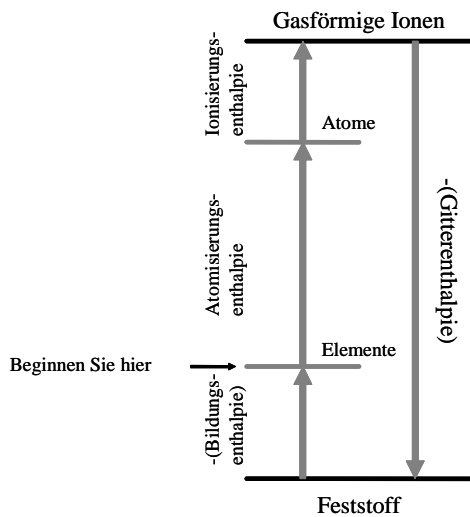
$$\begin{array}{l}
 \text{Edukte} \rightarrow \text{Produkte} \quad \Delta_{\text{R}}H^\ominus \\
 \Delta_{\text{R}}H^\ominus = \sum n\Delta_{\text{B}}H^\ominus(\text{Produkte}) - \sum m\Delta_{\text{B}}H^\ominus(\text{Edukte})
 \end{array}$$

Eine Anwendung des Satzes von Hess, bei der mit dem Begriff der Standard-Bildungsenthalpie gearbeitet wird, ist der Born-Haber Zyklus.

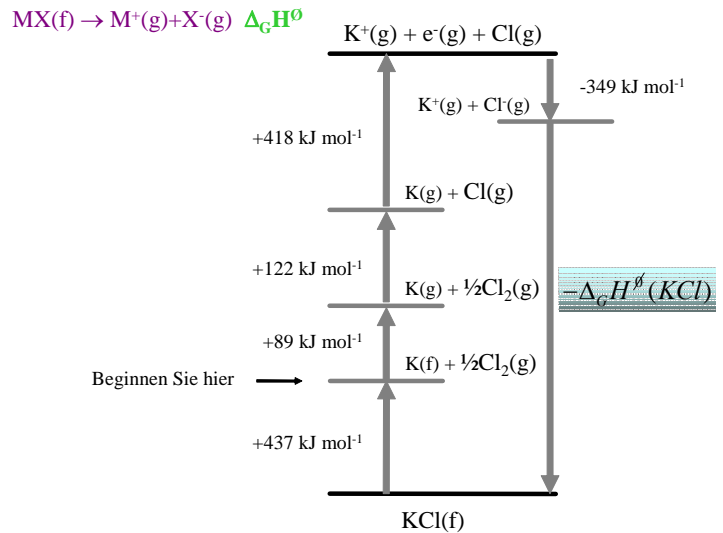
### Der Born-Haber Zyklus

Die **Standard-Gitterenthalpie**  $\Delta_{\text{G}}H^\ominus$  eines Salzes ist die Änderung der Standard-Enthalpie, die mit der Bildung der gasförmigen Ionen aus der kristallinen Substanz einhergeht:





**Figur 2.6:**  
Prinzip des Born-Haber Zyklus zur Ermittlung der **Standard-Gitterenthalpie  $\Delta_G H^\ominus$** .



**Figur 2.7:**  
Berechnung der Standard-Gitterenthalpie  $\Delta_G H^\ominus$  von KCl.

**Beispiel:** Berechnung der Standard-Gitterenthalpie  $\Delta_G H^\ominus$  von NaCl(f) mit Hilfe des Born-Haber Zyklus.

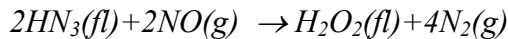
$\text{Na}(f) \rightarrow \text{Na}(g)$	$\Delta_A H^\ominus(\text{Na})$
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cl}(g)$	$\Delta_B H^\ominus(\text{Cl})$
$\text{Na}(g) \rightarrow \text{Na}^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_I H^\ominus(\text{Na})$
$e^-(g) + \text{Cl}(g) \rightarrow \text{Cl}^-(g)$	$\Delta_{Ed} H^\ominus(\text{Cl})$
$\text{NaCl}(f) \rightarrow \text{Na}(f) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(g)$	$-\Delta_B H^\ominus(\text{NaCl})$
$\text{NaCl}(f) \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$	$\Delta_G H^\ominus(\text{NaCl})$
$\Delta_G H^\ominus(\text{NaCl}) = \Delta_A H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_B H^\ominus(\text{Cl}) + \Delta_I H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_{Ed} H^\ominus(\text{Cl}) - \Delta_B H^\ominus(\text{NaCl})$	
$\Delta_G H^\ominus(\text{NaCl}) = [121.68 + 107.3 + (495.8 + RT) - (348.7 + RT) - (-411.15)] \text{ kJ/mol} = 787 \text{ kJ/mol}$	

**Tabelle 2.3:** Einige Standard-Gitterenthalpien bei 25 °C in kJ/mol.

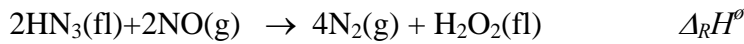
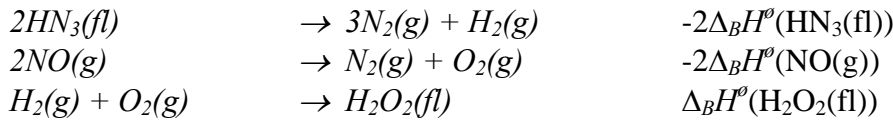
NaF	926
NaCl	787
KCl	717
MgO	3850
MgS	3406

Eine andere Anwendung des Satzes von Hess ist die Berechnung der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$  aus Standard-Bildungsenthalpien.

**Beispiel:** Gesucht ist die Standard-Reaktionsenthalpie der Umsetzung:



Diese Reaktion kann in 3 Schritte zerlegt werden:



$$\Delta_R H^\ominus = -2\Delta_B H^\ominus(\text{HN}_3(\text{fl})) - 2\Delta_B H^\ominus(\text{NO}(\text{g})) + \Delta_B H^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2(\text{fl}))$$

$$\Delta_R H^\ominus / \text{kJmol}^{-1} = -2 \cdot 264 - 2 \cdot 90.25 + (-187.78) = -896.28$$

Diese Art von Überlegungen wird in der Chemie sehr oft verwendet. Mit Hilfe der **Stöchiometriekoeffizienten**  $\nu_i$  des  $i$ -ten Reaktionsteilnehmers können wir die Massenerhaltung und die Energieerhaltung sehr elegant ausdrücken.

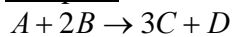
### 2.6.4 Massenerhaltung und Atomsortenerhaltung in chemischen Reaktionen

In chemischen Reaktionen gelten, im Gegensatz zu Kernreaktionen (Fusion, Fission), die Massenerhaltung und die Atomsortenerhaltung streng.

1. **Massenerhaltung** bei einer chemischen Reaktion mit  $N$  Reaktionsteilnehmern der Molmassen  $M_i$ :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i M_i = 0 \quad (2.13)$$

**Beispiel:**



$$-M_A - 2M_B + 3M_C + M_D = 0$$

2. **Energieerhaltung:**

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_B H^\ominus(i) \quad (2.14)$$

## 2.7 Die Wärmekapazität von Substanzen

Wenn die Temperatur eines Stoffes steigt, so nimmt auch seine Innere Energie zu. Wir wissen aus Erfahrung, dass es Stoffe gibt, bei denen bereits geringe Energiezufuhr zu grosser Temperaturerhöhung führt, während bei andern für dieselbe Temperaturerhöhung mehr Energie benötigt wird. Ebenso wissen wir aus der Erfahrung, dass die für eine bestimmte Temperaturerhöhung benötigte Energiemenge nicht bei jeder Temperatur dieselbe ist. Um diesen Sachverhalt exakt zu formulieren wird der Begriff der **Wärmekapazität**  $C$  einer Substanz oder eines Systems eingeführt. Wir unterscheiden zwischen der Wärmekapazität  $C_V$  bei konstantem Volumen und der Wärmekapazität  $C_p$  bei konstantem Druck.

### Wärmekapazität bei konstantem Volumen $C_V$

Unter der Voraussetzung  $V = \text{konstant}$  und  $dw_e = 0$  gilt:  $dU = dq_V$ .

Wir definieren:  $dq_V := C_V dT$  (2.15)

und nennen  $C_V$  Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Damit gilt:

$$dU = C_V dT \quad (2.16a)$$

oder  $C_V = dU/dT \quad (2.16b)$

Gleichung (2.16b) drückt aus, dass die isochore Wärmekapazität gleich der Änderung der Innern Energie ist, wenn die Temperatur bei festgehaltenem Volumen um  $dT$  ändert. Das kommt bei der Schreibweise (2.16b) aber zu wenig deutlich zum Ausdruck. Deshalb schreiben wir:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.16c)$$

Dabei haben wir - wie in (2.8) - den Begriff der partiellen Ableitung verwendet. Werden eine oder mehrere Variablen während der Änderung einer anderen Variablen konstant gehalten, so nennt man die Ableitung **partielle Ableitung** und verwendet an Stelle von  $d$  das Symbol  $\partial$ . Die Variablen, die konstant gehalten werden, sind als Index angegeben.

### Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_p$

Das System sei immer unter konstantem Druck und könne sich ausdehnen oder zusammenziehen, wenn Wärme zu oder abgeführt wird.

Es gelte also:  $p = \text{konstant}$  und  $dw_e = 0$ .

Unter dieser Voraussetzung gilt für die Änderung der Enthalpie:

$$dH = dq_p$$

Wir definieren:  $dq_p := C_p dT$

und nennen  $C_p$  Wärmekapazität bei konstantem Druck. Damit gilt:

$$dH = C_p dT \quad \text{oder} \quad C_p = dH/dT$$

Diese Gleichung drückt aus, dass die isobare Wärmekapazität gleich der Änderung der Enthalpie ist, wenn die Temperatur bei festgehaltenem Druck um  $dT$  ändert. Wiederum kommt dies zu wenig deutlich zum Ausdruck. Deshalb schreiben wir analog wie in (2.16c):

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.17)$$

### Vergleich zwischen $C_V$ und $C_p$

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

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

Bei einem idealen Gas hängt  $U$  nur von  $T$  und  $n$  ab. Somit gilt:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial(nRT)}{\partial T} \right)_p = nR$$

Einsetzen dieser beiden Beziehungen liefert:

$$C_p = C_V + nR \quad (2.18)$$

Für **molare Wärmekapazitäten**, die wir mit dem Index  $m$  kennzeichnen, gilt entsprechend:

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad (2.19)$$

Molare Wärmekapazitäten sind unabhängig von der Substanzmenge und deshalb intensive Grössen. Bei der Erwärmung einer Substanz bei konstantem Druck wird Volumenarbeit geleistet. Es wird deshalb mehr Wärme benötigt, um eine bestimmte Temperaturänderung hervorzurufen, als bei konstantem Volumen.

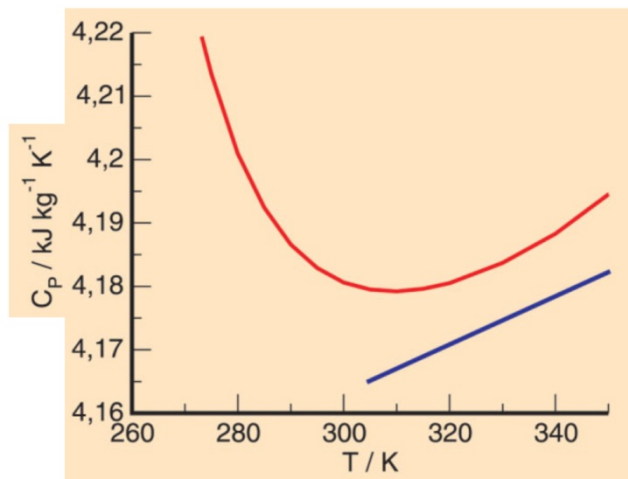
Tabelle 2.4: Einige molare Wärmekapazitäten in  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 bar.

	$C_{V,m}$	$C_{p,m}$	$C_{p,m}-C_{V,m}$
Ar	12.480	20.790	8.310
CO <sub>2</sub>	28.460	37.110	8.650
He	12.480	20.790	8.310
N <sub>2</sub>	20.740	29.120	8.380

Weil bei Gasen die molare Wärmekapazität in der Grössenordnung von  $R = 8.31451\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  liegt, ist die Unterscheidung zwischen  $C_{p,m}$  und  $C_{V,m}$  wichtig. Die Wärmekapazität  $C_V$  von idealen einatomigen Gasen besteht nur in deren Möglichkeit Translationsenergie aufzunehmen oder abzugeben. Sie beträgt deshalb  $3/2 R$ .

Abgesehen von einatomigen Gasen sind Wärmekapazitäten temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit kann für viele Zwecke mit Hilfe der empirischen Gleichung (2.20) geschrieben werden. Die Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind für viele Substanzen tabelliert.

$$C_p = a + bT + c \frac{1}{T^2} \quad (2.20)$$



Figur 2.8: Isobare Wärmekapazität von flüssigem Wasser als Funktion der Temperatur bei 0.1 MPa. Die rote Linie beschreibt die experimentellen Werte. Die blaue Linie entspricht dem Verlauf, der für einfache Flüssigkeiten erwartet wird. (R. Ludwig, D. Paschek, *Wasser, Anomalien und Rätsel*, Chemie in unserer Zeit, 2005, 39, 164 – 175)

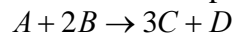
## 2.8 Temperaturabhängigkeit der Enthalpie

Weil  $C_p$  von der Temperatur abhängt, sind auch Enthalpieänderungen temperaturabhängig. Aus  $dH = C_p dT$  folgt, dass wenn ein Stoff isobar von der Temperatur  $T_1$  auf  $T_2$  erwärmt wird, so ändert seine Enthalpie von  $H(T_1)$  nach  $H(T_2)$ .

$$H(T_1 + dT) = H(T_1) + C_p dT$$

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

Diese Gleichung können wir auf jeden an einer Reaktion beteiligten Stoff anwenden. Beispiel:



$$\Delta_R H^\ominus(T_1) = \sum \nu_J \Delta_B H^\ominus(T_1, J)$$

$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = \sum \nu_J \left[ \Delta_B H^\ominus(T_1, J) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(J) dT \right]$$

$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = \sum \nu_J \Delta_B H^\ominus(T_1, J) + \sum \nu_J \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(J) dT$$

Dieses Ergebnis wird als **Kirchhoffsches Gesetz** bezeichnet, das wir auch wie folgt schreiben können:

$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = \Delta_R H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p dT$$

Dabei haben wir die folgende Abkürzung verwendet:  $\Delta_R C_p = \sum_J \nu_J C_{p,m}(J)$

$\Delta_R C$  ist die Differenz zwischen den molaren Wärmekapazitäten der Produkte und den Reaktanden, jeweils multipliziert mit den entsprechenden Stöchiometrikoeffizienten.

Beispiel zum Umgang mit der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H$ :

#### Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie Satz von Kirchhoff

$$C_{pm} = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \quad \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm} dT$$

$$\Delta H(T_1) = \sum_J (\nu_J \Delta H(T_1, J)) \quad \Delta H(T_2) = \sum_J \left[ \nu_J \left( \Delta H(T_1, J) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_j} d\tau \right) \right]$$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left[ \sum_J (\nu_J \cdot C_{pmj}) \right] dT$$

$$\Delta C_{pm} = \sum_J (\nu_J \cdot C_{pmj}) \quad \Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{pm} dT$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wird in der Regel als Reihenentwicklung dargestellt, mit den empirischen Koeffizienten  $a_j$ ,  $b_j$  und  $c_j$ .

$$\frac{C_{p_j}}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} = a_j + b_j \cdot T + c_j \cdot T^{-2}$$

Einsetzen in  $\Delta H(T_2, J) = \Delta H(T_1, J) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p d\tau$

liefert:  $\Delta H(T_2, J) = \Delta H(T_1, J) + \int_{T_1}^{T_2} (a_j + b_j \cdot \tau + c_j \cdot \tau^{-2}) d\tau$

Evaluate Symbolically:

$$\Delta H(T_2, J) = \Delta H(T_1, J) + \frac{2 \cdot a_j \cdot T_2^2 - 2 \cdot c_j + b_j \cdot T_2^3}{2 \cdot T_2} - \frac{2 \cdot a_j \cdot T_1^2 - 2 \cdot c_j + b_j \cdot T_1^3}{2 \cdot T_1}$$

Umformen und für die numerische Auswertung geeignet schreiben:

$$h_0 = \Delta H(T_1)$$

$$\Delta H(h_0, T_2, T_1, a, b, c) \equiv h_0 + (T_2 - T_1) \cdot a + \frac{(T_2^2 - T_1^2) \cdot b}{2} + \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \cdot c$$



a, b, c Zahlenwerte für C(s,gr), CO<sub>2</sub>(g) und N<sub>2</sub>(g)

J := 0..2  
k := 0..2

$$abc := \begin{pmatrix} a_k & b_k & c_k \\ 16.86 & 4.77 & -8.54 \\ 44.22 & 8.79 & -8.62 \\ 28.58 & 3.77 & -0.5 \end{pmatrix} \cdot 10^{-3}$$

T<sub>1</sub> ≡ 200

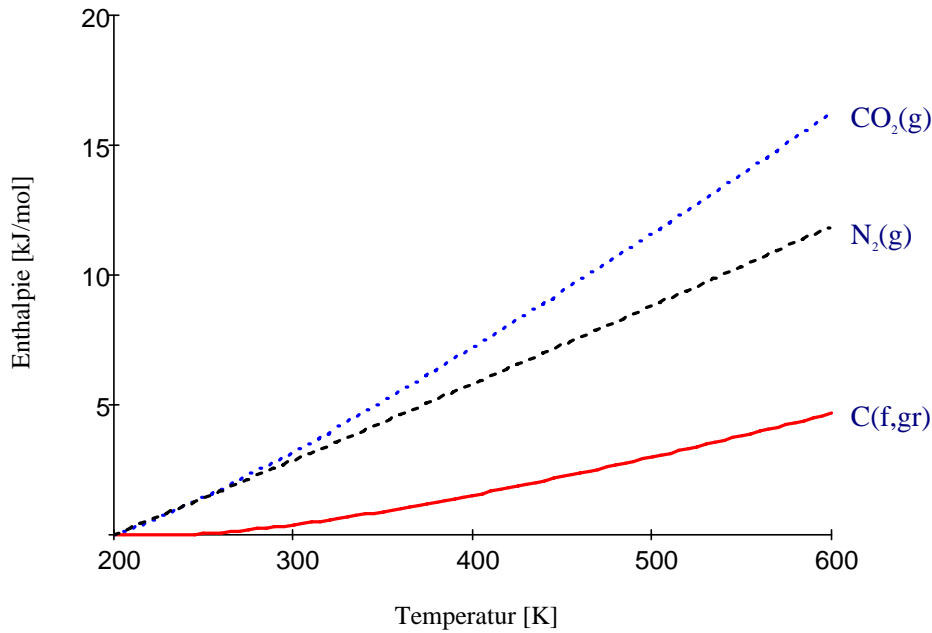
T<sub>2</sub> ≡ 200, 205.. 600

$$a_k := abc_{k,0} \quad b_k := abc_{k,1} \cdot 10^{-3} \quad c_k := abc_{k,2} \cdot 10^5$$

**Willkürliche** Wahl von ΔH(T<sub>1</sub>) = 0 für die drei Beispiele: h<sub>0</sub> := 0

$$\Delta H_{k,T_2} := \Delta H(h_0, T_2, T_1, a_k, b_k, c_k)$$

Abhängigkeit von ΔH/kJ mol<sup>-1</sup> von der Temperatur T/K



Figur 2.9: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie.

Tabelle 2.5: Mittlere Bindungsenthalpien B(A-B) in kJ mol<sup>-1</sup>.

	H	C	N	O
H	436			
C	412	348 612 838		
N	388	305 613	163 409 944	
O	463	360	157	146 497

## 2.9 Übungsaufgaben

2.1 Ein Motor leiste 15 kJ/s mechanische Arbeit an der Umgebung und gebe pro Sekunde 2 kJ als Wärme an sie ab. Um wie viel ändert die Energie des Systems "Motor + Energieversorgung" pro Sekunde?

2.2 Berechnen Sie die Arbeit, die am System (=Rakete) geleistet werden muss, um eine Rakete der (konstanten) Masse  $10^5$  kg von der Erdoberfläche soweit abzuheben, dass die Erdanziehung vernachlässigt werden kann.

2.3 Berechnen Sie die Arbeit, die unter isothermen Bedingungen ( $T = 25$  °C) geleistet wird, wenn 50 g Fe mit Salzsäure umgesetzt werden: a) in einem geschlossenen Gefäss bei konstantem Volumen, b) in einem offenen Gefäss.

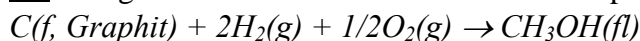
2.4 Die Änderung der Inneren Energie bei der Umwandlung von 1 mol  $CaCO_3$ , Calzit nach  $CaCO_3$ , Aragonit beträgt 0.21 kJ. Berechnen Sie  $\Delta H$  bei 1 bar.  $\rho(\text{Calzit})=2.71$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho(\text{Aragonit})=2.93$  g/cm<sup>3</sup>.

Calzit und Aragonit sind zwei verschiedene Phasen des  $CaCO_3$ .

2.5 Die Standard-Bildungsenthalpie von 1 mol  $NH_3(g)$  aus  $H_2(g)$  und  $N_2(g)$  beträgt -46.1 kJ/mol. Wie gross ist die Änderung der Inneren Energie bei 298 K?

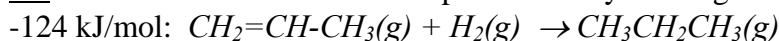
2.6 Wasser wird bei 1 bar zum Sieden gebracht. Die Siedetemperatur beträgt 373.15 K. Wird ein elektrischer Strom von 0.5 A bei 12 V während 300 s durch einen in thermischem Kontakt stehenden Widerstand geleitet, so findet man, dass 0.798 g Wasser verdampfen. Wie gross ist die entsprechende Änderung der molaren Enthalpie  $\Delta H_m$  und die Änderung der molaren Inneren Energie  $\Delta U_m$  beim Siedepunkt?

2.7 Wie gross ist die Standard-Reaktionsenthalpie der Reaktion

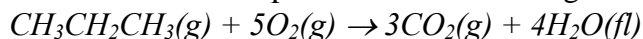


Verwenden Sie für die Abschätzung mittlere Bindungs- und Atomisierungsenthalpien in Tabelle 2.5. Vergleichen Sie Ihr Resultat mit tabellierten Werten.

2.8 Die Standard-Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von Propen beträgt



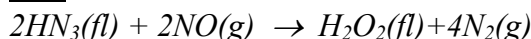
Die Standard-Enthalpie für die Verbrennung von Propan beträgt -2220 kJ/mol.



Wie gross ist die Standard-Reaktionsenthalpie für die Verbrennung von Propen?

2.9 Berechnen Sie die Standard-Gitterenthalpie  $\Delta_G H^\ominus$  von  $KCl(f)$  und von  $MgO(f)$  bei 298 K mit Hilfe des Born-Haber Zyklus.

2.10 Drücken Sie die Standard-Reaktionsenthalpie von



in Standard-Bildungsenthalpien der Komponenten aus.

2.11 Die van-der-Waals Gleichung lautet: 
$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a}{(V/n)^2}$$

Berechnen Sie die partiellen Ableitungen von  $p$  nach  $V$  und von  $p$  nach  $T$ .

2.12 Die Standard-Bildungsenthalpie von Wasser(g) beträgt bei 25 °C -241.82 kJ/mol.

Wie gross ist  $\Delta_B H^\ominus(H_2O(g))$  bei 100 °C.

Annahme:  $C_p(J)$  sei in diesem Bereich unabhängig von der Temperatur.

$$C_p(H_2O(g)) = 33.58 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(H_2(g)) = 28.84 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(O_2(g)) = 29.37 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

2.13 Erstellen Sie eine Tabelle, in der Sie die Ihnen bekannten Beispiele für  $\Delta_{chem} H^\ominus$  und  $\Delta_{phys} H^\ominus$  (incl. Vorgang und Name) zusammentragen.

### 3. Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik

Eigenschaften, die nicht davon abhängen wie das System präpariert worden ist, heissen **Zustandsfunktionen**. Eigenschaften, die mit der Art zusammenhängen wie das System präpariert worden ist, heissen **Wegfunktionen**.

#### 3.1 Partielle Ableitungen

**Definition 1:** Die **partiellen Ableitungen** einer von  $N$  reellen Variablen  $x_1, \dots, x_N$  abhängigen Funktion  $F = F(x_1, x_2, \dots, x_N)$  sind definiert als

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_N} := \lim_{h \rightarrow 0} \frac{F(x_1, \dots, x_i + h, \dots, x_N) - F(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)}{h}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.1)$$

Die partielle Ableitung auf der linken Seite dieser Gleichung ist nur dann definiert, wenn der entsprechende Grenzwert auf der rechten Seite für beliebige gegen Null konvergierende Folgen des Parameters  $h$  existiert und von der speziell gewählten Folge unabhängig ist.

**Definition 2:** Das **totale** (oder auch **exakte**) **Differential**  $dF$  einer von  $N$  Variablen abhängigen Funktion  $F$  ist definiert als

$$dF = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_N} dx_i \quad (3.2)$$

Das totale Differential  $dF$  ist nur dann sinnvoll definiert, wenn alle partiellen Ableitungen  $\frac{\partial F}{\partial x_i}$  existieren und stetig sind.

**Definition 3:** Ein Ausdruck der Form

$$\delta f = g_1(x_1, \dots, x_N) dx_1 + \dots + g_N(x_1, \dots, x_N) dx_N \quad (3.3)$$

heisst **Differential** oder **Differentialform**. Dabei sind für  $g_1, \dots, g_N$  beliebige (reellwertige) stetige Funktionen in  $N$  Variablen zugelassen.

**Definition 4:** Ein Differential  $\delta f$  heisst **totales Differential**  $dF$ , falls eine Funktion  $F$  derart existiert, dass  $\delta f$  und das totale Differential der Funktion  $F$  übereinstimmen. Es muss also eine Funktion  $F$  derart existieren, so dass gilt:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_1, \dots, x_N} = g_1, \dots, \left( \frac{\partial F}{\partial x_N} \right)_{x_1, \dots, x_{N-1}} = g_N \quad (3.4)$$

andernfalls heisst  $\delta f$  unexaktes Differential.

#### Satz von Schwarz:

Wir betrachten ein Differential in zwei Variablen  $x$  und  $y$ :

$$\delta f = g(x, y) dx + h(x, y) dy$$

Die Funktionen  $g$  und  $h$  sollen stetige partielle Ableitungen besitzen. Unter diesen Umständen ist  $\delta f$  genau dann ein totales Differential, wenn gilt:

$$\left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)_y \quad (3.5)$$

Beispiel: Partielle Ableitungen

$$p = p(T, V) = \frac{RT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2}$$

Beispiel: Das totale Differential von  $p = p(T, V)$  mit  $p = \frac{RT}{V}$  lautet:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV = \frac{R}{V} dT - \frac{RT}{V^2} dV \quad (3.6)$$

Aufgabe: Welche der folgenden Ausdrücke sind totale Differentiale?

(a)  $dz = x^2 dx + y^2 dy$ ; (b)  $dz = x^2 y dx + xy^2 dy$ ; (c)  $dz = xy^2 dx + x^2 y dy$

Lösung: ...

Die Änderung der Inneren Energie  $U$  eines Systems setzt sich zusammen aus der dem System zugeführten Wärme  $\delta q$  und der Arbeit  $\delta w$ , die an dem System geleistet wird:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (3.7)$$

Das Differential  $dU$  ist total, während die Differentiale  $\delta q$  und  $\delta w$  unexakt sind. In einem zyklischen Prozess kann zum Beispiel Arbeit zugeführt und Wärme entzogen werden, während die Innere Energie konstant bleibt.

Beispiel: Wir betrachten ein mol eines idealen Gases in einem Kolben. Der Innendruck des Kolbens werde mit  $p$  bezeichnet, der Aussendruck mit  $p_{ext}$ .

$$V = V(p, T) = \frac{RT}{p}$$

Für das totale Differential  $dV$  gilt:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = -\frac{RT}{p^2} dp + \frac{R}{p} dT \quad (3.8)$$

Die Arbeit, die das Gas an der Umgebung leistet, ist:  $\delta w = -p_{ext} dV$ .

Durch Einsetzen von  $dV$  aus Gleichung (3.8) finden wir:

$$\delta w = \left(p_{ext} \frac{RT}{p^2}\right)_T dp + \left(-p_{ext} \frac{R}{p}\right)_p dT$$

Im allgemeinen Fall ergibt die Überprüfung des Schwarz'schen Kriteriums

$$R \left(\frac{\partial \left(\frac{p_{ext} T}{p^2}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p^2} \left(\frac{\partial (p_{ext} T)}{\partial T}\right)_p \neq R \left(\frac{\partial (-p_{ext}/p)}{\partial p}\right)_T \quad (3.9)$$

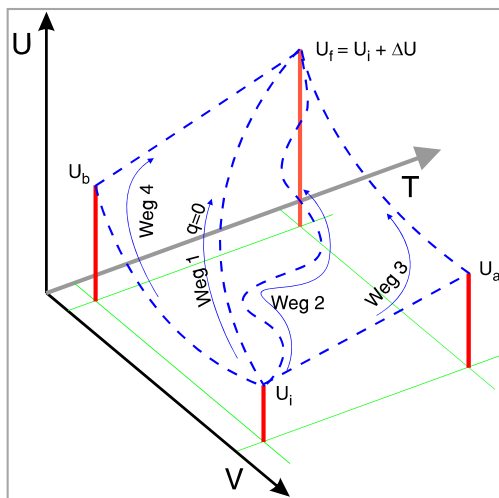
dass  $\delta w$  kein totales Differential ist. Die Wahl von  $p_{ext}$  hängt vom betrachteten Prozess ab. Falls der externe Druck, gegen den die Arbeit geleistet wird, weder von der Temperatur noch vom Druck abhängt, so kann  $p_{ext}$  in (3.9) vorgeklammert werden. In diesem Fall wird  $\delta w$  ein totales Differential.

### 3.2 Zustandsfunktionen, exakte und unexakte Differentiale



Alle vier der in Figur 3.1 skizzierten Wege führen von  $i$  nach  $f$ . Sie unterscheiden sich in  $\Delta q$  und  $\Delta w$ , jedoch nicht in  $\Delta U$ ,  $\Delta T$  und  $\Delta V$ .

**$U, T$  und  $V$  sind Zustandsfunktionen.  $q$  und  $w$  sind Wegfunktionen.**



Figur 3.1: Eigenschaften von Zustands- und von Wegfunktionen.

Die formelmässige Beschreibung des in Figur 3.1 illustrierten Sachverhalts lautet:

$$U_b = U_i + \int_{V_i}^{V_f} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{und} \quad U_a = U_i + \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\Delta U = (U_a - U_i) + (U_b - U_i)$$

Daraus folgt:

$$\Delta U = \int_{V_i}^{V_f} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.10)$$

In einem geschlossenen System konstanter Zusammensetzung ist jede noch so kleine Änderung der Inneren Energie direkt proportional zur jeweiligen Änderung des Volumens, bzw. der Temperatur. **Die Proportionalitätsfaktoren, ausgedrückt als partielle Ableitungen, sind Materialkonstanten.**

Wenn ein System entlang irgendeinem Weg von  $i$  nach  $f$  gelangt, so ändert  $U$  von  $U_i$  nach  $U_f$ . Die Gesamtänderung von  $U$  ist gleich der Summe aller infinitesimalen Änderungen  $dU$  entlang dem Weg.

$$\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i \quad (3.11)$$

Das ist die mathematische Formulierung der Aussage, dass  $\Delta U$  nur vom Ausgangs- und vom Endzustand abhängt, nicht jedoch vom zurückgelegten Weg.

Wir sagen,  **$dU$  sei ein totales (bzw. ein exaktes) Differential.**

Wird ein System unter bestimmten Bedingungen aufgeheizt, so dass es von  $i$  nach  $f$  gelangt, so ist die als Wärme zugeführte Energie gleich der Summe der Einzelbeiträge an jedem Punkt.

$$q = \int_{i, \text{weg}}^f \delta q \quad (3.12)$$

Je nach Weg, auf dem das System von  $i$  nach  $f$  gelangt, ist die zu- oder abgeführte Wärmemenge  $q$  verschieden.  $\delta q$  ist **deshalb ein unexaktes Differential**.

Dasselbe gilt für  $\delta w$ :

$$w = \int_{i, \text{weg}}^f \delta w \quad (3.13)$$

### Zusammenfassung:

$f = f(x, y(z))$	z.B. $U = U(T, V(p))$
$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$	Multiplikation mit $\frac{1}{dx}$ für $z$ konstant
$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$	(3.14)

Wir untersuchen die Funktion  $f$ , von der angenommen wird, dass sie konstant sei, was heisst, dass  $df = 0$  ist. Unter diesen Umständen gilt:

$0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$	Diese Gleichung können wir wie folgt umformen:
$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}$	Es erweist sich als nützlich, den Buchstaben $f$ durch $z$ zu ersetzen und die Gleichung etwas umzuschreiben
$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (3.15)$	Hinweis: $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$

Wenn wir in dieser Gleichung unter falscher Deutung der Symbole für die partiellen Ableitungen kürzen würden, so erhielten wir nicht -1 sondern +1. Aber in dieser Gleichung sind die partiellen Ableitungen mit den folgenden Voraussetzungen:

$$\frac{\partial x}{\partial y} \text{ unter Voraussetzung, dass } z \text{ konstant ist,}$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} \text{ unter Voraussetzung, dass } x \text{ konstant ist}$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} \text{ unter Voraussetzung, dass } y \text{ konstant ist.}$$

Hinweis: Für eindeutige, stetige und differenzierbare Funktionen gilt:

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

### 3.3 Konsequenzen die sich daraus ergeben, dass $dU$ ein exaktes Differential ist

Das betrachtete System sei geschlossen und von konstanter chemischer Zusammensetzung. Die Innere Energie  $U$  ist dann lediglich eine Funktion von  $T$  und  $V$ :  $U = U(T, V)$ .

Wenn das Volumen bei *konstanter Temperatur* um  $dV$  von  $V$  nach  $V+dV$  ändert, so gilt:

$$U_f = U_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.16)$$

Wenn die Temperatur bei *konstantem Volumen* um  $dT$  von  $T$  nach  $T+dT$  ändert, so gilt:

$$U_f = U_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V dT \quad (3.17)$$

Wenn jetzt sowohl das Volumen und als auch die Temperatur um  $dV$  und  $dT$  ändern, so gilt:

$$U_f = U_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V dT \quad (3.18)$$

Weil die Änderungen  $dV$  und  $dT$  infinitesimal klein sind, ist auch die Differenz  $U_f - U_i$  entsprechend klein:  $dU = U_f - U_i$ , so dass wir Gleichung (3.18) wie folgt schreiben können:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (3.19)$$

Die Interpretation dieser Gleichung ist, dass in einem geschlossenen System konstanter Zusammensetzung jede infinitesimale Änderung der Inneren Energie proportional zur infinitesimalen Änderung des Volumens und der Temperatur ist.

Viele der unanschaulich aussehenden partiellen Ableitungen in der Thermodynamik haben eine einfache physikalische Bedeutung.

Der **Wärmekapazität**  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$  sind wir in (2.16c) begegnet;  $[C_V]=\text{J/K}$ .

Der Ausdruck  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  beschreibt die Änderung der Inneren Energie mit dem Volumen des Systems und wird dementsprechend als **Volumenkapazität**  $\Pi_T$  ( $[\Pi_T]=\text{J/m}^3$ ) bezeichnet:

$$\Pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (3.20)$$

Unter Verwendung der beiden Materialkonstanten  $C_V$  und  $\Pi_T$  können wir die mit einer Temperatur- und Volumenänderung verbundene Änderung der Inneren Energie (3.19) wie folgt schreiben:

$$dU = C_V dT + \Pi_T dV \quad (3.21)$$

Frage: Wie gross ist die Volumenkapazität eines idealen Gases?

Antwort: Wir sind dem Ausdruck  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  und damit der Volumenkapazität bereits im Kapitel 2.4 begegnet. Von daher wissen wir auch, dass  $\Pi_T$  eines idealen Gases gleich 0 ist.  $\Pi_T = 0$  könnte auch als auch als Definitionsgleichung eines idealen Gases gelten. Die Berechnung von  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  eines van-der-Waals Gases führt zum Ergebnis:  $\Pi_T(\text{van-der-Waals}) = \frac{a}{v_m^2}$ .

Frage: Wie gross ist die Wärmekapazität  $C_V$  eines idealen Gases?

Oder anders gefragt: "Wohin geht die Energie, wenn ein ideales Gas bei konstant gehaltenem Volumen erwärmt wird?"

Antwort: ...

### 3.4 Das Experiment von Joule



Joule war der dritte Sohn eines Brauereibesitzers. Er übernahm und betrieb diese Brauerei zusammen mit seinem Bruder. Ab 1834 studierte Joule bei John Dalton Mathematik und Naturwissenschaften. 1837 richtete er sich ein chemisches Labor ein, ...

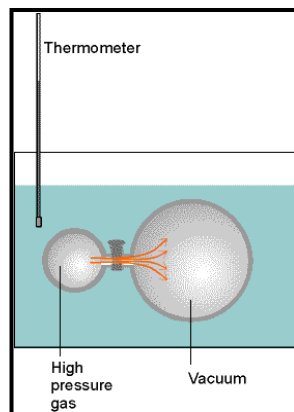
1840 formulierte er das Joulesche Gesetz, nach dem die Wärme proportional dem Produkt aus dem Quadrat der Stromstärke und dem Widerstand des Stromkreises ist. ...

Joule vermutete früh die Existenz einer Äquivalenz von mechanischer Arbeit und Wärme (mechanisches Wärmeäquivalent). ...

Der Joule-Thomson-Effekt war ein Beweis für die Annahme, dass zwischen den Gasmolekülen schwache Kräfte wirksam sind. Anwendung fand der Satz bei der Gasverflüssigung und in der Kältetechnik...(W.P.)

James Joule dachte, er könne  $\Pi_T$  durch Messen der Temperaturänderung bei der Expansion eines Gases gegen einen vernachlässigbaren Druck ( $p_{ext} \approx 0$ ) bestimmen. Seine experimentelle Anordnung entsprach einem isolierten System, wie es in Figur 3.2 skizziert ist. Das heisst, dass  $\Delta U$  des ganzen Systems gleich 0 war. Daraus ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$\Delta U = C_V \Delta T + \Pi_T \Delta V = 0, \text{ woraus folgt: } C_V \Delta T = -\Pi_T \Delta V$$



Figur 3.2: Prinzip des Experiments von Joule zur Bestimmung der Volumenkapazität. Ein Gas, das sich in einer Druckkammer (z.B. bei 22 bar) befindet, wird in eine grosse evakuierte Kammer expandiert und die dabei auftretende Temperaturänderung des gesamthaft isolierten Systems beobachtet.



Joule konnte in diesem Experiment keine Temperaturänderung feststellen (d.h.  $\Delta T = 0$ ). Weil die Volumenänderung in seinem Experiment erheblich war (das heisst  $\Delta V \gg 0$ ), folgt daraus, dass die Volumenkapazität der von ihm untersuchten Gase gleich null ist:

$$\Pi_T = 0$$

Das Experiment von Joule war für ideale Gase ausreichend. Da jedoch der Wärmeeffekt bei dieser Expansion auch für reale Gase klein ist, war sein Experiment zu unempfindlich, um zwischen idealen und realen Gasen zu unterscheiden. Ein empfindlicheres Experiment wurde später gemeinsam von ihm und Thomson ausgedacht. Es führte zur Entdeckung des Joule-Thomson-Effekts.

### 3.4.1 Ausdehnungskoeffizient $\alpha_p$

In der Regel diskutieren wir bei Systemen mit konstanter Zusammensetzung die Abhängigkeit der Inneren Energie von der Temperatur und vom Volumen:

$$U = U(T, V)$$

Weil das Volumen eine Funktion des Drucks ist, können wir auch schreiben:

$$U = U(T, V(p))$$

Von den vier Zustandsfunktionen  $U$ ,  $T$ ,  $V$  und  $p$  sind zwei voneinander abhängig. Wir können uns zum Beispiel dafür interessieren, wie die Innere Energie mit der Temperatur ändert wenn der Druck konstant gehalten wird:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = ?$$

Um dieser Frage nachzugehen, dividieren wir Gleichung (3.19) durch  $dT$ , unter der Bedingung, dass  $p$  konstant gehalten wird. Das Ergebnis lautet:

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

Durch Einsetzen der Materialkonstanten  $C_V$  und  $\Pi_T$  finden wir:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \Pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V \quad (3.22)$$

In dieser Gleichung tritt der neuer Term  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  auf, von dem wir uns fragen, was seine Bedeutung ist?

Es handelt sich offensichtlich um die **Änderung des Volumens mit der Temperatur** bei konstantem Druck. Es handelt sich also um einen Ausdehnungskoeffizienten. Es ist zweckmässig, diese Grösse durch das Volumen des untersuchten Objektes zu dividieren, um so auf das Einheitsvolumen zu normieren. Der **Ausdehnungskoeffizient**  $\alpha_p$  wird deshalb wie folgt definiert:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3.23)$$

Die Einheit von  $\alpha_p$  ist 1/Temperatur und somit  $[\alpha_p] = K^{-1}$

Frage: Wie gross ist der Ausdehnungskoeffizient eines idealen Gases?

$$\underline{\text{Antwort:}} \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{p}\right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

Einsetzen des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  in Gleichung (3.22) führt zu:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \Pi_T \alpha_p V + C_V \quad (3.24)$$

Bitte beachten Sie, dass wir diese Gleichung für ein geschlossenes System ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung hergeleitet haben!

Frage: Wie gross ist  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$  eines idealen Gases?

Antwort: ...

Bemerkung: Die Wärmekapazität  $C_V$  eines einatomigen idealen Gases ist  $3R/2$ .

Fragen: Können Sie sich vorstellen, woher der Faktor 3 stammt? Warum ist es bei der Angabe  $C_V = 3R/2$  notwendig zu spezifizieren, dass sie für einatomige ideale Gases gilt?

Antwort: ...

### 3.5 Die Kompressibilität und der Joule-Thomson Koeffizient

Wir haben bereits früher festgestellt, dass die Enthalpie  $H$  eines geschlossenen Systems, in dem keine chemischen oder anderweitigen Veränderungen auftreten, eine Funktion der Temperatur und des Drucks ist:

$H = H(T, p)$  und damit  $H = H(T, p(V))$ , woraus folgt:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.25)$$

Den neuen Term  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  diskutieren wir später. Analog wie bei der Inneren Energie können wir uns auch hier zum Beispiel dafür interessieren, wie die Enthalpie mit der Temperatur ändert wenn das Volumen konstant gehalten wird:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = ?$$

Die Antwort finden wir auf gleiche Art. Division von (3.25) durch  $dT$  bei konstant gehaltenem Volumen liefert:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3.26)$$

Der neue Term  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  in dieser Gleichung sieht etwas eigenartig aus.

#### 3.5.1 Die Kompressibilität $k_T$ und die Bedeutung des Terms $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

Um die Bedeutung des neuen Terms zu erkennen, verwenden wir die mit Gleichung (3.15) gegebene Möglichkeit zu spielen und schreiben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (3.27a)$$

In dieser Gleichung fällt besonders  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  auf. Es handelt sich um ein Mass für die Volumenänderung unter Einwirkung von Druck, bei festgehaltener Temperatur. Wiederum normieren wir auf das Einheitsvolumen und erhalten so die Definition für die Kompressibilität  $k_T$ :

$$k_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \text{die Dimension von } k_T \text{ ist } 1/\text{Druck}, [k_T] = \text{bar}^{-1}. \quad (3.27b)$$

Das negative Vorzeichen garantiert, dass das Vorzeichen von  $k_T$  positiv wird, wenn eine Druckzunahme eine Abnahme des Volumens zur Folge hat. Einsetzen des Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität in (3.27a):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{1}{\alpha_p V} (-V k_T) = -1 \quad (3.27c)$$

Damit haben wir gefunden, dass der Term  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  gleich dem Verhältnis von zwei Materialkonstanten ist:  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha_p}{k_T}$  (3.28)

Diesem Term kommt also keine neue Bedeutung zu.

Es lohnt sich noch, dieses Ergebnis in Gleichung (3.26) einzusetzen. Wir finden:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \frac{\alpha_p}{k_T} \quad (3.29)$$

Was können wir mit der Änderung der Enthalpie mit dem Druck, bei konstanter Temperatur,  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ , anfangen?

Aufgabe: Berechnen Sie die Kompressibilität  $k_T$  eines idealen Gases und diskutieren Sie das Ergebnis.

Lösung: ...

### 3.5.2 Bedeutung des Terms $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$

Wiederum benutzen wir die Beziehung (3.15) und schreiben:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p = -1$$

Umformen führt zu:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H C_p \quad (3.34)$$

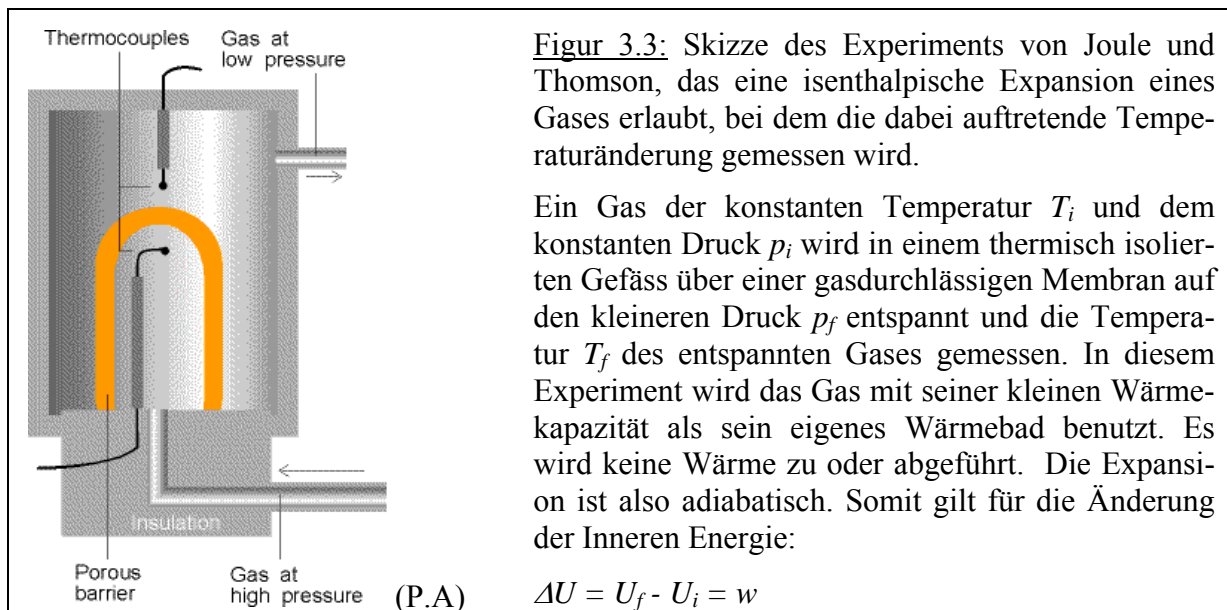
Es mutet schon fast als Zumutung an, dass schon wieder ein neuer und scheinbar sehr eigenartiger Term auftritt, nämlich die Änderung der Temperatur mit änderndem Druck, bei festgehaltener Enthalpie (isenthalpisch)  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ . Um zu verstehen, was die isenthalpische Änderung des Drucks mit der Temperatur bedeute, denken wir uns ein Experiment aus, mit dessen Hilfe diese Änderung untersucht werden könnte. Dabei wollen wir von infinitesimal kleinen Änderungen zu Änderungen wechseln, die dem Experiment zugänglich sind. Wir schreiben deshalb:

$$\left[\frac{\Delta T}{\Delta p}\right]_H = \left[\frac{T_f - T_i}{p_f - p_i}\right]_H \quad (3.35)$$

Gesucht: Experiment für die Bestimmung von  $\left[\frac{\Delta T}{\Delta p}\right]_H$  !

Überlegung dazu: Es ist klar, dass wir das Experiment mit einem Gas durchführen wollen. Wegen  $H = U + pV$  dürfen wir  $U$ ,  $p$  und  $V$  in unserem Experiment einzeln ändern. Wir müssen lediglich dafür sorgen, dass die Bedingung  $U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f$  (und damit  $H_i = H_f$ ) erfüllt ist.

Das Prinzip des Experiments, das sich Joule und Thomson ausgedacht haben, ist in Figur 3.3 skizziert. Wichtig für das Verständnis dieses Experiments ist zu beachten, dass das Gas das System ist.



Die Volumenarbeit  $w$  die das System an der Umgebung leistet ist:

$$w = -\Delta(pV) = -(p_f V_f - p_i V_i)$$

Somit folgt:  $U_f - U_i = -(p_f V_f - p_i V_i)$  bzw.  $U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i$

Das heisst, dass das Experiment isenthalpisch ist.

Ideale Gase zeigen in diesem Experiment keinen Wärmeeffekt. Ihre Innere Energie hängt nur von der Temperatur ab aber nicht vom Volumen, das sie einnehmen.

Der bei der Entspannung von realen Gasen auftretende Wärmeeffekt  $\left[\frac{\Delta T}{\Delta p}\right]_H$  kann erheblich sein. Ein einfaches und ungefährliches Experiment, mit dem dies nachgewiesen werden kann, ist die Entspannung von  $CO_2$  aus einer Druckflasche in eine kleine Baumwolltasche ( $CO_2$  Patrone im Kisk-Bläser wird kalt!).

$$\mu_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H ; \mu_H \text{ heisst } \mathbf{Joule-Thomson Koeffizient} \quad (3.36b)$$

$\mu_H$  kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen;  $[\mu_H] = \text{K/bar}$ .

Durch Einsetzen von  $\mu_H$  in (3.34) finden wir:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu_H C_p \quad (3.36b)$$

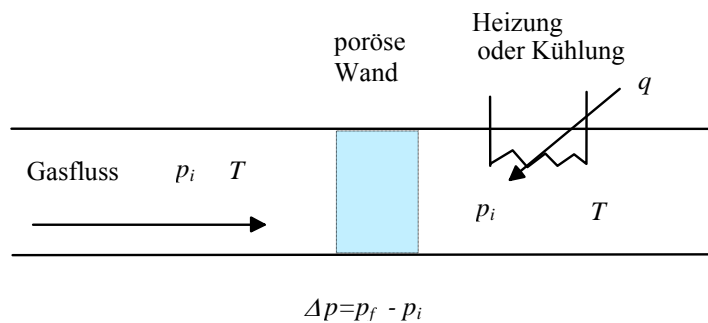
### 3.6 Der Joule-Thomson Effekt und das Linde-Verfahren

Der Joule-Thomson Koeffizient beschreibt die Änderung der Temperatur die eine Änderung des Drucks bei konstant gehaltener Enthalpie begleitet. Joule und Thomson hatten die Idee, das expandierende Gas mit seiner kleinen Wärmekapazität als dessen eigenes Wärmebad zu benutzen. Sie liessen Gas der Temperatur  $T_i$  über eine Sperre von  $p_i$  nach  $p_f$  expandieren und notierten  $T_f$ .

$$\mu_H = \left[\frac{\Delta T}{\Delta p}\right]_H = \left[\frac{T_f - T_i}{p_f - p_i}\right]_H \quad \text{bzw.} \quad \Delta T = \mu_H \Delta p \quad (3.37)$$

Die in Figur 3.3 skizzierte Expansion ist adiabatisch und isenthalpisch. Ob die Expansion zu einer Erwärmung oder zu einer Abkühlung des Gases führt hängt davon ab, ob der Joule-Thomson Koeffizient positiv oder negativ ist.

Eine indirekte Methode zur Bestimmung von  $\mu_H$  besteht in der Ausnutzung der Beziehung (3.36b). Dabei wird  $\left(\frac{\Delta H}{\Delta p}\right)_T$  gemessen. Das Prinzip der dabei verwendeten Anordnung ist in Figur 3.4 skizziert.



**Figur 3.4:** Skizze eines modernen Messverfahrens zur Bestimmung von Joule-Thomson Koeffizienten  $\mu_H$ . Das Gas der Temperatur  $T$  wird über einer Membran von  $p_i$  nach  $p_f$  entspannt. Dem entspannten Gas wird Wärme zu- oder abgeführt, so dass seine Temperatur gleich jener des einströmenden Gases ist (isothermes Experiment).

Die zu bzw. abgeführte Wärmemenge wird exakt registriert. Es gilt:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\Delta U = q - \Delta(pV)$$

$$\Delta H = q \quad (3.38)$$

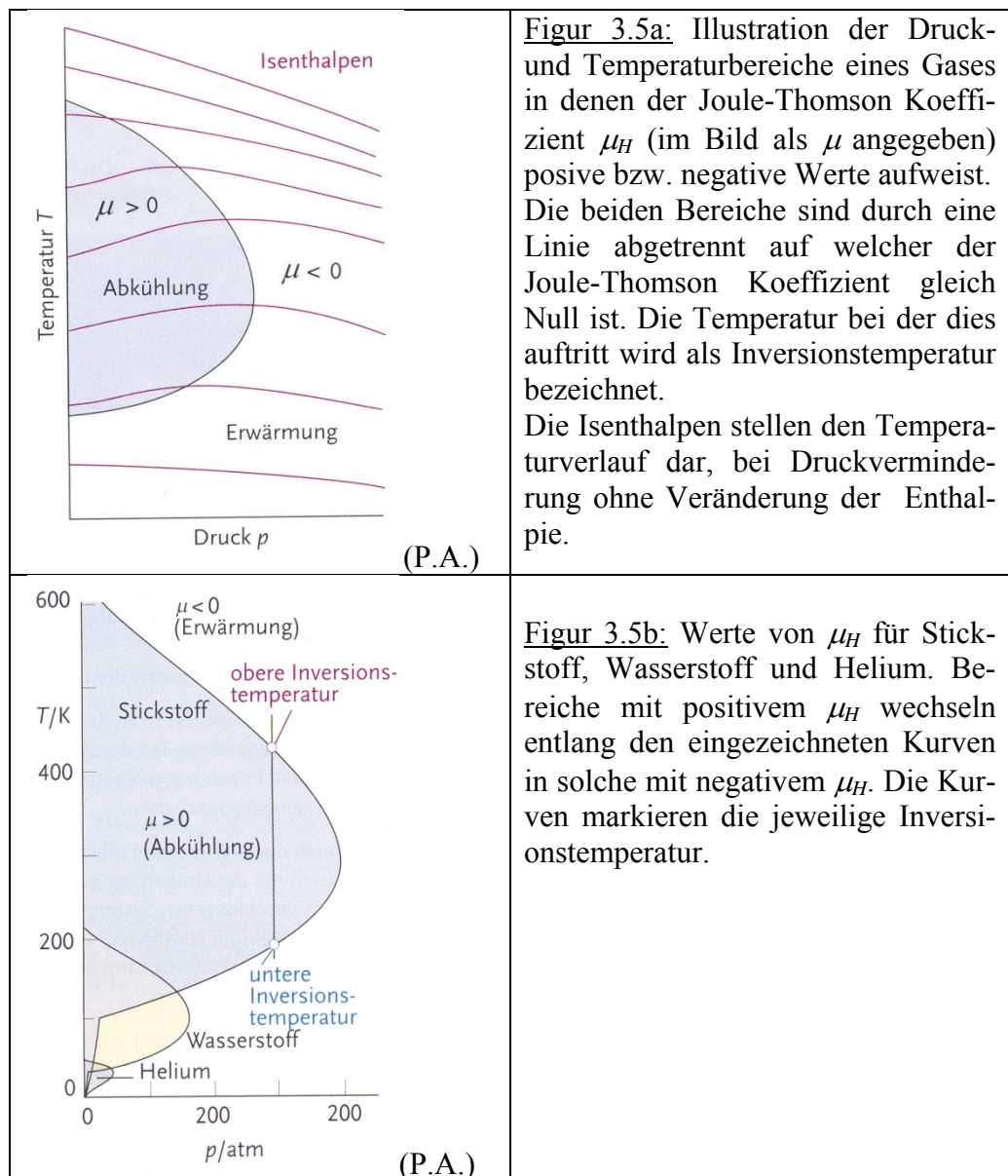
Da nur Volumen-Arbeit geleistet wird, entspricht  $q = \Delta H$ , so dass gilt:

$$\left(\frac{\Delta H}{\Delta p}\right)_T = \left(\frac{q}{\Delta p}\right)_T = -\mu_H C_p \quad (3.39)$$

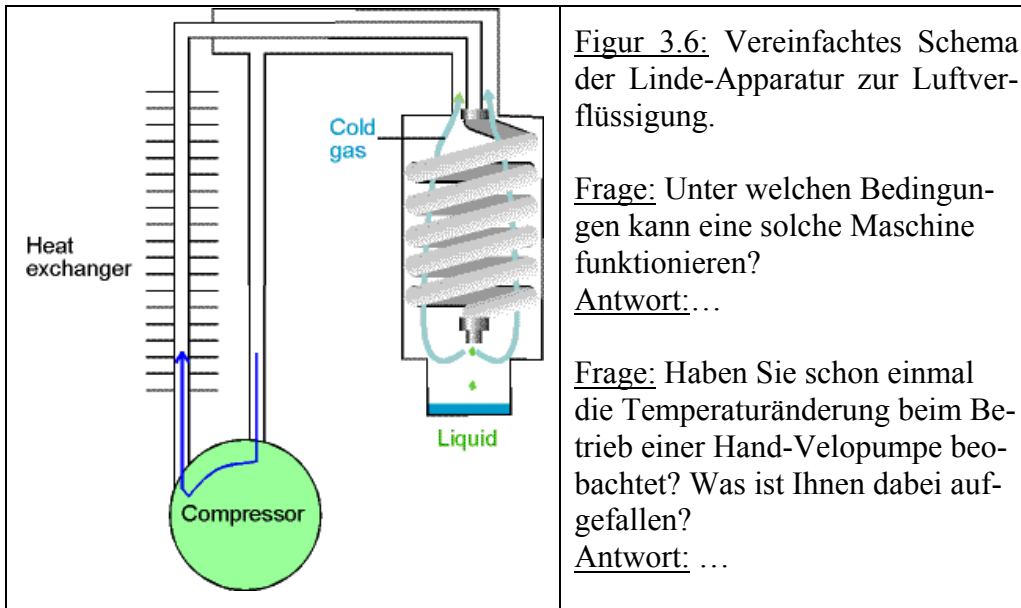
**Alle reale Gase haben einen nicht verschwindenden Joule-Thomson Koeffizienten.** Vorzeichen und Wert von  $\mu_H$  hängen von der Art des Gases ab und von den Bedingungen.

Für van-der-Waals Gase findet man: 
$$\mu_H = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} \quad (3.40)$$

Das Vorzeichen des Joule-Thompson Koeffizienten hängt nicht nur von den Eigenschaften des untersuchten Gases ab, sondern auch vom Druck und der Temperatur desselben. Diese experimentelle Beobachtung ist in Figur 3.5 dargestellt.



Ein positives Vorzeichen bedeutet, dass für negatives  $\Delta p$  auch  $\Delta T$  negativ wird ( $\Delta T = \mu_H \Delta p$ ). Das heißt, dass sich das Gas beim Ausdehnen abkühlt. Die technische Bedeutung von  $\mu_H$  liegt bei Kältemaschinen und bei Gasverflüssigungsapparaturen. Im Linde-Verfahren, dessen Prinzip in Figur 3.6 skizziert ist, tritt Luft - die in einem z.B. mit Wasser gekühlten Kompressor auf etwa 200 bar verdichtet wurde - durch ein Ventil in einen Raum, in dem ein niedrigerer Druck aufrechterhalten wird. Dabei kühlt sich die Luft ab. Das abgekühlte Gas wird im Gegenstrom so geleitet, dass es das nachströmende Gas vorkühlt. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis der Luft soviel Wärme entzogen ist, dass sie kondensiert.



**Frage:** Gibt es eine Möglichkeit,  $H_2$  oder auch  $He$  mit Hilfe des Linde-Verfahrens zu verflüssigen?

**Antwort:** ...

### 3.7 Beziehung zwischen $C_V$ und $C_p$

Wir haben bereits im Kapitel 2.7 die Wärmekapazitäten  $C_V$  und  $C_p$  besprochen. Um das später benötigte Werkzeug bereit zu haben, wollen wir die dort angestellten Überlegungen noch etwas weiter führen. Den Zusammenhang zwischen  $C_V$  und  $C_p$  für ideale Gase kennen wir bereits.

$$C_p - C_V = nR \quad \text{bzw.} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (2.18), (2.19)$$

Um den Zusammenhang zwischen  $C_V$  und  $C_p$  von beliebigen Substanzen zu finden, erinnern wir uns an den auf Seite 2.22 angestellten Vergleich:

$$C_p - C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.41)$$

Den drei Termen rechts in (3.41) sind wir bereits früher begegnet (wo?):

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \Pi_T \alpha_p V + C_V; \quad \left( \frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p = p \alpha_p V; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

Einsetzen dieser Beziehung in (3.41):

$$C_p - C_V = \alpha_p (\Pi_p + p) V \quad (3.42a)$$

Wir stellen fest, dass die Volumenkapazität wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\Pi_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (3.42b)$$

Wenn wir für  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  den Ausdruck (3.28) verwenden,

$$\Pi_T = T \frac{\alpha_p}{k_T} - p \quad (3.42c)$$

und das Ergebnis in (3.42a) einsetzen, finden wir den gesuchten allgemeinen Zusammenhang zwischen  $C_V$  und  $C_p$ :

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_p^2}{k_T} TV \quad (3.43)$$

Aufgabe: Prüfen Sie, ob diese die Gleichung für ideale Gase das richtige Ergebnis liefert. Hinweis, Sie müssen dazu zunächst die Werte  $\alpha_p$  und  $k_T$  für ideale Gase kennen.

Lösung: ...

### 3.8 Arbeit bei adiabatischer Expansion eines idealen Gases

Bei der Diskussion des 2. HS der Thermodynamik werden wir die adiabatische Expansion eines idealen Gases benötigen. Hier sollen die wichtigsten Ergebnisse dazu bereitgestellt werden.

Bei einer **adiabatischen** Expansion ist  $dq = 0$ , so dass gilt:

$$dU = dw \quad (3.44)$$

Da nur Volumenarbeit in Frage kommt, können wir (3.21) verwenden:

$$dU = C_V dT + \Pi_T dV \quad (3.21)$$

$p_{ext}$  sei der externe Druck, gegen den das System Arbeit leistet:

$$dU = -p_{ext} dV$$

Wir können uns auf einatomige ideale Gase beschränken. Für diese gilt:

$\Pi_T = 0$  und  $C_V = \text{konstant}$ . Das hat zur Folge, dass für  $dU$  auch gilt:

$$dU = C_V dT \quad (3.45)$$

Die während einer adiabatischen Expansion geleistete Arbeit eines idealen Gases ist also gleich der Temperaturdifferenz des Gases zwischen dem Ausgangs- und dem Endzustand multipliziert mit der Wärmekapazität:

$$-p_{ext} dV = C_V dT \quad \text{bzw.} \quad w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV = C_V \int_{T_i}^{T_f} dT \quad (3.46)$$

Wenn wir jetzt voraussetzen, dass der externe Druck konstant gehalten wird, so kann  $p_{ext}$  vor das Integralzeichen gezogen werden und wir finden:

$$w = -p_{ext}(V_f - V_i) = C_V(T_f - T_i) \quad (3.47)$$

Falls das ideale Gas gegen einen externen Druck Arbeit leistet, so ist  $w < 0$ . Daraus folgt  $(T_f - T_i) < 0$ . Das Gas kühlt sich also ab.

Fall 1: Irreversible adiabatische Expansion.

a) Wenn ein ideales Gas gegen  $p_{ext} = 0$  expandiert, so leistet es keine Arbeit. Damit wird  $dT = 0$ . Die Expansion ist somit **adiabatisch und isotherm**.

b) Wenn ein ideales Gas gegen  $p_{ext} = \text{konstant}$  expandiert, so gilt:

$\begin{aligned} w &= -p_{ext} \Delta V \\ w &= C_V \Delta T \end{aligned}$	Somit gilt: $\Delta T = -\frac{p \Delta V}{C_V}$	(3.48)
---	--	--------

Aus  $\Delta V > 0$  folgt  $\Delta T < 0$  und damit  $T_i > T_f$ . Das Gas kühlt sich ab.

Fall 2: Reversible adiabatische Expansion.

Zu jedem Zeitpunkt gilt:  $p_{ext} = p_{int} = p$ .

Aus  $C_V dT = -p dV$  und  $pV = nRT$  folgt:

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \quad \rightarrow \quad C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad (3.49)$$



Integration dieses Ausdrucks liefert:  $C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ . Umformen:

$$\frac{C_V}{nR} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i}{V_f} \quad (3.50)$$

Es ist üblich, die Abkürzung  $c = C_V/(nR)$  zu verwenden und den Zusammenhang  $\ln x = \ln x^a$  zu nutzen, so dass Gleichung (3.50) nach einer weiteren kleinen Umformung wie folgt geschrieben werden kann:

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \frac{V_i}{V_f} \quad \rightarrow \quad T_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{1}{c}} T_i \quad (3.51)$$

Damit kann die bei reversibler adiabatischer Expansion geleistete Arbeit wie folgt ausgedrückt werden:

$$w = C_V(T_f - T_i) = C_V T_i \left(\frac{T_f}{T_i} - 1\right) = C_V T_i \left(\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{1}{c}} - 1\right) \quad (3.52)$$

Darstellung dieser Ergebnisse im  $pV$  Diagramm:

$$\text{aus } \frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f} \quad \text{und} \quad \frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\frac{1}{c}} \quad \text{finden wir} \quad \frac{p_i}{p_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\frac{c+1}{c}} \quad (3.53)$$

$$\frac{c+1}{c} = \frac{\frac{C_V}{nR} + 1}{\frac{C_V}{nR}} = \frac{C_V + nR}{C_V} = \frac{C_p}{C_V}$$

Es ist zweckmässig den Quotienten  $C_p/C_V$  als  $\gamma$  zu bezeichnen;  $\gamma$  ist grösser als 1. Das führt zu dem folgenden eleganten Ergebnis:

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \quad \text{oder} \quad pV^\gamma = \text{konstant} \quad (3.54)$$

Die Konstante ist gleich der Anfangsbedingung:  $p_i V_i^\gamma$

Für ein ideales, einatomiges Gas gilt:  $\gamma = 5/3$ .

Vergleich:	Isotherme:	$p \propto \frac{1}{V}$
	Adiabate:	$p \propto \frac{1}{V^\gamma}$ mit $\gamma > 1$

Aufgabe: Vergleichen Sie im  $p, V$  Diagramm Adiatat und Isotherme eines idealen Gases.

Lösung: ...

Tabelle 3.1: Koeffizienten der thermischen Ausdehnung  $\alpha_p$  und der Kompressibilität  $k_T$  bei 20 °C.

	$\alpha_p / 10^{-4} \text{K}^{-1}$	$k_T / 10^{-6} \text{bar}^{-1}$
Wasser	2.1	45.9
Äthanol	11.2	75.8
Kupfer	0.501	0.725
Diamant	0.030	0.185

### 3.9 Übungsaufgaben

**3.0** Für Gase und homogene Flüssigkeiten, die ausser einem konstanten Druck keiner äusseren Belastung unterworfen sind, gibt es eine Zustandsgleichung der Form:  $f(p, V, T) = 0$ . Leiten Sie daraus die folgende Beziehung her:

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

**3.1** Untersuchen Sie, ob die folgenden Funktionen exakte Differentiale haben:

a)  $z = x^2y + 3y^2$ , b)  $z = x \cos(xy)$ , c)  $z = t(t+e^s) + 25s$ , d)  $z = xy - y + \ln(x) + 2$

**3.2** a) Geben Sie das Differential  $dz$  von  $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y + 8$  an.

b) Prüfen Sie ob  $dz$  ein totales Differential ist, so dass gilt:  $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$ .

c) Untersuchen Sie, welche der folgenden Beispiele exakte Differentiale sind:

c1)  $dz = (2x+y^2)dx + (x^2+2y)dy$

c2)  $dz = (x^2+2y)dx + (y^2+2x)dy$

c3)  $dz = xydx + xydy$

c4)  $dz = (x^2+y^2)(xdx+ydy)$

c5)  $dz = (x+y)dx + (x+y)dy$

**3.3** Geben Sie  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$  als zweite Ableitung von  $U$  an.

Zeigen Sie dann, dass  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$  für ideale Gase gleich Null ist.

**3.4** Betrachten Sie  $V$  als Funktion von  $p$  und  $T$  und bestimmen Sie  $dV$ . Wie lautet der Ausdruck für  $d \ln V$ , wenn man den isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  und die isotherme Kompressibilität  $k_T$  einsetzt?

**3.5** Prüfen Sie, ob  $x^2 = y^2 \sin(yz)$  die Gleichung  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$  erfüllt.

**3.6** Berechnen Sie die partiellen Ableitungen  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$  und  $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$  für  $z(x, y) =$

$$\frac{x^3}{1-y}$$

Berechnen Sie auch  $\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y$  und  $\left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_x$  und prüfen Sie, ob  $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$

erfüllt ist.

**3.7** a) Wie gross ist der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient von Neon bei 300 K? b) Wie gross ist die Volumenänderung, wenn 50 cm<sup>3</sup> Neon (300 K) um 5 K erwärmt werden?

**3.8** Der Anfangszustand eines idealen Gases in einem Zylinder sei  $T, V_i$ , der Endzustand sei  $T, V_f$ . Eine Zustandsänderung soll auf zwei Wegen erreicht werden:

- 1) über freie irreversible Expansion gegen den äusseren Druck 0,
- 2) über reversible, isotherme Expansion unter Zuführung der notwendigen Wärmemenge. Bestimmen Sie  $w$ ,  $q$  und  $\Delta U$  für die beiden Prozesse.

**3.9** Wie gross ist die Änderung der molaren Inneren Energie von Ammoniak, wenn um 2 K aufgeheizt und um 100 cm<sup>3</sup> komprimiert wird? ( $II_T = 840 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-1}$  bei 300 K,  $C_V = 27.32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

3.10 Berechnen Sie die Joule-Thomson Koeffizienten von  $N_2$ ,  $O_2$  und  $Ar$  bei Raumtemperatur unter der Annahme, dass sich diese Gase annähernd als van-der-Waals Gase verhalten.

3.11 a) Skizzieren Sie in einem  $pV$  Diagramm eine Isotherme und eine Adiabate. b) Ergänzen Sie die folgende Tabelle (für ideale Gase):

Art der Arbeit	$w$	$q$	$\Delta U$	$\Delta T$
Expansion gegen $p=0$ Isotherm				
Adiabatisch				
Expansion gegen $p=\text{konst.}$ Isotherm				
Adiabatisch				
Reversible Expansion oder Kompression Isotherm				
Adiabatisch				

3.12 Wenn man eine Kältemaschine konstruieren will, so muss man wissen, welche Temperaturerniedrigung bei adiabatischer Expansion des Kühlmittels erreichbar ist. Für Freon sind das 1.2 K/bar. Welchen Druckunterschied braucht man, um eine Temperaturerniedrigung von 5.0 K zu erreichen?

3.13 Erstellen Sie eine Tabelle mit allen Materialkonstanten, die in diesem Kapitel eingeführt wurden.

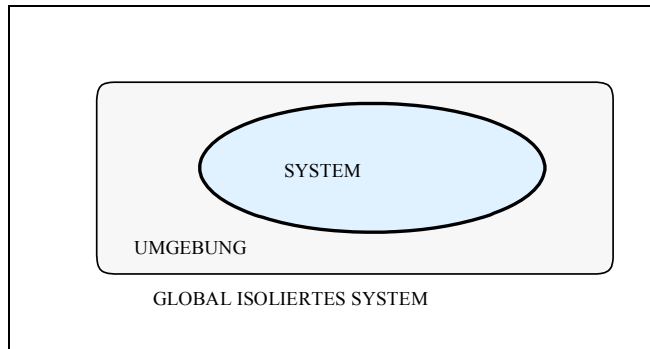
3.14 A) Wie gross ist die Volumenänderung von  $50 \text{ cm}^3$  Wasser, wenn der Druck bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  von 1 bar auf 1 kbar erhöht wird.

B) Dasselbe für einen gleich grossen Kupferblock.

C) Wie gross ist die Volumenänderung (von Wasser und von  $Cu$ ) wenn gleichzeitig die Temperatur um  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöht wird.

## 4. Unordnung und die Fähigkeit Arbeit zu leisten

Wir untersuchen ein global isoliertes System, das in die Umgebung plus ein darin enthaltenes System unterteilt ist. Die Umgebung sei im Vergleich zum untersuchten System immer so gross, dass wir sie als Wärmebad benutzen können, dessen Temperatur nicht ändert, wenn dem System etwas Wärme entzogen oder zugeführt wird. Das untersuchte System plus die so definierte Umgebung sei global isoliert.



### 4.1 Ordnung und spontane Prozesse

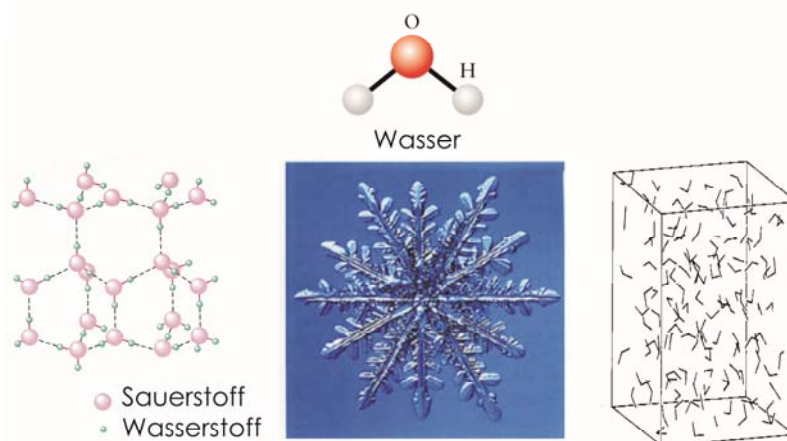
#### 4.1.1 Ordnung

Ein System weist eine Ordnung auf, falls es zwischen seinen Entitäten feste Beziehungen gibt. Diese Beziehungen müssen nicht geometrischer Art sein.

Wörter, die in alphabetischer Reihenfolge oder nach einem andern Kriterium geordnet sind, stellen ein System grösserer Ordnung dar, als die gleiche Anzahl zufällig hintereinander gereihter Wörter.

Versuch: Reihen Sie die in diesem Abschnitt verwendeten Wörter mit Hilfe eines Zufallsgenerators neu ein und versuchen Sie, der neuen Reihenfolge einen Sinn abzugewinnen. Dasselbe können Sie mit den Buchstaben tun.

Wir wollen uns hier vor allem um Ordnung kümmern, die aufgrund geometrischer Beziehungen zustande kommt. Figur 4.1 illustriert, was damit gemeint ist. Links ist die detaillierte Anordnung von Wassermolekülen in einem Eiskristall gezeichnet. In der Mitte sehen Sie eine Fotografie eines Eiskristalls und rechts eine Skizze der Ordnung in flüssigem Wasser.

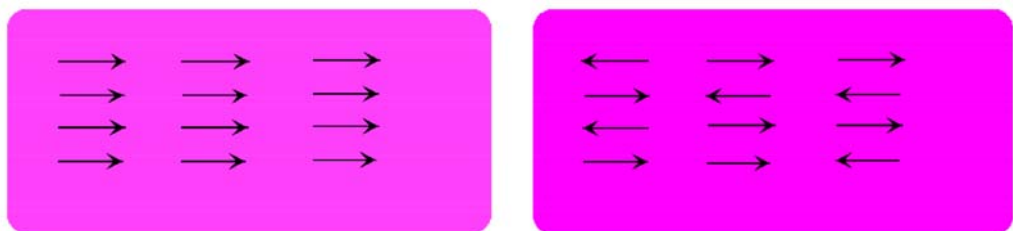


Figur 4.1:  
Ordnung, illustriert anhand von Wasser in kristalliner und in flüssiger Phase.

Y. Furukawa, Chemie in unserer Zeit (1997) 31, 58

Ein einfaches Beispiel, das sogar eine quantitative Aussage über den Ordnungsgrad erlaubt, ist in Figur 4.2 skizziert. Im Bild links sind alle 12 Pfeile gleich ausgerichtet. Es gibt nur eine Möglichkeit, die Pfeile so auszurichten. Rechts ist eine zufällige Ausrichtung gezeigt. Weil jeder Pfeil zwei Orientierungen aufweisen kann, gibt es insgesamt  $2^{12} = 4096$  solcher Anordnungen ( $2^N$ , wobei  $N$  gleich der Anzahl Pfeile ist). Wir fragen nach einem Ordnungsparameter, der der minimalen Unordnung (= maximale Ordnung) den Wert 0 zuordnet und der die zunehmende Unordnung mit einer zunehmend grösser werdenden positiven Zahl kennzeichnet. Eine guter Ansatz, der auch mit einer Anzahl von Objekten die in der Grössenordnung der Avogadroschen Zahl liegen noch zurechtkommt, ist, von der Anzahl Möglichkeiten  $W$  die entsprechende Anordnung zu realisieren auszugehen und zu schreiben:

$$\text{Unordnungsgrad}(\text{Zustand}) \propto a \cdot \ln(W) \quad (4.1)$$



Figur 4.2: Ordnung anhand der Ausrichtung von 12 Pfeilen.

Anwendung von (4.1) auf die beiden Zustände in Figur (4.2) liefert:

$$\text{Unordnungsgrad}(\text{Zustand}_{\text{links}}) \propto a \cdot \ln(1) = 0$$

$$\text{Unordnungsgrad}(\text{Zustand}_{\text{rechts}}) \propto a \cdot \ln(2^N) = aN \ln(2)$$

Überlegungen dieser Art können verallgemeinert werden. Sie sind Gegenstand der statistischen Thermodynamik. Ein wichtiges Ergebnis dieser Theorie ist die Boltzmann-Planck Gleichung, die die Entropie  $S$ , die wir in diesem Kapitel einführen, mit der Anzahl Möglichkeiten  $W$  des Systems den betrachteten Zustand zu realisieren verknüpft ( $k_B$  ist die Boltzmann Konstante):

$$S = k_B \ln(W) \quad (4.2)$$

### 4.1.2 Spontane Prozesse

Wir wissen aus unserer Erfahrung, dass es Vorgänge gibt, die spontan ablaufen. Es gibt auch Prozesse die überhaupt noch nie beobachtet worden sind.

**Für das Auftreten eines spontanen Vorgangs besteht eine natürliche Neigung. Der Vorgang muss nicht durch eine äussere Einwirkung erzwungen werden.**

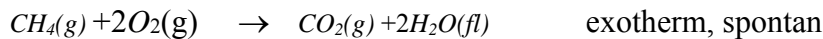
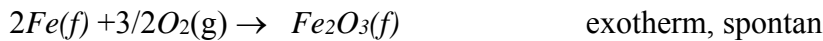
#### Spontane Vorgänge

- Ein Gas expandiert in das ganze zur Verfügung stehende Volumen.
- Ein heisser Körper kühlt sich auf die Temperatur der Umgebung ab.
- Eine chemische Reaktion läuft spontan in eine bestimmte Richtung.
- Ein Ziegelstein fällt vom Dach, falls er nicht durch irgendwelche Kräfte daran gehindert wird.
- Blätter fallen im Herbst von den Bäumen.

### Nicht spontane Vorgänge

- Es ist nie beobachtet worden, dass ein Ziegelstein unter Abkühlung seiner Umgebung spontan auf ein Dach gesprungen wäre.
- Alle Versuche Boote (=System) zu konstruieren, die nichts anderes tun als dem sie umgebenden Wasser (=Umgebung) Wärme zu entziehen um damit den eigenen Motor anzutreiben, sind bisher fehlgeschlagen.
  - ♦ Keiner der im Folgenden aufgezählten Prozesse läuft spontan ab; damit sie ablaufen, muss Arbeit geleistet werden.
- Wir können ein Gas auf ein kleineres Volumen bringen.
- Wir können einen Ziegelstein auf das Dach heben.
- Wir können ein Objekt unter die Umgebungstemperatur abkühlen.
- Wir können eine Reaktion zwingen, in die umgekehrte Richtung zu laufen. Als Beispiel sei die Elektrolyse von Wasser erwähnt.
- Neue Blätter auf Bäumen werden gebildet.

Die folgenden chemischen Reaktionen laufen bei Raumtemperatur spontan ab. Zwei davon sind exotherm, das System gibt Wärme an die Umgebung ab, und die Dritte ist endotherm, das System nimmt von der Umgebung Wärme auf.



Frage: **Was bestimmt die Richtung einer spontanen Änderung?**

Es ist jedenfalls nicht die Gesamtenergie des global isolierten Systems!

**Der erste Hauptsatz sagt aus, dass die Energie eines isolierten Systems konstant ist.**

- ♦ Wir können somit nicht sagen, dass jedes Ding seinem Zustand kleinster Energie zustrebe, denn die Energie des Gesamtsystems ist ja konstant.
- ♦ Ist es vielleicht die Energie des Systems, die einem Minimum zustrebt?

Zwei Argumente zeigen, dass das **nicht** der Fall ist.

- 1.) Ein ideales Gas expandiert spontan in ein grösseres Volumen, obwohl seine Innere Energie dabei konstant bleibt.
- 2.) Wenn die Energie des Systems im Verlauf einer spontanen Änderung abnimmt, so nimmt die Energie in der Umgebung spontan um den gleichen Betrag zu. Andernfalls würde die im 1.HS der Thermodynamik formulierte Energieerhaltung verletzt.

**Bei einer spontanen Änderung irgendwo innerhalb des isolierten Systems bleibt dessen Energie konstant.**

Frage: Könnte es sein, dass die Richtung der Änderung mit der Verteilung der Energie zusammenhängt?

Um die Fragen, was die Richtung einer spontanen Änderung bestimmt und wie eine Grösse gefunden werden kann, die Information zu dieser Richtungsangabe enthält, zu beantworten, wollen wir noch einige weitere Beobachtungen aus der Chemie und Physik zusammentragen.

## 4.2 Verteilung der Energie

### Ball:

Die Rolle der Verteilung der Energie kann am Ball (System), der auf dem Boden (Umgebung) springt, studiert werden.

Bei jedem Aufschlag geht eine gewisse Menge an mechanischer Energie verloren. In Messungen wird eine entsprechende Erwärmung beobachtet. (Bild: P.A.)

**Der umgekehrte Vorgang ist nie beobachtet worden.**

Es ist nie beobachtet worden, dass ein ruhig auf dem Boden liegender Ball – unter spontaner Abkühlung der Umgebung – plötzlich aufgesprungen wäre. Ein solches Aufspringen würde die **spontane Lokalisierung der Energie** einer Myriade von Schwingungen von Atomen (am Boden oder/und im Ball) in eine nach oben koordinierte (organisierte) Bewegung verlangen.

Damit haben wir einen Richtungsweiser für spontane Änderungen beobachtet.

Es scheint, dass **spontane Änderungen in der Richtung verlaufen, die zu einer chaotischeren Verteilung der Energie eines isolierten Systems führt.**

### Exotherme und endotherme Auflösung von Salzen.

Die Ordnung des rechts skizzierten NaCl Kristalls ist viel grösser, als jene einer NaCl-Lösung in Wasser. Dasselbe gilt für alle in Tabelle 4.1 zusammengetragenen Salze. Alle lösen sich in Wasser spontan (entsprechend ihrer Löslichkeit). Etwa die Hälfte davon unter Abgabe von Wärme (exotherm,  $-|\Delta q|$ ) an die Umgebung und die andere Hälfte unter Aufnahme von Wärme (endotherm,  $+|\Delta q|$ ) aus der Umgebung. Das gemeinsame Merkmal der Reaktion



ist die Abnahme der Ordnung.

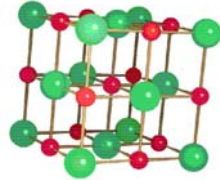


Tabelle 4.1 *Enthalpies of solution,  $\Delta H_{\text{sol}}$ , at 25°C for very dilute aqueous solutions, in kilojoules per mole\**

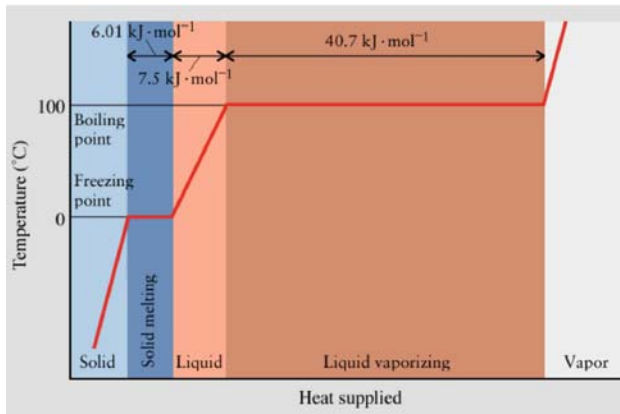
Cation	Anion							
	fluoride	chloride	bromide	iodide	hydroxide	carbonate	nitrate	sulfate
lithium	+4.9	-37.0	-48.8	-63.3	-23.6	-18.2	-2.7	-29.8
sodium	+1.9	+3.9	-0.6	-7.5	-44.5	-26.7	+20.4	-2.4
potassium	-17.7	+17.2	+19.9	+20.3	-57.1	-30.9	+34.9	+23.8
ammonium	-1.2	+14.8	+16.0	+13.7	-	-	+25.7	+6.6
silver	-22.5	+65.5	+84.4	+112.2	-	+41.8	+22.6	+17.8
magnesium	-12.6	-160.0	-185.6	-213.2	+2.3	-25.3	-90.9	-91.2
calcium	+11.5	-81.3	-103.1	-119.7	-16.7	-13.1	-19.2	-18.0
aluminum	-27	-329	-368	-385	-	-	-	-350

\* The value for silver iodide, for example, is the entry found where the row labeled "silver" intersects the column labeled "iodide." A positive value of  $\Delta H_{\text{sol}}$  indicates an endothermic process.

(P.A.)

Die Triebkraft für spontane Reaktionen hat offensichtlich etwas mit der Abnahme des Ordnungszustandes zu tun. Dies wird durch das in Figur 4.3 gezeigte Diagramm verdeutlicht. Es zeigt was passiert, wenn einer gegebenen Menge eines Stoffes (z.B. Eis) kontinuierlich Wärme zugeführt wird. Zunächst nimmt die Temperatur des Feststoffs zu, ohne dass sonst viel passiert. Ist der

Schmelzpunkt erreicht, so bleibt die Temperatur solange konstant bis der Feststoff geschmolzen ist; bis er also seine Fernordnung völlig verloren hat.

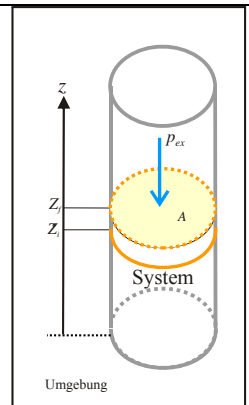


Figur 4.3: Temperatur-Wärme Diagramm von Wasser. Die Ordnung scheint etwas mit dem Wärmeinhalt des Systems zu tun zu haben. Es scheint, dass sie mit zunehmendem Wärmeinhalt abnimmt. (P.A.)

### Gesucht!

Wir suchen nach einer Funktion, die in der Lage ist, diese Beobachtung in allgemeiner Form zu erfassen. Es sollte sich um eine Zustandsfunktion handeln, also um eine Funktion, die wichtige Eigenschaften des Systems beschreibt, ohne dass wir wissen müssen, wie dieses in seinen Zustand gelangt ist.

Bei der Besprechung der Expansion eines idealen Gases von  $(V_i, T)$  nach  $(V_f, T)$  hatten wir folgendes festgestellt:  
 Freie Expansion ( $p_{ext} = 0$ ):  $w = 0$   
 Expansion gegen  $p_{ext} = \text{konst.}$ :  $w = -p_{ext}(V_f - V_i)$   
 Reversible, isotherme Exp. ( $p_{ext} = p_{int}$ ):  $w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$   
 In jedem Fall ist die Zustandsänderung des idealen Gases dieselbe: Sie geht von  $(V_i, T)$  nach  $(V_f, T)$ .  
 Da die Innere Energie eines Gases nur von der Temperatur abhängt, bleibt sie in allen drei Fällen konstant:  
 $\Delta U = w + q = 0$



Somit gilt für die aus der Umgebung zugeführte Wärme:

$$\begin{aligned} \text{Freie Exp. } (p_{ext} = 0): & \quad w = 0 & \quad q = 0 \\ \text{Exp. gegen } p_{ext} = \text{konst.}: & \quad w = -p_{ext}(V_f - V_i) & \quad q = p_{ext}(V_f - V_i) \\ \text{Rev., isoth. Exp. } (p_{ext} = p_{int}): & \quad w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} & \quad q_{rev} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

Wir haben die mit dem reversiblen Vorgang verbundene Arbeit an der Umgebung und die Wärmezufuhr aus der Umgebung mit dem Index "rev" versehen. Der reversible Prozess ist durch maximale Arbeit an der Umgebung ausgezeichnet, welcher bei der Temperatur  $T$  die Wärmemenge  $q_{rev}$  entzogen wird. Die Wärmemenge ist keine Zustandsfunktion. Wenn wir aber  $q_{rev}$  durch  $T$  dividieren:

$$\frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4.3)$$

so entsteht eine Zustandsfunktion, weil auf der rechten Seite nur das Volumen vorkommt, das eine Zustandsfunktion ist.



Wir geben der neuen Zustandsfunktion den Namen **Entropie**  $S$  und schreiben für die Differenz von  $S$  zwischen dem Ausgangszustand  $(V_i, T)$  und dem Endzustand  $(V_f, T)$ ,  $\Delta S = S_f - S_i$ :

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (4.4)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4.5)$$

Die Entropieänderung des idealen Gases ist für alle drei Prozesse dieselbe:

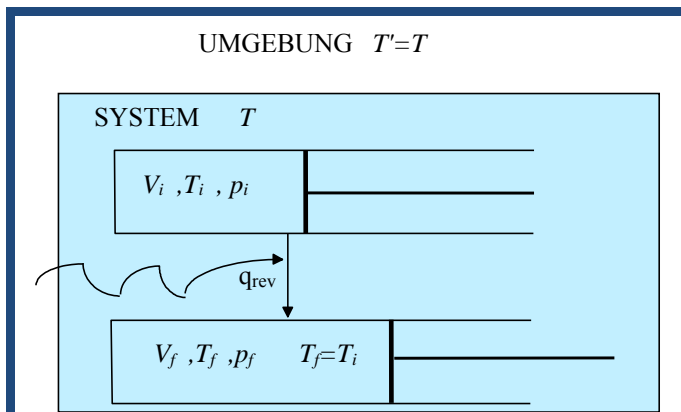
Freie Exp.	$w = 0$	$q = 0$	$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
Exp. gegen $p_{ext} = \text{konstant}$	$w = -p_{ext}(V_f - V_i)$	$q = p_{ext}(V_f - V_i)$	$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
Rev., isotherme Exp.	$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$q_{rev} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

Figur 4.4 illustriert, wie wir die Entropiebilanz im System (ideales Gas) und in der Umgebung, erstellen können:

Dem idealen Gas wird bei der reversiblen, isothermen Expansion die Wärme  $q_{rev}$  bei der Temperatur  $T$  aus der Umgebung zugeführt. Der Umgebung wird natürlich dieselbe Wärmemenge bei der Temperatur  $T$  entzogen:

System (ideales Gas):	$+q_{rev}$	$-w_{rev}$	$\Delta S_{Sys} = \frac{q_{rev}}{T}$
Umgebung:	$-q_{rev}$	$+w_{rev}$	$\Delta S_{Umg} = \frac{-q_{rev}}{T}$
-----			
Bilanz:	0	0	0

Wir können also folgern, dass bei der reversiblen Expansion eines idealen Gases die Entropie des global isolierten Systems konstant bleibt. Sie hat im System um  $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$  zugenommen, in der Umgebung hat sie um den gleichen Betrag abgenommen.



Figur 4.4: Schema das zeigt, wie das System und die Umgebung bei der Bilanz von Entropieänderungen berücksichtigt werden müssen.

**Damit haben wir die Funktion  $S$  eingeführt, die Entropie genannt wird.**

Es handelt sich nicht um die Herleitung des Begriffs Entropie, sondern um eine Erklärung, weshalb es Sinn macht, diese Funktion einzuführen, und um eine Skizze der Argumente die zeigen, auf welchem Weg man auf die Idee kommen kann, eine neue Grösse in die Naturwissenschaft einzuführen. Neue

Begriffe müssen sich natürlich bewähren, sonst werden sie wieder fallen gelassen. Nur wenig neu geschaffene Begriffe überstehen die kritische Auseinandersetzung über eine lange Zeit. Zu den erfolgreichen Begriffen gehören:

die Innere Energie  $U$   
 die Enthalpie  $H$   
 die Entropie  $S$

Als nächstes werden wir untersuchen, was für Eigenschaften die Entropie hat und insbesondere, welchen Nutzen sie für die Beschreibung von chemischen, biochemischen und biologischen Systemen bringt.

Frage: Wie gross ist die Entropieänderung in der Umgebung bei freier Expansion eines idealen Gases von  $(V_i, T)$  nach  $(V_f, T)$ . Wie gross ist die Entropieänderung des Universums?

Antwort: ...

### 4.3 Die Entropie

Wegweiser für die Richtung spontaner Änderungen ist der 2. Hauptsatz der Thermodynamik. Er wird mit Hilfe **der Entropie  $S$**  formuliert.  $S_{tot}$  steht für die gesamte Entropie aller Teile des isolierten Systems.

#### Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei einer spontanen Änderung eines isolierten Systems nimmt die Entropie des Systems zu.

$$\Delta S_{tot} > 0$$

Spontane Prozesse, wie etwa die freie Expansion eines Gases, sind irreversibel. Sie werden von einer Zunahme der Entropie begleitet.

Diese Aussage kann als **Definition von irreversiblen Prozessen** dienen.

#### **Irreversible Prozesse produzieren Entropie.**

Reversible Prozesse hingegen sind feinabgestimmte Prozesse, bei denen das System jederzeit mit seiner Umgebung im Gleichgewicht steht. In einem reversiblen Prozess ist jeder infinitesimale Schritt reversibel und läuft ab, ohne dass Energie chaotisch dispergiert wird. Ein reversibler Prozess läuft somit ohne Entropiezunahme ab.

#### **Reversible Prozesse erzeugen keine Entropie.**

#### 4.3.1 Thermodynamische Definition der Entropie

Wie bei  $U$  und  $H$  konzentriert sich die thermodynamische Definition der Entropie nicht auf den Absolut-Wert von  $S$ , weil dieser oft nur unzulänglich oder gar nicht ermittelt werden kann.

**Die Definition der Entropie beruht auf der Einsicht, dass eine Änderung in der Verteilung der Energie mit der Wärme verknüpft ist, die bei einem Prozess umgesetzt bzw. übertragen wird.**

**$dS'$  sei die Entropieänderung in der Umgebung.**

Die Umgebung sei ein grosses Wärmereservoir der Temperatur  $T'$ . Das System sei z.B. ein fallendes Gewicht. Wenn das Gewicht fällt, so wird die Wärmemenge  $dq'$  zum Reservoir (=Umgebung) transportiert. Je mehr Wärme zum Reservoir transferiert wird, desto zahlreicher ist die darin angeregte thermische Bewegung und die damit verbundene Verteilung der Energie über viele Freiheitsgrade.

Daraus folgt, dass  $dS'$  proportional zu  $dq'$  ist.

Die "Qualität der Energie" wird vollständiger degradiert, wenn die Wärme  $dq'$  in ein kaltes Reservoir transferiert wird.

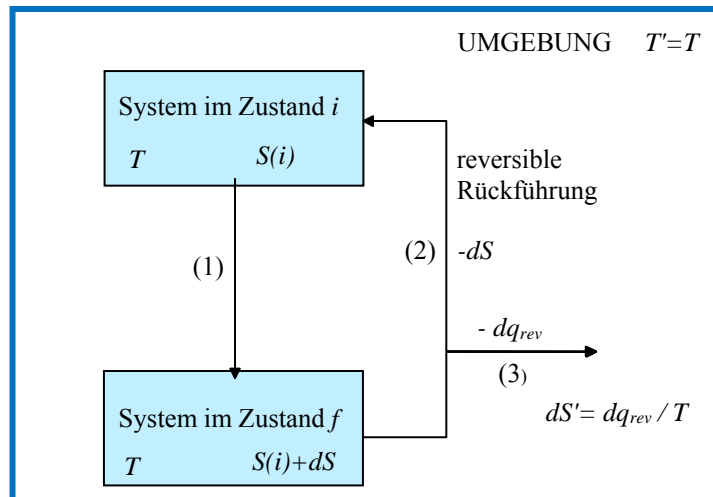
Die einfachste Art, diesen Beobachtungen Rechnung zu tragen, ist zu schreiben:

$$dS' = \frac{dq'}{T'} \quad \text{bzw.} \quad \Delta S' = \frac{\Delta q'}{T'} \quad (4.6)$$

Diese Definition gilt für die Änderung von  $S$  in der Umgebung deren Temperatur  $T'$  konstant ist. Die Wärmekapazität der Umgebung ist so gross, dass  $T'$  durch Zugabe oder Entnahme von  $dq'$  bzw.  $\Delta q'$  nicht verändert wird. Dies kann experimentell z.B. durch Verwendung eines Phasenübergangs - wie etwa dem Schmelzen von Eis bei konstanter Temperatur - realisiert werden.

♦  **$dS$  sei die Entropieänderung im System.**

Wir wollen jetzt die Definition der Entropieänderung in der Umgebung dazu verwenden, die **Entropieänderung des Systems** zu berechnen. Die Strategie besteht darin, die Umgebung zu verwenden, um das System reversibel in seinen ursprünglichen Zustand zurückzusetzen. Dann untersuchen wir die Umgebung und bestimmen, wieviel Entropie in dem Prozess umgesetzt worden ist. System und Umgebung sollen sich im thermischen Gleichgewicht befinden:  $T=T'$ .



Figur 4.5: Schema für die Erstellung der Entropiebilanz.

- (1)  $dS$  = Entropieänderung im System, wenn der Prozess von  $i$  nach  $f$  abläuft (reversibel oder irreversibel).
- (2) Reversible Rückführung in den Ausgangszustand. Weil  $S$  eine Zustandsfunktion ist, ändert die Entropie im System um  $-dS$ .
- (3) Die Wärme, die dem System zur reversiblen Rückführung entzogen werden muss, ist  $-dq_{rev}$ . Das heisst, dass der Umgebung  $dq_{rev}$  zugeführt wird, so dass ihre Entropie um  $dS' = \frac{dq_{rev}}{T}$  zunimmt. (4.7)

(2)+(3) Die Entropieänderung des Gesamtsystems (= System+Umgebung) während der Rückführung ist null, weil der Prozess reversibel ist.

Aus  $-dS + dS' = 0$  folgt:  $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$  (4.8)

Wird anstelle einer infinitesimal kleinen Wärmemenge eine grössere Menge umgesetzt, so müssen wir die einzelnen Beiträge aufsummieren. Das heisst, dass über  $dq_{rev}/T$  integriert werden muss:  $\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$

Beispiel 1: Entropieänderung bei isothermer, reversibler Expansion eines idealen Gases.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

Wegen  $q_{rev} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$  finden wir:  $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

Aufgabe: Ein mol eines idealen Gases verdopple sein Volumen isotherm. Um wieviel ändert die Entropie des Systems?

Lösung:  $\Delta S = 1 \text{ mol} \cdot R \ln \frac{V_f}{V_i} = 1 \text{ mol} \cdot R \ln 2 = 1 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \ln 2 = 5.76 \frac{\text{J}}{\text{K}}$



(c) Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, 2003

Clausius, Rudolf Julius Emanuel  
Physiker, Koszalin, Polen, 1822;  
Bonn 1888.

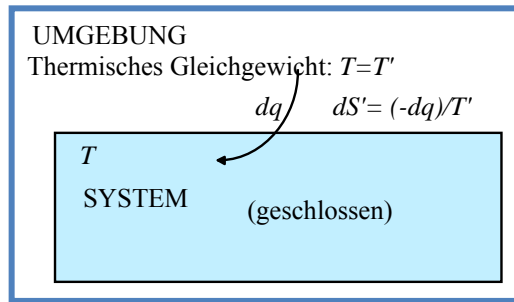
Mitbegründer der mechanischen  
Wärmetheorie; formulierte den 2.  
Hauptsatz der Thermodynamik  
und führte den Begriff der Entropie ein.

### 4.3.2 Entropie von irreversiblen Prozessen – Die Ungleichung von Clausius

- ◆ Das System stehe in thermischem und in mechanischem Kontakt mit seiner Umgebung.
- ◆ Das geschlossene System und seine Umgebung seien in thermischem aber nicht notwendigerweise in mechanischem Gleichgewicht.

Jede Zustandsänderung im System ist mit einer Änderung der Entropie  $dS$  des Systems und mit einer Änderung  $dS'$  der Entropie der Umgebung verbunden.

Die Gesamtänderung der Entropie (System+Umgebung) wird im Allgemeinen grösser als 0 sein, weil der Prozess irreversibel sein kann:  $\Delta S_{tot} \geq 0$ .



Figur 4.6: Schema zur Ungleichung von Clausius.

$$dS + dS' \geq 0$$

$$\text{oder } dS \geq -dS'$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.  $dq$  ist die Wärme, die von der Umgebung an das System geliefert wird.

Wegen  $dS' = -\frac{dq}{T'}$  und  $T=T'$  gilt für die Entropieänderung eines geschlossenen Systems, das in thermischem Gleichgewicht mit der Umgebung steht, die Ungleichung von Clausius.

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \text{bzw.} \quad \Delta S \geq \frac{\Delta q}{T} \quad \text{Ungleichung von Clausius (4.10)}$$

Für die Entropieänderung eines geschlossenen Systems, das im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung ist, gilt die Ungleichung von Clausius.

Beispiel 1: Irreversible, adiabatische Expansion des Systems:

Wegen  $dq=0$  gilt  $dS'=0$ .

Der 2. HS verlangt, dass die Summe  $dS+dS'$  grösser gleich Null ist:

$$dS + dS' \geq 0$$

Weil der Prozess irreversibel ist folgt:  $dS > 0$ .

Beispiel 2: Irreversible, isotherme Expansion eines idealen Gases ins Vakuum:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \rightarrow \quad dU = dq + dw = 0 \quad \rightarrow \quad dq = -dw$$

Bei freier Expansion ins Vakuum ist  $dw = 0$  und damit auch  $dq = 0$ .

Der Prozess ist irreversibel, also gilt:  $dS > 0$ .

In beiden Beispielen hat sowohl die Entropie des Systems, als auch jene des Systems + Umgebung zugenommen.

Aus  $dS \geq \frac{dq}{T}$  bzw.  $\Delta S \geq \frac{\Delta q}{T}$  folgt, dass Zufuhr einer gleichen Wärmemenge  $\Delta q$  bei tiefer Temperatur eine grössere Entropiezunahme zur Folge hat, als dies bei höherer Temperatur der Fall ist. Diese interessante Beobachtung können wir anhand der folgenden Überlegungen verstehen:

Bei hoher Temperatur sind die Moleküle eines Systems sehr wenig geordnet, sowohl was ihren räumlichen Aufenthalt als auch was die Besetzung möglicher Translations-, Rotations- und Schwingungszustände betrifft. Die Zufuhr einer kleinen zusätzlichen Energiemenge in Form von Wärme ruft nur eine relativ geringe Vergrösserung der Unordnung hervor, so wie auch kaum jemand etwas davon merkt, wenn Sie auf einer belebten Strasse niesen. Im Gegensatz dazu können die Moleküle bei tiefer Temperatur weitaus weniger Energieniveaus besetzen. Bei  $T \rightarrow 0$  wird nur gerade der Zustand niedrigster Energie besetzt. Wenn einem solchen System nur eine kleine Menge Wärme zugeführt wird, so macht sich dies viel stärker bemerkbar, etwa so, wie wenn Sie im stillen Lesesaal einer Bibliothek oder an einem Konzert während eines Pianissimo plötzlich niesen.

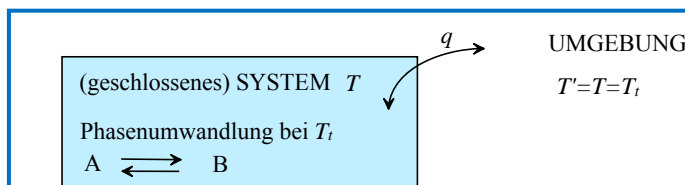
## 4.4 Entropieänderungen die spezifische Prozesse begleiten

### Entropieänderungen bei Phasenumwandlung bei der Umwandlungstemperatur.

Tabelle 4.2: Zahlenbeispiele für  $\Delta S$  in  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  bei 1 bar; Schmelzen ( $S_m$ ) Verdampfen ( $V$ ), Sieden ( $S_d$ ).

Stoff	$\Delta_{Sm}S$ ( $T_{Sm}/\text{K}$ )	$\Delta_{vS}$ ( $T_{sd}/\text{K}$ )
Ar	14.2 (83.8)	74.5 (87.3)
$C_6H_6$	38 (279)	87.2 (353)
$H_2O$	22 (273.15)	109 (373.15)
He	6 (3.5)	19.9 (4.22)

Bei der Umwandlungstemperatur  $T_{Trans}$  ist die Temperaturen der Umgebung und des Systems gleich:  $T=T'$ . Bei konstantem Druck ist die dem System zu- oder abgeführte Wärmemenge gleich der Enthalpieänderung:  $\Delta H=q_p$  (vgl. Abschnitt 2.6). Damit können wir für die Entropieänderung des Systems bei Phasenumwandlung schreiben:  $\Delta_{T_{Trans}}S = \frac{\Delta_{T_{Trans}}H}{T_{trans}}$  (4.11)



Figur 4.6: Wärmeaustausch bei einem Phasenübergang. Bei isothermem und isobarem Wärmetransport ist  $q_{rev}=\Delta H_{rev}$ . Falls der Phasenübergang exotherm ist ( $\Delta_{T_{Trans}}H < 0$ , wie etwa beim Gefrieren von Wasser), wird  $\Delta_{T_{Trans}}S$  negativ.

Trouton'sche Regel: Die molare Verdampfungsentropie  $\Delta_{vS}$  von Molekülen beträgt etwa  $85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Tabelle 4.3: Molare Verdampfungsentropien.

Stoff	$\Delta_{vH}/\text{kJmol}^{-1}$	$T_{sd}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{vS}/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Benzol	30.8	80.1	87.2
$CCl_4$	30.0	76.1	85.9
c-Hexan	30.1	80.7	85.1
$CH_4$	8.18	-161.5	73.2
$H_2O$	40.7	100.0	109.1

### Entropieänderung, wenn ein System aufgeheizt wird.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \quad \rightarrow \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \quad (4.12)$$

$$p = \text{konstant: } dq_{rev} = C_p dT \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p dT}{T} \quad (4.13)$$

$$V = \text{konstant: } dq_{rev} = C_V dT \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_V dT}{T} \quad (4.14)$$

### 4.5 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Beim absoluten Nullpunkt ist jede Form von thermischer Bewegung gelöscht. Diese Aussage stimmt mit dem Theorem von Nernst überein.

Die Entropieänderung einer Umwandlung verschwindet für 0 K.  
 $\Delta S \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$

Das Theorem von Nernst wird als 3. Hauptsatz der Thermodynamik wie folgt formuliert:

#### Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Wird die Entropie jedes Elements in seinem stabilen Zustand bei 0 K gleich Null gewählt, so weist jede Substanz eine positive Entropie auf, die bei 0 K gleich Null werden kann und die für alle ideal geordneten kristallinen Substanzen gleich Null wird.

Für ideal geordnete Systeme setzen wir  $S(0) = 0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  bei  $T = 0 \text{ K}$ . Daraus ergeben sich Absolutwerte von  $S$  bei  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Tabelle 4.4: Molare Standard-Entropien  $S_m^\ominus / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  bei 298 K

$C(f, \text{Graphit})$	5.7	$C(f, \text{Diamant})$	2.4
$Ag(f)$	42.55	$Cu(f)$	33.15
$H_2O(fl)$	69.9	$H_2O(g)$	188.825
$Ar(g)$	154.843	$CH_4(g)$	186.3

#### 4.5.1 Messen von Entropien

Die Entropie eines Systems bei der Temperatur  $T$  kann zu der Entropie bei  $T = 0 \text{ K}$  über die Bestimmung von  $C_p(T)$  in Bezug gebracht werden.

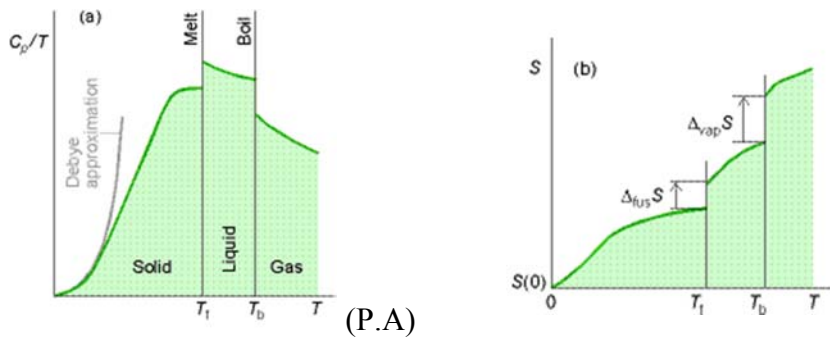
Bei jedem Phasenübergang muss unter isobaren Bedingungen  $\frac{\Delta_{T_{\text{trans}}H}}{T_{\text{trans}}}$  zugezählt werden.

Beispiel: fest  $\rightarrow$  flüssig  $\rightarrow$  gasförmig  
 $\uparrow \qquad \qquad \uparrow$   
 $\frac{\Delta_{Sm}H}{T_{Sm}} \qquad \frac{\Delta_{V}H}{T_{Sd}}$

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{Sm}} \frac{C_p(f)}{T} dT + \frac{\Delta_{Sm}H}{T_{Sm}} + \int_{T_{Sm}}^{T_{Sd}} \frac{C_p(fl)}{T} dT + \frac{\Delta_{V}H}{T_{Sd}} + \int_{T_{Sd}}^T \frac{C_p(g)}{T} dT \quad (4.15)$$

Alle Größen, ausser  $S(0)$ , können kalorimetrisch bestimmt werden. Bei  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  wird es allerdings sehr schwierig, Wärmekapazitäten zu messen. Man verwendet deshalb die Debye-Extrapolation:

$$C_p =_{\text{für } T \rightarrow 0} aT^3 \quad (4.16)$$



Figur 4.7: Das Diagramm (a) zeigt, wie  $C_p/T$  mit der Temperatur ändert und es illustriert die Debye-Extrapolation. Im Diagramm (b) wird die Zunahme der Entropie mit der Temperatur gezeigt. Bei Phasenänderungen ändert die Entropie bei konstanter Temperatur jeweils sprunghaft. Vergleichen Sie diese beiden Diagramme mit Figur 4.3.

Die **Standard-Bildungsentropie**  $\Delta_B S^\ominus$  eines Systems, das sich aus  $J=1,2,\dots,N$  Komponenten zusammensetzt, berechnet sich nach der folgenden Formel:

$$\Delta_B S^\ominus = \sum_J \nu_J S_J^\ominus \quad (4.17a)$$

Die **Standard-Reaktionsentropie**  $\Delta_R S^\ominus$  eines Systems, das sich aus  $J=1,2,\dots,N$  Komponenten zusammensetzt, ist die Differenz der Entropie der reinen Produkte und der reinen Edukte; alle Substanzen befinden sich dabei bei der gleichen Temperatur in ihrem jeweiligen Standardzustand.

$$\Delta_R S^\ominus = \sum_{J=1}^N \nu_J \Delta_B S^\ominus(J) \quad (4.17a)$$

## 4.6 Die Effizienz von Wärmemaschinen

Wenn eine Maschine Arbeit leisten soll, so muss sie spontan funktionieren. Das heisst, dass  $\Delta S$  grösser als Null ist:  $\Delta S > 0$ .

**Frage:** Wie gross ist die maximale Arbeit, die eine Wärmemaschine (als geschlossenes System) an der Umgebung leisten kann, wenn sie zwischen zwei Temperaturen  $T_h$  und  $T_c$  arbeitet,  $T_h > T_c$ ?

Figur 4.8: Wird die Energiemenge  $q_h$  bei der Temperatur  $T_h$  als Wärme einem heissen Reservoir entnommen, so nimmt dessen Entropie um

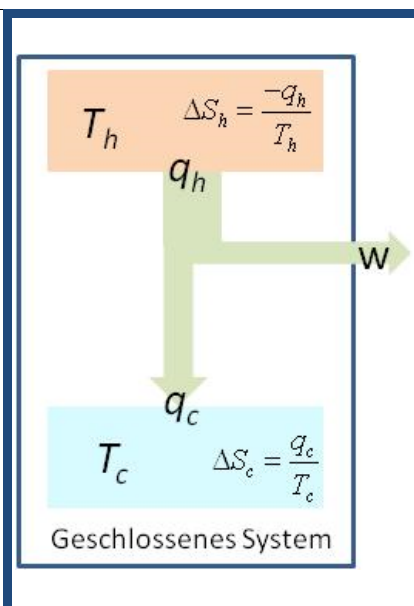
$$\Delta S_h = -\frac{q_h}{T_h} \quad \text{ab.}$$

Wird die Energiemenge  $q_c$  einem kalten Reservoir bei der Temperatur  $T_c$  zugeführt, so nimmt dessen Entropie um

$$\Delta S_c = \frac{q_c}{T_c} \quad \text{zu.}$$

Für die gesamte Entropieänderung  $\Delta S_{tot}$  des geschlossenen Systems ergibt sich:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h = \frac{q_c}{T_c} - \frac{q_h}{T_h} \geq 0$$





Da  $T_c < T_h$  ist, kann die Bedingung  $\Delta S_{tot} \geq 0$  auch für  $q_c < q_h$  bis zu einem gewissen Grad aufrechterhalten werden. Die Differenz  $q_h - q_c$  kann somit in einem spontanen Prozess in Arbeit  $w$  umgewandelt werden.

$$\Delta S_{tot} = \frac{q_c}{T_c} - \frac{q_h}{T_h} \geq 0 \text{ ist erfüllt, falls gilt: } q_c \geq q_h \frac{T_c}{T_h}.$$

Die Innere Energie des Systems plus Umgebung (an der Arbeit geleistet wird) ist konstant:  $\Delta U = q + w = 0$ .

Damit gilt:  $w = -q = -(q_c - q_h) = q_h - q_c$ .

Falls der Prozess reversibel geführt wird gilt:  $q_c = q_h \frac{T_c}{T_h}$  und wir finden:

$$w_{max} = q_h - q_c = q_h \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) \quad (4.18)$$

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$\varepsilon$  ist die Carnot-Effizienz einer ideal arbeitenden Wärmemaschine. (4.19)

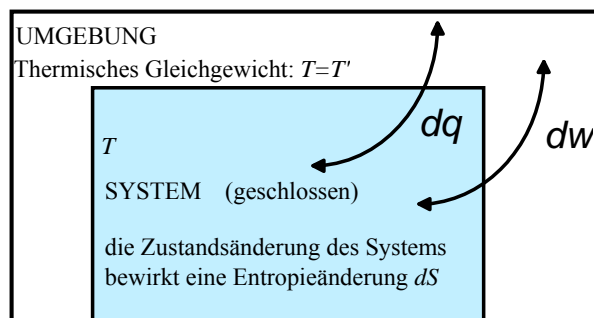
## 4.7 Die Freie Energie $A$ und die Freie Enthalpie $G$

Wir wissen, dass es sowohl exotherme als auch endotherme chemische Reaktionen gibt die spontan ablaufen. Wir wissen auch, dass für Zustandsänderungen in einem geschlossenen System, das im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung steht, die Ungleichung (4.10) von Clausius gilt. Gleichzeitig ist der erste Hauptsatz immer erfüllt. Gesucht ist eine Funktion, die eindeutig angibt, in welche Richtung eine chemische Reaktion abläuft.



**Figur 4.8:** Erwünschte Eigenschaft einer Funktion, die uns die Richtung einer spontanen chemischen Reaktion angibt.

Eine solche Funktion lässt sich anhand der folgenden Überlegungen finden.



**Figur 4.9:** Das System sei geschlossen und im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung. Es kann mit der Umgebung Wärme und Arbeit austauschen.

Wir untersuchen einfachheitshalber zunächst Prozesse, für die ausser Volumenarbeit keine Arbeit in Frage kommt ( $dw_e = 0$ ).

Im System gilt deshalb als Kriterium für spontane Prozesse die Ungleichung von Clausius:

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \text{ oder anders geschrieben } dq - TdS \leq 0 \quad (4.20)$$

A) Zwischen dem System und der Umgebung werde Wärme bei  $V = \text{konstant}$  übertragen; d.h. keine Volumenarbeit. Unter dieser Voraussetzung gilt:

$$dU = dq_V.$$

Falls der Prozess spontan abläuft finden wir durch Einsetzen von  $dq_V$  in Gleichung (4.20):

$$dU - TdS \leq 0.$$

Die folgenden Aussagen sind mit der Ungleichung von Clausius verträglich:

$$\text{Für } dU = 0 \text{ gilt } dS_{U,V} \geq 0.$$

$$\text{Aus } dS = 0 \text{ folgt } dU_{U,V} \leq 0.$$

B) Zwischen dem System und der Umgebung werde Wärme bei  $p = \text{konstant}$  übertragen; d.h. Volumenarbeit  $pdV$  ist zugelassen. Unter dieser Voraussetzung gilt:  $dH = dq_p$ .

Falls der Prozess spontan abläuft finden wir durch Einsetzen von  $dq_p$  in Gleichung (4.20):

$$dH - TdS \leq 0.$$

Die folgenden Aussagen sind mit der Ungleichung von Clausius verträglich:

$$\text{Für } dH = 0 \text{ gilt } dS_{H,p} \geq 0.$$

$$\text{Aus } dS = 0 \text{ folgt } dH_{S,p} \leq 0.$$

Beobachtung: Weder  $dU$ ,  $dH$  noch  $dS$  einzeln geben die Richtung einer Reaktion an. Für die Differenzen  $dU - TdS$  und  $dH - TdS$  hingegen gilt immer, dass sie kleiner gleich Null sein müssen damit eine Reaktion spontan ablaufen kann. Dies entspricht einer Funktion, wie sie in Figur 4.8 gezeichnet ist. Das führt zur Idee neue Funktionen zu definieren:

$dU - TdS \leq 0$  IDEE: wir definieren die neue Funktion:

$$dA := dU - TdS \quad (\text{Helmholtz}) \quad (4.21a)$$

$dH - TdS \leq 0$  IDEE: wir definieren die neue Funktion:

$$dG := dH - TdS \quad (\text{Gibbs}) \quad (4.21b)$$

**A und G sind Zustandsfunktionen, genauso wie U, H, S und T, aus denen sie hervorgegangen sind.**

Ergebnis:				
Freie Energie A	$A = U - TS$	$dA = dU - TdS$	$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$	(4.22)
Freie Enthalpie G	$G = H - TS$	$dG = dH - TdS$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	
Damit können wir die Bedingung für spontane Änderungen im geschlossenen System wie folgt angeben:				
$dA_{T,V} \leq 0 \quad \text{und} \quad dG_{T,p} \leq 0$				(4.22a)

Zu Ehren von Herrn Gibbs wird die Freie Enthalpie  $G$  auch als Gibbs-Enthalpie oder als Gibbs'sche Freie Enthalpie bezeichnet.

### 4.7.1 Einige Überlegungen zur Freien Enthalpie $G$

Aus  $dG_{T,p} \leq 0$  für spontane Prozesse im (geschlossenen) System folgt, dass chemische Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck spontan nur in Richtung von kleiner werdendem  $G$  ablaufen.

Beispiel 1: Spontane endotherme Reaktion bei  $T$  und  $p$  konstant,  $dH_{T,p} > 0$ . Findet eine Reaktion in einem adiabatischen Behälter statt, so führt eine **endotherme Reaktion** ( $\Delta H_{System} > 0$ ) zu einer Temperaturerniedrigung im Behälter. Damit die Reaktion spontan abläuft, muss gelten  $dG_{T,p} \leq 0$ .

Aus  $dH_{T,p} > 0$  folgt wegen  $dG_{T,p} = dH - TdS \leq 0$  für spontane Prozesse  $TdS_{T,p} > 0$ .

⇒ **Endotherme Reaktionen bewirken somit eine Zunahme der Entropie im System.**

Beispiel 2: Maximale Arbeit eines reversiblen Prozesses bei  $T$  und  $p$  konstant.

$$dG = dH - TdS$$

$$\begin{array}{ccccc} \uparrow & & & & \\ dH = dU + d(pV) = dq & + & dw & + & d(pV) \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ dq = TdS & & dw = dw_e - pdV & & d(pV) = pdV + Vdp \\ & & \text{(reversibel!)} & & \end{array}$$

$$dG = dq + dw + d(pV) - TdS = dw + d(pV) = dw_e - pdV + pdV + Vdp = dw_e + Vdp$$

Für  $p = \text{konstant}$  folgt daraus:  $dG_{p,T} = dw_e$  bzw.  $\Delta G_{p,T} = w_e$

Weil der Prozess reversibel ist, können wir auch schreiben:

$$\Delta G_{p,T} = w_{e,max} \quad (4.23)$$

$dG_{p,T}$  (bzw.  $\Delta G_{p,T}$ ) entspricht also gerade der maximalen Arbeit eines reversiblen Prozesses bei  $T$  und  $p$  konstant.

### 4.7.2 Die Freie Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_B G^\ominus$

Aus der Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_B H^\ominus$  und der Standard-Bildungsentropie  $\Delta_B S^\ominus$  kann man die **Freie Standard-Bildungsenthalpie**  $\Delta_B G^\ominus$  gewinnen.

$$\Delta_B G^\ominus = \Delta_B H^\ominus - T \Delta_B S^\ominus \quad (4.24)$$

Definition:

**Die Freie Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_B G^\ominus$**

**ist die Freie Standard-Enthalpie für die Bildung der Verbindungen aus den Elementen in ihren Standardzuständen.**

**Die Freie Standard-Bildungsenthalpie aller Elemente in ihrem Referenzzustand ist gleich Null.**

(Der Referenzzustand eines Elements ist dessen stabilste Form bei der gegebenen Temperatur und einem Druck von 1 bar.)

Tabelle 4.5: Zahlenbeispiele für Freie Standard-Bildungsenthalpien.

Stoff	$\Delta_B G^\ominus$ (298.15 K) kJ mol <sup>-1</sup>
C(f,Graphit)	0.0
C(f,Diamant)	2.9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (fl)	124.3
CH <sub>4</sub> (g)	-50.7
CO <sub>2</sub> (g)	-394.4
CO(g)	-137.2
H <sub>2</sub> O(fl)	-237.1
H <sub>2</sub> O(g)	-228.57
NH <sub>3</sub> (g)	-16.5
NaCl(f)	-384.1

### 4.7.3 Die Freie Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$

$\Delta_R G^\ominus$  kann analog wie bei  $U$ ,  $H$  und  $S$  ausgedrückt werden; vgl. (2.14).

$$\Delta_R G^\ominus = \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta_B G^\ominus(j) \quad (4.24)$$

Beispiel:  $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

$$\nu_{CO} = -1 \quad \nu_{O_2} = -1/2 \quad \nu_{CO_2} = 1$$

$$\Delta_R G^\ominus = \nu_{CO_2} \Delta_B G^\ominus(CO_2, g) + \nu_{CO} \Delta_B G^\ominus(CO, g) + \nu_{O_2} \Delta_B G^\ominus(O_2, g)$$

$$\Delta_R G^\ominus / \text{kJmol}^{-1} = 1 \times (-394.4) - 1 \times (-137.2) - 1/2 \times (0.) = -257.2$$

### 4.7.4 Die Richtung eines spontanen Prozesses

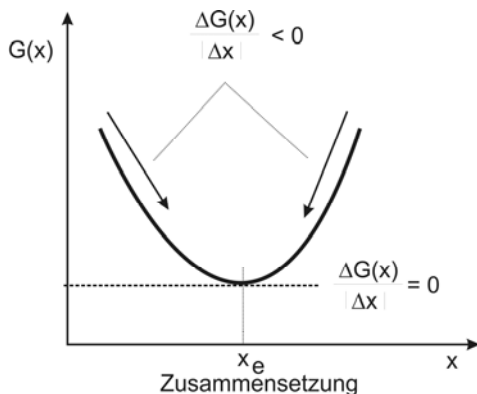
Das Kriterium  $dG_{T,p} \leq 0$  bzw.  $\Delta G_{T,p} \leq 0$  für die Richtung eines spontanen Prozesses können wir so interpretieren, dass chemische Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck dann freiwillig ablaufen, wenn sie mit einer Abnahme der Freien Enthalpie des geschlossenen Systems verbunden sind.

Wir untersuchen die Reaktion  $A \rightarrow B$  unter isothermen und isobaren Bedingungen (das entspricht einem thermostatisierten Reaktionsgefäß dessen Druck gleich dem Umgebungsdruck ist). Die Anfangskonzentrationen seien  $[A]_0$  und  $[B]_0$ . Die Änderung der Konzentrationen wird mit der Reaktionsvariablen  $x$  ausgedrückt:

$$[A] = [A]_0 - x \quad \text{und} \quad [B] = [B]_0 + x$$

$$\text{Reaktionsquotient: } Q(x) = \frac{[B]}{[A]} = \frac{[B]_0 + x}{[A]_0 - x}$$

Die Freie Enthalpie hängt von den Konzentrationsverhältnissen ab, was symbolisch durch  $G(x)$  ausgedrückt wird. Eine Reaktion findet dann statt, wenn  $\frac{\Delta G(x)}{|\Delta x|} < 0$  erfüllt ist. Wir veranschaulichen diese Bedingung in Figur 4.10.



Figur 4.10: Verlauf der Freien Enthalpie entlang der Reaktionsvariablen  $x$ . Bei  $x = x_e$  ändert die Konzentration nicht mehr, da jede Änderung die Bedingung  $\frac{\Delta G(x)}{|\Delta x|} < 0$  verletzen würde. Das System befindet sich bei  $x = x_e$  im Gleichgewicht.

## 4.8 Übungsaufgaben

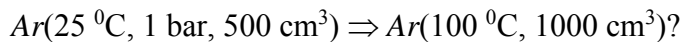
4.1 Berechnen Sie unter Verwendung von  $S = k_B \ln W$  die Entropie von 1 mol  $CO(f)$  bei  $T = 0$  K, unter der Annahme, dass  $CO$  bei gleicher Energie zwei äquivalente Orientierungen annehmen kann.

4.2 Berechnen Sie die Entropieänderung in der Umgebung  $\Delta S'$ , beim Phasenübergang  $H_2O(f)/H_2O(fl)$  unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur.

4.3 Um wieviel ändert die Entropie des Systems, wenn ein ideales Gas isotherm von  $V_i$  nach  $V_f$  expandiert?

4.4 Schätzen Sie unter Verwendung der Regel von Trouton die molare Verdampfungsenthalpie von  $Br_2$  ( $T_{sd} = 59.2$  °C).

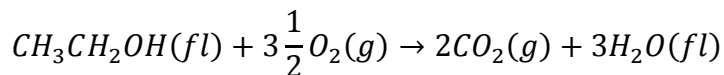
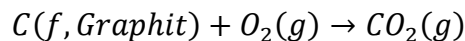
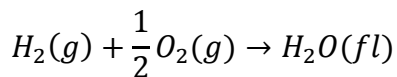
4.5 Um wieviel ändert die Entropie von Argon beim folgend Vorgang:



4.6 Die Wärmekapazität von Gold ist bei 10 K gleich  $0.43 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Wie gross ist die molare Entropie von Gold bei 14 K?

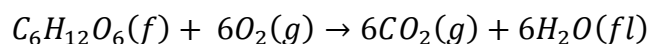
4.7 Berechnen Sie die Standard-Reaktionsentropien der folgenden Reaktionen bei Raumtemperatur:



4.8 Beschreiben Sie das (thermodynamische) Funktionsprinzip einer Kältemaschine.

4.9 Berechnen Sie das Verhältnis der Leistungen  $P_a/P_b$ , die zur Aufrechterhaltung der Temperaturen desselben Objektes benötigt werden: a)  $0$  °C, bei  $20$  °C Umgebungstemperatur; b)  $1$  mK, bei  $1.0$  K Umgebungstemperatur.

4.10 Für die Oxidation von Glukose zu Kohlendioxid und Wasser bei  $25$  °C nach



liefern kalorimetrische Messungen die folgenden Werte:

$$\Delta_R U^\ominus = -2808 \text{ kJ/mol und } \Delta_R S^\ominus 182.4 \text{ J/(mol K)}.$$

Wieviel dieser Energie kann

a) maximal als Wärme und wieviel

b) maximal als Arbeit extrahiert werden?

4.11 Berechnen Sie die Änderung  $\Delta_R G^\ominus$  der folgenden Reaktion, bei Raumtemperatur:  $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ .

Bei welcher Temperatur ist  $\Delta_R G^\ominus$  gerade gleich Null?

4.12 Wieviel Energie steht für die Unterhaltung der Muskelaktivität aus der Oxidation von 1 mol Glukose Molekülen (bei  $37$  °C) zur Verfügung?

Welche Höhe kann ein  $70$  kg schwerer Mensch mit  $100$  g Glucose maximal überwinden?

## 5 Verknüpfung des Ersten und des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik

Die Freie Enthalpie  $G$  beinhaltet den Ersten und den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Die Eigenschaften der Freien Enthalpie erlauben weitreichende Aussagen über chemische, biochemische und biologische Systeme. In diesem Kapitel erarbeiten wir die Grundlagen dafür, diese neue Funktion zu nutzen. Wir werden die sogenannten Maxwell Relationen, die Gibbs-Helmholtzgleichung, das Chemische Potential und die Fugazität kennenlernen.

### 5.1 Kombinieren des 1. und des 2. Hauptsatzes

Untersucht wird eine reversible Änderung in einem geschlossenen System, bei der nur Volumenarbeit zugelassen ist und bei der die stoffliche Zusammensetzung des Systems konstant bleibt. Im Kapitel 3.3 hatten wir festgestellt, dass die Änderung der Inneren Energie

$$dU = dq + dw$$

unter dieser Voraussetzung mit Hilfe der Wärmekapazität  $C_V$  und der Volumenkapazität  $\pi_T$  ausgedrückt werden kann:

$$dU = C_V dT + \pi_T dV \quad \text{Somit können wir schreiben: } U = U(T, V) \quad (3.21)$$

Gesucht ist eine Möglichkeit,  $dq$  durch die Entropie  $dS$  zu substituieren. Weil für reversible Prozesse  $dS = dq_{rev}/T$  gilt und weil die Summe  $dq + dw$  immer gleich gross ist, unabhängig davon, ob die Zustandsänderung reversibel oder irreversibel erfolgt, können wir schreiben:

$dU = \underset{\substack{\text{reversibel} \\ \uparrow}}{dq} + \underset{\substack{\text{reversibel} \\ \uparrow}}{dw}$ $\qquad \qquad TdS \qquad \qquad -pdV$ <p>Daraus folgt: <span style="float: right;"><math>dU = TdS - pdV</math></span></p>
---

$$dU = TdS - pdV \quad \text{und somit} \quad U = U(S, V) \quad (5.1)$$

Weil  $U$  eine Zustandsfunktion ist, gilt Gleichung (5.1) auch für nichtreversible Änderungen!

Die Beziehungen  $TdS = dq$  und  $-pdV = dw$  gelten nur im Fall reversibler Änderungen.

Bei irreversiblen Änderungen im geschlossenen System ist  $TdS > dq$  (Clausius). Daraus folgt auch, dass bei irreversiblen Änderungen  $|-pdV|$  grösser ist als  $|dw|$ , weil maximale Arbeit nur in reversiblen Prozessen geleistet wird.

Die Gleichung  $dU = TdS - pdV$  verknüpft Aussagen des Ersten und des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Sie gilt für jedes geschlossene System, in dem nur Volumenarbeit geleistet wird. Die Gleichung (5.1) wird wegen ihrer Bedeutung Fundamentalgleichung der Thermodynamik genannt.

In (3.21) haben wir die Innere Energie als Funktion von  $T$  und  $V$  beschrieben, während wir sie hier als Funktion von  $S$  und  $V$  ausdrücken  $U = U(S, V)$ :

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

Koeffizientenvergleich

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

$$dU = TdS - pdV \quad (5.2)$$

$dU$  ist ein totales (exaktes) Differential. Somit gilt der Satz von Schwarz:

$$df = gdx + hdy$$

$df$  ist ein totales Differential, wenn gilt: (3.5)

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

Wir wenden den Satz von Schwarz auf (5.2) an und erhalten:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (5.3)$$

Diese Beziehung wird als **1. Maxwell Relation** bezeichnet. Auf ähnliche Art können drei weitere sogenannte Maxwell Relationen gefunden werden. Diese Gleichungen leisten bei Umformungen immer wieder nützliche Dienste.

Maxwell Relationen:

	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$	M1 aus U M2 aus G (5.4)
	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$	M3 aus H M4 aus A (5.5)

Beispiel: Änderung der Inneren Energie mit dem Volumen.

Im 3. Kapitel hatten wir zur Herleitung von  $C_p - C_V = \frac{\alpha p^2}{k_T} TV$  (3.43) die Beziehung  $\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$  (3.42b) verwendet. Wir sind jetzt in der Lage, diese Beziehung herzuleiten. Weil die Entropie eine Funktion der Temperatur ist, können wir schreiben:  $U(S, V) = U(S(T), V)$ . Wir wissen aus (3.14), dass für Funktionen vom Typ  $f(x, y(z))$  folgendes gilt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (3.14)$$

Anwendung dieser Eigenschaft auf  $U(V, S(T))$ :

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

Mit Hilfe der 4. Maxwellrelation finden wir Gleichung (3.42b):

$$\pi_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (3.42b)$$

Diese Gleichung wird auch als "Thermodynamische Zustandsgleichung" bezeichnet, weil sie die Volumenkapazität  $\pi_T$  (3.20) als Funktion der Variablen  $p$  und  $T$  beschreibt.

## 5.2 Eigenschaften der Freien Enthalpie

Wir setzen wie bisher voraus, dass die Zusammensetzung des (geschlossenen) Systems konstant bleibe.

$G=H-TS$ $dG=dH-d(TS)$	$H=U + pV$ $dH=dU + d(pV)$ $\uparrow$ $dU=TdS-pdV$ $dH=TdS-pdV+pdV+Vdp$ <b><math>dH=TdS+Vdp</math></b>	(5.6a)
$dG=TdS+Vdp-TdS-SdT$	<b><math>dG=Vdp-SdT \Rightarrow G=G(p,T)</math></b>	(5.6b)
$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$	$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$	(5.6c)
	Koeffizientenvergleich	
$dG = Vdp - SdT$	$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$	

Zu  **$dG=Vdp-SdT$** :

Weil die Entropie einen positiven Wert aufweist folgt, dass  $G$  bei konstantem Druck mit zunehmender Temperatur abnimmt und zwar umso schneller, je grösser  $S$  ist.

Aus  $dG = Vdp - SdT$  folgt auch die 2. Maxwell Relation:  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$

Aufgabe: Wie gross ist die Änderung der molaren Freien Enthalpie von  
 a) flüssigem Wasser, das als inkompressibel angesehen wird,  
 b) von Stickstoff, der als ideales Gas behandelt wird,  
 bei isothermer Kompression von 1 bar auf 2 bar bei 300 K.

Lösung: Die isotherme Änderung ( $dT=0$ ) der **molaren** Freien Enthalpie kann aufgrund von (5.6b) wie folgt ausgedrückt werden:

$$dG_{m,T} = V_m dp \quad \text{bzw.} \quad \Delta G_{m,T} = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

Falls die Änderung des Molvolumens  $V_m$  mit dem Druck bekannt ist, so kann dieses Integral ausgewertet werden.

zu a): Unter der Annahme, dass flüssiges Wasser als inkompressibel angesehen werden darf, ist das Molvolumen konstant. Deshalb kann  $V_m$  vor das Integral gezogen werden:

$$\Delta G_{m,T} = V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = V_m (p_f - p_i)$$

$$\Delta G_{m,T} = V_m \Delta p \quad (5.7a)$$



Zahlenwerte: Mit  $V_m(\text{H}_2\text{O}(\text{fl}), 300 \text{ K}) \cong 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  finden wir:  
 $\Delta G_m = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3}) 10^5 \text{ Pa} = 1.8 \text{ J/mol}$  ( $1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ Nm}^{-2} \text{ m}^3 = 1 \text{ J}$ )

zu b):  $V_m = \frac{RT}{p}$  einsetzen in  $\Delta G_{m,T} = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$  liefert:

$$\Delta G_{m,T} = \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p}. \text{ Ausführen der Integration:}$$

$$\Delta G_{m,T} = RT \ln \frac{p_f}{p_i}. \quad (5.7b)$$

Das ist ein wichtige Ergebnis, dem wir bei der Beschreibung der Druckabhängigkeit des Chemischen Potential von Gasen wieder begegnen werden.  
 Zahlenwert:  $\Delta G_m = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 2 = 1.7 \text{ kJmol}^{-1}$

Beobachtung:

$\Delta G_m$  nimmt in beiden Fällen zu. Beim idealen Gas jedoch etwa  $10^3$  mal mehr.

### 5.2.1 Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie

Wir haben in Gleichung (5.6c) festgestellt, dass die Änderung der Freien Enthalpie mit der Temperatur gleich dem negativen Wert der Entropie ist:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (5.6c)$$

Wird dieses Ergebnis in  $G=H-TS$  eingesetzt, so ergibt sich ein wichtiger Zusammenhang, der als Gibbs-Helmholtz Gleichung bekannt ist:

$$\begin{aligned} G = H - TS \quad \Rightarrow \quad S &= \frac{H-G}{T} \\ \uparrow & \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G-H}{T} \\ S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Wir werden gleich sehen, dass es günstig ist, die Formel  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G-H}{T}$  in die

Form  $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \dots$  zu bringen:

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

Das heisst, dass gilt:  $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$

Insbesondere für  $G$  und  $H$  sind nur die Änderungen  $\Delta G$  und  $\Delta H$  der Beobachtung zugänglich. Eine analoge Rechnung wie oben liefert:

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

Das ist die **Gibbs-Helmholtz Gleichung**, die wir wegen ihrer Bedeutung einrahmen! Wir werden dieser Gleichung später wieder begegnen.

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

bzw.

**Gibbs-Helmholtz Gleichung** (5.8)

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

### 5.3 Das Chemische Potential eines idealen Gases

Ein ideales Gas ist bei  $p^\ominus = 1$  bar in seinem Standardzustand. Nach Gleichung (5.7b) gilt:  $\Delta G_{m,T} = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$ .

Wir drücken  $\Delta G_{m,T}$  durch die Differenz  $G_{m,f} - G_{m,i}$  aus:

$$G_{m,f} = G_{m,i} + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Wird als Anfangsdruck  $p_i = p^\ominus$  gewählt, so gilt:  $G_m = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$  (5.9a)

Mit  $G_m = G/n$  folgt:  $G = G^\ominus + nRT \ln \frac{p}{p^\ominus}$  (5.9b)

In Formel (5.9b) ist die Freie Enthalpie eine Funktion von  $p$ ,  $T$  und von der Molzahl  $n$ . Wir schreiben deshalb:  $G = G(p, T, n)$ . Für die Änderung der Freien Enthalpie  $dG$  mit  $p \rightarrow p+dp$ ,  $T \rightarrow T+dT$  und  $n \rightarrow n+dn$  gilt somit:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} dn \quad (5.10)$$

Wegen ihrer grossen Bedeutung wird die Änderung der Freien Enthalpie mit der Molzahl  $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$  Chemisches Potential  $\mu$  genannt.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \quad \mu \text{ heisst } \mathbf{\text{Chemisches Potential}} \quad (5.11)$$

Weil das Chemische Potential angibt, um wieviel die Freie Enthalpie ändert wenn die Substanzmenge im System ändert, können wir jetzt auch offene Systeme beschreiben und solche, bei denen die Zusammensetzung ändert.

$$G = nG_m$$

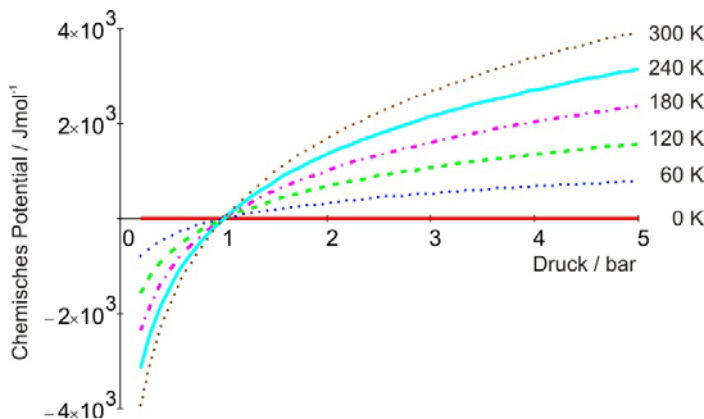
$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial(nG_m)}{\partial n}\right)_{p,T} = G_m$$

Daraus folgt mit (5.9a) für ideale Gase:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (5.12)$$

**Für eine reine Substanz gilt offensichtlich:  $\mu = G_m$ .**

In Figur 5.1 wird bei mehreren Temperaturen gezeigt, wie das Chemische Potential eines idealen Gases mit dem Druck  $p$  ändert.



**Figur 5.1:**  
Änderung des Chemischen Potentials  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$  eines idealen Gases als Funktion des Drucks, bei verschiedenen Temperaturen; mit  $\mu^\ominus = 0$ .

**Beispiel:** Um wieviel ändert das Chemische Potential von Wasser, wenn dieses bei 1 bar und 298 K verdampft? ( $H_2O(fl) \rightarrow H_2O(g)$  1 bar, 298 K)

Für reine Substanzen gilt:  $\mu = \Delta_B G_m$ .

$$\Delta_V \mu(H_2O) = \Delta_B G_m^\ominus(H_2O(g)) - \Delta_B G_m^\ominus(H_2O(fl))$$

$$\Delta_V \mu(H_2O) = -228.57 \text{ kJ mol}^{-1} - (-237.13 \text{ kJ mol}^{-1}) = 8.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Wir verwenden immer dieselbe Art, die Differenz einer Grösse  $X$  anzugeben:

$$\Delta X = X_{\text{Endzustand}} - X_{\text{Anfangszustand}}$$

## 5.4 Reale Gase und Fugazität

Wir haben festgestellt, dass das Chemische Potential eines idealen Gases als  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$  ausgedrückt werden kann. Bei realen Gasen werden Abweichungen von dieser Formel beobachtet. Wie sollte eine Formel aussehen, mit der das Chemische Potential aller Gase korrekt ausgedrückt werden kann und die im Grenzfall in jene für ideale Gase übergeht?

Die Art wie dieses Problem gelöst wird illustriert den sehr pragmatischen Charakter der Thermodynamik. Es wird eine Grösse  $f$  eingeführt die von der Art sein soll, dass die folgende Gleichung immer richtig ist:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad (5.13)$$

$f$  wird als **Fugazität** (=Flüchtigkeit) bezeichnet.

Es ist notwendig, das Chemische Potential eines Gases auf einen eindeutig definierten Standardzustand zu beziehen. Dazu dient die folgende Definition:

**Definition:** Der **Standardzustand** eines realen Gases ist ein hypothetischer Zustand, in welchem sich das Gas bei  $p^\ominus = 1$  bar befindet und ideal verhält.

Eine Konsequenz dieser Definition ist, dass reale Gase im Standardzustand ideales Verhalten aufweisen. Weiter erweist es sich als praktisch, den Zusammenhang zwischen der Fugazität und dem Druck als Produkt einer dimensionslosen Grösse  $\gamma$  und  $p$  auszudrücken. Die dimensionslose Grösse  $\gamma$  heisst **Fugazitätskoeffizient**.

$f = \gamma p$	Mit $\lim_{p \rightarrow 0} \gamma = 1$	(5.14)
$\gamma$ ist dimensionslos und heisst	<b>Fugazitätskoeffizient</b>	

Damit kann das Chemische Potential wie folgt ausgedrückt werden:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{\gamma p}{p^\ominus} = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln \gamma \quad (5.15)$$

Diese Art der Beschreibung des Chemischen Potentials hat sich in allen Bereichen der Chemie, der Biochemie und der Biologie bewährt.

Gesucht: Zusammenhang zwischen dem Fugazitätskoeffizienten  $\gamma$  und dem in 1.4 besprochenen Kompressionsfaktor  $Z = \frac{pV_m}{RT}$  (1.10).

Wir untersuchen ein geschlossenes System das nur Volumenarbeit leisten kann und vergleichen das Verhalten eines realen mit demjenigen eines idealen Gases bei der Kompression von  $p'$  nach  $p$ .

Aus  $G_f - G_i = \int_{p'}^p V_m dp$  folgt für die Änderung des Chemischen Potentials bei einer Kompression von  $p'$  nach  $p$ :

$$\text{reale Gase:} \quad \mu - \mu' = \int_{p'}^p V_m dp = RT \ln \frac{f}{f'}$$

$$\text{ideale Gase:} \quad \mu_{id} - \mu'_{id} = \int_{p'}^p V_m^{(id)} dp = RT \ln \frac{p}{p'}$$

---


$$\text{Differenz: } (\mu - \mu_{id}) - (\mu' - \mu'_{id}) = \int_{p'}^p (V_m - V_m^{(id)}) dp = RT \left( \ln \frac{f}{f'} - \ln \frac{p}{p'} \right) = RT \ln \frac{fp'}{f'p}$$

Für immer kleiner werdenden Druck  $p'$  ( $p' \rightarrow 0$ ) nähert sich der Wert von  $f'$  immer mehr  $p'$  ( $f' \rightarrow p'$ ).

Das heisst, dass gilt:  $\lim_{p' \rightarrow 0} \frac{p'}{f'} = 1$ .

Das wiederum heisst, dass die Differenz  $(\mu' - \mu'_{id})$  verschwindet:

$$\lim_{p' \rightarrow 0} (\mu' - \mu'_{id}) = 0 .$$

Unter dieser Bedingung erhalten wir das folgende Ergebnis:

$$\mu - \mu_{id} = \int_{p_i}^{p_f} (V_m - V_m^{(id)}) dp = RT \ln \frac{f}{p} = RT \ln \gamma .$$

Daraus finden wir die gesuchte Gleichung:

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_{p'}^p (V_m - V_m^{(id)}) dp , \quad (5.16)$$

in der wir  $V_m$  und  $V_m^{(id)}$  durch den Kompressionsfaktor  $Z$  ersetzen können:

$$Z_{real} = \frac{pV_m}{RT} \quad \text{bzw.} \quad Z_{ideal} = \frac{pV_m^{(id)}}{RT} \quad \text{wobei } Z_{ideal} = 1 ,$$

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \frac{Z_{real} RT}{p} - \frac{RT}{p} \right) dp = \int_0^p \frac{Z_{real} - 1}{p} dp .$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir den Fugazitätskoeffizienten aus dem Kompressionsfaktor  $Z$  berechnen, wobei wir jetzt auf den Index "real" verzichten:

$$\ln \gamma = \int_0^p \frac{Z - 1}{p} dp . \quad (5.17)$$

Falls  $Z(p)$  bekannt ist (als Messpunkte, z.B. Figur 1.5, oder aus einer Theorie), so kann  $\gamma(p)$  und damit auch  $\mu(p)$  berechnet werden. Eine solche Berechnung ist für ein van-der-Waals Gas in Figur 5.2 illustriert. Dabei nutzen wir das Prinzip der Übereinstimmenden Zustände, Gleichung (1.14); vgl. dazu auch Figur 1.11.

**Zusammenhang zwischen der Fugazität und dem Kompressionsfaktor für ein van-der-Waals Gas**

Formel (5.15)

$$\ln \gamma := \int_0^{p'} \frac{Z - 1}{p} dp$$

Reduzierten Variablen:  $p_r, T_r$  und  $V_r$ .

Kompressionsfaktor (Kapitel 1.4)

$$Z := \frac{V_r \cdot p_r}{T_r} \cdot \frac{3}{8}$$

□

$V_r$  kann mit Hilfe der van-der-Waals Gleichung aus  $p_r$  und  $T_r$  berechnet werden.

$$\text{Volumen}(p_r, V_r, T_r) := \text{root} \left[ V_r^3 - V_r^2 \cdot \left( \frac{1}{3} + \frac{8}{3} \cdot \frac{T_r}{p_r} \right) + V_r \cdot \frac{3}{p_r} - \frac{1}{p_r}, V_r \right]$$

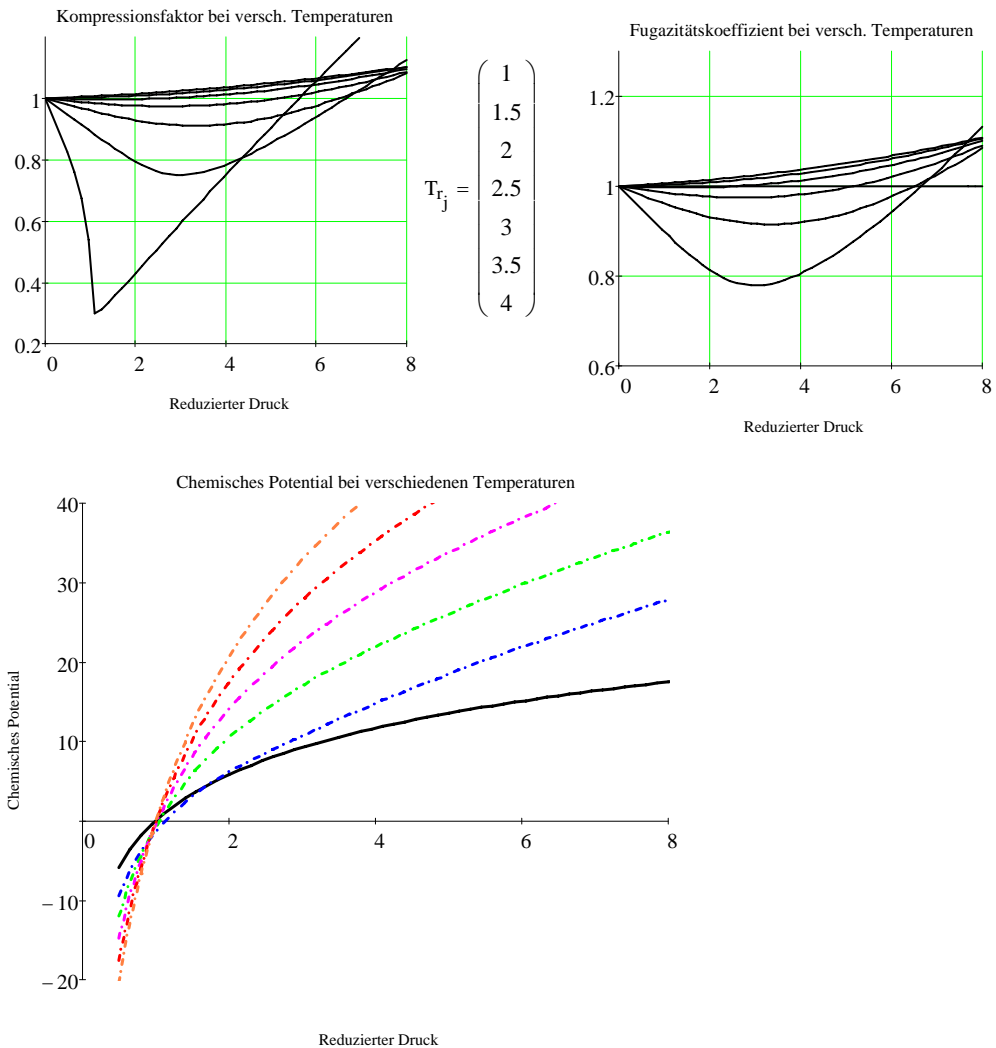
Fugazitäts-Koeffizient:

$$\gamma_{j,I} := \exp \left( \int_0^{p_{rI}} \frac{Z_{j,I} - 1}{p_{rI}} dp_r \right)$$

$$\gamma_{0,i} := 1 \quad T_{r0} := 1$$

Chemisches Potential:

$$\mu_{j,i} := \mu_0 + R \cdot T_{rj} \cdot \ln \left( \frac{p_{rI} \cdot \gamma_{j,i}}{p_0} \right)$$



**Figur 5.2:** Zusammenhang zwischen der Fugazität und dem Kompressionsfaktor für ein van-der-Waals Gas.

## 5.5 Verallgemeinerung des Chemischen Potentials

Das System enthalte  $N$  verschiedene Substanzen.

Damit wird die Freie Enthalpie zu einer Funktion der Zusammensetzung, was wir wie folgt ausdrücken können:

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad \text{bzw.} \quad \Delta G = \Delta G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

und somit:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, \dots, n_N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, \dots, n_N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2, \dots, n_N} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_N}\right)_{p, T, n_1, \dots, n_{N-1}} dn_N$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, \dots, n_N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, \dots, n_N} dT + \sum_{J=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{p, T, n_{i \neq J}} dn_J$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, \dots, n_N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, \dots, n_N} dT + \sum_{J=1}^N \mu_J dn_J \quad (5.18)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{J=1}^N \mu_J dn_J$$

**Das ist die Fundamentalgleichung der chemischen Thermodynamik!** (5.19)

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt:

$$dG = \sum_{J=1}^N \mu_J dn_J \quad \text{und} \quad dw_{max} = \sum_{J=1}^N \mu_J dn_J \quad (5.20)$$

## 5.6 Zusammenhang zwischen dem Chemischen Potential $\mu$ und $G, A, H, U$

$$G = U + pV - TS \quad \rightarrow \quad U = -pV + TS + G$$

$$dU = -pdV - Vdp + SdT + TdS + Vdp - SdT + \sum_{J=1}^N \mu_J dn_J$$

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{J=1}^N \mu_J dn_J$$

Für konstantes Volumen  $V$  und konstante Entropie  $S$  folgt für die Änderung der Inneren Energie:

$$dU_{V,S} = \sum_{J=1}^N \mu_J dn_J \quad \text{mit} \quad \mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J}\right)_{V, S, n_{i \neq J}} .$$

Für  $A$  und  $H$  kann man analog vorgehen und erhält das wichtige Ergebnis:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J}\right)_{V, S, n_{i \neq J}} \quad (5.21) \quad \mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J}\right)_{p, S, n_{i \neq J}}$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J}\right)_{V, T, n_{i \neq J}} \quad \mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{p, T, n_{i \neq J}}$$

## 5.7 Übungsaufgaben

5.1 a) Zeigen Sie, dass  $\pi_T$  eines idealen Gases gleich null ist.

b) Berechnen Sie  $\pi_T$  eines van-der-Waals Gases.

5.2 Prüfen Sie, ob die folgenden beiden Beziehungen richtig sind:

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

5.3 Leiten Sie aus  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$  die Gibbs-Helmholtz Gleichung

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

5.4 Der Druck im Erdinnern ist wahrscheinlich grösser als  $3 \cdot 10^3$  kbar und  $T$  liegt bei etwa  $4 \cdot 10^3$  K. Schätzen Sie die Änderung von  $\Delta G$  zwischen der Erdkruste und dem Erdinnern von einem mol eines Materials, das von der Erdoberfläche ins Erdinnere gebracht wird. Dabei nehmen wir vereinfachend an, dass das Objekt inkompressibel sei und dass auch die molare Entropie konstant bleibe.  $V_m = 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und  $S_m = 2.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

5.5 Nehmen Sie an, dass die anziehende Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen vernachlässigt werden könne. Berechnen Sie unter dieser Annahme die Fugazität des Gases als Funktion des Drucks mit Hilfe der van-der-Waals Gleichung. Wenden Sie die erhaltene Formel auf  $\text{NH}_3$  bei 10 bar und 298.15 K an.

5.6 Diskutieren Sie die in den Figuren 5.1 und 5.2 dargestellten Zusammenhänge.

5.7 Um wieviel ändert das Chemische Potential von 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , wenn dieses bei 1 bar unter Schmelzen von  $-10^\circ\text{C}$  auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt wird?

5.8 Das Chemische Potential eines reinen idealen Gases hängt nur vom Druck und von der Temperatur ab:  $\mu = \mu(p, T)$ .

Prüfen Sie ob es stimmt, dass daraus folgt, dass das Chemische Potential des Gases wie folgt als Funktion des Drucks angegeben werden kann:

$$\mu = \mu^\emptyset + RT \ln \frac{p}{p^\emptyset}$$

## 6. Physikalische Zustandsänderungen von reinen Stoffen

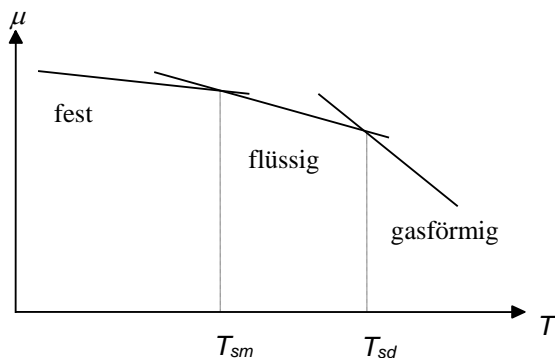
Unter einer **Phase** (Erscheinungsform) verstehen wir Materie mit homogener chemischer Zusammensetzung in einem räumlich konstanten physikalischen Zustand. Schmelzen, Sublimieren, Sieden und Umwandlungen reiner Stoffe von einer Modifikation in eine andere sind Beispiele von **Phasenübergängen**, die ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung einhergehen. An Phasengrenzen treten besondere Kräfte auf, die mit Hilfe der **Oberflächenspannung** beschrieben werden können. Diese gibt Auskunft über die Stabilität von **Tröpfchen** und erlaubt eine Beschreibung der Freien Enthalpie von Clustern als Funktion ihrer Grösse.

Weil wir in diesem Kapitel **mit reinen Substanzen** arbeiten, die bei den untersuchten Bedingungen keine chemischen Veränderungen eingehen, ist die Freie Enthalpie eine Funktion von  $p$ ,  $T$  und  $n$ :  $G = G(p, T, n)$ . Für das Chemische Potential reiner Stoffe gilt dementsprechend:  $G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p, T} = \mu$ .

Figur 6.1 zeigt den Verlauf des Chemischen Potentials als Funktion der Temperatur. Dieser Verlauf ergibt sich aus der im Kapitel 5.2 besprochenen Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie:  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ . Die molare Entropie  $S_m$  kann dementsprechend als Änderung des Chemischen Potentials mit der Temperatur ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad (6.1)$$

Der Wert der molaren Entropie nimmt in der folgenden Reihenfolge zu:  $S_m(f) < S_m(fl) < S_m(g)$ . Damit kann das Diagramm in Figur 6.1 erstellt werden.



Figur 6.1: Verlauf des Chemischen Potentials mit der Temperatur.

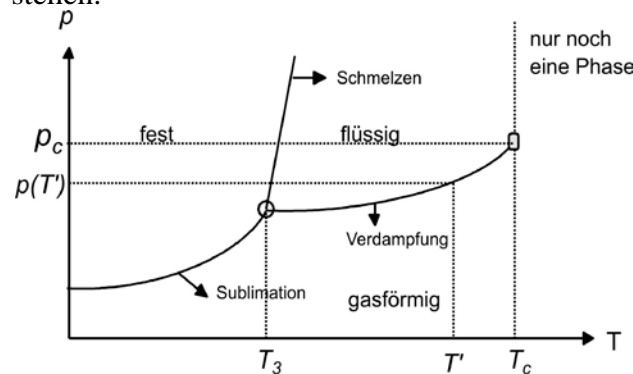
Eine Phasenumwandlung geschieht, bei gegebenem Druck, bei einer charakteristischen Temperatur, der Umwandlungstemperatur. Beim Schmelzpunkt  $T_{sm}$  bzw. beim Siedepunkt  $T_{sd}$  sind die Chemischen Potentiale der im Gleichgewicht stehenden Phasen gleich gross:  $\mu(f) = \mu(fl)$  bzw.  $\mu(fl) = \mu(g)$ .

### 6.1 Phasendiagramme

Ein Phasendiagramm zeigt einen Temperatur-Druckbereich, in dem mehrere Phasen thermodynamisch stabil sind. Wir sind Phasendiagrammen bereits in den Figuren 1.1 (Wasser) und 1.7 (Kohlendioxid) begegnet. In Figur 6.2 ist ein typisches (fest, flüssig, gasförmig) Phasendiagramm skizziert. Die Grenzen zwischen den Bereichen heissen **Phasengrenzen**. Die Phasengrenze repräsentiert diejenigen  $(p, T)$  Wertepaare, bei denen jeweils die beiden anei-



nandergrenzenden Phasen koexistieren bzw. miteinander im Gleichgewicht stehen.



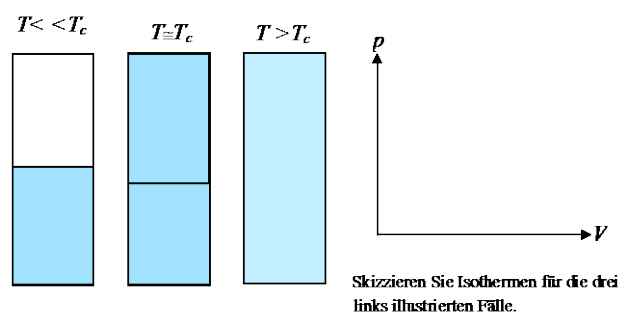
**Figur 6.2:** Schematische Darstellung eines typischen fest/flüssig/gasförmig Phasendiagramms. Der Druck des Dampfes über einer kondensierten Phase heisst **Dampfdruck** der Substanz bei dieser Temperatur.

Wir diskutieren jetzt das unterschiedliche Verhalten einer Flüssigkeit in einem offenen und in einem geschlossenen Gefäss.

♦ **Offenes Gefäss:** In einem offenen Gefäss nimmt der Dampfdruck  $p$  der Flüssigkeit mit zunehmender Temperatur zu. Wenn er gleich dem externen Druck  $p_{\text{extern}}$  geworden ist, tritt Verdampfung in Form von Sieden ein. Die Temperatur, bei der die Bedingung  $p=p_{\text{extern}}$  erfüllt ist, heisst **Siedepunkt**. Wir sprechen vom "normalen Siedepunkt" (auch Standard Siedepunkt)  $T_{sd}$ , wenn der externe Druck gleich 1 bar ist.

**Beispiel:** Wasser,  $T_{sd} = 99.61 \text{ °C}$  bei  $p_{\text{extern}} = 1 \text{ bar}$ ;  $T_{sd} = 100 \text{ °C}$  bei  $p_{\text{extern}} = 1 \text{ atm}$ .

♦ **Geschlossenes Gefäss:** Mit zunehmender Temperatur nimmt zunächst die Dichte des Gases zu. Es gibt einen Punkt  $(p_c, T_c)$ , bei dem die Dichte des Gases gleich der Dichte der Flüssigkeit ist. Das hat zur Folge, dass die Grenze zwischen den beiden Phasen verschwindet, wie in der Skizze in Figur 6.3 illustriert. Wir haben den kritischen Punkt  $(p_c, T_c)$  bereits im Kapitel 1.4 bei der Besprechung der realen Gase diskutiert.



**Figur 6.3:** Mit zunehmender Temperatur nimmt zunächst die Dichte des Gases zu. Es gibt einen Punkt  $(p_c, T_c)$ , bei dem die Dichte des Gases gleich der Dichte der Flüssigkeit ist. Das hat zur Folge, dass die Grenze zwischen den beiden Phasen verschwindet. Oberhalb der kritischen Temperatur gibt es nur noch eine Phase.

### 6.1.1 Schmelzpunkt und Tripelpunkt

Die Temperatur, bei gegebenem Druck, bei der die feste und die flüssige Phase koexistieren, heisst **Schmelzpunkt**  $T_{sm}$ . Der Schmelzpunkt ist somit gleich dem Gefrierpunkt. Ist der Druck gleich 1 bar, so spricht man vom normalen oder Standard-Schmelzpunkt.

Wenn in einem Punkt des  $(p, T)$  Diagramms drei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, so wird vom **Tripelpunkt** gesprochen. Tripelpunkte sind eindeutig bestimmt.

Beispiel: Der Tripelpunkt von Wasser ist  $(T_3, p_3) = (273.16 \text{ K}, 6.11 \text{ mbar})$ .

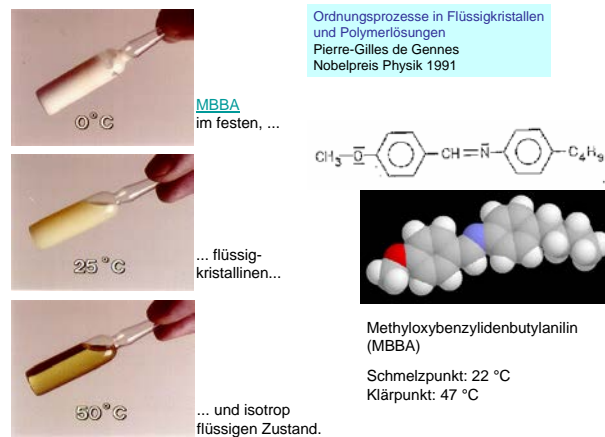
### Die Invarianz des Tripelpunkts ist die Basis der Thermodynamischen Temperaturskala.

Auf Seite 1.13 (Figur 1.7) ist das Phasendiagramm von  $\text{CO}_2$  abgebildet. Wir wollen anhand dieses Diagramms diskutieren, weshalb man im Fall des festem  $\text{CO}_2$  von TROCKENEIS spricht.  $\text{CO}_2$  Flaschen enthalten normalerweise flüssiges  $\text{CO}_2$  bei einem Druck von etwa 67 bar. Wenn das Gas bei Raumtemperatur von  $p_1 = 67 \text{ bar}$  nach  $p_2 = 1 \text{ bar}$  ausströmt, so kühlt es sich ab, da sein Joule-Thomson Koeffizient  $\mu_H$  (3.36a) in diesem Temperaturbereich positiv ist, und es kondensiert als schneeähnliches Material. **Da bei 1 bar bei keiner Temperatur eine flüssige Phase existiert**, sublimiert das feste  $\text{CO}_2$ . Daher kommt die Bezeichnung Trockeneis.

$$\mu_H(\text{CO}_2) = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 1.11 \text{ K/bar} \quad \text{bei } 300 \text{ K.} \quad (6.2)$$

## 6.2 Phasenstabilität und Phasenübergänge

Bisher haben wir nur von drei möglichen Phasen gesprochen: fest, flüssig und kristallin. Die Begriffe Phasen und Phasenübergänge sind aber viel reichhaltiger, so dass bei weitem nicht alle mit Phasenübergängen verbundenen Phänomene bekannt oder geklärt sind. Ein Begriff, der einen Widerspruch in sich zu tragen scheint, ist derjenige der "Flüssigkristalle". Der kristalline Festkörper ist dadurch gekennzeichnet, daß die Atome oder Moleküle, aus denen er aufgebaut ist, feste Gitterplätze einnehmen, also eine Positionsfernordnung besitzen. Wenn es sich um Moleküle handelt, die eine von der Kugelform abweichende Molekülgestalt haben, stellt sich auch eine Richtungsfernordnung ein. Im Gegensatz dazu erwartet man in einer Flüssigkeit eine statistische Verteilung der Richtungen der Moleküle zueinander und eine unregelmäßige sich stets ändernde Verteilung der Molekülschwerpunkte. Beim Schmelzvorgang werden die Positionsfernordnung und die Richtungsfernordnung aufgehoben. Eine solche Schmelze ist isotrop. Das heisst, dass die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. der Brechungsindex oder die Dielektrizitätskonstante, makroskopisch unabhängig von der Beobachtungsrichtung sind. Der Polarisationszustand des Lichtes wird beim Durchgang durch ein isotropes Medium nicht verändert. — Heute sind etwa 50'000 organische Verbindungen bekannt, die beim Schmelzen nicht direkt in den isotrop flüssigen Zustand übergehen, sondern eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen durchlaufen. Das Bauprinzip dieser Verbindungsklasse ist recht einfach. Das Molekül muß eine ausgeprägte Formanisotropie aufweisen. Es sollte deutlich länger sein, als es dick ist und einen formstabilen starren Grundkörper besitzen. Zudem muß es in der Längsachse mit zumindest einer flexiblen Alkylkette versehen sein, um den Schmelzpunkt herabzusetzen. Ein typischer Vertreter der Substanzklasse der Flüssigkristalle ist das Methyloxybenzylidenbutylanilin (MBBA). Diese Verbindung weist bei Raumtemperatur eine flüssigkristalline Phase auf.

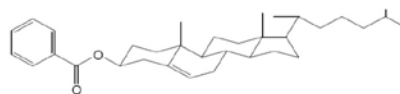


**Figur 6.4a:** Demonstrationsexperiment zum Ordnungsprozess in Flüssigkristallen.

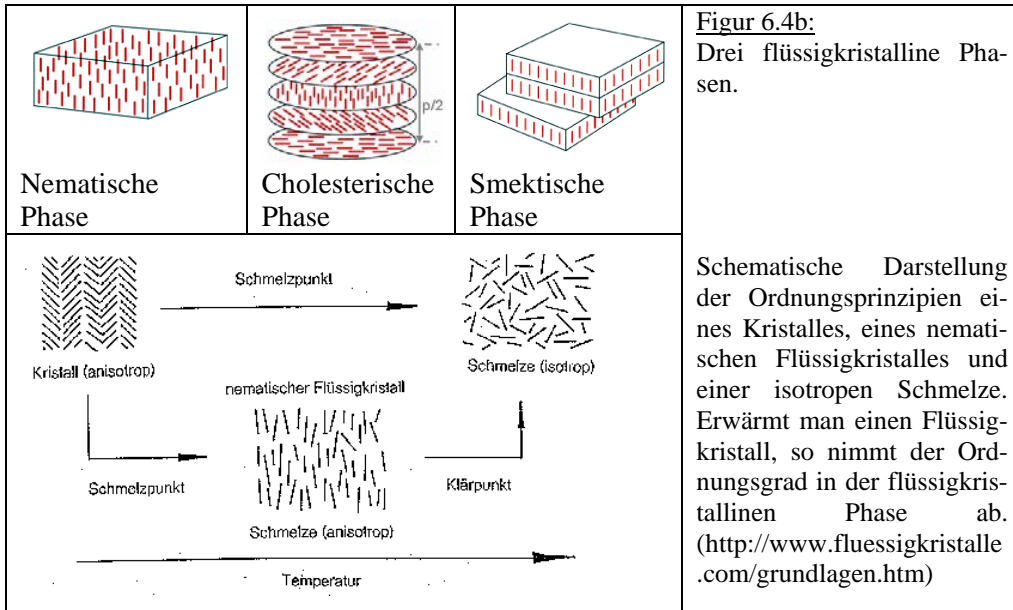
(W.P.)

Beim Schmelzprozeß wird bei derartigen Molekülen die Positionsfernordnung, d. h. die Ordnung der Molekülschwerpunkte auf festen Gitterplätzen, aufgehoben. Im Gegensatz zu Molekülen, die keine derart ausgeprägte Formanisotropie aufweisen, verbleibt aber noch eine Richtungsfernordnung: Die stäbchenförmigen Moleküle ordnen sich mit ihrer Längsachse vorzugsweise parallel an, wie in Figur 6.4b gezeigt. Diese Parallelorientierung der Moleküllängsachsen führt makroskopisch zu richtungsabhängigen physikalischen Eigenschaften. Da der Brechungsindex, der makroskopisch beobachtbar ist, mit der Polarisierbarkeit verknüpft ist, wird die im Flüssigkristall auftretende Doppelbrechung verständlich. In Längsrichtung des Moleküls ist aufgrund der in Konjugation stehenden aromatischen Ringsysteme die Polarisierbarkeit größer als in den beiden Achsenrichtungen senkrecht dazu, woraus folgt, daß der Brechungsindex für Licht, dessen elektrischer Feldvektor in der Ebene der Vorzugsorientierungsrichtung schwingt, größer ist, als in den beiden Richtungen senkrecht dazu. Der ordentliche Strahl ist hier derjenige mit dem kleineren Brechungsindex, der außerordentliche der mit dem größeren. Ein Flüssigkristall der nur durch Parallelorientierung der Moleküllängsachsen bei statistischer Verteilung der Molekülschwerpunkte gekennzeichnet ist, wird als *nematischer* Flüssigkristall bezeichnet (Stäbchen weisen eine Vorzugsorientierung auf); er ist optisch einachsig positiv. Der Ordnungsgrad ist ein Maß für die Güte der Parallelorientierung der Moleküle. Erreicht man mit der Temperatur den *Klärpunkt*, so bricht die Ordnung diskontinuierlich zusammen und der Flüssigkristall geht in eine isotrope Flüssigkeit über, in der weder eine Positions- noch eine Richtungsfernordnung existieren. Die im flüssigkristallinen Zustand trübe erscheinende Flüssigkeit wird klar.

Im Jahr 1888 stellte der österreichische Botaniker *Reinitzer* beim Schmelzen des Benzoessäurecholesterylesters **1** (Schema 1) fest, dass diese Substanz „zwei Schmelzpunkte zeigt“.<sup>[1]</sup> Er war damit der Erste, der das Phänomen beobachten konnte, dass manche organischen Kristalle beim Erwärmen nicht direkt in den flüssigen Zustand übergehen, sondern in definierten Temperaturgrenzen eine oder mehrere zusätzliche Phasen durchlaufen.



125 Jahre Flüssigkristalle – die wissenschaftliche Revolution im Wohnzimmer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 8960 – 8971



**Im Gleichgewicht ist das Chemische Potential einer Substanz an jeder Stelle im Raum gleich, unabhängig davon, wieviele Phasen vorliegen.**

Wir betrachten für den Beweis dieser Aussage die Skizze in Figur 6.5 und nehmen versuchsweise an, das Chemische Potential sei im Punkt 1 gleich  $\mu_1$  und im Punkt 2 gleich  $\mu_2$ .

Wenn eine Stoffmenge  $dn_1 > 0$  von 1 nach 2 transportiert wird, so gilt:

$$\begin{array}{cc} \text{Punkt 1} & \text{Punkt 2} \\ -\mu_1 dn_1 & +\mu_2 dn_2 \end{array}$$

Wegen der Massenerhaltung in einem geschlossenen System, in dem keine chemische Reaktion stattfindet, gilt:

$$dn_1 = dn_2 = dn$$

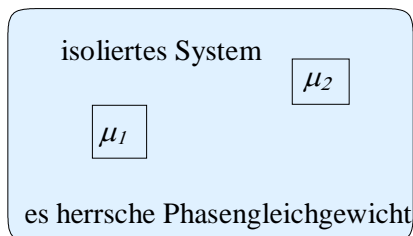
Daraus folgt:

$$dG = -\mu_1 dn + \mu_2 dn$$

$$dG = (\mu_2 - \mu_1) dn$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:  $dG=0$ . Das heisst nichts anderes, als dass die beiden chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$  gleich sind:  $\mu_2 = \mu_1$ .

Damit ist die obige (eingerahmte) Aussage als richtig bewiesen.



**Figur 6.5:** Skizze, die die Beweisführung der Aussage erleichtern soll, dass im Gleichgewicht das Chemische Potential einer Substanz an jeder Stelle im Raum gleich ist, unabhängig davon, wieviele Phasen vorliegen.

### 6.3 $\mu, T$ -Diagramme

Das Chemische Potential  $\mu(T, p)$  ist eine Zustandsfunktion. Deshalb gilt:

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

Unter Verwendung der im Kapitel 5 erhaltenen Ergebnisse können wir schreiben:

$$V_m = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T \quad \text{und} \quad S_m = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$$

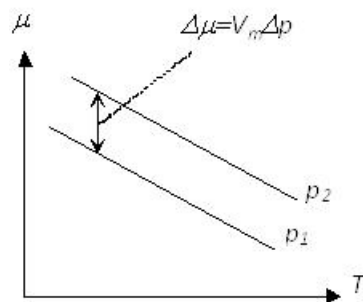
$$\text{Dies führt zu: } d\mu = V_m dp - S_m dT \quad (6.3)$$

Die Abhängigkeit des Chemischen Potentials von der Temperatur und vom Druck ist für jede Phase anders, weil das Molvolumen  $V_m$  und die molare Entropie  $S_m$  für die verschiedenen Phasen unterschiedliche Werte aufweisen.

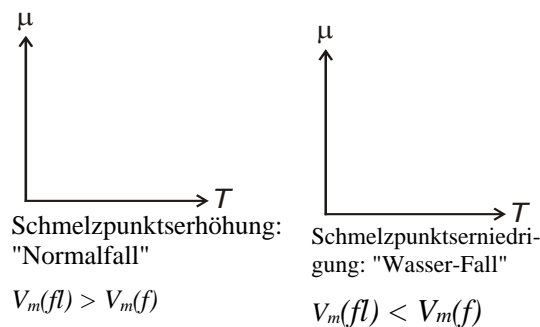
Regel:  $S_m(g) > S_m(fl) > S_m(f)$  und  $V_m(g) \gg V_m(fl) > V_m(f)$

$\mu, T$ -Diagramme eignen sich gut dazu, Schmelzpunktserniedrigung oder Schmelzpunktserhöhung und auch Siedepunktserhöhung verständlich zu machen, wenn der Druck  $p$  als Parameter verwendet wird.

Wird z.B. Druck angelegt, so schmelzen die meisten Substanzen erst bei höherer Temperatur; wegen  $V_m(fl) > V_m(f)$ . Wasser bildet eine wichtige Ausnahme, wie wir in Figur 1.1 gesehen haben.



Figur 6.6a: Typischer Verlauf des Chemischen Potentials als Funktion der Temperatur bei zwei verschiedenen Drucken,  $p_2 > p_1$ .



Figur 6.6b: Skizzieren Sie  $\mu(T)$  in den beiden leeren Diagrammen für den fest/flüssig Bereich bei  $p_1$  und bei  $p_2 > p_1$  (so, dass der fest/flüssig Phasenübergang etwa in die Mitte der T-Achse zu liegen kommt) für die beiden Fälle: Schmelzpunktserhöhung (links) und Schmelzpunktserniedrigung (rechts) bei Druckerhöhung.

### 6.4 "Ort" der Phasengrenze im $p, T$ -Diagramm

Die Phasengrenze zwischen zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  ist dadurch definiert, dass diese im Gleichgewicht sind. Das heisst, dass ihre Chemischen Potentiale gleich gross sind:

$$\mu_\beta(p, T) = \mu_\alpha(p, T) \quad (6.4)$$

Diese Gleichgewichtsbedingung kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$d\mu_\beta = d\mu_\alpha \quad (6.5)$$

Unter Verwendung von  $d\mu = V_m dp - S_m dT$  folgt daraus:

$$\begin{aligned} V_m^\beta dp - S_m^\beta dT &= V_m^\alpha dp - S_m^\alpha dT \\ (V_m^\beta - V_m^\alpha) dp &= (S_m^\beta - S_m^\alpha) dT \\ \Delta V_m dp &= \Delta S_m dT \end{aligned} \quad (6.6)$$

Der Ausdruck (6.6) bildet die wichtige Gleichung von Clapeyron, die üblicherweise wie folgt geschrieben wird:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad \text{oder auch} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{Gleichung von Clapeyron} \quad (6.7)$$

Diese Gleichung ist die Grundlage für die Konstruktion von Phasendiagrammen.

**Fest-Flüssig Phasengrenzen:** Der Schmelzvorgang findet im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck statt. Er wird von einer Änderung der molaren Enthalpie  $\Delta_{sm}H_m$  begleitet. Unter diesen Bedingungen ( $dp=0$ ) gilt mit (4.11):  $\Delta_{sm}S_m = \frac{\Delta_{sm}H_m}{T_{sm}}$

und wir können die Clapeyron Gleichung wie folgt schreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{sm}H_m}{\Delta_{sm}V_m T_{sm}} \quad (6.8)$$

{ Oder allgemein, für eine beliebige Umwandlung ( $tr = \text{transition}$ ):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H_m}{\Delta_{tr}V_m T_{tr}} \quad (6.9)$$

♦ Die Schmelzenthalpie  $\Delta_{sm}H_m$  ist positiv (mit der Ausnahme von  $^3\text{He}$ ) und klein. Daher hängt das Vorzeichen von  $dp/dT$  vom Vorzeichen der Volumenänderung  $\Delta_{sm}V_m$  ab. Allgemein gilt aufgrund von (6.9) für den Druck als Funktion der Temperatur:

$$\int_{p^*}^p dp = \int_{T_{sm}^*}^T \frac{\Delta_{sm}H_m}{\Delta_{sm}V_m} \frac{dT}{T}$$

$p^*$  und  $T^*$  sind beliebige, vom praktischen Standpunkt aus günstig gewählte, Startwerte für die Variablen  $p$  und  $T$ . - Recht oft hängt bei Phasenumwandlungen der Wert von  $\frac{\Delta_{sm}H_m}{\Delta_{sm}V_m}$  nur wenig von  $p$  und  $T$  ab, so dass mit  $dT/T = d\ln T$  die folgende Vereinfachung zur Anwendung kommt:

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{sm}H_m}{\Delta_{sm}V_m} \int_{T_{sm}^*}^T d\ln T \quad \rightarrow \quad p = p^* + \frac{\Delta_{sm}H_m}{\Delta_{sm}V_m} \ln \frac{T}{T_{sm}^*} \quad (6.10)$$

Diese Gleichung beschreibt die Druck/Temperatur Linie im Phasendiagramm entlang welcher die feste und die flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen.

Aufgabe: Skizzieren Sie die Phasengrenze  $p(T)$  für ein "normales" flüssig/fest System und auch für Wasser/Eis.

### 6.4.1 Gleichung von Clausius und Clapeyron

Der flüssig/gas Phasenübergang verdient unsere besondere Aufmerksamkeit.

♦**Flüssig–Gas Phasengrenzen:** Der Siedevorgang findet im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck statt und wird von einer Änderung der molaren Enthalpie  $\Delta_v H_m$  begleitet. Unter diesen Bedingungen gilt, analog wie vorhin,  $\Delta_v S_m = \frac{\Delta_v H_m}{T_V}$  und wir können die Clapeyron Gleichung wie folgt schreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{\Delta_v V_m T_V} \quad (6.11)$$

Die Verdampfungsenthalpie ist immer positiv. Für die Volumenänderung gilt:  $\Delta_v V_m = V_m(g) - V_m(fl)$ . Daraus folgt, dass für die Verdampfung  $dp/dT$  immer positiv ist. Weil das Gasvolumen immer viel grösser ist als das Volumen der Flüssigkeit ( $V_m(g) \gg V_m(fl)$ ) können wir abschätzen, dass gilt:

$$0 \leq \left(\frac{dp}{dT}\right) (fl/g)$$

Aus diesem Grund kann  $\Delta_v V_m$  in (6.11) ohne grosse Genauigkeitseinbusse durch  $V_m(g)$  ersetzt werden:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{V_m(g) T_V}$$

Wenn wir jetzt das Gasvolumen durch die ideale Gasgleichung  $V_m(g) = \frac{RT_V}{p}$

ausdrücken:  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{RT_V^2} p$ , das Ergebnis durch  $p$  dividieren, etwas umformen und dabei  $dx/x = d \ln x$  verwenden, so finden wir die Gleichung von **Clausius und Clapeyron**:

$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{RT_V^2} \quad \text{Gleichung von Clausius und Clapeyron} \quad (6.12)$
---

Aufgabe: Zeigen Sie, dass (6.12) analog zu (6.10) leicht integriert werden kann, falls  $\Delta_v H_m$  nicht oder nur wenig von der Temperatur abhängt. Zeigen Sie, dass unter dieser Voraussetzung folgt:

$$p = p_V^* \exp\left(-\frac{\Delta_v H_m}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_V^*}\right]\right) \quad (6.13)$$

Lösung: ...

Für die Sublimation erhält man den gleichen Ausdruck, nur dass der Index „V“ durch „sub“ ersetzt werden muss:

$$p = p_{sub}^* \exp\left(-\frac{\Delta_{sub} H_m}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{sub}^*}\right]\right) \quad (6.14)$$

### 6.4.2 Konstruktion eines einfachen Phasendiagramms

Wir haben die drei Gleichungen (6.10), (6.13), (6.14) zur Verfügung, mit deren Hilfe ein  $f/fl/g$  Phasendiagramm konstruiert werden kann. Das ist in Figur 6.7 für Wasser vorgeführt. Sie können das Ergebnis mit Figur 1.1 vergleichen.

$$\begin{aligned}
 p_0 &:= \begin{pmatrix} 0.00611 \\ 1.01 \end{pmatrix} \cdot 10^5 \text{ Pa} & T_0 &:= \begin{pmatrix} 273.15 \\ 373.15 \end{pmatrix} \cdot \text{K} & \Delta H_{v_0} &:= \begin{pmatrix} 45.05 \\ 40.66 \end{pmatrix} \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \rho_{\text{Eis}} &:= 0.917 \cdot \text{gm} \cdot \text{cm}^{-3} & & & \rho_{\text{Wasser}} &:= 0.997 \cdot \text{gm} \cdot \text{cm}^{-3} \\
 V_{\text{mEis}} &:= \frac{18.02 \cdot \text{gm} \cdot \text{mol}^{-1}}{\rho_{\text{Eis}}} & & & V_{\text{mWasser}} &:= \frac{18.02 \cdot \text{gm} \cdot \text{mol}^{-1}}{\rho_{\text{Wasser}}} \\
 \Delta V_{S_m} &:= V_{\text{mWasser}} - V_{\text{mEis}} & & & \Delta H_{S_m} &:= 6.008 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

▣

Lineare Interpolation  
der Verdampfungsenthalpie:

$$\Delta H_{v_j} := \frac{\Delta H_{v_1} - \Delta H_{v_0}}{T_{0_1} - T_{0_0}} \cdot j \cdot \text{K} + \Delta H_{v_0}$$

Gleichung (6.10); fest/flüssig:

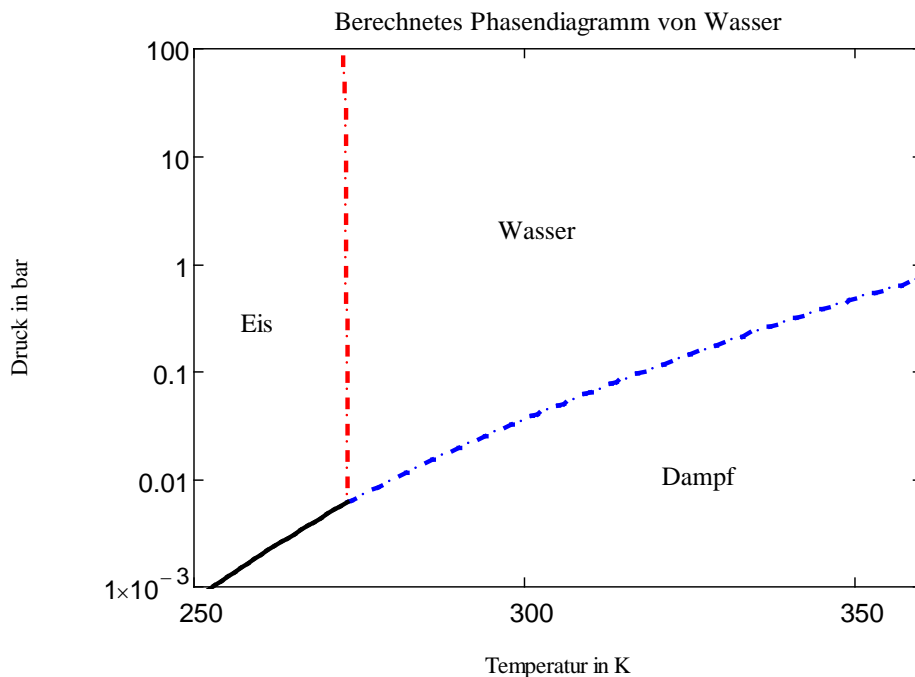
$$p_{\text{ffl}_I} := \frac{p_{0_0} + \frac{\Delta H_{S_m}}{\Delta V_{S_m}} \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{ffl}_I}}{T_{0_0}}\right)}{\text{bar}}$$

Gleichung (6.13); flüssig/gas:

$$p_{\text{flg}_j} := \frac{p_{0_0} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_{v_j}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{flg}_j}} - \frac{1}{T_{0_0}}\right)\right]}{\text{bar}}$$

Gleichung (6.14); fest/gas:

$$p_{\text{fg}_k} := \frac{p_{0_0} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_{v_0} + \Delta H_{S_m}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{fg}_k}} - \frac{1}{T_{0_0}}\right)\right]}{\text{bar}}$$



**Figur 6.7:** Mit Hilfe der Gleichungen (6.10, 6.13, 6.14) konstruiertes Phasendiagramm von Wasser. Kritische Konstanten von Wasser:  $p_c = 221.2 \text{ bar}$ ,  $V_c = 55.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $T_c = 647.4 \text{ K}$ . Die Bezugswerte  $p^*$  und  $T^*$  werden mit  $p_0$  und  $T_0$  bezeichnet; *ffl*, *fg* und *flg* bedeuten fest/flüssig, fest/gas und flüssig/gas. Wir beziehen uns auf den Tripelpunkt  $(p^*, T^*) = (0.0061 \text{ bar}, 273.15 \text{ K})$ .



## 6.5 Phasenübergänge 1. und Phasenübergänge 2. Ordnung

Bei den bisher besprochenen Phasenübergängen ändern Molvolumen und Enthalpie sprunghaft. D.h. dass  $\Delta_{tr}V_m$  und  $\Delta_{tr}H_m$  ungleich 0 sind. Das kann für Übergänge von einer Phase  $\alpha$  in eine Phase  $\beta$  wie folgt ausgedrückt werden:

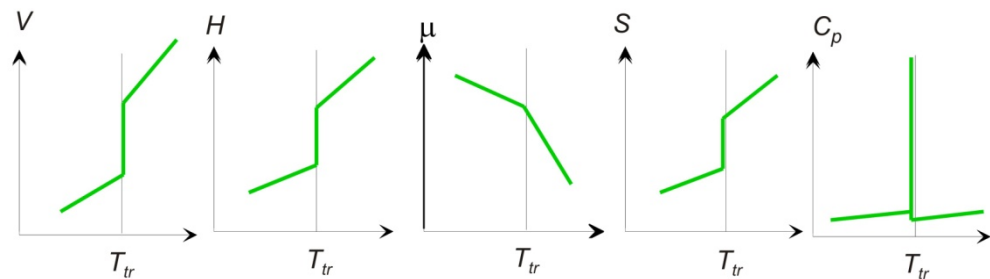
$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial p}\right)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta_{tr}V_m \neq 0 \quad (6.15)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_p = S_{\beta,m} - S_{\alpha,m} = \Delta_{tr}S_m \neq 0 \quad (6.16)$$

$$\Delta_{tr}S_m = \frac{\Delta_{tr}H_m}{T}$$

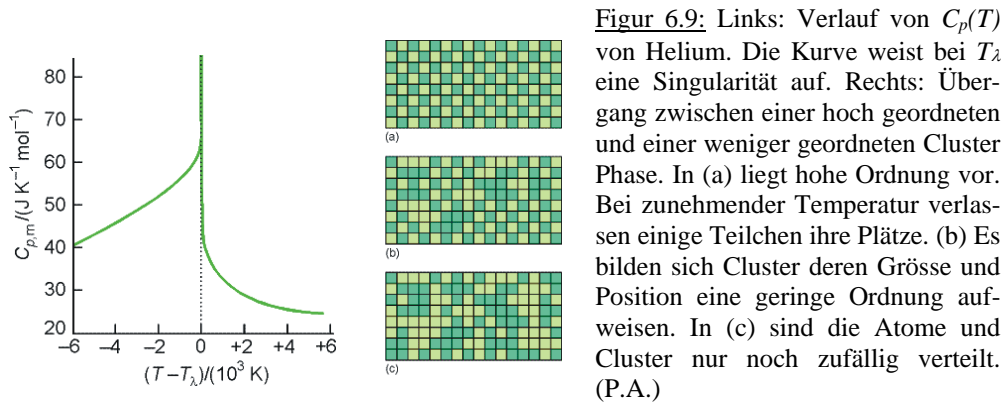
Das heisst nichts anderes, als dass bei diesen Phasenübergängen die ersten Ableitungen des Chemischen Potentials  $\mu$  nach dem Druck und nach der Temperatur sprunghaft ändern und zwar um  $\Delta_{tr}V_m$  bzw.  $-\Delta_{tr}S_m$ . Phasenübergänge mit dieser Charakteristik heissen **Phasenübergänge 1. Ordnung**.

$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$  weist bei Phasenübergängen 1. Ordnung bei  $T_{tr}$  einen Knick auf (Unstetigkeitsstelle). Schmelzen, Verdampfen und Sublimieren sind typische Phasenübergänge 1. Ordnung. Da  $\Delta H_m$  bei der Umwandlungstemperatur eine Sprungstelle aufweist, geht  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  bei  $T_{tr}$  gegen Unendlich (Singularität). In Figur 6.8 ist der Verlauf von  $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_p$  für  $X = V, H, \mu, S$  und  $C_p$  ersichtlich



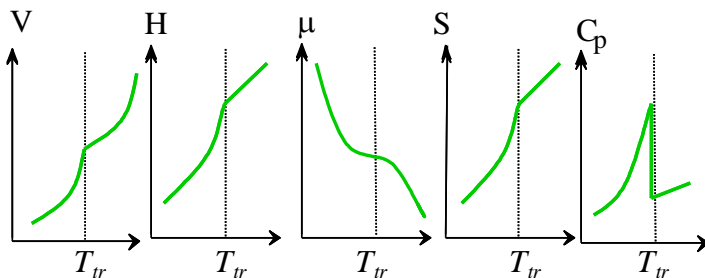
Figur 6.8:  $V(T)$ ,  $H(T)$ ,  $\mu(T)$ ,  $S(T)$  und  $C_p(T)$  für einen  $\alpha/\beta$  Phasenübergang 1. Ordnung in der Nähe der Sprungtemperatur  $T_{tr}$ .

**Bei Phasenübergängen 2. Ordnung** ist die erste Ableitung des Chemischen Potentials stetig, nicht jedoch die Zweite. Falls der Verlauf der Wärmekapazität  $C_p(T)$  eine charakteristische Form aufweist, wie sie in Figur 6.9 für He gezeigt ist, so werden Phasenübergänge 2. Ordnung auch als  $\lambda$ -Übergänge bezeichnet. Weil der Verlauf des Chemischen Potentials mit der Temperatur beim Phasenübergang stetig ist, sind  $\Delta_{tr}S_m$  bzw.  $\Delta_{tr}H_m$  und  $\Delta_{tr}V_m$  bei  $T_{tr}$  gleich Null. Die Steigung  $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_p$  dieser Grössen ist für die verschiedenen Phasen jedoch verschieden.



Figur 6.9: Links: Verlauf von  $C_p(T)$  von Helium. Die Kurve weist bei  $T_\lambda$  eine Singularität auf. Rechts: Übergang zwischen einer hoch geordneten und einer weniger geordneten Cluster Phase. In (a) liegt hohe Ordnung vor. Bei zunehmender Temperatur verlassen einige Teilchen ihre Plätze. (b) Es bilden sich Cluster deren Grösse und Position eine geringe Ordnung aufweisen. In (c) sind die Atome und Cluster nur noch zufällig verteilt. (P.A.)

Phasenübergänge 2. Ordnung beinhalten Ordnungs-Unordnungs Übergänge wie in Figur 6.9(a,b,c) schematisch dargestellt. Sie treten z.B. bei gewissen Legierungen, beim Einsetzen von Ferromagnetismus oder bei fluid/superfluidem Helium auf.  $\beta$ -Messing (Cu,Zn) ist ein System das einen  $\lambda$ -Übergang zeigt. Bei niedriger Temperatur liegt eine Phase mit alternierenden Cu und Zn Atomen vor (a). Bei höherer Temperatur tritt eine Phase mit unregelmässig verteilten Cu und Zn Atomen auf (b). Dieser Prozess ist bei (c) abgeschlossen ( $T = 742 \text{ K}$ ). Bei Annäherung des Punktes (c) steigt die Wärmekapazität der Legierung, da eine zunehmende Wärmemenge für die Umlagerung benötigt wird. Danach fällt die Wärmekapazität rasch ab.

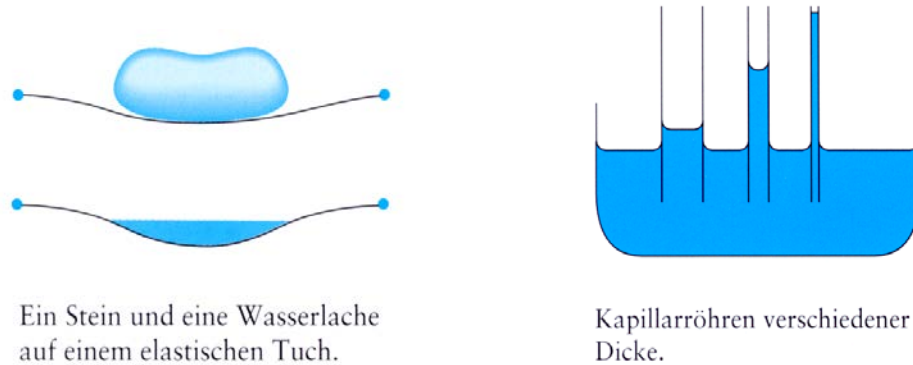


Figur 6.10:  $V(T)$ ,  $H(T)$ ,  $\mu(T)$ ,  $S(T)$  und  $C_p(T)$  für einen  $\alpha/\beta$  Phasenübergang 2. Ordnung in der Nähe der Sprungtemperatur  $T_{tr}$ .

Wir haben bereits festgestellt, dass - anders als etwa beim Schmelzen von Eis - keine wohldefinierten Übergänge von der festen zur flüssigen Phase beobachtet werden, sondern Kaskaden von Übergängen in verschiedene mesomorphe Phasen, deren Eigenschaften zwischen denjenigen von Kristallen und Flüssigkeiten liegen. Man bezeichnet solche Phasen naturgemäss auch als Flüssigkristalle. Solche Phasen spielen u.a. in biologischen Systemen eine wichtige Rolle. Polymorphie ist eine andere Erscheinung, bei der Phasenübergänge zu vielen interessanten Phänomenen führen. Polymorphie ([Vielgestaltigkeit](#)) ist die Eigenschaft, dass eine Substanz in verschiedenen Erscheinungsformen (Modifikationen) vorkommen kann. Diese haben die gleiche chemische Zusammensetzung, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung der Atome und haben unterschiedliche Eigenschaften. Unterschiedliche Strukturen können sich durch Einflüsse wie Druck und/oder Temperatur bilden. Eine besondere Form der Polymorphie ist die Polytypie, welche bei in Schichtgittern kristallisierenden Verbindungen auftritt, wie Siliciumcarbid oder Siliciumnitrid. Auch viele organische Moleküle wie beispielsweise Arzneistoffe, Pigmente, Fette oder Sprengstoffe können im kristallinen Zustand polymorph sein.

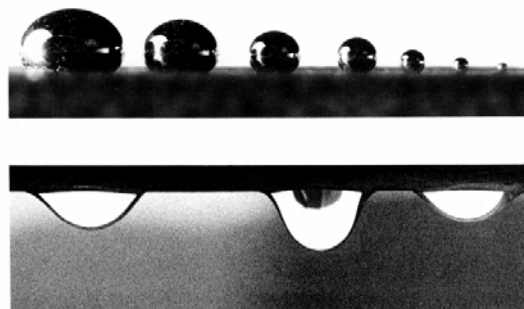
## 6.6 Oberflächenspannung

Flüssigkeiten haben die Tendenz, ihre Oberfläche zu minimieren, weil die grösstmögliche Anzahl von Molekülen von gleichartigen Partnern umgeben sein möchte. Tropfen neigen zu Kugelgestalt, weil Kugeln die kleinstmögliche Oberfläche aufweisen. Es gibt andere Kräfte, die dieser Tendenz entgegenwirken und die aus den Kugeln Ovale oder Pfützen machen.



**Figur 6.11:** Illustrationen zur Oberflächenspannung. Das Bild einer von einem elastischen Tuch getragenen Flüssigkeit ähnelt einer Erscheinung, der wir alltäglich begegnen: dem Phänomen der Oberflächenspannung oder Kapillarität. Bereits Leonardo da Vinci beobachtete 1490 das Steigen von Flüssigkeiten in dünnen Röhren, den Kapillargefässen. Diese Erscheinung gab der Theorie der Oberflächenspannung ihren Namen, nämlich Kapillaritätstheorie.

Andere Beispiele liefern Wassertropfen, die an einer Fläche hängen bleiben, sofern sie nicht zu gross sind. So bilden sich an einem undichten Wasserhahn Tropfen, die grösser und grösser werden, aber zunächst hängen bleiben. Sie fallen erst, wenn sie eine bestimmte Grösse erreicht haben. Dieses Phänomen machen Sie sich zunutze, wenn sie eine bestimmte Menge einer flüssigen Medizin benötigen: Man nehme zehn Tropfen Hustensaft!

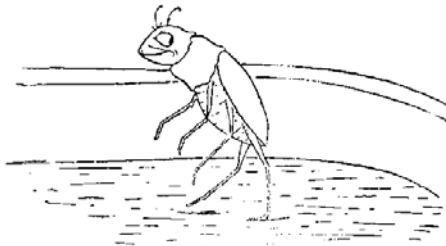


**Figur 6.12:** Liegende und hängende Wassertropfen

Was ist Kapillarität? Dies lässt sich nicht einfach beschreiben. In der landläufigen Erklärung von Kapillarphänomenen stellt man sich vor, dass die Oberfläche einer jeden Flüssigkeit von einer elastischen Haut überzogen ist, die zudem klebend und abstossend wirkt, wenn sie auf andere Materialien trifft. Wir betrachten die Elastizität von Flüssigkeitshäutchen. Als Folge dieser elastischen Eigenschaft kann die Haut eines Wassertropfens eine gewisse Flüssigkeitsmenge tragen; erst bei zu grosser Belastung zerreisst sie und es

löst sich ein Tropfen, der herabfällt. Die elastische Haut einer Flüssigkeit vermag eine kleine Flüssigkeitsmenge zu tragen, ähnlich wie ein Gummistück Flüssigkeit trägt, sich aber unter der Einwirkung der Schwerkraft verformt.

Diese phänomenologische Erklärung der Kapillarität ist konzeptionell einfach und wird durch viele Experimente gestützt. Jeder hat schon einmal Wasserläufer gesehen, die mühelos auf einem Teich umherspazieren, ohne zu versinken. Die elastische Haut der Wasseroberfläche trägt sie.



Figur 6.13: Skizze eines Wasserläufers.

Die Figuren 6.11, 6.12, 6.13 und ein Teil des Textes stammen aus *Kugel, Kreis und Seifenblasen, Optimale Formen in Geometrie und Natur* von S. Hildebrandt und A. Tromba, Birkhäuser 1996.

Der englische Schriftsteller Hilaire Belloc hat das besondere Talent des Wasserläufers wie folgt beschrieben.

So seht den Wasserläufer hier,  
Der, ein ganz unbegreiflich' Tier,  
Den Mensch' verblüfft an allen Tagen.  
Auf Wasser läuft er mit Behagen,  
So zierlich, es ist nicht zu sagen.  
Doch hielt' er an, dies zu verstehn,  
Er würde sofort untergehn.

Die Oberflächenspannung von Wasser hängt ganz wesentlich von der Art und der Menge der darin gelösten Minerale ab. Mancherorts ist sie so gross, dass die Wasseroberfläche kleine Münzen zu tragen vermag. Bei hoher Oberflächenspannung ist es viel schwerer, die Hände zu säubern oder schmutzige Wäsche zu reinigen. Daher haben Waschmittel vor allem die Aufgabe, die Oberflächenspannung von Waschwasser herabzusetzen.

Im Brockhaus wird Kapillarität wie folgt beschrieben: Unter Kapillarität verstehen wir das durch die Grenzflächenspannung bedingte Verhalten von Flüssigkeiten in engen Hohlräumen fester Körper (z.B. Spalten, Kapillaren, Poren). Beim Eintauchen einer engen Röhre in eine benetzende Flüssigkeit, z.B. Wasser, steigt diese in dem Kapillarrohr empor (**Kapillaraszension**). Handelt es sich jedoch um eine nicht benetzende Flüssigkeit, z.B. Quecksilber, so sinkt sie im Kapillarrohr ab und steht dort tiefer als außerhalb (**Kapillardepression**); Ursache für diese Art der Kapillarität sind die im Vergleich zu den Adhäsionskräften zwischen Flüssigkeit und Kapillarwand größeren Kohäsionskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen. Als **Kapillarkondensation** wird die in kapillaren Hohlräumen poröser Körper bereits oberhalb des Siedepunkts eintretende Kondensation von Flüssigkeitsdämpfen bezeichnet. Sie beruht auf einer Erniedrigung des Dampfdrucks, da sich infolge der Adhäsionskräfte der Kapillarwände die Oberfläche der Flüssigkeit verkleinert.

Es ist nicht leicht, die Oberflächenspannung durch die Wirkung von Molekularkräften zu erklären. Zudem sind noch andere Phänomene zu berücksichtigen wie zum Beispiel die Dampfschicht, die jede flüssige Fläche umkleidet. Die thermodynamische Beschreibung leistet hier hervorragende Dienste, indem sie bereits ohne detailliertes molekulares Verständnis auf vergleichsweise einfachem Weg zu wichtigen Einsichten führt.

Wenn wir die Freie Enthalpie z.B. von einem Wassertropfen ausdrücken wollen, so ist zu berücksichtigen, dass sie auch eine Funktion der Oberfläche  $\sigma$  des Tropfens ist. Somit gilt:  $G=G(p,T,\sigma)$  und entsprechend folgt für  $dG$ :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\sigma,T} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\sigma,p} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_{p,T} d\sigma$$

Die Arbeit  $dG_\gamma$ , die geleistet werden muss um eine Oberfläche  $\sigma$  um  $d\sigma$  zu vergrößern, wird mit Hilfe der **Oberflächenspannung**  $\gamma$  ausgedrückt.

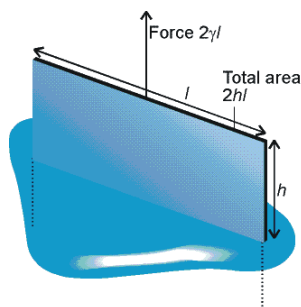
$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_{p,T} \quad [\gamma] = \frac{\text{Energie}}{\text{Fläche}} = \frac{J}{m^2} = \frac{N}{m} \quad (6.17)$$

Die Oberflächenspannung muss in Bezug auf die untersuchte Phasengrenze angegeben werden, die in der Regel Flüssigkeit/Luft ist. Oberflächenspannungen gegenüber Luft  $\gamma_{fl/Luft}$  werden in der Regel einfach **als  $\gamma$  angegeben und weisen deshalb immer positive Werte** auf.

Wird die Oberfläche einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verändert, so ist die umgesetzte Arbeit entsprechend der Gleichung (6.17) gleich:

$$dG_\gamma = \gamma d\sigma \quad (6.18)$$

Bei spontanen Änderungen nimmt  $dG_\gamma$  ab, woraus folgt, dass  $d\sigma$  negativ wird. Das heisst, dass Oberflächen die Tendenz haben sich zu kontrahieren. Die Bedeutung von Gleichung (6.18) lässt sich anhand von Figur 6.14 und der nachfolgenden Fragestellung verstehen.



Figur 6.14: Arbeit, die für die Herstellung eines dünnen Films mit einer Flüssigkeit der Oberflächenspannung  $\gamma$  geleistet werden muss. (P.A)

Wir fragen nach der Arbeit, die geleistet werden muss, um bei Raumtemperatur einen Wasserfilm der Fläche  $10 \text{ cm}^2$  aufzuspannen. In dieser Rechnung ist zu berücksichtigen, dass der Film eine Vorder- und eine Rückseite aufweist. Die Oberflächenspannung entnehmen wir Tabelle 6.1. Die Kräfte ( $F$ ), die wirken, gehen auf die Oberflächenspannung ( $F_\gamma$ ) und die Gravitation ( $F_G$ ) zurück:

$$F = F_\gamma + F_G$$

Damit gilt für die Arbeit  $dw$ , die für eine Veränderung der Höhe um  $dh$  geleistet werden muss:

$$dw = F_\gamma dh + F_G dh = dw_\gamma + dw_G$$

Wir interessieren uns hier nur für die Oberflächenarbeit  $dw_\gamma (=dG_\gamma)$ , für die gilt:

$$dw_\gamma = \gamma d\sigma = \gamma(2ldh)$$

$$w_\gamma = \int_{\text{Fläche}} dw_\gamma = \int_0^h \gamma 2ldh = 2\gamma lh$$

Die Arbeit  $w_\gamma$ , die geleistet werden muss, entspricht der Änderung der Freien Enthalpie. Diese beträgt somit:  $\Delta G_\gamma = 2 \cdot 0.0728 \text{ N/m} \cdot 10 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 1.46 \cdot 10^{-4} \text{ J}$ .

Tabelle 6.1: Oberflächenspannungen gegen Luft bei 20° C.

Flüssigkeit	$\gamma/\text{Nm}^{-1}$
Toluol	$2.84 \times 10^{-2}$
Benzol	$2.89 \times 10^{-2}$
Quecksilber	$47.2 \times 10^{-2}$
Methanol	$2.26 \times 10^{-2}$
Äthanol	$2.23 \times 10^{-2}$
1,4-Dioxan	$3.36 \times 10^{-2}$
Nitrobenzol	$4.18 \times 10^{-2}$
n-Octylalkohol	$2.90 \times 10^{-2}$
Wasser	$7.28 \times 10^{-2}$
n-Hexan	$1.84 \times 10^{-2}$

Eine Messmethode für die Ermittlung der Oberflächenspannung gründet auf der in Figur 6.11(rechts) skizzierten Erscheinung, die beobachtet werden kann, wenn man ein Kapillarrohr senkrecht zur Oberfläche in eine Flüssigkeit eintaucht. Die meisten Flüssigkeiten haften an den Wänden von Glasrohren. Die Moleküle steigen dann infolge der Adhäsionskräfte zur Glasoberfläche an der Wand hoch. Es entsteht zunächst ein dünner Film mit grosser gas/fl Grenzfläche. Im Bestreben, die durch das Hochsteigen an den Kapillarwänden entstandene Flüssigkeit/Luft Grenzfläche zu verringern, die infolge der Oberflächenspannung  $\gamma(\text{gas/fl})$  energetisch ungünstig ist, wird die Flüssigkeit bis zur Höhe  $h$  in das Kapillarrohr hineingezogen. Infolge der Gravitation, die die Flüssigkeitssäule nach unten zieht, entsteht eine konkave Deckfläche. Diese Erscheinung heisst **Kapillaraszension**.

Die Oberflächenkraft ist gleich dem Produkt der vertikalen Komponente der Oberflächenspannung und dem Umfang der Kapillare. Die vertikale Komponente hängt von dem Kontaktwinkel  $\theta_c$  zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Rohrwandung ab und ist gleich  $\gamma \cos \theta_c$ . Damit gilt:

$$F_\gamma = 2\pi r \gamma \cos \theta_c$$

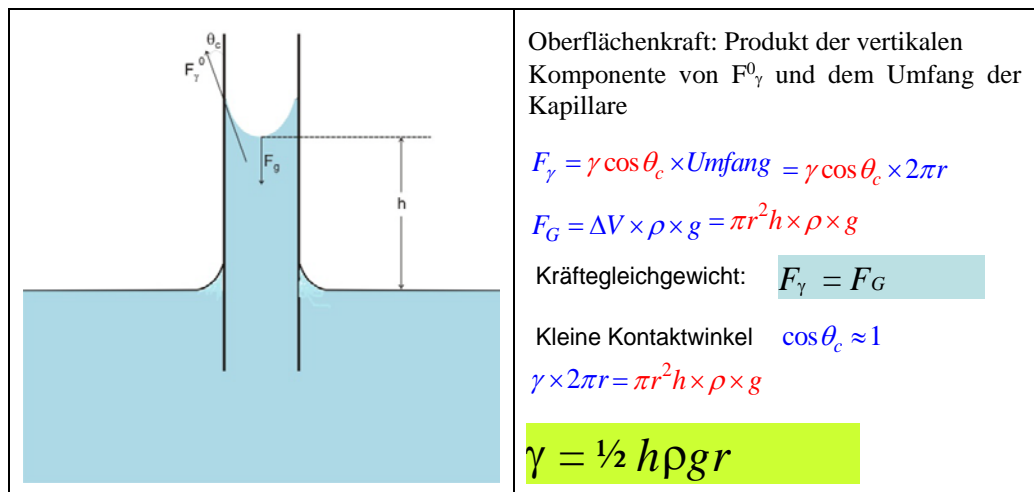
Der Kontaktwinkel ist für die Mehrzahl von Flüssigkeiten klein. In diesen Fällen kann  $\cos \theta_c$  gleich 1 gesetzt werden. Beträgt der **Radius der Kapillare**  $r$ , die Dichte der Flüssigkeit  $\rho$  und die Erdbeschleunigung  $g$ , so ist das Gewicht der Säule gleich  $\pi r^2 h \rho g$ :

$$F_G = \pi r^2 h \rho g$$

Im Gleichgewicht ist  $F_\gamma = F_G$  (was wir auch als  $dG_\gamma + dG_G = 0$ , mit  $dG_G = F_G dh$ , formulieren können). Für kleine Kontaktwinkel gilt deshalb:

$$\gamma = \frac{1}{2} h \rho g r \quad (6.18a)$$

Flüssigkeiten, die Glas nicht benetzen, wie zum Beispiel Quecksilber, werden aus dem Kapillarrohr herausgedrückt. Ihre Oberfläche liegt dann unterhalb der umliegenden Oberfläche und ist konvex gekrümmt. Diese Erscheinung heisst **Kapillardepression**. Zur Berechnung der Oberflächenspannung können die gleichen Überlegungen wie vorhin angestellt werden. Allerdings darf jetzt der Kontaktwinkel nicht mehr vernachlässigt werden. Weil  $\theta_c$  jetzt negativ ist, wird auch  $\cos \theta_c$  negativ. Weil jetzt auch  $h$  negativ ist, wird  $\gamma$  wiederum positiv.



Figur 6.15: Messung der Oberflächenspannung aus der Steighöhe in Kapillaren und Definition des Kontaktwinkels  $\theta_c$ .

Unter Grenzflächenspannung versteht man die an der Grenzfläche zweier Phasen auftretende Spannung, die die Grenzfläche zu verkleinern sucht. Die Grenzflächenspannung gegen eine gasförmige Phase heisst Oberflächenspannung.

### 6.6.1 Vergleich der Oberflächenspannung verschiedener Stoffe

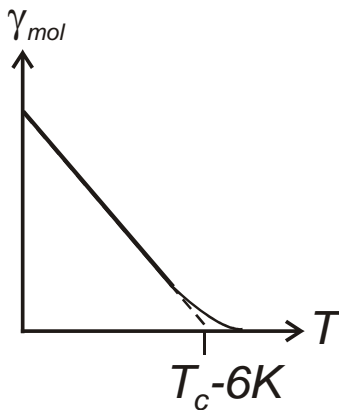
Will man die Oberflächenspannung verschiedener Stoffe miteinander vergleichen, so darf man sie nicht auf die Schaffung einer bestimmten Fläche beziehen, sondern muss den Transport einer bestimmten Anzahl von Molekülen in die Grenzfläche als Mass verwenden. Im molaren Volumen  $V_m$  sind stets  $N_A$  Teilchen enthalten. Vereinfachend schreiben wir hier den Teilchen ein würfelförmiges Volumen zu. Pro Teilchen ist dieses dann gleich  $V_m/N_A$ . Die Kantenlänge dieses Elementarwürfels ist  $(V_m/N_A)^{1/3}$  und eine seiner Flächen ist  $(V_m/N_A)^{2/3}$ . Somit sind in der Flächeneinheit stets  $(N_A/V_m)^{2/3}$  Teilchen enthalten. Auf einer Fläche von  $(V_m)^{2/3}$  sind das  $(N_A)^{2/3}$  Teilchen. Wir können ein sinnvolles Vergleichsmass für die Oberflächenspannung verschiedener Stoffe erhalten, wenn wir anstelle von  $\gamma$  die molare Grösse  $\gamma \times (V_m)^{2/3}$  betrachten, die als molare Grenzflächenspannung bezeichnet wird.

$$\gamma_{mol} = \gamma V_m^{2/3} \quad (6.18b)$$

Die molare Grenzflächenspannung ist natürlich, genauso wie  $\gamma$ , temperaturabhängig, weshalb auch so noch kein unmittelbarer Vergleich gelingt. Die Temperaturabhängigkeit leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass die Grenzflächenspannung beim kritischen Punkt  $(p_c, T_c, V_c)$  null werden muss. Zwischen der molaren Grenzflächenspannung und der Temperatur besteht eine empirische Beziehung, die auf Eötvös (1886) zurück geht und die nach ihm als Eötvössche Regel bezeichnet wird:

$$\gamma_{mol} = \alpha[(T_c - 6K) - T]. \quad (6.18c)$$

In dieser Gleichung ist  $\alpha$  eine empirische Konstante und  $T_c$  die kritische Temperatur. Diese Beziehung ergab sich aus der Beobachtung, dass die Oberflächenspannung aller Flüssigkeiten mit steigender Temperatur sinkt und bei der kritischen Temperatur gleich null wird.  $\gamma_{mol}$  sollte demnach linear von der Temperatur abhängen, wie in der folgenden Skizze angedeutet. Bei Temperaturen nahe der kritischen Temperatur weichen die experimentellen Werte allerdings von dieser Geraden ab. Deshalb wurde in Gleichung (6.18c) empirisch  $T_c$  um 6K korrigiert.



Skizze zur Regel von Eötvös

Tabelle 6.2: Eötvössche Konstanten  $\alpha$ .

Stoff	$\alpha / \text{mJ}/(\text{K mol}^{2/3})$
Sauerstoff	$1.92 \times 10^{-4}$
Dicyan	$2.18 \times 10^{-4}$
Cyclopentan	$2.3 \times 10^{-4}$
Cyclohexan	$2.38 \times 10^{-4}$
Cyclohexen	$2.2 \times 10^{-4}$
Benzol	$2.1 \times 10^{-4}$

Tabelle 6.2 zeigt, dass die Konstante  $\alpha$  für nicht-assozierte Flüssigkeiten etwa gleich  $2.1 \times 10^{-4} \text{ mJ}/(\text{K mol}^{2/3})$  ist. Die Regel von Eötvös bestätigt den Sinn des *Theorems der Übereinstimmenden Zustände* (Kapitel 1.6). Das tritt noch deutlicher zutage, wenn man die Gleichung für  $\gamma_{mol}$  durch  $T'_c = T_c - 6K$  dividiert:

$$\frac{\gamma_{mol}}{T'_c} = \alpha \left[ 1 - \frac{T}{T'_c} \right] \quad (6.18d)$$



## 6.7 Dampfdruck über einer gekrümmten Fläche

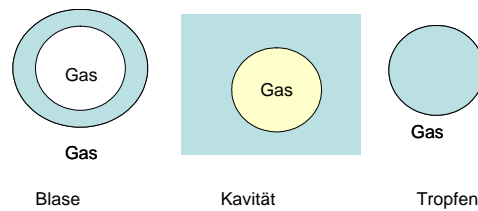
Eine Konsequenz der Oberflächenspannung für die Reinphase eines Stoffes ist, dass der Dampfdruck einer Flüssigkeit vom Krümmungsradius der Oberfläche abhängt.

Blasen, Kavitäten und Tropfen.

Unter einer **Blase** verstehen wir eine von einem zusammenhängenden Film umhüllte Gasphase (Seifenblase).

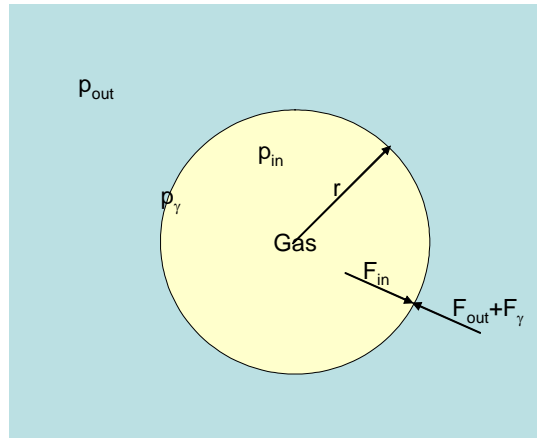
Eine **Kavität** ist eine mit Dampf (Gas) gefüllte Öffnung in einer Flüssigkeit (Gasperlen im Champagnerglas).

Ein **Tropfen** ist ein kleines Volumen einer Flüssigkeit, umgeben von seinem Dampf.



### 6.7.1 Kavitäten und die Gleichung von Laplace

Die Kavität in einer Flüssigkeit steht im Gleichgewicht, wenn die Tendenz der Oberfläche kleiner zu werden, durch die Zunahme des Drucks im Innern ausgeglichen ist.



Figur 6.16: Druck- und Kräfte-Verhältnisse in einer Kavität.

Die Kraft  $F_{in}$ , die von Innen gegen Aussen wirkt, ist durch den Druck  $p_{in}$  in der Kavität bestimmt.

$$F_{in} = p_{in} 4\pi r^2 \quad (6.19)$$

Die Kraft  $F_{out}^{tot}$ , die die Kavität zusammendrückt, ist durch den Aussendruck und durch die Oberflächenspannung gegeben. Die Oberflächenspannung hat die Tendenz, die Oberfläche der Kavität zu verkleinern, wirkt also wie ein Aussendruck  $p_\gamma$ .

$$F_{out}^{tot} = (p_{out} + p_\gamma) 4\pi r^2 \quad (6.20)$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$F_{in} = F_{out} + F_\gamma \quad \rightarrow \quad p_{in} = p_{out} + p_\gamma \quad (6.21)$$

Wie gross ist  $p_\gamma$ ?

Die Änderung der Oberfläche  $\sigma = 4\pi r^2$  mit änderndem Radius  $r$  ist:

$$\frac{d\sigma}{dr} = \frac{d}{dr}(4\pi r^2) = 8\pi r \quad \rightarrow \quad d\sigma = 8\pi r dr \quad (6.22)$$

Die Arbeit  $dw_\gamma$ , die als Folge der Oberflächenspannung bei einer Änderung der Oberfläche  $\sigma$  umgesetzt wird, ist:

$$dw_\gamma = \gamma d\sigma = \gamma 8\pi r dr = F_\gamma dr = \text{Kraft} \cdot \Delta \text{Weg}$$

Damit gilt für die infolge der Oberflächenspannung wirkende Kraft  $F_\gamma$ :

$$F_\gamma = \gamma 8\pi r \quad (6.23)$$

Dieses Ergebnis, eingesetzt in den Ausdruck für das Kräftegleichgewicht, liefert unter Berücksichtigung, dass  $F_{in} = p_{in} 4\pi r^2$  ist, das gesuchte Resultat.

Einsetzen der einzelnen Beiträge in  $F_{in} = F_{out} + F_\gamma$  liefert.

$$p_{in} 4\pi r^2 = p_{out} 4\pi r^2 + \gamma 8\pi r \quad (6.24)$$

Auflösen nach  $p_{in}$  führt zur **Gleichung von Laplace**:

$$p_{in}(r) = p_{out} + \frac{2\gamma}{r} \quad (6.25)$$

$$\text{Für } p_\gamma \text{ gilt: } p_\gamma(r) = \frac{2\gamma}{r} \quad (6.25a)$$

Diese Gleichung beschreibt den Druck, den die Oberflächenspannung nach Innen ausübt. Dieser ist umso grösser, je kleiner die Kavität ist.

Weil  $p_\gamma > 0$  ist können wir folgern, dass der Druck in der Kavität grösser ist als der Aussendruck, dass also gilt:  $p_{in} > p_{out}$ . Mit grösser werdenden Kavitäten wird  $p_\gamma$  rasch kleiner, so dass schlussendlich  $p_{in}$  gleich  $p_{out}$  wird.  $p_\gamma > 0$  hat zur Folge, dass die Kavität kleiner ist, als sie es sonst wäre. Dadurch steigt der Gasdruck in der Kavität.

### 6.7.2 Tropfen und die Gleichung von Kelvin

Wie hängt der **Dampfdruck** von kugelförmigen Tropfen von deren Grösse ab?

Zur Beantwortung dieser Frage untersuchen wir  $Z$  Tröpfchen vom Radius  $r$  die im Gleichgewicht mit der Dampfphase stehen.  $Z$  sei konstant und die Tröpfchen können sich nie berühren. Um die Rechnung zu vereinfachen nehmen wir an, dass alle Tröpfchen den gleichen Radius haben.  $n_I$  und  $n_{II}$  sind die Anzahl Moleküle (in mol) in den Phasen I und II. Die gesamte Oberfläche der  $Z$  Tröpfchen bezeichnen wir mit  $\sigma$  und mit  $\sigma'$  ihre partielle molare Oberfläche:  $\sigma' = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n}\right)_{p,T}$ .

Z Tröpfchen

$\mu_I, n_I$

$$\mu_I = \mu_{fl}^\emptyset + \gamma \sigma'$$

Dampfphase (Gas)

$\mu_{II}, p, n_{II}$

$$\mu_{II} = \mu_g^\emptyset + RT \ln \frac{p}{p^\emptyset}$$

Die Freie Enthalpie  $G_{tot}$  dieses Systems ist gleich der Summe der Freien Enthalpie der Gasphase plus jener der Tröpfchen:

$$G_{tot} = n_I \mu_{fl}^\emptyset + \gamma \sigma + n_{II} \left( \mu_g^\emptyset + RT \ln \frac{p}{p^\emptyset} \right) \quad (6.26)$$

Im Gleichgewicht gilt für jede Änderung der Anzahl Moleküle  $dn_I$  und  $dn_{II}$  in den beiden Phasen:

$$dG_{tot} = dn_I \mu_{fl}^\emptyset + \gamma d\sigma + dn_{II} \left( \mu_g^\emptyset + RT \ln \frac{p}{p^\emptyset} \right) = 0$$

Da weder Moleküle erzeugt noch vernichtet werden, gilt:  $dn = dn_I = -dn_{II}$ . Einsetzen dieser Bedingung liefert:

$$(\mu_{fl}^\emptyset - \mu_g^\emptyset) dn - \left( RT \ln \frac{p}{p^\emptyset} \right) dn + \gamma d\sigma = 0 \quad (6.27)$$

Für grosse Tropfen gilt  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial n} \right)_{\sigma \rightarrow \infty} = 0$ . Wir bezeichnen den Dampfdruck eines solchen "unendlich grossen Tropfens" mit  $p^*$ .

$$(\mu_{fl}^\emptyset - \mu_g^\emptyset) = RT \ln \frac{p^*}{p^\emptyset} \quad (6.28)$$

Wir dividieren (6.27) durch  $dn$  und halten dabei  $p$ ,  $T$  und  $Z$  konstant. Das Ergebnis wird in (6.28) eingesetzt, was zu Gleichung (6.29) führt.

$$RT \ln \frac{p}{p^\emptyset} = \gamma \left( \frac{\partial \sigma}{\partial n} \right)_{T,p,Z} \quad (6.29)$$

Es erweist sich als nützlich, in Gleichung (6.29) die Molzahl  $n$  durch das Volumen  $V$  der Tröpfchen zu ersetzen, das wir auf das Molvolumen der Flüssigkeit  $V_m(fl)$  beziehen ( $n = V/V_m(fl)$ ):

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{\gamma}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial n} \right)_{T,p,Z} = \frac{V_m(fl)}{RT} \gamma \left( \frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{T,p,Z} \quad (6.30)$$

Auflösen nach dem Dampfdruck  $p$  der Tröpfchen liefert:

$$p = p^* \exp \left( \frac{V_m(fl)}{RT} \gamma \left( \frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{T,p,Z} \right) \quad (6.31)$$

Der Ausdruck  $\gamma \left( \frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{T,p,Z}$  hat die Dimension eines Drucks. Er entspricht dem durch die Oberflächenspannung auf den Tropfen ausgeübten Druck  $\Delta p$ :

$$\gamma \left( \frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{T,p,Z} = \frac{\text{Energie}}{\text{Fläche}} \cdot \frac{\text{Flächenänderung}}{\text{Volumenänderung}} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \Delta p \quad (6.32)$$

$$p = p^* e^{\frac{\Delta p}{RT} V_m(fl)} \quad (6.33)$$

Zwischenbemerkung: Formel (6.33) gilt auch dann, wenn ein zusätzlicher Druck  $\Delta p_{Flk}$  auf eine kondensierte Phase ausgeübt wird, indem man z.B. in ein geschlossenes Gefäss ein Inertgas einbringt, das auf die Flüssigkeit wirkt. Das Inertgas sei in der Flüssigkeit nicht löslich. Damit können wir schreiben:

$$d\mu(fl) = V_m(fl) dp_{Flk}$$

$$d\mu(g) = V_m(g) dp = \frac{RT}{p} dp$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$d\mu(g) = d\mu(fl) \quad \rightarrow \quad \frac{RT}{p} dp = V_m(fl) dp_{Flk}$$

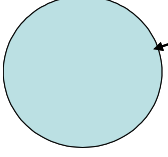
Aufsummieren von  $p^*$  bis  $p$  ( $p = p^* + \Delta p_{Flk}$ ) führt zum gesuchten Ergebnis:

$$\int_{p^*}^p \frac{RT}{p} dp = V_m(fl) \int_{p^*}^{p^* + \Delta p_{Flk}} dp_{Flk}$$

Das führt zu:

$$p = p^* e^{\frac{\Delta p_{Flk}}{RT} V_m(fl)} \quad \text{oder} \quad p = p^* e^{\frac{\Delta p}{RT} V_m(fl)} \quad (6.33)$$

Wir wollen jetzt  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{T,p,Z}$  als Funktion des Tröpfchenradius  $r$  ausrechnen.  $V_T$  sei das Volumen eines Tröpfchens ( $T$ ) und  $\sigma_T$  dessen Oberfläche. Dann gilt für das gesamte Volumen  $V$  und die gesamte Oberfläche  $\sigma$  aller  $Z$  Tröpfchen:

 <p>Tropfen</p>	$V = ZV_T \quad \text{und} \quad \sigma = Z\sigma_T$ $\sigma_T = 4\pi r^2 \quad \rightarrow \quad d\sigma_T = 8\pi r dr$ $V_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \rightarrow \quad dV_T = 4\pi r^2 dr$ $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{T,p,Z} = \left(\frac{\partial Z\sigma_T}{\partial ZV_T}\right)_{T,p,Z} = \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2}{r} \quad (6.34)$
--	--

Einsetzen dieses Ergebnisses in (6.30) bzw. (6.31) führt zu der Gleichung von Kelvin ( $r$  = Radius des Tropfens):

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{V_m(fl)}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad \text{oder} \quad p = p^* e^{\frac{V_m(fl)}{RT} \frac{2\gamma}{r}} \quad \text{Gleichung von Kelvin} \quad (6.35)$$

Die Gleichung von Kelvin beschreibt den Dampfdruck, der aufgrund des durch die Oberflächenspannung ausgeübten Drucks  $\gamma \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{T,p,Z} = \frac{2\gamma}{r}$  entsteht.

Wir erkennen, dass der Dampfdruck eines Tröpfchens mit grösser werdendem Radius abnimmt, bis er bei  $r \gg \frac{V_m}{RT} 2\gamma$  denjenigen der Flüssigkeit erreicht hat.

$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial n}\right)_{T,p,Z}$  ist die molare partielle Oberfläche. Für Tropfen (äussere Oberfläche) gilt  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial n}\right)_{T,p,Z} > 0$ , die Oberfläche wird durch Kondensation von zusätzlichen Molekülen grösser.

Für Kavitäten gilt  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial n}\right)_{T,p,Z} < 0$ , die Oberfläche wird durch Kondensation von zusätzlichen Molekülen kleiner.

Frage: Wie viele Moleküle enthält ein Wassertropfen von 1 nm Radius?

Antwort:  $\frac{V_T}{V_m} = \frac{\frac{4\pi}{3}r^3}{V_m} = \frac{n_T}{N_L} \quad \rightarrow \quad n_T = \frac{N_L}{V_m} \frac{4\pi}{3} r^3$

$$n_T = \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \frac{4\pi}{3} (10^{-9} \text{ m})^3 \cong 140 \text{ Moleküle}$$

Tabelle 6.2: Wassertropfchen bei Raumtemperatur.

$r/\text{nm}$	$V_T/\text{cm}^3$	$\sigma_T/\text{cm}^2$	Anzahl Moleküle pro Tropfen	$p/p^*$
1000	$4.2 \times 10^{-12}$	$1.26 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{11}$	1.001
100	$4.2 \times 10^{-15}$	$1.26 \times 10^{-9}$	$1.4 \times 10^8$	1.015
10	$4.2 \times 10^{-18}$	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.4 \times 10^5$	1.113
1	$4.2 \times 10^{-21}$	$1.26 \times 10^{-13}$	$1.4 \times 10^2$	2.918

### Kommentar zu kleinen Tröpfchen: History of Colloidal Gold

Colloidal Gold was first prepared in a pure state around the year 1857 by the distinguished English chemist, Michael Faraday. Prior to that time it was known and used in the Middle Ages for its health restorative properties. Alexandria, Egypt was believed to have been the original founding place for the use of gold in medicine by a group of adepts known as Alchemists.

The alchemists developed an "elixir" made of liquid gold which purportedly had the ability to restore youth and perfect health. Paracelsus developed medicines from metallic minerals including gold, to cure the sick. Many of his patients were those that had been considered beyond help by the physicians of his time.

Even today in China, remnants of the belief in the restorative properties of gold remain intact in rural villages, where peasants cook their rice with a gold coin in order to help replenish gold in their bodies. In India, a certain kind of fine candy is wrapped in extremely fine gold foil which is eaten right along with the rest of the delicacy.

It has been reported that in the early 1900's doctors would implant a \$5.00 gold piece under the skin, such as a knee joint. As a result, the pain would subside most of the time, or in many cases go completely away. (W.P.)

Tabelle 6.3: Oberflächenspannung, Molvolumen und Freie Sublimationsenthalpie einiger Metallen bei 25 °C.

Metall	$\gamma/\text{Nm}^{-1}$	$V_m/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}}G/\text{kJmol}^{-1}$
Ag	1.59	10.28	245.6
Au	1.88	10.21	326.3
Cu	2.19	7.12	298.6
Pt	3.24	9.10	464.0
Fe	2.93	7.11	370.7
Co	2.64	6.62	393.3
Ni	2.46	6.60	379.8
Cr	2.69	7.22	292.0
Ti	2.49	10.64	422.6

### 6.7.3 Nukleation von Wassertropfen

Gleichung von Kelvin: 
$$\frac{p(r)}{p^*} = \exp\left(\frac{V_m(fl)}{RT} \frac{2\gamma}{r}\right)$$

Die Dichte von Wasser ist ca. 1 g/cm<sup>3</sup>. Demnach enthalten 18 cm<sup>3</sup> Wasser etwa  $N_A$  Moleküle. Für  $\gamma$  vgl. Tabelle 6.1. Erstellen Sie ein Bild, indem Sie  $p(r)/p^*$  gegen  $r$  auftragen. (Der kleinste  $r$  Wert, der noch einen Sinn macht, entspricht dem Durchmesser eines Wassermoleküls.)

Der Unterschied im Dampfdruck der kleinen Tropfen gegenüber grossen Tropfen hat für die Wolkenbildung grosse Konsequenzen.

Warme und feuchte Luft steigt in die kältere höherliegende Atmosphäre.

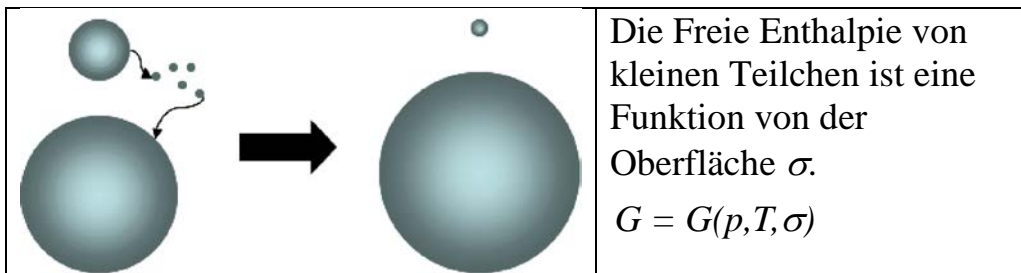
Überhalb einer gewissen Höhe ist die Temperatur so niedrig, dass der Dampf bzgl. der flüssigen Phase instabil wird. Wir erwarten, dass der Dampf zu Tröpfchen kondensiert.

Es passiert folgendes:

- Ein Schwarm von Wassermolekülen kondensiert zu einem mikroskopischen Tropfen.

- Weil der Tropfen sehr klein ist, weist er einen hohen Dampfdruck auf.
- Statt zu wachsen, verdampft er gleich wieder.
- Dieser Effekt stabilisiert den Dampf. Die ursprüngliche Tendenz zu kondensieren, wird durch die höhere Tendenz zu verdampfen überspielt. Damit entsteht eine übersättigte Dampfphase die thermodynamisch zwar instabil ist, über die Kinetik jedoch am Kondensieren gehindert wird.
- Nukleationszentren können zu plötzlicher Ausbildung von ausreichend grossen Tropfen führe.

#### 6.7.4 Ostwald-Reifung



$$dG_\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_{T,p} d\sigma = \text{Arbeit die geleistet werden muss um eine Oberfläche } \sigma \text{ um } d\sigma \text{ zu vergrössern.}$$

Während der Ostwald-Reifung wird die Freie Enthalpie des Systems minimiert. Die Ostwald Reifung beruht auf der Krümmungsabhängigkeit des Dampfdrucks bzw. der Löslichkeit von Tröpfchen bzw. eines feinen Pulvers.

Der Dampfdruck- bzw. der Konzentrationsunterschied werden ausgeglichen indem ein Materiestrom von den kleinen zu den grossen Kolloiden fliesst. Folglich schrumpfen die Kleinen, die Grossen aber wachsen weiter.

Sobald der Radius eines kleinen Kolloids einen kritischen Wert unterschreitet, wird dieses energetisch instabil und löst sich vollständig auf (Kelvin Instabilität).

Folglich verringert sich die Zahl der Kolloide mit fortschreitender Evolution.

Was treibt chemische Verbindungen dazu an, aus einer übersättigten Lösung auszukristallisieren?

Die Freie Enthalpie des Systems nimmt beim Übergang von einer übersättigten (übers) zu einer gesättigten (ges) Lösung ab.

$$\Delta G = G_{ges} - G_{übers} = -RT \ln \frac{c_{übers}}{c_{ges}} \quad qc = \frac{c_{übers}}{c_{ges}}$$

Es gibt übersättigte Lösungen bei denen auch nach Jahren kein einziger Kristall ausfällt. Ausgangspunkt ist immer die Bildung von Kristallkeimen aus einigen bis zu tausenden von Molekülen.

Schicksal eines einzigen kugelförmigen Kristallkeims mit dem Radius  $r$  während der Kristallisation: Bei der Bildung eines Kristallkeims vom Volumen  $v_k = (4\pi/3)r^3$  nimmt die Freie Enthalpie ab.

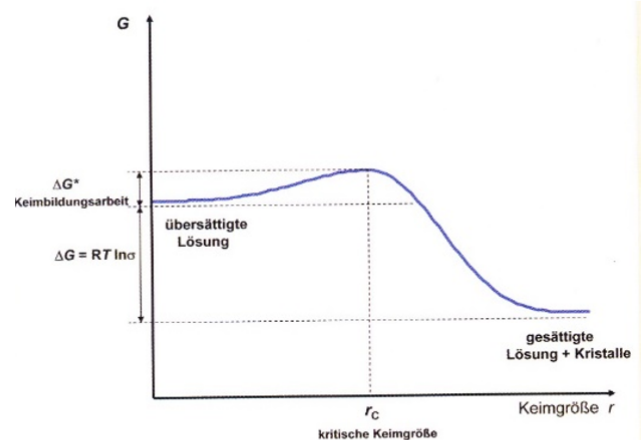
$$\Delta g_{Keim} = -\frac{v_k}{V_m} RT \ln qc$$

Bei der Bildung eines kugelförmigen Keims entsteht eine neue energiereiche Oberfläche, so dass die Freie Enthalpie um die Oberflächenenergie zunimmt.  
Oberflächenenergie =  $\sigma_k \gamma$

$$dg_k = -\frac{dv_k}{V_m} RT \ln qc + d\sigma_k \gamma$$

$$dv_k = 4\pi r^2 dr \quad d\sigma_k = 8\pi r dr$$

$$dg_k = -\frac{4\pi r^2 dr}{V_m} RT \ln qc + 8\pi r dr \gamma$$



Der 1. (negative) Term begünstigt das Keimwachstum. Der 2. (positive) behindert es. Bei kleinen Keimen überwiegt der 2. positive Term.  $\Delta g_k$  steigt zunächst an, da die auskristallisierte Substanzmenge gering, deren Relative Oberfläche aber gross ist. Mit zunehmender Grösse wächst der 1. negative Term schneller, bis schliesslich  $\Delta g_k$  wieder abnimmt. Das durchlaufene Maximum wird bei der kritischen Keimgrösse  $r_c$  erreicht.

## 6.8 Übungsaufgaben

6.1 Wenden Sie die Gleichung von Kelvin auf Blasen an.

6.2 Berechnen Sie die Änderung des Chemischen Potentials von  $H_2O(fl)$  und von  $H_2O(f)$  bei 0 °C pro Mol, wenn der Druck von 1 bar nach 2 bar erhöht wird.

$$\rho(H_2O(fl)) = 0.999 \text{ g/cm}^3, \quad \rho(H_2O(f)) = 0.917 \text{ g/cm}^3$$

6.3 Entwickeln Sie aus Gleichung (6.33) eine Näherungsformel, die für kleine Druckunterschiede  $\Delta p$  gültig ist. Wenden Sie diese Formel auf Wasser an, bei  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p^* = 1 \text{ bar}$  und  $\Delta p = 10 \text{ bar}$ .

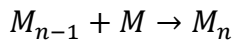
6.4 Erstellen Sie auf analoge Art wie in Figur 6.7 ein Phasendiagramm für Kohlendioxid.

6.5 Wie gross ist die Arbeit, die geleistet werden muss, um die Fläche eines rechteckigen Flüssigkeitsfilms der Länge  $l$  um  $\Delta h \cdot l$  zu vergrössern?

6.6 Wie hoch steigt Wasser bei Raumtemperatur in einer Kapillare deren Radius a) 1 mm, b) 1  $\mu\text{m}$  und c) 10 nm beträgt? Dasselbe für Äthanol.

6.7 Wie gross ist der Druckunterschied  $\Delta p = p_{in} - p_{out}$  einer Kavität in Champagner, wenn ihr Durchmesser 0.1 mm beträgt und wir für die Oberflächenspannung  $\gamma_{\text{Wasser}}$  einsetzen? Bei welcher Tiefe im Glas der Blase bei Raumtemperatur entspricht der Druckunterschied gerade dem hydrostatischen Druck?

6.8 Um wieviel ändert die Freie Enthalpie eines kugelförmigen  $M_{n-1}$  Clusters bei der Anlagerung von 1 Teilchen  $M$ :



wenn die Freie Sublimationsenthalpie  $\Delta_{\text{Sub}}G^\ominus$  beträgt und die Oberflächenspannung gleich  $\gamma$  ist? Geben Sie Zahlenwerte für Silbercluster bei 25 °C an.

6.9 Aus wie vielen Atomen bestehen Goldcluster von 10 nm und von 30 nm Durchmesser? Aus wie vielen Gold- und wie vielen Silberatomen besteht ein Cluster von 60 nm Durchmesser, dessen innerer Teil aus Gold besteht, das von einer 12 nm dicken Silberschale umhüllt ist?



## 7. Physikalische Zustandsänderungen von einfachen Mischungen

Wir verlassen nun die reinen Substanzen und beginnen mit der Untersuchung von Mischungen. Dazu wird zunächst der **Molenbruch**  $x_J$  der  $J$ -ten Komponente einer aus  $N$  Substanzen bestehenden Mischung eingeführt:

$$x_J = \frac{n_J}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad \rightarrow \quad \sum_{J=1}^N x_J = 1 \quad (7.1)$$

Besteht eine Mischung aus zwei Komponenten,  $N=2$ , so wird von einer **binären** Mischung gesprochen:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \rightarrow \quad x_1 + x_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 1$$

### 7.1 Partielle molare Grössen

Das **partielle molare Volumen**  $V_J$  ist der Volumenanteil der Substanz  $J$  zum Gesamtvolumen

$$V = V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N); \quad V_J := \left( \frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n_{i \neq J}} \quad (7.2)$$

Das partielle molare Volumen ist eine Funktion von  $p$ , von  $T$  und von der Zusammensetzung:  $V_J = V_J(p, T, n_i)$  mit  $i \neq J$ .

Beispiel 1: Vorgegeben sei ein grosses Volumen  $V_0$  Wasser bei Raumtemperatur. Zu diesem Volumen geben wir 1 mol Wasser derselben Temperatur. Wie gross ist das Volumen des Wassers nach dieser Zugabe?

$$V = V_0 + V(\text{von 1 mol Wasser})$$

$$V = V_0 + \text{partielles Molvolumen von Wasser} \times 1 \text{ mol}$$

$$V = V_0 + V_{\text{Wasser}} \Delta n_{\text{Wasser}}$$

$$V = V_0 + 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 1 \text{ mol}$$

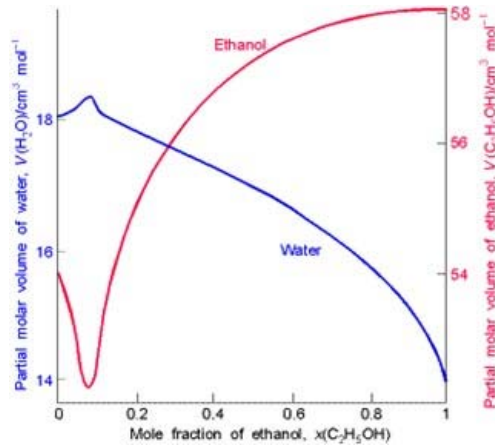
Beispiel 2: Vorgegeben sei ein grosses Volumen  $V_0$  Äthanol bei Raumtemperatur. Wir geben 1 mol Wasser dazu. Um wieviel nimmt das Volumen zu?

Um diese Frage zu beantworten muss man wissen, dass das partielle Molvolumen von Wasser bei 25 °C in (fast) reinem Äthanol,  $V_{W,A}$ , 14 cm<sup>3</sup>/mol beträgt.

$$V = V_0 + V_{W,A} \times \Delta n_{\text{Wasser}}$$

$$V = V_0 + 14 \text{ cm}^3$$

Das Molvolumen von Wasser in (fast) reinem Alkohol ist erheblich kleiner als in reinem Wasser. Experimentell findet man bei 25 °C die in Figur 7.1 gezeigten partiellen Molvolumina von Wasser und von Äthanol in Wasser/Äthanol Mischungen. Der Grund für die unterschiedliche Volumenzunahme liegt darin, dass das Volumen, das von den Wassermolekülen eingenommen wird, von ihrer Umgebung abhängt.



**Figur 7.1:** Partielle Molvolumina von Äthanol und Wasser bei 25 °C. Beachten Sie die unterschiedlichen Skalen für  $V_{\text{Wasser}}$  und  $V_{\text{Äthanol}}$ . (P.A.)

Die partiellen Molvolumina der Komponenten einer Mischung hängen von der Zusammensetzung ab, weil die Umgebung jedes Molekültyps mit der Zusammensetzung ändert.

Beispiel 3:  $N=2$ ,  $V(p, T, n_1, n_2)$

Weil das Volumen eine Zustandsfunktion ist, können wir schreiben:

$$dV_{p,T} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2$$

$$dV_{p,T} = V_1 dn_1 + V_2 dn_2$$

$$V = \int_0^V dV_{p,T} = \int_0^{n_1} V_1 dn_1 + \int_0^{n_2} V_2 dn_2$$

Unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung nicht ändert, dass also die Molenbrüche  $x_1$  und  $x_2$  konstant sind, sind auch die Partialvolumina  $V_1$  und  $V_2$  konstant, so dass folgt:

$$V = V_1 \int_0^{n_1} dn_1 + V_2 \int_0^{n_2} dn_2 = V_1 n_1 + V_2 n_2$$

### 7.1.1 Partielle molare Freie Enthalpie

Das Konzept der partiellen molaren Grösse kann auf jede extensive Zustandsfunktion erweitert werden. Wir sind bereits dem **Chemischen Potential**  $\mu$  begegnet:

$$\mu_J = \left( \frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{i \neq J}} \quad (7.4)$$

Beispiel 4:  $N = 2$ ,  $G(p, T, n_1, n_2)$

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

$$\Delta G = \int_0^G dG_{p,T} = \int_0^{n_1} \mu_1 dn_1 + \int_0^{n_2} \mu_2 dn_2$$

Unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung nicht ändert, dass also  $x_1$  und  $x_2$  konstant sind, sind auch die Chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$  konstant und können somit vor das Integral gezogen werden:

$$\Delta G = \mu_1 \int_0^{n_1} dn_1 + \mu_2 \int_0^{n_2} dn_2 = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Bemerkung: Molare Volumina  $V_m$  und molare Entropien  $S_m$  reiner Stoffe sind immer positiv. Die zugehörigen partiellen Grössen können jedoch negativ werden.

Beispiel 5: Das Molvolumen von in Wasser gelöstem  $\text{MgSO}_4$  beträgt bei Raumtemperatur  $-1.4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  (extrapoliert auf unendlich grosse Verdünnung).

### 7.1.2 Die Gibbs-Duhem Gleichung

Wir untersuchen jetzt die Eigenschaften der Freien Enthalpie einer binären Mischung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Dabei werden wir finden, dass die chemischen Potentiale der zwei Komponenten in einer binären Lösung nicht unabhängig voneinander sind. Das ist eine wichtige Einsicht, weil dadurch z.B. die Ermittlung des Chemischen Potentials eines nichtflüchtigen gelösten Stoffes, wie etwa einem Zucker oder einem Polymer, in einem flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Wasser) ermöglicht wird. Solch ein gelöster Stoff besitzt keinen messbaren Dampfdruck. Trotzdem kann sein Chemisches Potential bestimmt werden, falls das Chemische Potential des Lösungsmittels als Funktion der Konzentration bekannt ist.

Die Freie Enthalpie wird in der Regel als Funktion der Zusammensetzung aufgefasst:  $G = G(p, T, n_1, n_2)$ . Für konstanten Druck und konstante Temperatur gilt:

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (\text{A})$$

Wir fassen jetzt  $G$  als Funktion von  $n_1, n_2, \mu_1, \mu_2$  auf:  $G = G(p, T, n_1, n_2, \mu_1, \mu_2)$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Wiederum sollen die Temperatur und der Druck konstant gehalten werden. Wir können somit die Änderung  $dG_{p,T}$  wie folgt ausdrücken:

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (\text{B})$$

Im Gleichgewicht ist  $dG_{p,T} = 0$ . Das gilt natürlich gleichzeitig für (A) und (B). Somit finden wir:

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

Dieselbe Herleitung gilt auch für  $N$  Komponenten:

$$\sum_{j=1}^N n_j d\mu_j = 0 \quad (7.5)$$

Diese Gleichung heisst **Gibbs-Duhem Gleichung**.

$\sum_{j=1}^N n_j d\mu_j = 0$	Gibbs-Duhem	Im Gleichgewicht sind immer diese beiden Gleichungen erfüllt! (7.6)
$\sum_{j=1}^N \mu_j dn_j = 0$	„normale“ Gleichgewichtsbedingung	

Die Bedeutung der Gibbs-Duhem Gleichung liegt in der Aussage, dass im Gleichgewicht die Chemischen Potentiale der Komponenten von Mischungen nicht unabhängig voneinander variiert werden können.

Beispiel 6:  $N=2$ , wenn  $\mu_1$  zunimmt, so muss  $\mu_2$  abnehmen, da sonst  $dG_{p,T} \neq 0$  wird:

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

oder in Molenbrüchen ausgedrückt

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

Wenn also die Änderung des Chemischen Potentials der ersten Komponente  $d\mu_1$  besträgt, so lautet die Änderung des Chemischen Potentials der zweiten Komponente:

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 \quad \text{bzw.} \quad d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1$$

Aufgabe: Die Komponente  $i$  einer aus 2 Substanzen bestehenden Mischung befolge das Gesetz von Raoult (7.13)

$$\mu_1(\text{Lösung}) = \mu_1^*(fl) + RT \ln(x_1)$$

über den gesamten Bereich  $0 \leq x_1 \leq 1$ . Weisen Sie durch Anwendung der Gibbs-Duhem Gleichung nach, dass unter diesen Umständen die zweite Komponente ebenso das Gesetz von Raoult befolgt.

Lösung: ...

## 7.2 Thermodynamik von Mischungen

Wir untersuchen jetzt die Änderung der Freien Enthalpie, wenn zwei ideale Gase miteinander gemischt werden.

<p>Zwei isolierte Gase mit <math>p = p_1 = p_2</math></p> <div style="text-align: center; border: 1px solid black; margin: 10px 0;"> <table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>n_1</math></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>n_2</math></td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>p</math></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>p</math></td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>V_1</math></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>V_2</math></td> </tr> </table> </div> <p>Zustand nach dem Mischen von 1 und 2: <math>p = p_1 + p_2</math></p> <div style="text-align: center; border: 1px solid black; margin: 10px 0;"> <table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>n_1</math></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>n_2</math></td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>p</math></td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><math>V</math></td> </tr> </table> </div>	$n_1$	$n_2$	$p$	$p$	$V_1$	$V_2$	$n_1$	$n_2$	$p$		$V$		<p><math>G_i</math> = Freie Enthalpie vor dem Mischen.  <math>G_f</math> = Freie Enthalpie nach dem Mischen.</p> $G_i = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$ $G_i = n_1 \left( \mu_1^\ominus + RT \ln \frac{p_1}{p^\ominus} \right) + n_2 \left( \mu_2^\ominus + RT \ln \frac{p_2}{p^\ominus} \right)$ $G_f = \mu_{1,f} n_1 + \mu_{2,f} n_2$ $G_f = n_1 \left( \mu_1^\ominus + RT \ln \frac{p_1}{p^\ominus} \right) + n_2 \left( \mu_2^\ominus + RT \ln \frac{p_2}{p^\ominus} \right)$ $\Delta_{\text{mix}} G = G_f - G_i = n_1 RT \ln \frac{p_1}{p} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{p}$ <p>(7.7)</p>
$n_1$	$n_2$												
$p$	$p$												
$V_1$	$V_2$												
$n_1$	$n_2$												
$p$													
$V$													

Mit  $p_J = x_J p$  und  $n_J = x_J n$  können wir Gleichung (7.7) wie folgt ausdrücken:

$$\Delta_{mix} G = G_f - G_i = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (7.8)$$

Eine zentrale Aussage von Gleichung (7.8) ist, dass die Freie Enthalpie des Mischvorgangs negativ ist:  $\Delta_{mix} G_{p,T} < 0$ . Das heisst, dass der Mischvorgang bei idealen Gasen spontan abläuft.

Wegen  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  und ( $\Delta_{mix} H_{p,T} = 0$ ,  $\Delta_{mix} V_{p,T} = 0$ ) folgt, dass die treibende Kraft für den Mischvorgang die Zunahme der Entropie  $\Delta_{mix} S_{p,T}$  ist:

$$\Delta_{mix} S_{p,T} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (7.9)$$

### 7.3 Das Chemische Potential von Flüssigkeiten

Für die Diskussion der Gleichgewichtseigenschaften von Flüssigkeitsmischungen müssen wir wissen, wie das Chemische Potential  $\mu$  von der Zusammensetzung einer Flüssigkeit abhängt. Wir treffen die folgende Abmachung:

**Das Chemische Potential eines reinen Stoffes  $J$  wird mit  $\mu_J^*$  bezeichnet. Grössen, die sich auf reine Stoffe beziehen, werden mit einem \* versehen.**

Für das Chemische Potential der  $J$ -ten Komponente einer idealen Gas Mischung gilt:

$$\mu_J = \mu_J^\emptyset + RT \ln \frac{p_J}{p^\emptyset}.$$

Wir werden jetzt zeigen, dass für das Chemische Potential der  $J$ -ten Komponente einer idealen Lösung gilt:

$$\mu_J = \mu_J^* + RT \ln x_J,$$

wobei  $x_J$  der Molenbruch der  $J$ -ten Komponente in der Lösung ist.

$\mu_J = \mu_J^* + RT \ln x_J$  könnte auch als Definitionsgleichung einer idealen Lösung aufgefasst werden! Wir gehen jedoch anders vor, indem wir zunächst das Chemische Potential einer idealen Mischung in Bezug auf den Dampfdruck der reinen Komponenten  $A$  und  $B$  ausdrücken.

- Der Dampfdruck einer reinen Substanz  $A$  ist  $p_A^*$  und das Chemische Potential der Gas-Phase ist  $\mu_A^*(g) = \mu_A^\emptyset(g) + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\emptyset}$ .

- Im Gleichgewicht einer reinen Substanz  $A$  ist das Chemische Potential der Gas-Phase gleich jenem der flüssigen Phase:  $\mu_A^*(g) = \mu_A^*(fl)$ .

- Kombination dieser beiden Gleichungen führt zu:

$$\mu_A^*(fl) = \mu_A^\emptyset(g) + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\emptyset}.$$

- Liegt eine ideale Mischung von zwei Substanzen  $A$  und  $B$  vor, so treten an die Stelle von  $p_A^*$  und  $p_B^*$  die entsprechenden Partialdrucke  $p_A$  und  $p_B$ :

$$\mu_A(fl) = \mu_A^\emptyset(g) + RT \ln \frac{p_A}{p^\emptyset} \quad \text{und} \quad \mu_B(fl) = \mu_B^\emptyset(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\emptyset}.$$

- ♦ In der Gleichung für  $\mu_A(fl)$  kann  $\mu_A^\emptyset(g)$  ersetzt werden indem man die Gleichung für  $\mu_A^*(fl)$  nach  $\mu_A^\emptyset(g)$  auflöst und das Ergebnis einsetzt.

Damit können wir das Chemische Potential und den Druck auf die Werte

$\mu_A^*(fl)$  und  $p_A^*$  der reinen Flüssigkeit A beziehen:

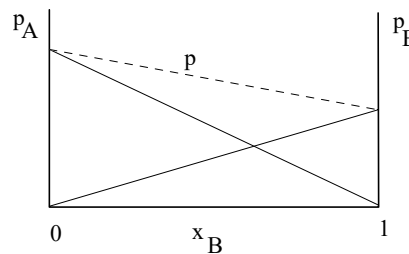
$$\mu_A(fl) = \mu_A^*(fl) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \quad (7.10a)$$

Dasselbe gilt analog für die Komponente B:

$$\mu_B(fl) = \mu_B^*(fl) + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} \quad (7.10b)$$

**Ideale Mischungen sind dadurch definiert, dass der Druck einer jeden Molekülsorte über der Lösung gerade ihrem jeweiligen Anteil in der Lösung entspricht. Das ist das Gesetz von Raoult:**

$$\begin{aligned} p_A &= p_A^* x_A \\ p_B &= p_B^* x_B \\ p &= p_A + p_B \end{aligned} \quad (7.11)$$



**Figur 7.2:** Illustration des Gesetzes von Raoult für eine binäre Mischung.

- ♦ Einsetzen der Partialdrücke (7.11) in (7.10a) und (7.10b) führt zu:

$$\begin{aligned} \mu_A(fl) &= \mu_A^*(fl) + RT \ln x_A \\ \mu_B(fl) &= \mu_B^*(fl) + RT \ln x_B \end{aligned} \quad (7.12)$$

Allgemein gilt:

$$\mu_j(fl) = \mu_j^*(fl) + RT \ln x_j \quad (7.12a)$$

**Das ist die Gleichung für das Chemische Potential der J-ten Komponente in einer idealen Lösung.**

### Gleichung von Henry

Die Gleichung von Henry beschreibt den Dampfdruck eines in einem Lösungsmittel A gelösten Gases S. Wir nehmen an, dass das Gas S nicht mit dem Lösungsmittel reagiert, was heisst, dass eine „ideale Lösung“ vorliegt und wir das Gleichgewicht zwischen  $S(g)$  in der Gasphase und  $S(gel)$  in Lösung wie folgt beschreiben können:



Die Konzentration von S in der Gasphase wollen wir mit Hilfe des idealen Gasgesetzes  $nRT=pV$  ausdrücken:

$$p_S = n_S \frac{RT}{V} = [S(g)]RT \quad (7.13b)$$

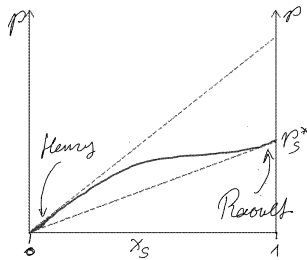
Auflösen von (7.13b) nach  $[S(g)]$  und Einsetzen in (7.13a) liefert nach einer kleinen Umformung die Gleichung von Henry:

$$[S(gel)] = \frac{K_c}{RT} p_S \quad \text{oder} \quad p_S = \frac{RT}{K_c} [S(gel)] \quad (7.13c)$$

Die Gleichung von Henry wird oft als Funktion des Molenbruchs  $x_S = \frac{n_S}{n_S+n_A}$  des gelösten Stoffs ausgedrückt.

$$p_S = K_S x_S \quad (7.13d)$$

Dabei ist  $K_S$  eine empirische Konstante (Henry'sche Konstante), die für ideale Lösungen entsprechend der Gleichung (7.13c) verstanden werden kann und nach dem Gesetz von Raoult gleich  $p_S^*$  wird.



**Figur 7.3:** Illustration der Gleichungen von Henry und von Raoult als Grenzzesetze

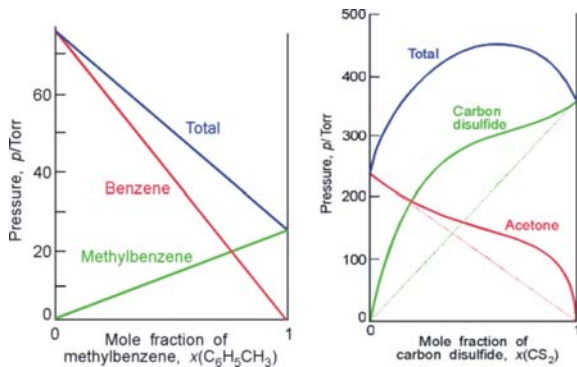
Mit dem Henry'schen Gesetz kann man zum Beispiel die Löslichkeit von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff usw. in Wasser (und auch in anderen Lösungsmitteln) in Abhängigkeit vom Partialdruck dieser Gase beschreiben. In realen Lösungen sind die Gesetze von Raoult und von Henry **Grenzzesetze**.

**Tabelle 7.1.** Einige Zahlenwerte für Wasser als Lösungsmittel bei 25 °C:

Gas	$K_S/\text{Torr}$	$K_S/\text{bar}$	Vol% in Luft
CO <sub>2</sub>	$1.25 \times 10^6$	$1.67 \times 10^3$	0.03
CO	$4.40 \times 10^6$	$5.87 \times 10^3$	0.0
H <sub>2</sub>	$5.34 \times 10^7$	$7.12 \times 10^4$	0.0
N <sub>2</sub>	$6.51 \times 10^7$	$8.68 \times 10^4$	78.09
O <sub>2</sub>	$3.30 \times 10^7$	$4.40 \times 10^4$	20.95
CH <sub>4</sub>	$3.14 \times 10^5$	$4.18 \times 10^2$	(0.00...)
Ar			0.93

Als Ergebnis dieser Diskussion wird eine ideale verdünnte Lösung wie folgt definiert:

Eine **ideale verdünnte Lösung** ist eine Lösung, in der das Lösungsmittel anhand des Raoult'schen Gesetzes und der gelöste Stoff mittels des Henry-Gesetzes beschrieben werden kann.

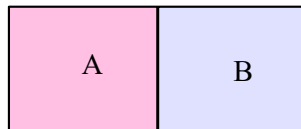


**Figur 7.4:** Zwei Diagramme binärer Mischungen. Links: Raoult und Henry sind im ganzen Bereich erfüllt und gehen ineinander über. Das heisst, dass  $K_S$  in Formel (7.13) in  $p_S^*$  übergeht. Rechts: Die Gleichungen von Raoult und Henry sind jeweils nur bei grosser Verdünnung erfüllt und haben unterschiedliche Steigung. (P.A.)

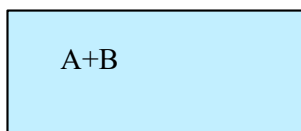
### 7.3.1 Freie Mischenthalpie und Mischentropie

Wir verwenden die Gleichung für das Chemische Potential der  $J$ -ten Komponente einer idealen Lösung dazu, die Freie Mischenthalpie und die Mischentropie von zwei Flüssigkeiten zu berechnen. Das Vorgehen ist genau gleich, wie bei idealen Gasen. Eine ideale Lösung ist dadurch definiert, dass insbesondere die Mischenthalpie gleich null ist ( $\Delta_{mix}H_{p,T} = 0$ ,  $\Delta_{mix}V_{p,T} = 0$ ).

vor dem Mischen



nach dem Mischen



$$G_i = n_A \mu_A^*(fl) + n_B \mu_B^*(fl)$$

$$G_f = n_A(\mu_A^*(fl) + RT \ln x_A) + n_B(\mu_B^*(fl) + RT \ln x_B)$$

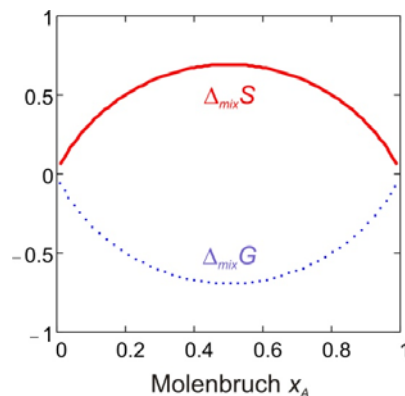
$$\Delta_{mix}G_{p,T} = G_f - G_i = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad (7.14)$$

$$\Delta_{mix}G_{p,T} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7.15)$$

Weil die Mischenthalpie gleich null ist ( $\Delta_{mix}H_{p,T} = 0$ )

Finden wir den folgenden Ausdruck für die Mischentropie:

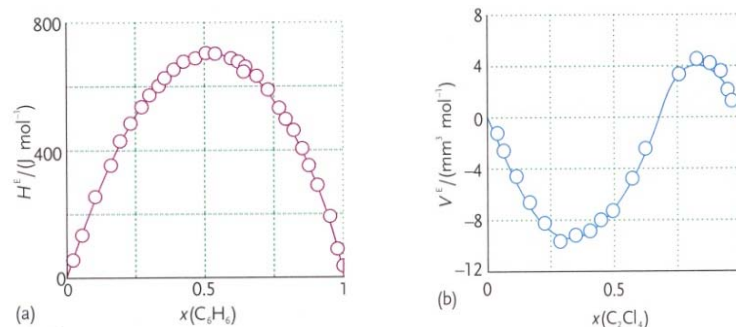
$$\Delta_{mix}S_{p,T} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7.16)$$



Figur 7.5: Freie Mischenthalpie und Mischentropie einer binären idealen Mischung als Funktion der Zusammensetzung; berechnet mit den Gleichung (7.15) und (7.16) für  $n=1$ . Die Werte wurden der besseren Übersicht wegen für  $\Delta_{mix}G_{p,T}$  auf  $RT=1$  und für  $\Delta_{mix}S_{p,T}$  auf  $R=1$  skaliert.

Abweichungen vom Idealverhalten von Mischungsfunktionen werden mit Hilfe von sogenannten Exzessfunktionen beschrieben. Eine **Exzessfunktion** ist definiert als Differenz zwischen der beobachteten thermodynamischen Mischungsfunktion und der betreffenden Funktion für eine ideale Lösung:

$$f_E = f_{mix}(real) - f_{mix}(ideal)$$



Figur 7.6: Zwei experimentelle Exzessfunktionen bei 25 °C. (P.A.)

links:  $H^E$  für Benzol/Cyclohexan. Rechts:  $V^E$  für Tetrachlrethen/Cyclohexan.



## 7.4 Kolligative Eigenschaften

Wenn die untersuchten Eigenschaften eines Systems nur von der Anzahl der gelösten Partikel abhängen und nicht von deren individuellen Eigenschaften, so spricht man von **kolligativen Eigenschaften** (depending on the collection).

Voraussetzungen, die in diesem Abschnitt als erfüllt angenommen werden:

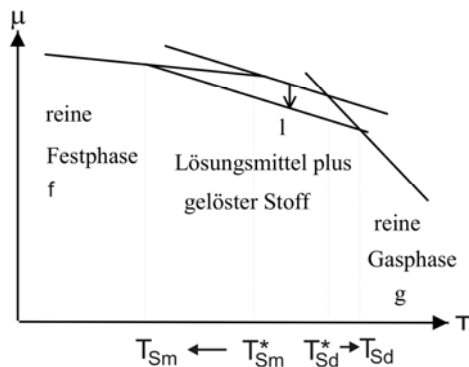
**Der gelöste Stoff sei nicht flüchtig.  
Er sei in der Festphase unlöslich.**

Die kolligativen Eigenschaften sind durch **die Verringerung des Chemischen Potentials des flüssigen Lösungsmittels durch den gelösten Stoff bedingt**. A sei das Lösungsmittel:

$$\mu_A^*(fl) \quad \text{Zugabe von B} \quad \rightarrow \quad \mu_A(fl) = \mu_A^*(fl) + RT \ln x_A \quad (7.18)$$

Wegen  $x_A < 1$  folgt  $RT \ln x_A < 0$  und damit  $\mu_A(fl) < \mu_A^*(fl)$ .

Das Diagramm in Figur 7.7 gilt, weil nach Voraussetzung der gelöste Stoff B in der reinen Festphase unlöslich ist und keinen Dampfdruck aufweist. Es zeigt deutlich, dass Zugabe von B eine Siedepunktserhöhung und eine Gefrierpunktniedrigung zur Folge hat, verursacht durch den Term  $RT \ln x_A$ , also durch einen reinen Entropie-Effekt!



Figur 7.7:  $\mu, T$ -Diagramm

### 7.4.1 Siedepunktserhöhung

Ein Stoff B, der in dem Lösungsmittel A gelöst wird, bewirkt eine Änderung  $\Delta T_{Sd}$  im Siedepunkt des Gemischs, bezogen auf das reine Lösungsmittel. Im Gleichgewicht sind die Chemischen Potentiale der Gasphase und der Lösung gleich gross:

**Gleichgewichtsbedingung:**  $\mu_A(fl) = \mu_A^*(g)$

Daraus finden wir unter Verwendung von (7.18):

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(fl) + RT \ln x_A \quad (7.19)$$

Verwendung von:  $1 = x_A + x_B \quad \rightarrow \quad x_A = 1 - x_B$  liefert:

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(fl)}{RT} = \frac{\Delta_V G_{m,A}}{RT} \quad (7.20)$$

$\Delta_V G_{m,A}$  ist die Freie Verdampfungsenthalpie des reinen Lösungsmittels A.

$$\Delta_V G_{m,A} = \Delta_V H_{m,A} - T \Delta_V S_{m,A} \quad (7.21)$$

Wird die - im hier interessierenden Bereich kleine - Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie vernachlässigt, so gilt für einen beliebigen Molbruch  $x_B$  beim Siedepunkt  $T_{Sd}$ :

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_V G_{m,A}}{RT_{Sd}} = \frac{\Delta_V H_{m,A}}{RT_{Sd}} - \frac{\Delta_V S_{m,A}}{R} \quad (7.22)$$

Für  $x_B \rightarrow 0$  geht der Siedepunkt  $T_{Sd}$  der Lösung über in den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels A, den wir mit  $T_{Sd}^*$  bezeichnen.

$$\ln(1) = \frac{\Delta_V G_{m,A}}{RT_{Sd}^*} = \frac{\Delta_V H_{m,A}}{RT_{Sd}^*} - \frac{\Delta_V S_{m,A}}{R} \quad (7.23)$$

Ziehen wird (7.23) von (7.22) ab, so folgt, wegen  $\ln(1) = 0$ :

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_V H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_{Sd}} - \frac{1}{T_{Sd}^*} \right) \quad (7.24)$$

Weil  $\ln(1-x_B)$  negativ ist und die Verdampfungsenthalpie positiv, folgt aus dieser Formel  $T_{Sd}^* < T_{Sd}$ , **also eine Siedepunktserhöhung**. Solange  $x_B$  viel kleiner als 1 ist, kann  $\ln(1-x_B) \cong -x_B$  verwendet werden:

$$x_B = -\frac{\Delta_V H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_{Sd}} - \frac{1}{T_{Sd}^*} \right) = \frac{\Delta_V H_{m,A}}{R} \left( \frac{T_{Sd} - T_{Sd}^*}{T_{Sd} T_{Sd}^*} \right) \quad (7.25)$$

Häufig ist  $\Delta T_{Sd} = T_{Sd} - T_{Sd}^* \ll T_{Sd}$ , so dass  $T_{Sd} T_{Sd}^* \approx (T_{Sd}^*)^2$  gesetzt werden darf. Das erlaubt die folgende Vereinfachung von (7.25):

$$x_B = \Delta_V H_{m,A} \frac{\Delta T_{Sd}}{RT_{Sd}^{*2}} \quad \rightarrow \quad \Delta T_{Sd} = \frac{RT_{Sd}^{*2}}{\Delta_V H_{m,A}} x_B \quad (7.26)$$

$\Delta T_{Sd}$  hängt nur von der Konzentration des gelösten Stoffes ab und nicht von seiner "Identität".  $T_{Sd}^*$  und  $\Delta_V H_A$  sind Eigenschaften des reinen Lösungsmittels A! Das heisst, dass die Siedepunktserhöhung eine kolligative Eigenschaft des Lösungsmittels ist. Es ist üblich, dies wie folgt zu nutzen:

$$\frac{RT_{Sd}^{*2}}{\Delta_V H_{m,A}} = K'_{Sd}(A) \quad (7.27)$$

$K'_{Sd}(A)$  heisst **ebullioskopische Konstante** des Lösungsmittels A. Einsetzen von (7.27) in (7.26) und Umrechnung in Molalität als Konzentrationsmass [ $m_B = (\text{Anzahl mol } B)/(\text{kg Lösungsmittel})$ ] liefert die in der Regel verwendete Gleichung (7.28):

$$\Delta T_{Sd} = K_{Sd}(A) m_B \quad (7.28)$$

### 7.4.2 Gefrierpunktserniedrigung

Die Herleitung der Gefrierpunktserniedrigung (bzw. Schmelzpunktserniedrigung) eines reinen Stoffes A,  $\Delta T_{Sm} = T_{Sm} - T_{Sm}^* \ll T_{Sm}$ , beginnt mit der Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_A(fl) = \mu_A^*(fest) \quad \rightarrow \quad \mu_A^*(fest) = \mu_A^*(fl) + RT \ln x_A \quad (7.29)$$

Aufgabe: Führen Sie die für die Herleitung von (7.30) notwendigen Überlegungen durch. Diese folgen dem gleichen Schema wie bei der Siedepunktserhöhung.

erhöhung, nur dass an die Stelle von  $\Delta_v H_{m,A}$  die Schmelzenthalpie  $\Delta_{Sm} H_{m,A}$  tritt.

Lösung: ...

Als Ergebnis folgt:

$$\Delta T_{Sm} = \frac{RT_{Sm}^{*2}}{\Delta_{Sm} H_{m,A}} x_B = K'_{Sm}(A) x_B \quad (7.30)$$

$$K'_{Sm}(A) = \frac{R}{\Delta_{Sm} H_{m,A}} T_{Sm}^{*2} \quad (7.30a)$$

Auch die Gefrierpunktserniedrigung wird als Funktion der Molalität  $m_B$  ausgedrückt und  $K_{Sm}(A)$  als **kryoskopische Konstante von A** bezeichnet.

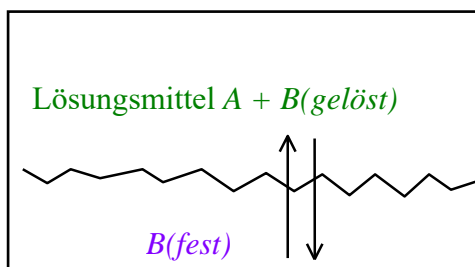
$$\Delta T_{Sm} = K_{Sm}(A) m_B \quad (7.31)$$

Tabelle 7.2

	Benzol	Campher	Phenol	Wasser
$K_{Sm} / (\text{K kg mol}^{-1})$	5.12	40.0	7.270	1.86
$K_{Sd} / (\text{K kg mol}^{-1})$	2.53	5.95	3.040	0.51
$\Delta_v H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	30.8			40.656
$\Delta_{Sm} H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	10.59			6.008
$T_{Sd}^* / \text{K}$	353.2	482.3	455.	373.15
$T_{Sm}^* / \text{K}$	278.61	449.	314.	273.15

### 7.4.3 Löslichkeit von (ungeladenen) Molekülen mit Schmelzpunkt $T^*$

Die Löslichkeit von neutralen Molekülen in einem Lösungsmittel ist nicht im strengen Sinn eine kolligative Eigenschaft. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit dieser Löslichkeit kann jedoch auf ähnliche Art wie die kolligativen Eigenschaften diskutiert werden.



Sättigung = Gleichgewichtszustand  
fest/gelöst

Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_B(\text{gelöst}) = \mu_B(\text{fest})$$

$$\rightarrow \mu_B^*(\text{fest}) = \mu_B^*(fl) + RT \ln x_B$$

$$\ln x_B = \frac{\mu_B^*(\text{fest}) - \mu_B^*(fl)}{RT} = -\frac{\Delta_{Sm} G_{m,B}}{RT} = -\frac{\Delta_{Sm} H_{m,B}}{RT} + \frac{\Delta_{Sm} S_{m,B}}{R} \quad (7.32)$$

$$\ln 1 = 0 = 0 = -\frac{\Delta_{Sm} H_{m,B}}{RT_{Sm,B}^*} + \frac{\Delta_{Sm} S_{m,B}}{R} \quad (7.33)$$

$$\ln x_B = -\frac{\Delta_{Sm} H_{m,B}}{RT} - \frac{-\Delta_{Sm} H_{m,B}}{RT_{Sm,B}^*} = \frac{-\Delta_{Sm} H_{m,B}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Sm,B}^*} \right) \quad (7.34)$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{Sm} H_{m,B}}{R T T_{Sm,B}^*} (T - T_{Sm,B}^*) \quad \text{bzw.} \quad x_B = \exp(?) \quad (7.34a)$$

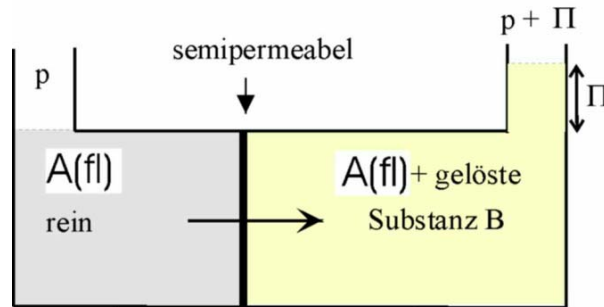
Gleichung (7.34) drückt aus, wie die Löslichkeit einer Substanz  $B$  in einem Lösungsmittel  $A$  von der Temperatur  $T$  abhängt; unter der Annahme, es handle sich um eine ideale Lösung.

Bemerkung:  $\Delta_{sm}H_{m,B} = H_{m,B}(fl) - H_{m,B}(fest) > 0$

Aufgabe: Erstellen Sie eine Skizze für  $\ln x_B(T)$  und für  $x_B(T)$ .

Lösung: ...

#### 7.4.4 Osmose



Figur 7.8: Skizze des Vorgangs bei einer Osmose. Durchgang eines reinen Lösungsmittels  $A$  durch eine semipermeable Wand.  $\Pi$  ist der Gegendruck, der ausgeübt werden muss, um den Fluss von links nach rechts zu stoppen.

Gleichgewichtsbedingung:  $\mu_A^*(p) = \mu_A(p + \pi, x_A)$

$$\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p + \pi) + RT \ln x_A$$

$d\mu = V_m dp - S_m dT$  für  $T = \text{konstant}$  gilt:  $d\mu = V_m dp$

$$\mu_A^*(p + \pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\pi} V_{m,A} dp = \mu_A^*(p) + V_{m,A} \pi$$

Aufgabe: Zeigen Sie, dass wir daraus Gleichung (7.35) erhalten.

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\pi} V_{m,A} dp = V_{m,A} \pi = -RT \ln(1 - x_B) \quad (7.35)$$

Für  $x_B \ll 1$  und damit  $\ln(1 - x_B) \cong -x_B$  folgt daraus:

$$x_B RT = V_{m,A} \pi$$

Wir verwenden jetzt:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong \frac{n_B}{n_A} \quad \text{und} \quad n_A \cong \frac{V}{V_{m,A}} \rightarrow x_B = \frac{n_B}{V} V_{m,A}$$

Und erhalten:

$$\frac{n_B}{V} V_{m,A} RT = V_{m,A} \pi \quad (7.36)$$

Damit haben wir die Gleichung von van't Hoff gefunden:

$n_B RT = \pi V$ $\pi = RT[B]$	Gleichung von van t'Hoff (7.37)	Beachten Sie die Ähnlichkeit dieser Gleichung mit der idealen Gasgleichung.
--------------------------------	------------------------------------	---

## 7.5 Mischungen von flüchtigen Flüssigkeiten

Die Zusammensetzung von flüchtigen Flüssigkeiten in der Gasphase und in der Lösung muss im Gleichgewicht nicht notwendig übereinstimmen. Sie werden intuitive wohl vermuten, dass die Konzentration der flüchtigeren Komponente in der Gasphase grösser ist als in der Lösung. Wir wollen dies anhand einer Mischung von zwei Flüssigkeiten studieren. Dabei haben wir drei Variablen zur Verfügung: die Zusammensetzung, den Druck und die Temperatur. Wir wollen zunächst die Temperatur konstant halten.

### 7.5.1 Dampfdruckdiagramme

**Abmachung:**  $x_J$  = Molenbruch der  $J$ -ten Komponente in der **Lösung**  
 $y_J$  = Molenbruch der  $J$ -ten Komponente in der **Gasphase**

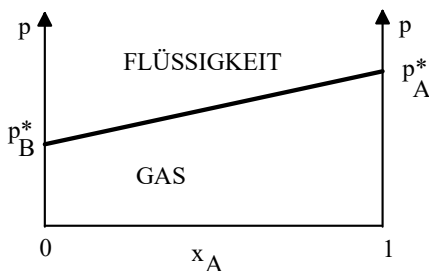
Wir untersuchen ideale Mischungen zweier Flüssigkeiten  $A$  und  $B$ . Somit gilt das Gesetz von Raoult. Gesucht sind der Gesamtdruck  $p(x_A)$  eines binären Gemischs als Funktion der Zusammensetzung der Lösung  $x_A$  und der Gesamtdruck  $p(y_A)$  als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase  $y_A$ .

Mit  $p_A = x_A p_A^*$  und  $p_B = x_B p_B^*$  können wir schreiben:

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^* \quad (7.38)$$

Diese Gleichung kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$p(x_A) = p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*) \quad (7.39)$$



Figur 7.9: Dampfdruckdiagramm einer idealen binären Mischung zweier Flüssigkeiten A und B.

Wir suchen jetzt nach einem Zusammenhang zwischen dem Molenbruch von  $A$  in der Gasphase,  $y_A$ , und dem Molenbruch von  $A$  in der Lösung,  $x_A$ . Diesen finden wir mit Hilfe des Gesetzes von Raoult und dem Ausdruck für den Partialdruck:

Raoult:  $p_J = x_J p_J^*$  bzw.  $p_A = x_A p_A^*$

Partialdruck:  $p_J = y_J p$  bzw.  $p_A = y_A p$  wobei  $p = p(x_A)$

Der Druck  $p$  in der Gleichung für den Partialdruck entspricht, für eine binäre Mischung der Flüssigkeiten  $A$  und  $B$ , dem Druck  $p(x_A)$  in (7.39). Einsetzen von

$$p(x_A) = \frac{p_A}{y_A} = \frac{x_A p_A^*}{y_A} \quad \text{in (7.39) und Auflösen nach } y_A:$$

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*)}$$

Es erweist sich als praktisch, das Verhältnis  $\alpha = \frac{p_A^*}{p_B^*}$  zu verwenden:

$$y_A = \frac{x_A \alpha}{1 + x_A(\alpha - 1)} \quad (7.40)$$

Damit haben wir den gesuchten Zusammenhang zwischen dem Molenbruch von A in der Lösung,  $x_A$ , und in der Gasphase,  $y_A$ , gefunden. Auflösen von (7.40) nach  $x_A$  liefert:

$$x_A = \frac{y_A p_B^*}{p_A^* + y_A(p_B^* - p_A^*)} \quad (7.41)$$

Wir möchten die Abhängigkeit des Drucks in der Gasphase als Funktion vom Molenbruch  $y_A$  kennen. Dazu dient die folgende Überlegung:

$$\text{Aus } x_A = \frac{p_A}{p^*} \text{ und } y_A = \frac{p_A}{p} \text{ und folgt: } x_A = y_A \frac{p}{p_A^*} \quad (7.42)$$

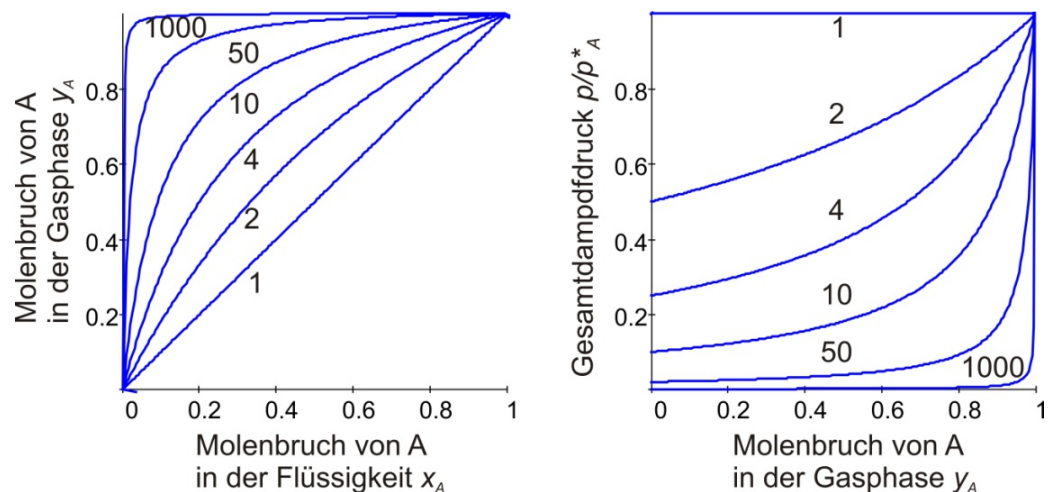
Einsetzen von  $x_A$  in (7.41) liefert den Gesamtdruck  $p$  als Funktion der Konzentration  $y_A$  in der Gasphase.

$$p(y_A) = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + y_A(p_B^* - p_A^*)} \quad (7.43)$$

Oder nach Division von (7.43) durch  $p_A^*$  unter Verwendung von  $\alpha = \frac{p_A^*}{p_B^*}$ :

$$\frac{p}{p_A^*} = \frac{1}{\alpha + y_A(1 - \alpha)} \quad (7.44)$$

Die Eigenschaften der Gleichungen (7.40) und (7.44) sind in Figur 7.10 illustriert.



**Figur 7.10:** Zusammensetzung der Dampfphase für eine binäre Mischung von zwei Flüssigkeiten A und B für Werte für  $\alpha = \frac{p_A^*}{p_B^*}$  zwischen 1 und 1000.

Links: Molenbruch A von in der Gasphase,  $y_A$ , in Abhängigkeit der Zusammensetzung in der Lösung,  $x_A$ ; berechnet mit Gleichung (7.40).

Rechts: Molenbruch A von in der Gasphase,  $y_A$ , bei verschiedenem relativem Gesamtdampfdruck  $\frac{p}{p_A^*}$ ; berechnet mit Gleichung (7.44).

Es ist oft wünschenswert, die Zusammensetzung in Gasphase und in Lösung besser zu überblicken. Das gelingt, wenn wir die Information der beiden Darstellungen in Figur 7.10 in einem einzigen Diagramm zusammenfassen, wie dies im folgenden Abschnitt erfolgt.

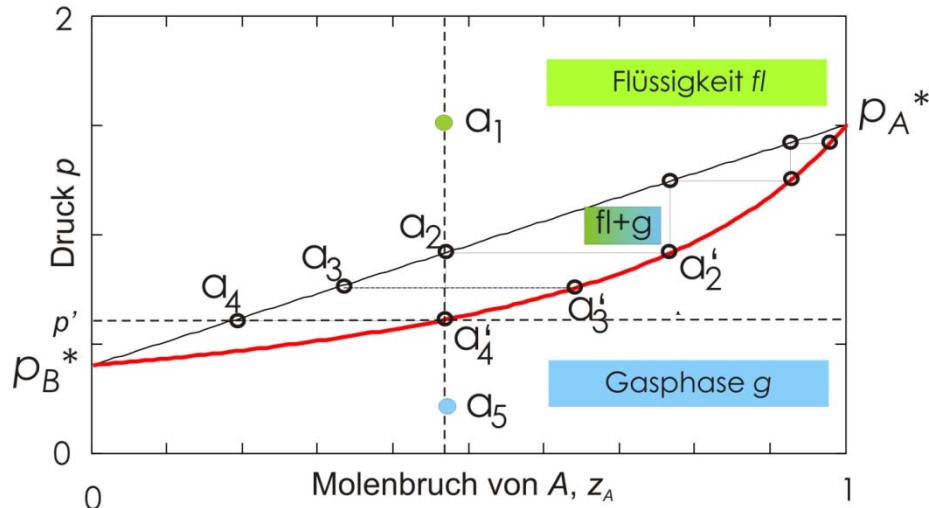
### 7.5.2 Druck-Zusammensetzung ( $p, z$ ) Diagramme einer binären Mischung

Mit  $z_A$  bezeichnen wir den gesamten Molenbruch des Systems, Gasphase plus Lösung, von A:

$$z_A = \frac{n_A(fl) + n_A(g)}{n_{tot}} \quad z_B + z_A = 1 \quad (7.45)$$

$$\text{Dabei gilt für } n_{tot}: n_{tot} = n_A(fl) + n_A(g) + n_B(fl) + n_B(g) \quad (7.46)$$

Die bereits oben erwähnte Idee besteht darin,  $p, x_A$  und  $p, y_A$  Diagramme in einem Bild zu vereinigen. Ein solches Diagramm ist in Figur 7.11 gezeigt.

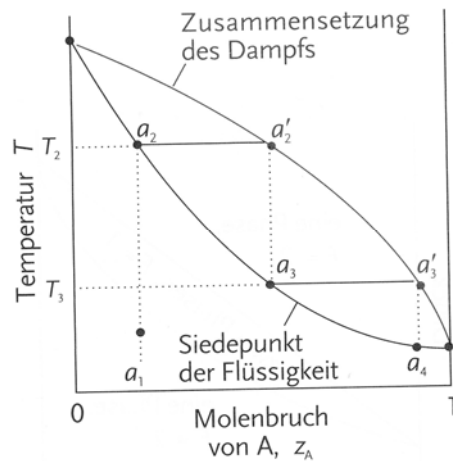


**Figur 7.11:** Abhängigkeit des Dampfdrucks  $p$  einer binären Mischung vom Molenbruch  $z_A$ . Im Bereich auf und zwischen den beiden Kurven sind Gasphase und Flüssigkeit im Gleichgewicht. Beim Druck  $p' = 0.7$ , als Beispiel, gibt der Schnittpunkt mit der Gasphasekurve - rot, Gleichung (7.39) - die Zusammensetzung der Gasphase bei diesem Druck an und der Schnittpunkt mit der Flüssigkeitskurve - schwarz, Gleichung (7.43) - jene der Flüssigphase.

Das Diagramm 7.11 gibt z.B. bei der Destillation eines binären Gemischs Auskunft über die Zusammensetzung der Flüssig- und der Gas-Phase bei einem bestimmten Druck.

### 7.5.3 Temperatur-Zusammensetzung ( $T, z$ ) Diagramme einer binären Mischung

Die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung einer binären Mischung bei vorgegebenem Druck (Siedediagramme) kann auf ähnliche Weise diskutiert werden. Sie liefert einen wichtigen Zugang zur Theorie von Destillationsprozessen. In Figur 7.12 ist ein solches Siedediagramm skizziert.



Figur 7.12. Siedediagramm einer idealen binären Mischung. Die Komponente A ist flüchtiger als B. Wird eine Mischung der Zusammensetzung  $a_1$  erhitzt kann der Dampf der Zusammensetzung  $a'_2$  kondensiert werden. Das Kondensat weist die Zusammensetzung  $a_3$  auf. Wird dieses wiederum erhitzt und kondensiert erhalten wir ein Kondensat der Zusammensetzung  $a_4$ . Der Vorgang kann solange wiederholt werden bis das Kondensat schliesslich aus reinem A besteht. Das ist das Prinzip der fraktionierten Destillation. (P.A.)

## 7.6 Reale Lösungen und Aktivitäten

Den Übergang von idealen Lösungen zu realen Lösungen kann man auf analoge Art bewerkstelligen, wie den Übergang von idealen Gasen zu realen Gasen, wo wir den Fugazitätskoeffizienten  $\gamma$  eingeführt hatten.

### 7.6.1 Chemisches Potential des Lösungsmittels in Gegenwart eines gelösten Stoffes

In 7.3 haben wir gezeigt, dass das Chemische Potential einer flüchtigen Komponente  $J$  in einer Lösung wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\mu_J(fl) = \mu_J^*(fl) + RT \ln \frac{p_J}{p_J^*} \quad (7.47)$$

Unter Verwendung des Gesetzes von Raoult  $p_J = x_J p_J^*$  haben wir daraus die folgende Beziehung hergeleitet:

$$\mu_J(fl) = \mu_J^*(fl) + RT \ln x_J \quad (7.48)$$

Wir bezeichnen mit A das Lösungsmittel und definieren die Aktivität  $a_A$  des Lösungsmittels, um Abweichungen vom Idealverhalten zu erfassen:

$$p_A = a_A p_A^* \quad \text{mit} \quad a_A = x_A \gamma_A \quad (7.49)$$

Da das Raoult'sche Gesetz ein Grenzgesetz ist und daher für  $x_A \rightarrow 1$  immer gilt, nimmt der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_A$  für das reine Lösungsmittel A den Wert 1 an.

$$\gamma_A \rightarrow 1 \quad \text{für} \quad x_A \rightarrow 1 \quad (7.50)$$

Damit können wir das **Chemische Potential des Lösungsmittels A** auch in Gegenwart eines gelösten Stoffes ausdrücken:

$\mu_A(fl) = \mu_A^*(fl) + RT \ln a_A$	$p_A = a_A p_A^*$
	$a_A = x_A \gamma_A \quad (7.51)$
	$\gamma_A \rightarrow 1 \quad \text{für} \quad x_A \rightarrow 1$

$\mu_A^*(fl)$  ist das **Chemische Standard-Potential des reinen Lösungsmittels** im Standardzustand  $p_A = 1 \text{ bar}$ ,  $x_A = 1$ .

**Konsequenz:** Die Aktivität des Lösungsmittels  $a_A$  kann durch Messen des Dampfdrucks über der Lösung gemessen werden.



Beispiel 1: Der Dampfdruck einer 0.5 M wässrigen  $\text{KNO}_3$  Lösung beträgt bei  $100^\circ\text{C}$  749.7 Torr. Wie gross ist der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels Wasser bei dieser Temperatur?

Antwort:  $a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{749.7 \text{ Torr}}{760 \text{ Torr}} = 0.986$

Bemerkungen:

a) Wir können natürlich grundsätzlich jeden reinen Stoff als Lösungsmittel bezeichnen und entsprechend (7.51) verwenden.

b)  $\mu_A(fl) = \mu_A^*(fl) + RT \ln a_A = \mu_A^*(fl) + RT \ln x_A \gamma_A$

$$\mu_A(fl) = \mu_A^*(fl) + RT(\ln x_A + \ln \gamma_A) \quad (7.52)$$

### 7.6.2 Chemisches Potential eines in einem Lösungsmittel gelösten Stoffes

Für die Herleitung des Chemischen Potentials eines gelösten Stoffes  $B$  im Lösungsmittel  $A$  verwenden wir das zweite Grenzesetz, nämlich jenes von Henry, das wir für reale Lösungen mit Hilfe der Aktivität  $a_B$  ausdrücken:

$$p_B = K_B x_B$$

Somit folgt für reale Lösungen:

$$p_B = K_B a_B \quad \text{mit } a_B \rightarrow x_B \quad \text{für } x_B \rightarrow 0$$

Einsetzen in  $\mu_B(fl) = \mu_B^*(fl) + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*}$  liefert:

$$\mu_B(fl) = \mu_B^*(fl) + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} a_B = \mu_B^*(fl) + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln a_B \quad (7.53)$$

Es ist zweckmässig, den Ausdruck  $\mu_B^*(fl) + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}$  als Chemisches Standard-Potential des gelösten Stoffes zu wählen, der bei  $x_B \rightarrow 0$  erreicht wird.

Definition:  $\mu_B^\circ = \mu_B^*(fl) + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}$  (7.54)

Damit können wir für das Chemische Potential des gelösten Stoffes  $B$  ganz allgemein schreiben:

$$\begin{aligned} \mu_B(fl) &= \mu_B^\circ + RT \ln a_B & a_B &\rightarrow x_B \quad \text{für } x_B \rightarrow 0 \\ & & \gamma_B &\rightarrow 1 \quad \text{für } x_B \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (7.55)$$

$\mu_B^\circ$  ist das **Chemische Standard-Potential des gelösten Stoffes** im Standardzustand  $p_B = 1 \text{ bar}$ ,  $x_B \rightarrow 0$ .

Häufig wird die Molalität  $m$  als Konzentrationsmass verwendet.

**Definition:** Die Molalität  $m_B$  einer Komponente  $B$  in einem Lösungsmittel  $A$  ist definiert als die Anzahl Mol der Komponente  $B$  in einem kg  $A$ . Die Einheit der Molalität ist mol/kg.

In Molalitäten ausgedrückt lautet Gleichung (7.55) wie folgt:

$$\mu_B(fl) = \mu_B^\phi + RT \ln a_B \quad a_B = \gamma_B \frac{m_B}{m^\phi} \quad a_B \rightarrow \frac{m_B}{m^\phi} \text{ für } m_B \rightarrow 0 \quad (7.56)$$

$$\gamma_B \rightarrow 1 \text{ für } m_B \rightarrow 0$$

$\mu_B^\phi$  ist das **Chemische Standard-Potential des gelösten Stoffes** im Standardzustand  $p_B = 1 \text{ bar}$ ,  $m_B \rightarrow 0$ . Wird die Konzentrationseinheit mol/L verwendet, so muss diese Gleichung sinngemäss interpretiert werden.

**Zusammenfassung (wir schreiben Lsm für Lösungsmittel):**

$\mu_A(Lsm) = \mu_A^*(Lsm) + RT \ln a_A$
$\mu_A^*(Lsm)$ = Chemisches Standard-Potential des reinen Lösungsmittels im Standardzustand $p_A = 1 \text{ bar}$ , $x_A = 1$ .
$\mu_B(gel) = \mu_B^\phi + RT \ln a_B$
$\mu_B^\phi$ = Chemisches Standard-Potential des gelösten Stoffes im Standardzustand $p_A = 1 \text{ bar}$ , $x_B \rightarrow 0$ .

Beispiel: Wir berechnen die Aktivität  $a_J(fl)$  der Komponente  $J$  in einer Lösung als Funktion ihres Molenbruchs  $y_J$  in der Gasphase. Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_V H_J^\phi$  sei bekannt. Dabei beziehen wir uns entsprechend der Gleichung (7.51) auf den reinen Stoff  $J$  als Standardzustand.

$$\mu_J = \mu_J^* + RT \ln a_J \quad \text{mit } a_J = \gamma_J x_J \quad \text{und } \gamma_J \rightarrow 1 \text{ für } x_J \rightarrow 0$$

$$\begin{aligned} \text{Gleichgewichtsbedingung: } \mu_J(fl) &= \mu_J(g) \\ \mu_J(g) &= \mu_J^*(g) + RT \ln y_J f_J \\ \mu_J(fl) &= \mu_J^*(fl) + RT \ln a_J(fl) \\ \mu_J(g) - \mu_J(fl) &= 0 \end{aligned}$$

Wir nehmen vereinfachend an, dass sich die Komponente  $J$  in der Gasphase wie ein ideales Gas verhält, was heisst, dass  $f_J$  gleich eins ist.

$$\mu_J(g) - \mu_J(fl) = (\mu_J^*(g) + RT \ln y_J) - (\mu_J^*(fl) + RT \ln a_J(fl)) = 0$$

$$\mu_J^*(g) - \mu_J^*(fl) = RT (\ln a_J(fl) - \ln y_J) \quad \text{mit } \mu_J^*(g) - \mu_J^*(fl) = \Delta_V G^\phi$$

Mit Hilfe der letzten Zeile finden wir die Aktivität von  $J$  in der Lösung:

$$\begin{aligned} \ln a_J(fl) &= \frac{\Delta_V G^\phi}{RT} + \ln y_J \\ \Delta_V G^\phi &= \Delta_V H^\phi - T \Delta_V S^\phi \\ \Delta_V S^\phi &= \frac{\Delta_V H^\phi}{T^*} \quad (\text{Gleichung (4.11)}) \\ \Delta_V G^\phi &= \Delta_V H^\phi \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) \end{aligned}$$

$$\ln a_J(fl) = \ln y_J + \frac{\Delta_V H^\phi}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

Aufgabe. Diskutieren Sie dieses Ergebnis.

Lösung: ...

## 7.7 Phasenregel

**Gibbs: Eine Phase ist ein durch und durch uniformer Zustand der Materie, nicht nur in Bezug auf seine chemische Zusammensetzung, sondern auch in Bezug auf seinen physikalischen Zustand.**

Definition der Phasen  $P$ , der Anzahl Komponenten  $C$  und der Freiheitsgrade  $F$ :

### Anzahl Phasen $P$ :

Ein reines Gas oder eine Mischung von Gasen:	$P=1$
Ein reiner Kristall:	$P=1$
Zwei oder mehrere völlig mischbare Flüssigkeiten:	$P=1$
Eis/Wasser Gemisch:	$P=2$
Legierung zweier Metalle, die nicht mischbar sind:	$P=2$
Legierung zweier Metalle, die mischbar sind:	$P=1$
Eine Lösung einer Festsubstanz $A$ in einer Festsubstanz $B$ ist auf molekularer Ebene uniform, deshalb gilt:	$P=1$
Eine Dispersion einer Festsubstanz $A$ in einer Festsubstanz $B$ ist auf molekularer Ebene nicht uniform, es gilt:	$P=2$

**Anzahl Komponenten  $C$ :** Kleinste Zahl von unabhängigen Spezies, die notwendig ist, um die Zusammensetzung aller im System vorkommenden Phasen eindeutig zu definieren.

$C$  ist einfach zu ermitteln, wenn die im System vorhandenen Spezies nicht miteinander reagieren. Man muss dann nur zählen.

$C$  von reinem Wasser ist 1.  $C$  einer Äthanol/Wasser Mischung ist 2. Wenn die Spezies miteinander reagieren und sich im chemischen Gleichgewicht befinden, so muss man die Signifikanz von allen vorkommenden Phasen interpretieren.

Allgemein:

**$C = \text{Anzahl Spezies } S \text{ minus Anzahl Beziehungen } R \text{ zwischen ihnen}$**

$$C = S - R$$

Beispiel 1:  $HCl(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(f)$   
 Beide Phasen haben die stöchiometrische Zusammensetzung  $NH_4Cl$ , weshalb  $C=1$  ist, weil  $S=3$  und  $R=2$  ( $R=2$  aus Gleichgewicht und Stöchiometrie:  $[HCl(g)] = [NH_3(g)]$ ).  
 Geben wir einen Überschuss an z.B.  $HCl(g)$  zu, so wird  $C=2$ , wegen  $S=3$ ,  $R=1$ .

Beispiel 2:  $CaCO_3(f) \rightleftharpoons CaO(f) + CO_2(g)$   
 $C$  ist gleich 2, weil offensichtlich  $CaO$  die Zusammensetzung der Gasphase nicht beschreibt;  $S=3$ ,  $R=1$ .

**Anzahl Freiheitsgrade  $F$ :**  $F$  ist die Anzahl der intensiven Variablen die im Gleichgewicht unabhängig voneinander variiert werden können, ohne dabei die Anzahl Phasen  $P$  zu verändern. Weil der Druck und die Temperatur intensive Größen sind, gilt:  **$F = C - P + 2$ .**

$$F = C - P + 2 \quad (7.57)$$

Phasenregel von Gibbs

Die Phasenregel kann man anhand der Gleichgewichtsbedingung verstehen, die für jede Phase  $\pi = 1, 2, \dots, P$  einzeln erfüllt ist. Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$dG_\pi = V_\pi dp - S_\pi dT + \sum_{j=1, \pi=1}^{N, P} \mu_{j, \pi} dn_{j, \pi} = 0 \quad \text{für } \pi = 1, 2, \dots, P \quad (7.58)$$

Die Bedingung für chemisches Gleichgewicht ist für alle  $R^*$  unabhängigen Reaktionen simultan erfüllt, was wir wie folgt schreiben:

$$\sum_{j=1}^{N^*} \mu_{j, \pi}^{(r)} dn_{j, \pi}^{(r)} \quad \text{für } r = 1, 2, \dots, R^* \quad (7.59)$$

Damit bleibt von dieser Summe nur der Anteil zu den  $C = N - N^*$  unabhängigen Stoffe übrig, die keiner solchen Beziehung gehorchen, so dass gilt:

$$dG_\pi = V_\pi dp - S_\pi dT + \sum_{j=1, \pi=1}^C \mu_{j, \pi} dn_{j, \pi} = 0 \quad \text{für } \pi = 1, 2, \dots, P \quad (7.60)$$

Für jede Phase haben wir  $2 + C$  Variablen. Es gibt  $P$  Gleichungen (7.58), die simultan erfüllt sein müssen. Damit bleiben  $C - P + 2$  frei wählbare Parameter, die als Freiheitsgrade  $F$  bezeichnet werden.

## 7.8 Übungsaufgaben

**7.1** Zeigen Sie, dass partielle Molvolumina nicht unabhängig voneinander variiert werden können, dass also gilt:

$$\sum_{j=1}^N n_j dV_j = 0$$

**7.2** Berechnen Sie die Freie Mischenthalpie  $\Delta_{mix}G$ , wenn 3 mol Wasserstoff, der sich in einem Behälter vom Volumen  $V(H_2)$  bei einem Druck von 1 bar befindet, mit 1 mol Stickstoff, der sich in einem Volumen  $V(N_2)$  bei einem Druck von 3 bar befindet, gemischt werden. Das Endvolumen  $V$  sei gleich der Summe von  $V(H_2)$  plus  $V(N_2)$ .

3 H <sub>2</sub>	1 N <sub>2</sub>		3 H <sub>2</sub>
		$\Delta_{mix}G = ?$	1 N <sub>2</sub>
1 bar	3 bar		$p = ?$

**7.3** Bei welcher Zusammensetzung einer binären Mischung wird  $\Delta_{mix}S$  maximal? Welchen Wert weist  $\Delta_{mix}S$  dann auf?

**7.4** Schätzen Sie die Löslichkeit von Sauerstoff (mol/kg) in Wasser von 25 °C bei einem Partialdruck von 190 Torr.  $K(O_2, \text{Wasser}, 25 \text{ °C}) = 3.30 \times 10^7$  Torr.

**7.5** Berechnen Sie aus  $T^*$ ,  $\Delta_v H$  und  $M$  die ebullioskopische Konstante  $K_{Sd}$  von Benzol als Lösungsmittel:  $T^* = 353.2$  K,  $M = 78.11$  g/mol,  $\Delta_v H = 30.8$  kJ/mol. Wie gross ist die Siedepunktserhöhung, wenn ein mol einer Verbindung  $B$  in 1 kg Benzol gelöst wird?

**7.6** Genaue Messungen des Gefrierpunktes von 1 mmol/kg  $CH_3COOH$  in Wasser ergeben eine Gefrierpunktserniedrigung von 2.1 mK.  $K_{Sm}$  von Wasser ist jedoch 1.86 K/(mol kg<sup>-1</sup>); Tabelle 7.1. Woher kommt der Unterschied zwischen dem erwarteten und dem gemessenen Wert? Geben Sie eine qualitative und eine quantitative Erklärung.

## 7.21

7.7 Berechnen Sie die Löslichkeit  $x_B$  von  $B$  bei der Temperatur  $T'$ , bezogen auf  $x_B$  bei der Temperatur  $T$ . Geben Sie eine Näherungsformel für  $\Delta T/T$ . Zahlenbeispiel:  $\Delta T = 1$  K,  $T = 298$  K,  $\Delta_{sm}H = 5$  kJ/mol.

7.8 Der Osmotische Druck einer Konzentrationsreihe von PVC in c-Hexan bei 298 K wurde wie folgt gemessen:

$c/(\text{g dm}^{-3})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$h/\text{cm}$	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00

Berechnen Sie die Molmasse des PVC [ $\rho(\text{c-Hexan}) = 0.98 \text{ g/cm}^3$ ].

7.9 a) Bestimmen Sie die Aktivität von Chloroform ( $c$ ) als Lösungsmittel für Aceton  $p^* = 293$  Torr, 298 K.

b) Bestimmen Sie die Aktivität von Chloroform als gelöste Substanz in Aceton A als Lösungsmittel;  $K_{\text{Henry}} = 165$  Torr, 298 K.

$x_c$	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$p_c/\text{Torr}$	0.0	35	82	142	219	293
$p_A/\text{Torr}$	347	270	185	102	37	0.0

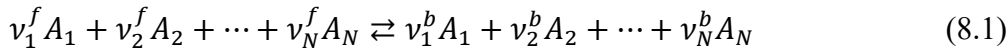
7.10 Zeichnen Sie den Molenbruch einer Substanz  $B$ , die in einem Lösungsmittel A gelöst ist, bei verschiedenen Temperaturverhältnissen  $T/T^*_B$  für

$\frac{\Delta_{sm}H_{m,B}}{RT^*_{sm,B}} = 0.1, 0.3, 1.0, 3.0$  und  $10$ , entsprechend der Gleichung (7.34).

7.11 Berechnen Sie die Aktivität  $a_J(fl)$  der Komponente  $J$  in einer Lösung als Funktion ihres Molenbruchs  $y_J$  in der Gasphase. Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_v H_J^\ominus$  sei bekannt. Beziehen Sie sich auf den reinen Stoff  $J$  als Standardzustand, d.h. Gleichung (7.51).

## 8. Chemische Reaktionen - Das Chemische Gleichgewicht

In chemischen Reaktionsgleichungen werden die auf der linken Seite der Gleichungen geschriebenen Reaktionsteilnehmer als **Edukte** bezeichnet und jene auf der rechten Seite als **Produkte**. Die in allgemeiner Form geschriebene chemische Reaktionsgleichung lautet:



In dieser Gleichung sind die  $A_J$  die Reaktionspartner. Mit  $\nu_j^f$  bezeichnen wir die **Stöchiometrikoeffizienten** für die Vorwärtsreaktion und mit  $\nu_j^b$  jene für die Rückreaktion. Die Freie Enthalpie  $G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$  des aus  $N$  Komponenten bestehenden Reaktionsgemisches kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$G = \sum_{j=1}^N \mu_j n_j \quad (8.2a)$$

wobei  $\mu_J$  die Chemischen Potentiale und  $n_J$  die Anzahl mol jeder Komponente  $J$  bezeichnen. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Änderung der Freien Enthalpie bei ändernder Zusammensetzung  $dn_J$  gleich:

$$dG_{p,T} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p,T, n_{i \neq j}} dn_j = \sum_{j=1}^N \mu_j dn_j \quad (8.2b)$$

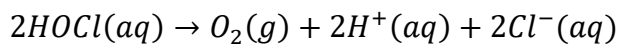
Das Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, dass die Änderung der Freien Enthalpie gleich null wird:

$$dG_{p,T} = 0 \quad (8.3)$$

Wir bezeichnen mit  $M_J$  die Molmassen der einzelnen Komponenten  $J$ . In einem geschlossenen System bleibt bei allen chemischen Reaktionen die Masse konstant (Massenerhaltung gilt streng). Ebenso bleiben die Atomsorten erhalten. Die Atomsortenerhaltung gilt in chemischen Reaktionen streng. Für chemische Reaktionen, die in einem geschlossenen System ablaufen, gilt wegen der Massenerhaltung und der Erhaltung der Atomsorten (8.4):

$$\sum_{j=1}^N (\nu_j^b - \nu_j^f) M_j = 0 \quad (8.4)$$

Als Beispiel dient uns die Stöchiometrie der Zersetzung von Hypochloriger Säure in Wasser:



Wir wenden Gleichung (8.4) auf diese Reaktion an:

$$(2-2)M_O + (2-2)M_H + (2-2)M_{Cl} = 0$$

Die Änderung der Konzentrationen der Reaktionspartner kann durch die Reaktionsvariable  $\xi$  ausgedrückt werden.

$$[HOCl] = [HOCl]_0 - 2\xi$$

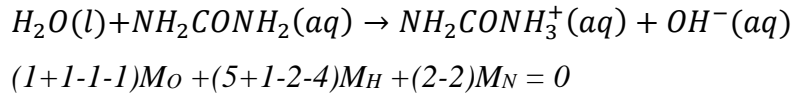
$$[O_2] = \xi$$

$$[H^+] = 2\xi$$

$$[Cl^-] = 2\xi$$

wobei  $[HOCl]_0$  die Anfangskonzentration ist, wenn nur reines  $HOCl$  vorliegt.

Als zweites Beispiel dient die Reaktion von Harnstoff in Wasser:



Die Änderung der Konzentrationen der Reaktionspartner kann auch hier durch die Reaktionsvariable  $\xi$  ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} [H_2O] &= [H_2O]_0 - \xi \\ [NH_2CONH_2] &= [NH_2CONH_2]_0 - \xi \\ [OH^-] &= \xi \\ [NH_2CONH_3^+] &= \xi \end{aligned}$$

Die **Reaktionsvariable ist so definiert**, dass  $\xi = 0$  ist, wenn die reinen Edukte vorliegen. Somit gilt immer:  $\xi \geq 0$ .  
Die Einheit der Reaktionsvariablen entspricht der jeweils gewählten Einheit für die entsprechenden Stoffe (mol, mol/L, mol/kg etc.).

Der Zusammenhang zwischen der Änderung der Molzahl  $n_J$  bzw. der Konzentration  $c_J$  eines Moleküls  $J$  und der Reaktionsvariablen  $\xi$  kann allgemein wie folgt ausgedrückt werden:

$$dn_J = (\nu_J^b - \nu_J^f)d\xi \quad \text{bzw.} \quad dc_J = (\nu_J^b - \nu_J^f)d\xi \quad (8.4a)$$

Es ist üblich, die **Differenz der Stöchiometriekoeffizienten** mit  $\nu_J$  abzukürzen und diese Differenz als Stöchiometriekoeffizienten zu bezeichnen:

$$\nu_J = (\nu_J^b - \nu_J^f) \quad (8.5)$$

Damit kann (8.4a) wie folgt ausgedrückt werden:

$$dn_J = \nu_J d\xi \quad \text{bzw.} \quad dc_J = \nu_J d\xi \quad (8.6)$$

## 8.1 Chemische Gleichgewichte

### 8.1.1 Die Reaktion A $\lambda$ B

Wir untersuchen nochmals das bereits im Abschnitt 4.7.4 besprochene Beispiel und nehmen an, dass es sich um eine Reaktion in der Gasphase handelt und dass sich die Gase ideal verhalten:

$$A \lambda B \quad (8.7)$$

$$\Delta G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad \text{ist die Freie Enthalpie dieses Systems.} \quad (8.7a)$$

$[A]_0$  und  $[B]_0$  sind die Anfangskonzentrationen. Wenn wir die Abweichungen von den Anfangskonzentrationen mit  $dA$  und  $dB$  bezeichnen, so können wir schreiben:

$$dA = [A] - [A]_0 \quad \text{und} \quad dB = [B] - [B]_0 \quad (8.8)$$

Wegen der Massenerhaltung gilt:

$$dA + dB = 0 \quad (8.9)$$

Unter sinngemässer Verwendung von (8.6) können wir auch schreiben:

$$dA + dB = \nu_A d\xi + \nu_B d\xi = -1d\xi + 1d\xi = (1 - 1)d\xi = 0 \quad (8.10)$$

$$dA = -d\xi \quad \text{und} \quad dB = d\xi \quad (8.11)$$

Die Änderung der Freien Enthalpie bei konstantem Druck und konstanter Temperatur  $dG_{p,T}$  ist gleich:

$$dG_{p,T} = \mu_A dA + \mu_B dB = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi \quad (8.12)$$

$$dG_{p,T} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi \quad (8.12a)$$

Im Gleichgewicht ist  $dG_{p,T}$  Null. Wir schreiben:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A \quad (8.13)$$

Der Term auf der rechten Seite ist gleich der **Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$** :

$$\Delta_R G = \mu_B - \mu_A \quad (8.13b)$$

In allgemeinerer Form erhalten wir aus (8.2b)

$$dG_{p,T} = \sum_{j=1}^N \mu_j dn_j = \sum_{j=1}^N \mu_j \nu_j d\xi = \left( \sum_{j=1}^N \mu_j \nu_j \right) d\xi = \Delta_R G d\xi$$

die Gleichung für die **Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$** :

$$\Delta_R G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j \quad (8.14)$$

Selbstverständlich gilt auch hier:  $\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S$

**Berechnung der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  für die Gasphasen Reaktion  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$**

Anstelle der Konzentrationen  $[A]$  und  $[B]$  verwenden wir die Partialdrucke  $p_A$  und  $p_B$  und die Molenbrüche  $y_A$  und  $y_B$ :

$\mu_j^\ominus$  sei das Chemische Standard-Potential der  $J$ -ten Komponente. Damit können wir für das Chemische Potential der  $J$ -ten Komponente schreiben:

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j}{p^\ominus}$$

Somit kann die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta_R G = \mu_B - \mu_A = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} - \left( \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) \quad (8.15)$$

Vereinfachung dieser Gleichung liefert:

$$\Delta_R G = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (8.16)$$

Wegen  $p_B = y_B p$  und  $p_A = y_A p$ , können wir auch schreiben:

$$\Delta_R G = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{n_B}{n_A} \quad (8.16a)$$

wobei  $n_A$  und  $n_B$  die Anzahl mol der Moleküle  $A$  und  $B$  sind.

Aufgabe: Zeigen Sie, dass aus (8.16) die Gleichung (8.16a) folgt.

Lösung: ...



Der Reaktionsquotient  $Q$  ist wie folgt definiert:

$$Q(\xi) = \frac{[B]}{[A]} = \frac{[B]_0 + \xi}{[A]_0 - \xi} \quad (8.17)$$

Diese Gleichung gilt unabhängig von der ursprünglich gewählten Anfangskonzentration. Wir wählen deshalb als Anfangskonzentration die reine Substanz  $A$  und nützen aus, dass in der untersuchten Reaktion die Anzahl mol konstant (gleich  $n_0$ ) bleibt. Weil sich die Konzentrationen  $[A]$  und  $[B]$  auf das gleiche Volumen beziehen, können wir (ausnahmsweise) auch mit der Anzahl mol rechnen:

$$n_A + n_B = n_0 \quad \text{und} \quad Q(\xi) = \frac{\xi}{n_0 - \xi} \quad (8.18)$$

und entsprechen für  $\Delta_R G(\xi)$ :

$$\Delta_R G(\xi) = \mu_B^\emptyset - \mu_A^\emptyset + RT \ln \frac{\xi}{n_0 - \xi} \quad (8.19)$$

Die Differenz der Chemischen Standard-Potentiale ist gleich der Freien Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\emptyset = \mu_B^\emptyset - \mu_A^\emptyset$ .

Damit kann Gleichung (8.19) wie folgt geschrieben werden:

$$\Delta_R G(\xi) = \Delta_R G^\emptyset + RT \ln \frac{\xi}{n_0 - \xi} \quad (8.20a)$$

$$\Delta_R G(\xi) = \Delta_R G^\emptyset + RT \ln Q(\xi) \quad (8.20b)$$

Im Gleichgewicht ist  $dG_{p,T} = 0$  und ebenso  $\Delta_R G = 0$ . Wenn wir  $\xi$  im Gleichgewicht mit  $\xi_g$  bezeichnen folgt:

$$0 = \Delta_R G^\emptyset + RT \ln Q(\xi_g)$$

Der Reaktionsquotient  $Q(\xi)$  geht im Gleichgewicht über in die Gleichgewichtskonstante  $K = Q(\xi_g)$ , so dass wir schreiben können:

$$\Delta_R G^\emptyset = -RT \ln K \quad \text{oder} \quad K = e^{-\frac{\Delta_R G^\emptyset}{RT}} \quad (8.21a)$$

$$Q(\xi_g) = \frac{\xi_g}{n_0 - \xi_g} = K = \frac{n_{B,g}}{n_{A,g}} \quad (8.21b)$$

Als nächstes berechnen wir die Freie Enthalpie entsprechend der Gleichung (8.2a) als Funktion der Reaktionsvariablen  $\xi$ .

$$G(\xi) = (n_0 - \xi)\mu_A + \xi\mu_B \quad (8.22a)$$

$$\mu_J = \mu_J^\emptyset + RT \ln \frac{p_J}{p^\emptyset}; \quad J = A \text{ bzw. } B$$

$$p_A = y_A p; \quad p_B = y_B p$$

$$\mu_J = \mu_J^\emptyset + RT \ln y_J + RT \ln \frac{p}{p^\emptyset}; \quad y_J = \frac{n_J}{n_0}; \quad J = A \text{ bzw. } B \quad (8.22b)$$

Wir können, ohne Verlust an wesentlicher Information,  $p = p^\emptyset$  wählen und erhalten durch Einsetzen von  $\mu_A$  und  $\mu_B$  in (8.22a) die Gleichung (8.22c).

$$G(\xi) = (n_0 - \xi)\mu_A^\emptyset + \xi\mu_B^\emptyset + RT \left[ (n_0 - \xi) \ln \frac{n_0 - \xi}{n_0} + \xi \ln \frac{\xi}{n_0} \right] \quad (8.22c)$$

Für die Auswertung dieser Gleichung ist es praktisch, den konstanten Term  $n_0\mu_B^\ominus$  abzuziehen:

$$\Delta G(\xi) = G(\xi) - n_0\mu_B^\ominus$$

Daraus finden wir durch Einsetzen von (8.22c), nach einer kleinen Umformung, das gesuchte Ergebnis:

$$\Delta G(\xi) = -(n_0 - \xi)\Delta_R G^\ominus + RT \left[ (n_0 - \xi) \ln \frac{n_0 - \xi}{n^\ominus} + \xi \ln \frac{\xi}{n^\ominus} \right] \quad (8.23)$$

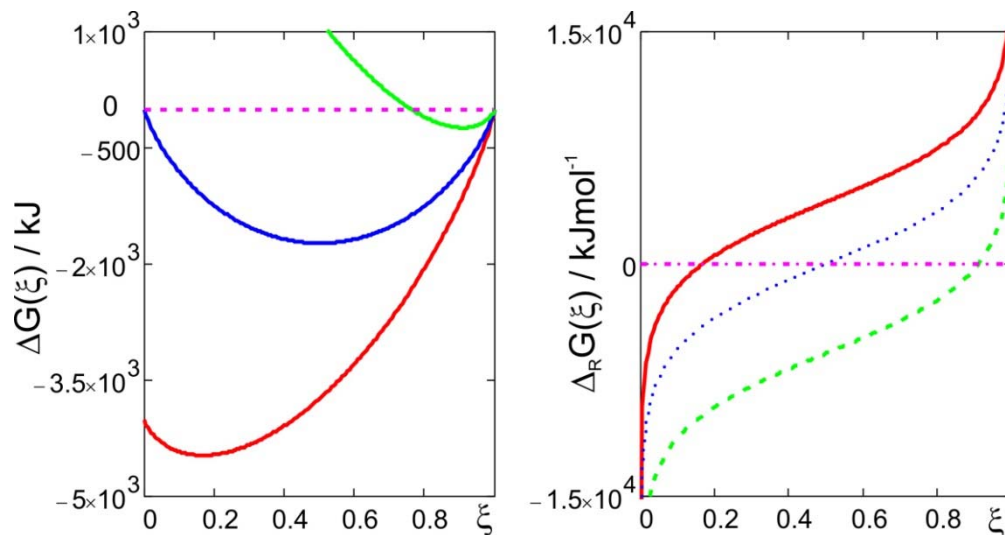
Aufgabe: Führen Sie die Detailrechnung, die zu (8.23) führt, aus.

Lösung: ...

Aufgabe: Welches Resultat erhalten Sie, wenn in (8.22c) auf die spezielle Bedingung,  $p = p^\ominus$  verzichtet wird?

Lösung: ...

In Figur 8.1 sind die Freie Enthalpiedifferenz  $\Delta G(\xi)$  und die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G(\xi)$  gegen die Reaktionsvariable  $\xi$  für drei verschiedene Gleichgewichtskonstanten  $K$  und  $n_0 = 1$  mol aufgetragen;  $K=0.2$  (rot),  $K=1$  (blau),  $K=19$  (grün).

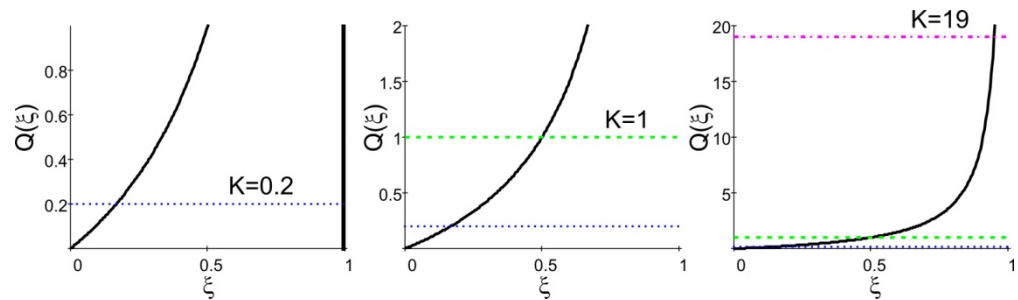


Figur 8.1:  $\Delta G(\xi)$  (8.23) und  $\Delta_R G(\xi)$  (8.20) aufgetragen als Funktion der Reaktionsvariablen  $\xi$ .  $A \rightleftharpoons B$  ist im Gleichgewicht, wenn  $dG_{p,T} = 0$ , d.h.  $\Delta_R G(\xi)=0$ ;  $K=0.2$  (rot),  $K=1$  (blau),  $K=19$  (grün). Im Gleichgewichtspunkt ändert  $\Delta_R G(\xi)$  das Vorzeichen (vgl. Fig.4.10).

Aufgabe zu Figur 8.1: (a) Zeigen sie, dass gilt:  $d(\Delta G(\xi))/d\xi = \Delta_R G(\xi)$ . (b) Beschreiben Sie den Unterschied zwischen der Freien Enthalpie eines Systems und der Freien Reaktionsenthalpie.

Lösungen: ...

In Figur 8.2 ist der Verlauf des Reaktionsquotienten  $Q$ , Gleichung (8.18), als Funktion der Reaktionsvariablen  $\xi$  aufgetragen.



Figur 8.2:  $Q(\xi)$ , Gleichung (8.18), aufgetragen als Funktion der Reaktionsvariablen  $\xi$ .

### 8.1.2 Verallgemeinerung für mehrere Reaktionspartner



$$\Delta[X]_J = [X]_J - [X]_J^0 \quad \text{mit } [X]_J^0 = \text{Anfangskonzentrationen} \quad (8.27)$$

$$\text{Chemisches Potential der } J\text{-ten Komponente: } \mu_J = \mu_J^\emptyset + RT \ln \frac{[X_J]}{[X^\emptyset]} \quad (8.27a)$$

$$\mathbb{N} = (-1, -2, 3, 1), \quad \mathbb{N} \text{ heisst Stöchiometriematrix} \quad (8.28)$$

$$\Delta[X] = \begin{pmatrix} \Delta[A] \\ \Delta[B] \\ \Delta[C] \\ \Delta[D] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ -2 \\ 3 \\ 1 \end{pmatrix} \xi = \begin{pmatrix} -\xi \\ -2\xi \\ 3\xi \\ \xi \end{pmatrix} \quad (8.29)$$

$$\Delta_R G = 3\mu_C + \mu_D - \mu_A - 2\mu_B \quad (8.30)$$

Im Gleichgewicht ist  $\Delta_R G$  gleich 0, so dass gilt:

$$3\mu_C + \mu_D - \mu_A - 2\mu_B = 0$$

Aufgabe: Wie lautet der Reaktionsquotient für Reaktion (8.26)? Erklären Sie, weshalb im Gleichgewicht die folgenden Gleichungen gelten:

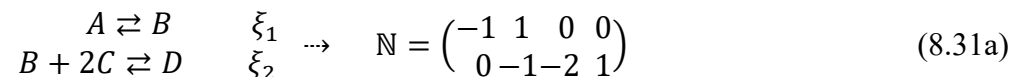
$$\Delta_R G^\emptyset = 3\mu_C^\emptyset + \mu_D^\emptyset - \mu_A^\emptyset - 2\mu_B^\emptyset$$

$$\Delta_R G^\emptyset = -RT \ln K$$

$$K = \frac{[D]_g [C]_g^3}{[A]_g [B]_g^2} \frac{1}{[X^\emptyset]}$$

Lösung:...

### 8.1.3 Verallgemeinerung für mehrere Reaktionen



$$\Delta[X] = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & -2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\xi_1 \\ \xi_1 - \xi_2 \\ -2\xi_2 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta[A] \\ \Delta[B] \\ \Delta[C] \\ \Delta[D] \end{pmatrix} \quad (8.31b)$$

Die Freie Reaktionsenthalpie setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

$$\Delta_R G(\xi_1, \xi_2) = \begin{pmatrix} \Delta_{R_1} G \\ \Delta_{R_2} G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Delta G}{\partial \xi_1} \\ \frac{\partial \Delta G}{\partial \xi_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{J_1} \nu_{J_1} \mu_{J_1} \\ \sum_{J_2} \nu_{J_2} \mu_{J_2} \end{pmatrix} \quad (8.32)$$

Im Gleichgewicht gilt:  $\Delta_R G(\xi_1, \xi_2) = 0$ . Diese Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn jedes Glied einzeln gleich 0 wird, so dass im Gleichgewicht gilt:

$$\begin{pmatrix} \Delta_{R_1} G \\ \Delta_{R_2} G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} -\mu_A + \mu_B \\ -\mu_B - 2\mu_C + \mu_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.33)$$

Das heisst, dass jede Reaktion einzeln im Gleichgewicht sein muss. Das kann man für  $R^*$  linear unabhängige Reaktionen wie folgt ausdrücken:

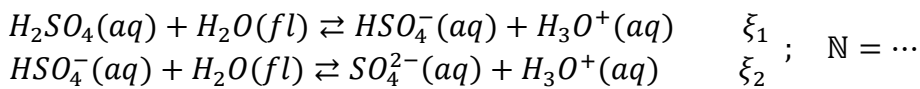
Massen und Atomsorten Erhaltung;

$$\sum_{J=1}^N \nu_{J,r} A_{J,r} = 0 \quad \text{für alle Reaktionen } r = 1, 2, \dots, R^* \quad (8.34)$$

Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum_{J=1}^N \nu_{J,r} \mu_{J,r} = 0 \quad \text{für alle Reaktionen } r = 1, 2, \dots, R^* \quad (8.35)$$

Aufgabe: Erstellen Sie die zu (8.31b) und (8.33) analogen Beziehungen für die folgende Reaktion:



Lösung: ...

## 8.2 Zusammensetzung im Chemischen Gleichgewicht

Beispiel eines Gasphasen-Gleichgewichts.

$$A(g) \rightleftharpoons B(g) \quad \text{Gleichgewichtsbedingung: } \Delta_R G = \mu_B - \mu_A = 0 \quad (8.36)$$

Wir bezeichnen die durch den Einheitsdruck dividierten Fugazitäten  $f$  mit dem Buchstaben  $a$ , der allgemein für Aktivitäten verwendet wird. (Aktivitäten sind dimensionslose Zahlen!)

$$a_A = \frac{f_A}{p^\ominus} \quad \text{und} \quad a_B = \frac{f_B}{p^\ominus}, \quad a_A \text{ und } a_B \text{ sind Aktivitäten.} \quad (8.37)$$

$$\text{Aus } f_j = \gamma_j p_j \quad \text{und} \quad p_j = x_j p \quad \text{folgt: } f_j = \gamma_j x_j p \quad (8.38)$$

$$\mu_B - \mu_A = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B - (\mu_A^\ominus + RT \ln a_A) = 0 \quad (8.39)$$

Daraus folgt:

$$\mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{a_B}{a_A} = 0$$

$$\Delta_R G^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus = -RT \ln \frac{a_B}{a_A} \quad (8.39)$$

Auflösen dieser Gleichung nach dem Quotienten der Gleichgewichtsaktivitäten führt zu dem dem folgenden wichtigen Ergebnis:

$$\frac{a_B}{a_A} = e^{-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}} \quad (8.40)$$

Gleichung (8.40) sagt aus, dass der Quotient  $\frac{a_B}{a_A}$  bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck gleich einer Konstanten  $K$  ist, die wir als Gleichgewichtskonstante bezeichnen.

$$K = \frac{a_B}{a_A} \quad K \text{ ist die Thermodynamische Gleichgewichtskonstante}$$

$$K = \frac{a_B}{a_A} = \frac{x_B \gamma_B}{x_A \gamma_A} = K_x K_\gamma \quad (8.41)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}} \quad (8.42)$$

Die Thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist **dimensionslos**.

### 8.2.1 Verallgemeinerung auf vier Reaktanden



$$\Delta_R G = \mu_C + 2\mu_D - 2\mu_A - 3\mu_B = 0$$

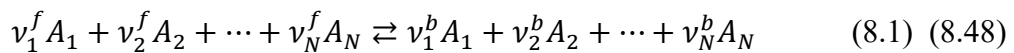
$$\Delta_R G = \mu_C^\ominus + 2\mu_D^\ominus - 2\mu_A^\ominus - 3\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3} = 0 \quad (8.44)$$

$$\text{Umformen: } \mu_C^\ominus + 2\mu_D^\ominus - 2\mu_A^\ominus - 3\mu_B^\ominus = -RT \ln \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3} \quad (8.45)$$

$$\Delta_R G^\ominus = \mu_C^\ominus + 2\mu_D^\ominus - 2\mu_A^\ominus - 3\mu_B^\ominus \quad (8.46)$$

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3} \quad \text{und} \quad K = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3} \quad (8.47)$$

### 8.2.2 Verallgemeinerung auf beliebig viele Reaktanden



$$\nu_j = (\nu_j^b - \nu_j^f) \quad (8.5) \quad (8.50)$$

$$\text{Gleichgewichtsbedingung: } \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j = 0 \quad (8.49)$$

Wir bezeichne die Aktivitäten der Komponenten mit  $a_j$  und finden:

$$\sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j^\ominus + RT \sum_{j=1}^N \nu_j \ln a_j = 0 \quad (8.50)$$

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \sum_{j=1}^N \ln a_j^{\nu_j} \quad \text{mit} \quad \Delta_R G^\ominus = \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j^\ominus \quad (8.51)$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\ln a + \ln b = \ln(ab)$$

können wir schreiben:

$$\sum_{j=1}^N \ln a_j^{\nu_j} = \ln \prod_{j=1}^N a_j^{\nu_j} = \ln Q_g$$

$$Q_g = \prod_{j=1}^N a_j^{\nu_j}$$

$Q_g$  ist das Produkt der Aktivitäten im Gleichgewicht ( $g$ ) und wird als Gleichgewichtskonstante  $K$  bezeichnet. (8.52)

Wir schreiben:

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln Q_g \quad \text{und} \quad \Delta_R G^\ominus = -RT \ln K \quad (8.53)$$

Zusammenfassung:

$Q_g = e^{-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}}$	Thermo-	$K$ ist die <b>Thermodynamische</b> <b>Gleichgewichtskonstante</b> (8.54)
$K = e^{-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}}$	dynamisches	
$K = \prod_{j=1}^N a_j^{\nu_j}$	Gleichgewicht	

Die Thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist eine **dimensionslose** Zahl! Die Freie Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\ominus$  ist gleich der Differenz zwischen den molaren Freien Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta_{m,B} G^\ominus$  der reinen Produkte und jener der Edukte. Die Chemischen Standard-Potentiale  $\mu_j^\ominus$  beziehen sich auf die reinen Stoffe  $J$  im Standardzustand. Damit kommt (8.55) zur Anwendung:

$$\begin{aligned} \Delta_R G^\ominus &= \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j^\ominus \\ \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta_{m,B} G^\ominus(j) &= \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j^\ominus \\ \Delta_R G^\ominus &= \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta_{m,B} G^\ominus(j) \end{aligned} \quad (8.55)$$

Die sehr wichtige Gleichung (8.55) - der wir bereits im Abschnitt 4.7.3 (4.24) begegnet sind - zeigt, wie aus molaren Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta_{m,B} G^\ominus$  Gleichgewichtskonstanten berechnet werden können. (Wir schreiben in der Regel den Index  $m$  nur dann, wenn die Gefahr einer Verwechslung besteht.)

Beispiel:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  bei 25 °C

$$\Delta_R G^\ominus = 2\Delta_{m,B} G^\ominus(NH_3(g)) - \Delta_{m,B} G^\ominus(N_2(g)) - 3\Delta_{m,B} G^\ominus(H_2(g))$$

$$\Delta_R G^\ominus = 2 \left( -16.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 1 \left( 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 3 \left( 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$K = \exp \left( -\frac{-33 \text{ kJ/mol}}{2.48 \text{ kJ/mol}} \right) = 6 \cdot 10^5$$

Aufgabe: Vergleichen Sie die Freie Enthalpie eines Systems mit der Freien Reaktionsenthalpie und der Freien Standard-Reaktionsenthalpie. Was sind die charakteristischen Unterschiede zwischen diesen Grössen?

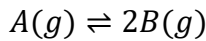
Lösung:...

### 8.2.3 Einige Umrechnungen:

$a_J = \frac{f_J}{p^\emptyset} = \gamma_J \frac{p_J}{p^\emptyset}$	$K = \prod_{J=1}^N \left(\frac{p_J}{p^\emptyset}\right)^{\nu_J} (\gamma_J)^{\nu_J} = K_p K_{\gamma p}$	(8.56)
$a_J = \gamma_J \frac{m_J}{m^\emptyset}$	$K = \prod_{J=1}^N \left(\frac{m_J}{m^\emptyset}\right)^{\nu_J} (\gamma_J)^{\nu_J} = K_m K_{\gamma m}$	(8.57)
$a_J = \gamma_J \frac{c_J}{c^\emptyset}$	$K = \prod_{J=1}^N \left(\frac{c_J}{c^\emptyset}\right)^{\nu_J} (\gamma_J)^{\nu_J} = K_c K_{\gamma c}$	(8.58)

Empfehlung: Drücken Sie Gleichgewichtskonstanten immer in Partialdrücken (mal Fugazitätskoeffizient), Molalitäten (mal Aktivitätskoeffizient), Konzentrationen (mal Aktivitätskoeffizient) aus und rechnen Sie erst dann (falls erforderlich) in Molenbrüche um. Der Grund ist, dass Gleichgewichte über die Wechselwirkung zwischen Teilchen in einem bestimmten Volumen zustande kommen. Beim Spezialfall  $A \rightleftharpoons B$  kürzt sich das Volumen, so dass  $\frac{[B]}{[A]} = \frac{n_B}{n_A}$  gilt (Gleichung (8.21b)); es gibt weitere Spezialfälle dieser Art die uns aber nicht dazu verleiten dürfen zu vergessen, dass Gleichgewichte immer über die Wechselwirkung zwischen Teilchen in einem bestimmten Volumen zustande kommen. - Beachten Sie auch, dass Aktivitäten immer als dimensionslose Zahlen definiert sind.

### 8.2.4 Ein einfaches Gasphasen-Gleichgewicht



(z.B.:  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ ; Voraussetzung: Ideales Gas, also  $\gamma_A=1$  und  $\gamma_B=1$ .)  
Wir setzen die Anfangskonzentration von B gleich 0:  $[B]_0 = 0$ .

$$\begin{pmatrix} \Delta[A] \\ \Delta[B] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \end{pmatrix} \xi, [A]_0 = [A] + \frac{1}{2}[B]; \text{ gilt während der ganzen Reaktion. } \quad (8.60)$$

Wir verwenden die Partialdrücke  $p_A$  und  $p_B$  – mit  $p = p_A + p_B$  – als Konzentrationsmass und interpretieren die Reaktionsvariable entsprechend:

$$\Delta_R G(\xi) = \Delta_R G^\emptyset + RT \ln \frac{p_B^2}{p_A p^\emptyset} \quad (8.61)$$

$$p_A = y_A p \quad \text{und} \quad p_B = y_B p \quad (8.62a)$$

Wir setzen ohne Verlust an Information  $n_A^0 = 1$  und somit  $n_B^0 = 0$  und können somit schreiben:

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{1-\xi}{1+\xi} \quad \text{und} \quad y_B = \frac{2\xi}{1+\xi} \quad (8.62b)$$

Einsetzen von (8.62a) und (8.62b) in (8.61) liefert den folgenden Ausdruck:

$$\Delta_R G(\xi) = \Delta_R G^\emptyset + RT \ln \frac{y_B^2 p}{y_A p^\emptyset} = \Delta_R G^\emptyset + RT \ln \left( \frac{2\xi}{1+\xi} \right)^2 \frac{1+\xi}{1-\xi} \frac{p}{p^\emptyset}$$

Nach einer kleinen Umformung folgt daraus:

$$\Delta_R G(\xi) = \Delta_R G^\ominus + RT \ln \frac{4\xi^2}{(1+\xi)(1-\xi)} \frac{p}{p^\ominus} \quad (8.63)$$

Aufgabe: Zeichnen Sie  $\Delta_R G(\xi)$  als Funktion von  $\xi$  im Bereich  $0 < \xi < 1$ , bei  $p = 0.1 \text{ bar}, 1 \text{ bar}, 10 \text{ bar}$  ( $p^\ominus = 0$ ) für die Werte  $\Delta_R G^\ominus = 0, \Delta_R G^\ominus = RT, -RT$ . Diskutieren Sie Ihr Ergebnis.

Lösung: ...

Im Gleichgewicht ist  $\Delta_R G(\xi) = 0$ . Die Reaktionsvariable nimmt den Wert  $\xi_g$  an. Somit können wir die Gleichgewichtskonstante  $K$  wie folgt ausdrücken:

$$K = \frac{(2\xi_g)^2}{(1+\xi_g)(1-\xi_g)} \frac{p}{p^\ominus} \quad (8.64)$$

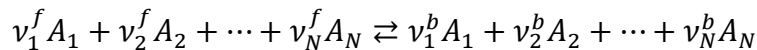
Auflösen nach der Gleichgewichts-Reaktionsvariablen  $\xi_g$ :

$$\xi_g = \left( \frac{K}{K_p + \frac{4p}{p^\ominus}} \right)^{1/2} \quad (8.65)$$

Gleichung (8.65) beschreibt die Abhängigkeit der Gleichgewichts-Reaktionsvariablen  $\xi_g$  und damit der Zusammensetzung vom Druck  $p$ , für eine vorgegebene Gleichgewichtskonstante  $K = e^{-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}}$ .

### 8.2.5 Verallgemeinerung

Wir beschreiben das Gleichgewicht von  $N$  Reaktionsteilnehmern - die sich alle wie ein ideales Gas verhalten ( $\gamma_j = 1$ ) - und interessieren uns für den Zusammenhang zwischen  $K$  und  $K_x$ .



$$K = \prod_{J=1}^N \left( \frac{p_J}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} \quad \text{mit } p_J = y_J p \quad (8.66)$$

$$K = \prod_{J=1}^N \left( \frac{y_J p}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} = \prod_{J=1}^N y_J^{\nu_J} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} = \prod_{J=1}^N \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} \prod_{J=1}^N y_J^{\nu_J} \quad (8.67)$$

Wir schreiben  $\nu = \sum_{J=1}^N \nu_J$  und  $K_x = \prod_{J=1}^N y_J^{\nu_J}$

Verwendung dieser Ausdrücke führt zum gesuchten Ergebnis:

$$\prod_{J=1}^N \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} = \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^\nu \quad (8.68)$$

$$K = K_x \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^\nu \quad (8.69)$$

Allgemeines Ergebnis für ein Gasphasen-Gleichgewicht.



### 8.3 Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur

{ Der Standardzustand einer Substanz bei einer spezifizierten Temperatur ist ihre reine Form bei 1 bar.

{ Die Gibbs-Helmholtz Gleichung (5.8) lautet:  $\frac{d\frac{\Delta G}{T}}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$

Oder anders geschrieben:  $d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\Delta H d\left(\frac{1}{T}\right)$

Exotherme Reaktion  $\rightarrow$  Temperaturerhöhung schiebt das Gleichgewicht in Richtung der Edukte

Endotherme Reaktion  $\rightarrow$  Temperaturerhöhung schiebt das Gleichgewicht in Richtung der Produkte

Bemerkung 1:  $\frac{d\left(\frac{1}{x}\right)}{dx} = \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x}\right) = -\frac{1}{x^2} \rightarrow d\left(\frac{1}{x}\right) = -\frac{dx}{x^2}$

Bemerkung 2:  $\int_a^b \frac{1}{x^2} dx = -\frac{a-b}{ab} = \frac{1}{a} - \frac{1}{b}$

#### 8.3.1 Gleichung von van't Hoff

Wir wenden jetzt die Gibbs-Helmholtz Gleichung auf die Thermodynamische Gleichgewichtskonstant (8.54) an:

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \ln K = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}$$

Daraus finden wir für die Änderung von  $\ln K$  mit der Temperatur:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_R G^\ominus}{T} \right) \quad (8.70)$$

Verwendung der Gleichung (5.8) von Gibbs-Helmholtz führt zur Gleichung von van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\Delta_R H^\ominus}{T^2} \quad \text{die auch wie folgt geschrieben wird:} \quad (8.71a)$$

$$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \quad \text{oder als Differenzgleichung geschrieben:} \quad (8.71b)$$

$$\Delta \ln K = -\left(\frac{\Delta_R H^\ominus}{R}\right) \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8.71c)$$

Falls  $\Delta_R H^\ominus$  im untersuchten Temperaturbereich konstant ist, so können wir über diesen Bereich integrieren (was das gleiche bedeutet, wie die Differenzgleichung zu verwenden):

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \text{Ausführen der Integration liefert:}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{oder} \quad \ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\Delta_R H^\ominus}{T^2}$	Gleichung von van't Hoff	(8.72)
$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$		

Die Gleichung von van't Hoff beschreibt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur.

Aufgabe: Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktion  $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  wurden bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Gleichgewichtskonstanten gemessen:

T / K	667	699	731	764
K	61	55.2	49.9	45.9

Ermitteln Sie daraus die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$ .

Wie gross ist die Freie Reaktionsenthalpie bei 667 K und wie gross ist die Reaktionsentropie bei 667 K?

Lösung: ....

## 8.4 Säure-Base Gleichgewichte in Wasser als Lösungsmittel

Brönsted Säure-Base Definition:

Eine Säure  $HA$  ist ein Protonendonator:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$

Eine Base  $B$  ist ein Protonenakzeptor:  $B + H^+ \rightarrow BH^+$

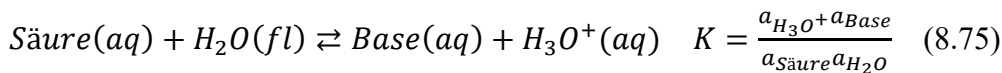
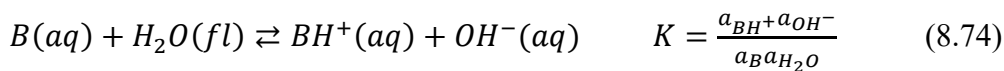
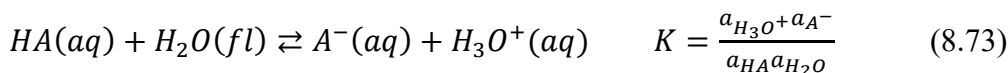
Beispiele:

HCl ist eine Säure:  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

NH<sub>3</sub> ist eine Base:  $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

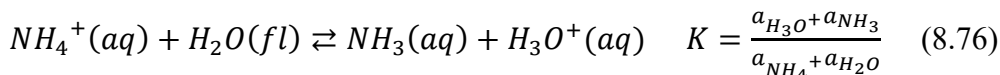
Säure-Base Gleichgewicht in Wasser:

Wir beschreiben die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer mit  $a_j$ .



$BH^+$  ist die konjugierte Säure der Base B.

Beispiel:



Solange wir uns auf das Konzept der konjugierten Säure/Base Paare  $BH^+/B$  beziehen, so können Basen und Säuren gleich behandelt werden.

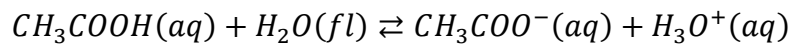
Säure-Konstante: Meist sind die Konzentrationen der Säure und der Base im Vergleich zu der Konzentration des Lösungsmittels Wasser klein. Die Aktivität  $a_{H_2O}$  wird in diesen Fällen nahezu konstant. Man führt deshalb die Säure-Konstante  $K_a$  ein, die wie folgt definiert ist:

$$K_a = K \cdot a_{H_2O} = \frac{a_{H_3O^+} a_{Base}}{a_{Säure}} \quad (8.77)$$

$$K_a = \frac{c_{H_3O^+} c_{Base} \gamma_{H_3O^+} \gamma_{Base}}{c_{Säure} c^\ominus \gamma_{Säure}} \quad (8.78)$$

(Bemerkung: Im Bereich von Nano-Poren ist mit dieser Vereinfachung Vorsicht geboten. Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser kann unter diesen Bedingungen ev. nicht mehr als konstant angenommen werden.)

Beispiel: Essigsäure in Wasser.



$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} \quad \text{und} \quad pK_a = -\log_{10} K_a \quad (8.79)$$

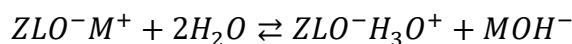
Bemerkung:  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K_a$ ,  $\Delta G^\ominus = -2.303RT pK_a$  (8.80)

Bei Raumtemperatur gilt:  $\Delta G^\ominus = -6.1 \frac{kJ}{mol} pK_a$

Aufgabe: Diskutieren Sie die Eigenschaften einer Säure HX in einer mit Wasser gefüllten Nano-Kavität von 1 nm Durchmesser.

Lösung: ...

Aufgabe: Wir untersuchen die folgende Reaktion:



$$K_a = \frac{a(ZLO^- H_3O^+) a(MOH^-)}{a(ZLO^- M^+) a(H_2O)^2}$$

Prüfen Sie ob die folgende Gleichung richtig ist, wenn  $C_0$  die Gesamtkonzentration von  $M^+$  bedeutet (Hinweis:  $[ZLO^- H_3O^+] = [MOH^-]$  und wenn wir einfachheitshalber schreiben:  $a(H_3O^+) = a(ZLO^- H_3O^+)$ ).

$$[H_3O^+] = \frac{1}{2} K'_a (H_2O)^2 \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K_a (H_2O)^2}} - 1 \right] \quad \text{mit} \quad K'_a = \frac{K_a}{[X^\ominus]}$$

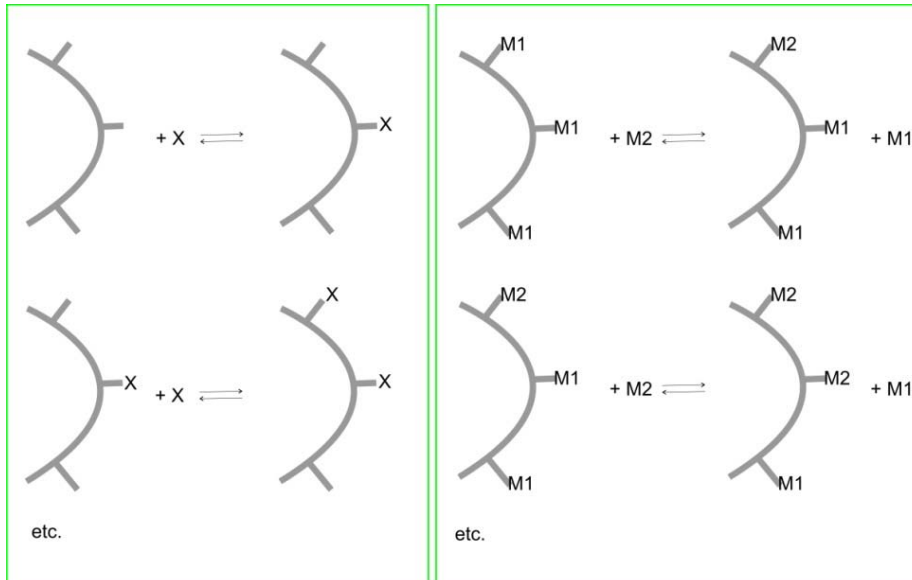
Diskutieren Sie die Bedeutung dieser Gleichung, wenn die Reaktion in einem Volumen von 1 Liter Wasser stattfinden und wenn sie in einem Wassertropfen von 1.5 nm Durchmesser stattfindet.

Tabelle 8.1:  $pK_a$  Werte einiger Verbindungen bei Raumtemperatur

	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$
CH <sub>3</sub> COOH	4.75		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.25		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.37	10.25	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.12	7.21	12.67
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1.92	

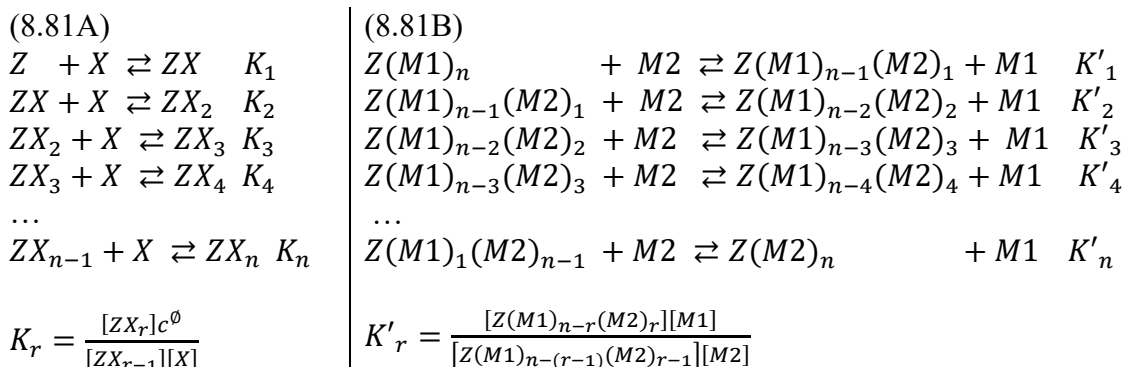
### 8.5 Gleichgewicht eines Objekts mit $n$ Säure- oder Basefunktionen, mit $n$ Ionen- oder Ligandaustauschplätzen oder mit $n$ Andockstellen

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_1, K_2, \dots, K_n$  von Objekten mit  $n$  identischen Säure- oder Basefunktion,  $n$ -identischen Positionen für einwertige Kationen oder  $n$  identischen Andockstellen für irgend ein Molekül, wie sie in Figur 8.3 skizziert sind, sind nicht gleich gross, auch wenn alle Bindungsstärken (Reaktionsenthalpien) genau gleich gross sind. Warum ist das so?



Figur 8.3: Skizze von Gleichgewichten mit  $n$ -identischen Reaktionsstellen.

Wir numerieren die in Figur 8.3 skizzierten Gleichgewichte mit  $r = 1, 2, \dots, n$  und verwenden für die Gleichgewichtskonstanten die Symbole  $K_r$ , bzw.  $K'_r$ . Damit können wir diese Gleichgewichte wie folgte schreiben, wobei wir einfachheitshalber nur Situationen betrachten, bei denen die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 sind, so dass wir mit Konzentrationen arbeiten können:



Weil die Bindungsstärke von  $X$ , bzw. von  $M1$  und auch von  $M2$ , entsprechend unserer Voraussetzung immer gleich gross ist, könnte man auf die Idee kommen, dass alle Gleichgewichtskonstanten  $K_r$  und auch alle  $K'_r$  gleich gross sind, insbesondere auch, weil wir ebenfalls vorausgesetzt haben, dass alle Aktivitätskoeffizienten gleich eins sind. Diese Idee ist jedoch falsch.

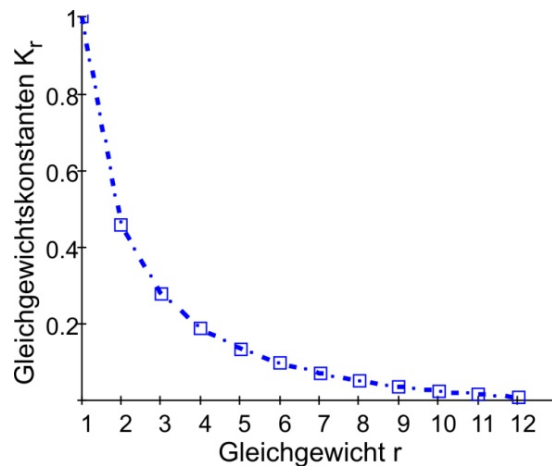
Für die weitere Diskussion ist es zweckmässig, die Werte von  $K_r$  und auch jene von  $K'_r$  mit den Werten  $K_1$  bzw.  $K'_1$  zu vergleichen. Zu diesem Zweck dividieren wir zunächst  $K_r$  durch  $K_{r+1}$  und  $K'_r$  durch  $K'_{r+1}$ :

$$\frac{K_r}{K_{r+1}} = \frac{[ZX_r]^2}{[ZX_{r-1}][ZX_{r+1}]} \quad \left| \quad \frac{K'_r}{K'_{r+1}} = \frac{[Z(M1)_{n-r}(M2)_r]^2}{[Z(M1)_{n-(r-1)}(M2)_{r-1}][Z(M1)_{n-(r+1)}(M2)_{r+1}]} \quad (8.82)$$

Es fällt auf, dass die beiden Verhältnisse  $\frac{K_r}{K_{r+1}}$  und  $\frac{K'_r}{K'_{r+1}}$  die gleich Form haben. Das heisst, dass beide Fälle gleich behandelt werden können. Nach einer etwas längeren Rechnung, die ich in 8.5.1 skizziere, findet man, dass die Gleichgewichtskonstanten mit zunehmendem  $r$  wie folgt ändern:

$$K_{r+1} = K_r \left[ \frac{r+1}{r} \left( \frac{n-r+1}{n-r} \right) \right]^{-1} \quad (8.83)$$

Dieselbe Formel gilt für  $K'_{r+1}$ ,  $K'_r$ . Dieses Ergebnis ist in Figur 8.4 für den Fall  $r = 1, 2, \dots, 12$  illustriert.



$r$	$K_r$
1	1
2	.458
3	.278
4	.178
5	.133
6	.097
7	.071
8	.052
9	.037
10	.025
11	.015
12	$6.944 \cdot 10^{-3}$

**Figur 8.4:** Werte der Gleichgewichtskonstanten für zunehmendes  $r$ , für  $K_I=1$ ; hätten wir  $K_I = 2$  oder gleich  $x$  gewählt, so müssten alle Werte einfach mit dem Faktor 2 bzw.  $x$  multipliziert werden.

Da wir den Verlauf der Gleichgewichtskonstanten mit zunehmendem  $r$  kennen, ist auch die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie bekannt. Es ist zweckmässig, diese auf den Wert für zu  $K_I$  beziehen und zu schreiben:

$$\Delta_R G_{r+1}^\emptyset = -RT \ln K_{r+1} = -RT \ln K_r \left[ \frac{r+1}{r} \left( \frac{n-r+1}{n-r} \right) \right]^{-1} \quad (8.84)$$

Dabei gilt für  $r=1$ :  $\Delta_R G_1^\emptyset = -RT \ln K_1$ .

Weil die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_r^\emptyset$  für alle Reaktionen  $r$  gleichgross ist, erhalten wir unter Verwendung von  $\Delta_R G_r^\emptyset = \Delta_R H_r^\emptyset - T \Delta_R S_r^\emptyset$  Gleichung (8.85), wobei wir den Wert für  $K_I$  als Referenzpunkt mit  $\Delta_R S_1^\emptyset = R \ln K_1$  verwenden (falls experimentelle Daten für

$$\Delta_R H_1^\emptyset = \Delta_R H_r^\emptyset, \text{ für alle } r$$

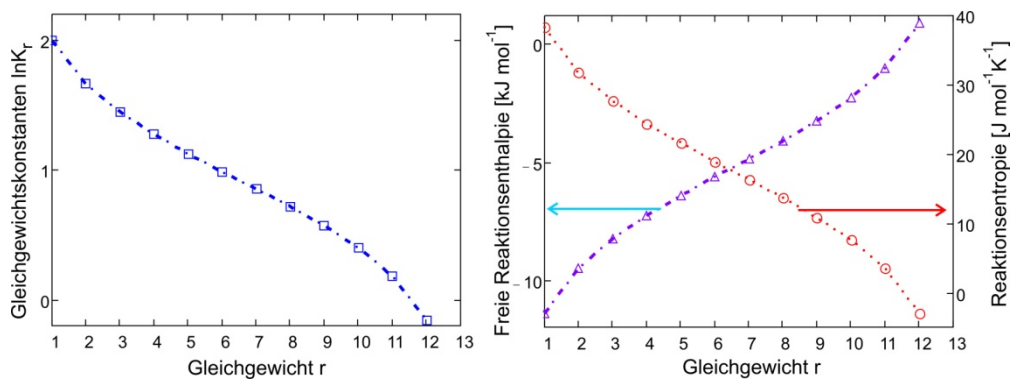
vorliegen, kann dieser Wert entsprechend angepasst werden).

$$\Delta_R S_{r+1}^\emptyset = R \ln K_r \left[ \frac{r+1}{r} \left( \frac{n-r+1}{n-r} \right) \right]^{-1} \quad (8.85)$$

**Aufgabe:** Geben Sie je mindestens ein Beispiel für die in (8.81) angegebenen Reaktionen links und für die Reaktionen rechts an.

**Lösung:** ...

Der Verlauf von  $\ln K_r$ ,  $\Delta_R G_r^\ominus$  und  $\Delta_R S_r^\ominus$  ist in Figur 8.5 dargestellt.



Figur 8.5: Links: Werte des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten für zunehmendes  $r$ , für  $K_I=100$ . Rechts: Freie Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie für zunehmendes  $r$ , entsprechend den Gleichungen (8.84) und (8.85) für den gleichen Wert von  $K_I$ .

Wir wollen als nächstes nach dem Verlauf der Gleichgewichtskonzentration als Funktion der im Gleichgewicht vorhandenen Konzentration von  $X$  (Reaktionen (8.81A)) und als Funktion der Konzentration von  $M_2$  in den Reaktionen (8.81B) beschreiben.

Wir wählen dazu die Reaktionen (8.81A). Die Beschreibung der Reaktionen (8.81B) geht ganz analog.

Die Konzentration der Objekte  $ZX_\rho$ , mit  $\rho = 0, 1, 2, \dots, n$ , kann wie folgt angegeben werden, wobei es zweckmässig ist, die Definition  $K_0=1$  zu verwenden (für eine Herleitung dieser Gleichung verweise ich auf Calzaferri et al. Z. Naturforsch. 1976, 31b, 569):

$$[ZX_\rho] = \frac{[X]^\rho \prod_{j=0}^{\rho} K_j}{\sum_{i=0}^n [X]^i \prod_{j=0}^i K_j} A_0 \quad (8.86)$$

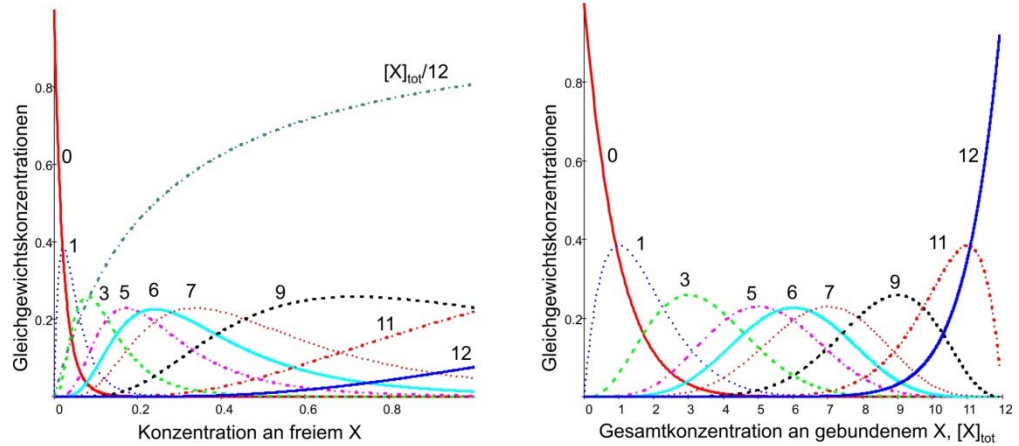
$A_0$  ist die Summe aller Konzentrationen der Objekte  $ZX_\rho$  und wird dementsprechend wie folgt ausgedrückt.

$$A_0 = \sum_{\rho=0}^n [ZX_\rho] \quad (8.87)$$

Die Summe der Konzentrationen der gebundenen  $X$  können wir analog angeben:

$$[X]_{tot} = \sum_{\rho=0}^n \rho [ZX_\rho] \quad (8.88)$$

Damit haben wir die notwendigen Formeln beieinander, um die Konzentration  $[ZX_\rho]$  als Funktion der Konzentration von freiem  $X$  in der Lösung anzugeben und als Funktion der mittleren Anzahl  $\bar{\rho}$  an  $X$  die in  $[ZX_\rho]$  gebunden sind auszurechnen. Das Ergebnis ist in Figur 8.6 dargestellt.



Figur 8.6: Verlauf der Konzentrationen der  $[ZX_\rho]$  bezogen auf  $A_0=1$ . Das Konzentrationsmass bezieht sich auf die Einheit mol/L oder mol/kg. Die Darstellung hängt nicht vom Konzentrationsmass ab.

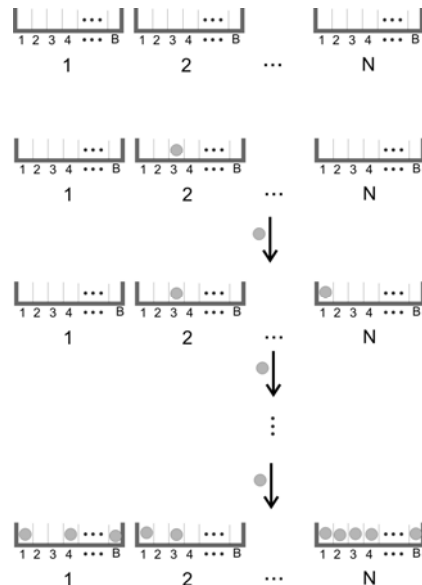
Aufgabe: Welche Rolle spielt die Entropie bei den in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse.

Lösung: ...

8.5.1 Herleitung der Gleichung (8.84).

Um Gleichung (8.84) und sich die daraus ergebenden Konsequenzen besser zu verstehen ist es nützlich zu wissen, auf welchen Überlegungen sie beruht. Wir untersuchen dazu das in Figur 8.7 skizzierte System. Es besteht aus  $N$  gleichen Boxen, von denen jede  $B$  genau gleichwertige Plätze für Teilchen anbietet. Die Gesamtzahl an Teilchen die in den  $N$  Boxen untergebracht werden können ist demnach  $BN$ . Wir wollen jetzt die Boxen schrittweise mit Teilchen einfüllen und möchten die Anzahl von gleichwertigen Möglichkeiten kennen, die sich für die Beherbergung von  $n$  Teilchen ergeben. Wir fragen dazu nach der Anzahl  $N_b$  Boxen, die  $b$  Teilchen enthalten, nachdem gesamthaft  $n$  eingefüllt worden sind:

$$N_b(n, B, N) = ?; \quad n = 1, 2, \dots, BN; \quad b = 0, 1, \dots, B \tag{8.89}$$



Figur 8.7: System, das wir für die Herleitung von Gleichung (8.84) verwenden. Es besteht aus  $N$  identischen Boxen, von denen jede  $B$  genau gleichwertige Plätze für die Unterbringung von Teilchen anbietet.

Jedesmal wenn eine Teilchen in eine Box eingefüllt wird, so vermindert sich die Wahrscheinlichkeit um  $1/B$  dafür, dass beim nächsten Wurf diese Box getroffen wird. Wenn eine Box einmal mit  $B$  Teilchen gefüllt ist, so hat kein Weiteres mehr Platz.

Wir bezeichnen die Anzahl Boxen, die  $b$  Teilchen enthalten, wenn das ganze System  $n$  Teilchen enthält, mit  $N_{b,n}$ .

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Box, die  $b$  Teilchen enthält, in einem nächsten Wurf  $i$  mit  $\Delta n$  Teilchen ein weiteres aufnimmt, bezeichnen wir mit  $\Delta n p_b$ . Die Anzahl Boxen die keine Teilchen enthalten nimmt dabei von  $N_{0,i-1}$  nach  $N_{0,i}$  ab. Die Anzahl Boxen die  $b$  Teilchen enthalten nimmt von  $N_{b,i-1}$  nach  $N_{b,i}$  zu:

$$N_{0,i} = N_{0,i-1} - (p_0 \Delta n) N_{0,i-1} \quad (8.89a)$$

$$N_{b,i} = N_{b,i-1} + (p_{b-1} \Delta n) N_{b-1,i-1} - (p_b \Delta n) N_{b,i-1} \quad (8.89b)$$

In diesen Gleichungen ist  $p_b \Delta n$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass Boxen, die bereits  $b$  Teilchen enthalten, verschwinden wenn dem System  $\Delta n$  Teilchen zugefügt werden und  $p_{b-1} \Delta n$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass Boxen, die  $b-1$  Teilchen enthalten, in solche übergehen, die  $b$  Teilchen enthalten. Wenn wir  $\Delta n=1$  wählen, so kann die Trefferwahrscheinlichkeit  $p_b$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$p_b = \frac{B-b}{BN-n}; \quad \text{die Formel gilt für } n < BN \text{ und } B \geq b \geq 1 \quad (8.90)$$

Es ist zweckmässig, die Bezeichnung  $\Delta N_b = N_{b,i} - N_{b,i-1}$  einzuführen und die Gleichungen (8.89a) und (8.89b) wie folgt zu schreiben:

$$\frac{\Delta N_0}{\Delta n} = -p_0 N_{0,i-1} \quad (8.91a)$$

$$\frac{\Delta N_b}{\Delta n} = p_{b-1} N_{b-1,i-1} - p_b N_{b,i-1}; \quad B \geq b \geq 1 \quad (8.91b)$$

Damit haben wir das Problem auf die Lösung der beiden Differentialgleichungen (8.91a) und (8.91b) zurückgeführt, die die Anfangs-Bedingungen (8.91c) erfüllen müssen, wenn alle Boxen leer sind:

$$N_0(0, B, N) = N \text{ und } N_b(0, B, N) = 0; \quad B \geq b \geq 1 \quad (8.91c)$$

Die Lösung dieser Gleichungen lautet:

$$N_b(n, B, N) = \frac{B!}{(B-b)!b!} \frac{N}{(BN)^B} n^b (BN - n)^{B-b} \quad (8.92)$$

Einsetzen dieser Gleichung in Gleichung (8.82) führt zum gesuchten Ergebnis:

$$\frac{K_r}{K_{r+1}} = \frac{[ZX_r]^2}{[ZX_{r-1}][ZX_{r+1}]} = \frac{N_b(n, B, N)^2}{N_{b-1}(n, B, N)N_{b+1}(n, B, N)}$$

Wird auf der rechten Seite dieser Gleichung das Ergebnis (8.92) eingesetzt, der Buchstabe  $b$  durch  $r$  ersetzt und umgeformt, so ergibt sich Gleichung (8.83).

Bemerkung: Die Lösung des Differentialgleichungssystems (8.89a), (8.89b) ist etwas aufwändig, ich verweise dazu auf: Calzaferri et al. *J. Phys. Chem B* 1999, 103, 18. Eine weiterreichende Diskussion dazu ist *ChemPhysChem* 2005, 6, 2167 und 1071 zu finden.

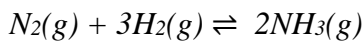


## 8.6 Übungsaufgaben

8.1 Auswirkung des Drucks auf ein Gleichgewicht bei konstanter Temperatur. a) Wie wirkt sich eine zehnfache Zunahme des Drucks auf das Ammoniak Gleichgewicht aus? Nehmen Sie an, dass die Fugazitätskoeffizienten gleich 1 gesetzt werden können.

b) Drücken Sie die Gleichgewichtskonstante als Funktion der Umsatzvariablen  $\xi$  aus.

8.2 a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion bei 25 °C aus den Freien Standard-Bildungsenthalpien der Reaktionspartner.



b) Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante bei 400 K?

8.3 Die untenstehenden Daten zeigen, wie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Reaktion  $Ag_2CO_3(f) \rightleftharpoons Ag_2O(f) + CO_2(g)$  von der Temperatur abhängt. Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$  für die Zersetzung des Silbercarbonats.

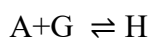
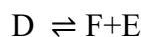
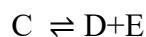
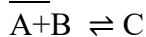
$T/K$	350.000	400.000	450.000	500.000
$K_p$	$3.98 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-2}$	$1.86 \times 10^{-1}$	1.480

8.4 Bei einer Reaktion werden die Wärmekapazitäten der beteiligten Substanzen durch Formeln vom Typ  $C_{p,m} = a + bT$  angegeben. Leiten Sie daraus eine Formel für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion her.

8.5 Für die Isomerisierung von cis-2-Penten zu trans-2-Penten bei 400 K ist die Freie Standard-Reaktionsenthalpie -3.67 kJ/mol. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante bei dieser Temperatur?

8.6 Wie gross ist die Standard-Reaktionsenthalpie einer Reaktion, wenn sich die Gleichgewichtskonstante bei einer Temperaturerhöhung von 300 K auf 310 K a) verdoppelt und b) halbiert ?

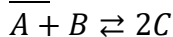
8.7 Erstellen Sie die zu den folgenden parallel ablaufenden Reaktionen



gehörende Stöchiometriematrix. Wie gross ist ihre Dimension?

8.8 Bei einer Reaktion wurde beobachtet, dass sich die Gleichgewichtskonstante verdoppelt, wenn die Temperatur von 25 °C auf 35 °C erhöht wird. (a) wie gross ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$ ? (b) Wie gross ist der Unterschied der Freien Reaktionsenthalpie zwischen diesen beiden Temperaturen?

8.8 Wir interessieren uns für die Gleichgewichtsverhältnisse der Reaktion



bei verschiedenen Temperaturen.

Die Freie Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\ominus$  beträgt bei 20°C -280 kJ/mol.

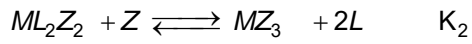
Die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$  ist bei 20°C -60 kJ/mol. Sie bleibt im untersuchten Temperaturbereich konstant.

(a) Wie gross ist die Freie Standard-Reaktionsentropie  $\Delta_R S^\ominus$  bei 30°C?

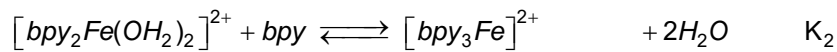
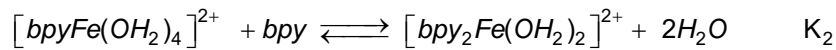
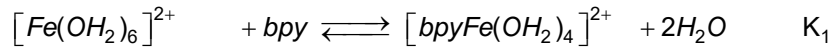
(b) Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante bei 30°C?

8.9 Diskutieren Sie das folgende Komplexgleichgewicht, in welchem  $L$  ein einzähliger und  $Z$  ein zweizähliger Ligand ist.

Zahlenbeispiel:  $K_1 = 10^{4.3}$ ,  $K_2 = 10^{3.7}$ ,  $K_3 = 10^{9.5}$ .



Beispiel:



## 9. Thermodynamische Eigenschaften von Elektrolytlösungen

Die thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen werden mit Hilfe der Begriffe des

Chemisches Potentials  $\mu$   
und der  
Aktivität  $\alpha$

diskutiert. Diese Begriffe müssen den neuen Problemstellungen entsprechend richtig interpretiert werden. Die Standardgrößen  $\Delta_B S^\ominus$ ,  $\Delta_B H^\ominus$  und  $\Delta_B G^\ominus$  beziehen sich hier auf die Bildung von Ionen in Lösungen. Darum ist es wichtig, das jeweilige Lösungsmittel anzugeben.

Es stellt sich das Problem, dass wir keine Lösung von Kationen ohne die zugehörigen Anionen herstellen können.

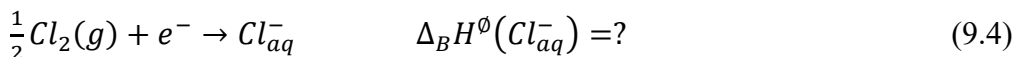
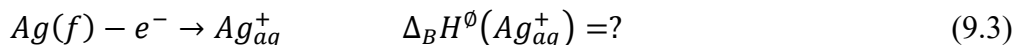
Beispiel: Bildung einer Silberchloridlösung aus den Elementen im Standardzustand.



$$\Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+ + Cl_{aq}^-) = \Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+) + \Delta_B H^\ominus(Cl_{aq}^-) - \Delta_B H^\ominus(Ag(f)) - \frac{1}{2}\Delta_B H^\ominus(Cl_2(g)) \quad (9.2)$$

$$\Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+ + Cl_{aq}^-) = ? \frac{kJ}{mol} + ? \frac{kJ}{mol} - 0.0 \frac{kJ}{mol} - 0.0 \frac{kJ}{mol} = -61.58 \frac{kJ}{mol}$$

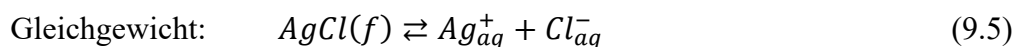
Frage: Wie gross sind die folgenden Einzelbeiträge?



Weil es nicht möglich ist, Lösungen von Kationen ohne die zugehörigen Anionen und umgekehrt herzustellen, kann diese Frage **nicht befriedigend** beantwortet werden. Trotzdem ist es wünschenswert, Tabellen zu erstellen, die sich auf einzelne Ionen beziehen. Wie wir sehen werden, ist das auch möglich. Man muss jedoch aufpassen, dass man diese Einzelbeiträge nicht falsch interpretiert.

Die Freie Standard-Bildungsenthalpie eines Stoffes ist die Freie Standard-Reaktionsenthalpie für seine Bildung aus den Elementen im Standardzustand.

Bevor wir das Problem der "Einzelbeiträge der Ionen" besprechen, soll das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid in Wasser bei 25 °C diskutiert werden. In einer gesättigten Lösung eines Salzes steht das feste Salz im Gleichgewicht mit seinen Ionen in der Lösung. Gibt man z.B. etwas Silbernitrat ( $AgNO_3$ ) zu einer chloridhaltigen wässrigen Lösung, so bildet sich ein weisser Niederschlag. Der Niederschlag besteht aus Silberchlorid. Er setzt sich in ein **heterogenes Gleichgewicht** mit  $Ag^+$  und  $Cl^-$  Ionen in der Lösung:



Der Reaktionsquotient dieser Reaktion lautet:

$$Q_c = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(f)]} \text{ oder in Aktivitäten ausgedrückt: } Q_a = \frac{a_{Ag^+} a_{Cl^-}}{a_{AgCl(f)}}$$

Im Gleichgewicht geht der Reaktionsquotient  $Q_a$  über in die Gleichgewichtskonstante  $K$ . Die Konzentration und ebenso die Aktivität des Feststoffs  $AgCl(f)$  sind konstant, unabhängig von der Menge an festem  $AgCl$ . Deshalb gilt:

$$K_a a_{AgCl(f)} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = \textit{konstant}$$

Das Produkt  $K_a a_{AgCl(f)}$  ist eine Konstante die als **Löslichkeitsprodukt  $K_L$**  bezeichnet wird und die ebenfalls eine Gleichgewichtskonstante ist:

$$K_L = a_{Ag^+} a_{Cl^-} \quad (9.5a)$$

In Abwesenheit von andern Ionen, die sich an der Reaktion beteiligen, folgt aus der Elektroneutralitäts-Bedingung:

$$[Ag^+] = [Cl^-] \quad (9.6)$$

Einfachheitshalber setzen wir die Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen einander gleich:  $\gamma_{Ag^+} = \gamma_{Cl^-}$ . Damit gilt:

$$a_{Ag^+} = a_{Cl^-} \quad \text{und somit} \quad a_{Ag^+} = \sqrt{K_L} \quad (9.6a)$$

Für die Freie Standard-Reaktionsenthalpie der Auflösung von  $AgCl(f)$  erhalten wir entsprechend der Gleichung (9.5):

$$\Delta_L G^\ominus = \Delta_B G^\ominus(Ag_{aq}^+) + \Delta_B G^\ominus(Cl_{aq}^-) - \Delta_B G^\ominus(AgCl(f)) \quad (9.7)$$

$$\Delta_L G^\ominus = [77.11 + (-131.32) - (-109.79)] \text{kJ/mol} = 55.67 \text{kJ/mol}$$

Aus  $\Delta_L G^\ominus$  können wir die Gleichgewichtskonstante  $K_L$  berechnen:

$$\Delta_L G^\ominus = -RT \ln K_L$$

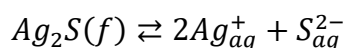
$$\ln K_L = -\frac{55.67 \text{kJ/mol}}{RT} = -\frac{55.67 \text{kJ/mol}}{2.479 \text{kJ/mol}} = -22.46$$

$$K_L = 1.77 \cdot 10^{-10}$$

Aus  $a_{Ag^+} = \gamma_{Ag^+} \frac{m_{Ag^+}}{m^\ominus}$  wobei  $m^\ominus = 1 \text{mol/kg}$  folgt:

$$a_{Ag^+} m^\ominus = \sqrt{K_L} m^\ominus = \sqrt{1.77 \cdot 10^{-10}} m^\ominus = 1.33 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

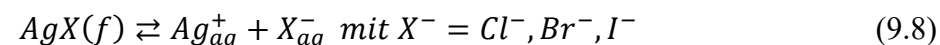
Das heisst, dass die Aktivitäten der  $Ag^+$  und der  $Cl^-$  Ionen über einem Silberchlorid Niederschlag bei Raumtemperatur in Wasser gleich  $1.33 \times 10^{-5}$  sind, was einer Konzentration von etwa  $1.35 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  entspricht, da die Aktivitätskoeffizienten bei dieser grossen Verdünnung etwa gleich eins sind. Als weiteres Beispiel für ein Löslichkeitsprodukt soll die Löslichkeit von Silbersulfid  $Ag_2S$  in Wasser dienen:



Bei 25 °C ist das Löslichkeitsprodukt gleich:  $K_L(Ag_2S) = 6.3 \times 10^{-51}$ .

$$K_L = (a_{Ag^+})^2 a_{S^{2-}} = 6.3 \cdot 10^{-51}$$

Wir wollen das Löslichkeitsprodukt noch auf eine andere Art einführen und wählen dazu wiederum das Gleichgewicht (9.5) in etwas allgemeinerer Form:



$$\Delta_R G^\phi = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

$$\mu_{Ag^+} + \mu_{X^-} - \mu_{AgX} = 0; \quad \text{beachte: } \mu_j = \mu_j^\phi + RT \ln a_j$$

$$\mu_{Ag^+}^\phi + RT \ln a_{Ag^+} + \mu_{X^-}^\phi + RT \ln a_{X^-} - \mu_{AgX}^\phi = 0$$

$$\mu_{Ag^+}^\phi + \mu_{X^-}^\phi - \mu_{AgX}^\phi + RT \ln a_{Ag^+} a_{X^-} = 0$$

$$\Delta_R G^\phi = -RT \ln a_{Ag^+} a_{X^-} \quad \text{mit} \quad \Delta_R G^\phi = \mu_{Ag^+}^\phi + \mu_{X^-}^\phi - \mu_{AgX}^\phi \quad (9.9)$$

$$K_L = a_{Ag^+} a_{X^-}$$

Damit haben wir Gleichung (9.5a) auf elegantere Art gefunden. In Tabelle 9.1 sind einige Löslichkeitsprodukte zusammengestellt.

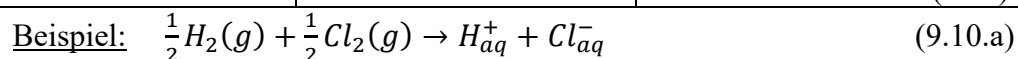
Tabelle 9.1: Löslichkeitsprodukte in Wasser bei 25 °C (P.A.)

Verbindung	Formel	$K_L$
Silberchlorid	$AgCl$	$1.6 \times 10^{-10}$
Silberbromid	$AgBr$	$7.7 \times 10^{-13}$
Silberjodid	$AgJ$	$1.5 \times 10^{-16}$
Silberhydroxid	$AgOH$	$1.5 \times 10^{-8}$
Silberkarbonat	$Ag_2CO_3$	$6.2 \times 10^{-12}$
Silbersulfid	$Ag_2S$	$6.3 \times 10^{-51}$
Zinkhydroxid	$Zn(OH)_2$	$2.0 \times 10^{-17}$
Zinksulfid	$ZnS$	$1.6 \times 10^{-24}$

## 9.1 Standard-Bildungsenthalpien von Ionen in Lösung

Eine Behandlung des Problems, dass wir keine Lösung von Kationen ohne die zugehörigen Anionen herstellen können, besteht darin, dass man die Bildungsenthalpie für ein bestimmtes Ion festlegt und so zu der gewünschten Möglichkeit für die Tabellierung der Einzelbeiträge von Ionen kommt.

<b>Abmachung:</b>	$\Delta_B H^\phi(H_{aq}^+) = 0$	für jede Temperatur und 1 bar Druck (9.10)
-------------------	---------------------------------	--



Die Festlegung (9.10) für die Bildungsenthalpie von  $H_{aq}^+$  führt zu dem folgenden Ergebnis für die Standard-Reaktionsenthalpie der Reaktion (9.10a):

$$\begin{aligned}\Delta_B H^\ominus(H_{aq}^+ + Cl_{aq}^-) &= \Delta_B H^\ominus(H_{aq}^+) + \Delta_B H^\ominus(Cl_{aq}^-) - \frac{1}{2}\Delta_B H^\ominus(H_2(g)) - \frac{1}{2}\Delta_B H^\ominus(Cl_2(g)) \\ &= 0 + \Delta_B H^\ominus(Cl_{aq}^-) - 0 - 0 = \Delta_B H^\ominus(Cl_{aq}^-) \\ &= 167.16 \text{ kJ/mol}\end{aligned}\quad (9.10.b)$$

Damit haben wir einen Weg gefunden, um  $\Delta_B H^\ominus(Cl_{aq}^-)$  und  $\Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+)$  bezüglich  $\Delta_B H^\ominus(H_{aq}^+) = 0$  anzugeben.

Berechnung der Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+)$ :

In (9.2) haben wir den Wert  $\Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+ + Cl_{aq}^-) = -61.58 \text{ kJ/mol}$  angegeben.

Unter Verwendung der soeben besprochenen Ergebnisse finden wir aus (9.2) das Resultat (9.10c):

$$\Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+) = \Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+ + Cl_{aq}^-) - \Delta_B H^\ominus(Cl_{aq}^-) \quad (9.10c)$$

Einsetzen der Zahlenwerte liefert:

$$\Delta_B H^\ominus(Ag_{aq}^+) = -61.58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-167.16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = 105.58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

## 9.2 Freie Standard-Bildungsenthalpie von Ionen in Lösung

Das Vorgehen ist analog wie bei der Standard-Bildungsenthalpie von Ionen.

<b>Abmachung:</b>	$\Delta_B G^\ominus(H_{aq}^+) = 0$	für jede Temperatur und 1 bar Druck (9.11)
-------------------	------------------------------------	--

Beispiel:  $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow H_{aq}^+ + Cl_{aq}^-$

$$\Delta_B G^\ominus = \Delta_B G^\ominus(H_{aq}^+) + \Delta_B G^\ominus(Cl_{aq}^-) - \frac{1}{2}\Delta_B G^\ominus(H_2(g)) - \frac{1}{2}\Delta_B G^\ominus(Cl_2(g))$$

Verwendung von (9.11) liefert:

$$\Delta_B G^\ominus = \Delta_B G^\ominus(Cl_{aq}^-) = -131.23 \text{ kJ/mol}$$

Damit haben wir  $\Delta_B G^\ominus(Cl_{aq}^-)$  gefunden.

Für die Ermittlung von  $\Delta_B G^\ominus(Ag_{aq}^+)$  benötigen wir die folgende Bildungsenthalpie:

$$Ag(f) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Ag_{aq}^+ + Cl_{aq}^- \quad \Delta_B G^\ominus = -54.12 \text{ kJ/mol}$$

Daraus ergibt sich leicht:

$$\Delta_B G^\ominus(Ag_{aq}^+) = \Delta_B G^\ominus - \Delta_B G^\ominus(Cl_{aq}^-) + \Delta_B G^\ominus(Ag(f)) + \frac{1}{2}\Delta_B G^\ominus(Cl_2(g))$$

$$\Delta_B G^\ominus(Ag_{aq}^+) = 77.11 \text{ kJ/mol}$$

### 9.3 Die Entropie von Ionen in Lösung

Das Vorgehen ist analog, wie für  $\Delta_B H^\ominus(H^+_{aq})$  und  $\Delta_B G^\ominus(H^+_{aq})$ .

<b>Abmachung:</b>	$\Delta_B S^\ominus(H^+_{aq}) = 0$	für jede Temperatur und 1 bar Druck (9.12)
-------------------	------------------------------------	--

Der Absolutwert der Standard-Entropie von Protonen in Wasser kann unter Berücksichtigung der Strukturveränderung, die die Protonen verursachen, abgeschätzt werden. Ein akzeptierter Wert ist:  $\sim -21 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Das negative Vorzeichen zeigt, dass das Proton den Ordnungszustand von Wasser erhöht.

Tabelle 9.2: Zahlenwerte für Ionen der Aktivität  $a = 1$  in Wasser bei 298 K.

Ion(aq)	$\Delta_B H^\ominus / (\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta_B S^\ominus / (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$	$\Delta_B G^\ominus / (\text{kJmol}^{-1})$
<i>Cl</i> <sup>-</sup>	-167.20	56.50	-131.20
<i>PO<sub>4</sub></i> <sup>3-</sup>	-1277.00	-221.00	-1019.00
<b><i>H</i><sup>+</sup></b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
<i>CS</i> <sup>+</sup>	-258.28	133.05	-292.02
<i>K</i> <sup>+</sup>	-252.40	102.50	-283.30
<i>Na</i> <sup>+</sup>	-240.10	59.00	-261.90
<i>Li</i> <sup>+</sup>	-278.49	13.40	-293.31
<i>Cu</i> <sup>2+</sup>	64.80	-99.60	65.50
<i>Ag</i> <sup>+</sup>	105.58	72.68	77.11

**Bemerkung:** Die so tabellierten Standard-Größen haben nur im Vergleich untereinander eine physikalische Bedeutung und besonders bei Differenzen, bei denen die zwar eindeutige aber willkürliche Wahl des Nullpunkts der Werteskala keinen Einfluss mehr hat. Sie gelten jeweils für ein bestimmtes Lösungsmittel.

#### $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ gilt für die Einzelbeiträge nicht!

Diese wichtige Gleichung ist aber für die ganzen Reaktionsgleichungen wieder erfüllt, weil dann nur Differenzen auftreten und somit die willkürlichen Definitionswerte für  $H^+_{aq}$  herausfallen.

**Beispiel:**  $\text{Na}(f) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Na}^+_{aq}(a = 1) + \text{Cl}^-_{aq}(a = 1)$

$$\Delta_B G^\ominus = \Delta_B G^\ominus(\text{Na}^+_{aq}) + \Delta_B G^\ominus(\text{Cl}^-_{aq}) - \Delta_B G^\ominus(\text{Na}(f)) - \frac{1}{2}\Delta_B G^\ominus(\text{Cl}_2(g))$$

$$\Delta_B G^\ominus = -261.9 \text{ kJ/mol} - 131.2 \text{ kJ/mol} - 0.0 - 0.0 = -393.25 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_B H^\ominus = \Delta_B H^\ominus(\text{Na}^+_{aq}) + \Delta_B H^\ominus(\text{Cl}^-_{aq}) - \Delta_B H^\ominus(\text{Na}(f)) - \frac{1}{2}\Delta_B H^\ominus(\text{Cl}_2(g))$$

$$\Delta_B H^\ominus = -240.1 \text{ kJ/mol} - 167.2 \text{ kJ/mol} - 0.0 - 0.0 = -407.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_B S^\ominus = \Delta_B S^\ominus(\text{Na}^+_{aq}) + \Delta_B S^\ominus(\text{Cl}^-_{aq}) - \Delta_B S^\ominus(\text{Na}(f)) - \frac{1}{2}\Delta_B S^\ominus(\text{Cl}_2(g))$$

$$\Delta_B S^\ominus = -59 \text{ J/molK} + 56.5 \text{ J/molK} - 51.2 \text{ J/molK} - \frac{1}{2}223.07 \text{ J/molK} = -47.13 \text{ J/molK}$$

$$\Delta_B G^\ominus = \Delta_B H^\ominus - T\Delta_B S^\ominus$$

$$\Delta_B G^\ominus = -407.3 \text{ kJ/mol} - (-298 \text{ K} \cdot 47.13 \text{ J/(Kmol)} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J}) = -393.25 \text{ kJ/mol}$$

**Aufgabe:** Vergleichen Sie  $\Delta_{\text{solv}} G^\ominus(X^-)$  für  $X^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  mit dem Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgX}$ .

### 9.4 Thermodynamischer Kreisprozess

Wir untersuchen die Reaktion:  $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}X_2(g) \rightarrow H_{aq}^+ + X_{aq}^-$  (9.13)

und fragen nach Freier Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_B G_a^\ominus$  von  $X_{aq}^-$ . Der Index  $a$  soll darauf hinweisen, dass nach den "Absolutwerten" gefragt wird.

Tabelle 9.3

Reaktion		$X=Cl$ [kJ/mol]	$X=Br$ [kJ/mol]
Dissoziation von $H_2$	$\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H(g)$	203.0	203.0
Ionisation von $H$	$H(g) \rightarrow H^+(g) + e^-$	1318.0	1318.0
Hydratation von $H^+$	$H^+(g) \rightarrow H_{aq}^+$	x	x
Dissoziation von $X_2$	$\frac{1}{2}X_2(g) \rightarrow X(g)$	106.0	82.0
Elektronenaffinität von $X$	$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$	-355.0	-331.0
Hydratation von $X^-$	$X^-(g) \rightarrow X_{aq}^-$	y	y'
Gesamthaft	$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}X_2(g) \rightarrow H_{aq}^+ + X_{aq}^-$	$\Delta_B G_a^\ominus(X_{aq}^-)$	$+\Delta_B G_a^\ominus(H_{aq}^+)$

$$\Delta_B G_a^\ominus(Cl_{aq}^-) + \Delta_B G_a^\ominus(H_{aq}^+) = x + y + 1272 \text{ kJ/mol} \quad (9.14)$$

$$\Delta_B G_a^\ominus(Br_{aq}^-) + \Delta_B G_a^\ominus(H_{aq}^+) = x + y' + 1272 \text{ kJ/mol} \quad (9.15)$$

Es ist ein reiner Zufall, dass die beiden Zahlenwerte gerade übereinstimmen!

$$\Delta_B G_a^\ominus(Cl_{aq}^-) - \Delta_B G_a^\ominus(Br_{aq}^-) = y - y' \quad (9.16)$$

Die beiden Unbekannten  $y$  und  $y'$  in dieser Gleichung sind die Freie Standard-Enthalpie der Hydratation  $\Delta_{solv} G_a^\ominus(X^-)$  (*solv* steht anstelle von *aq* für den allgemeinen Begriff Solvatation).

$$\text{Es gilt natürlich: } \Delta_B G_a^\ominus(Cl_{aq}^-) - \Delta_B G_a^\ominus(Br_{aq}^-) = \Delta_B G^\ominus(Cl_{aq}^-) - \Delta_B G^\ominus(Br_{aq}^-)$$

Somit können wir die Differenz  $y-y'$  leicht ausrechnen:

$$\Delta_B G_a^\ominus(Cl_{aq}^-) - \Delta_B G_a^\ominus(Br_{aq}^-) = -131.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-103.96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -27.24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = y - y'$$

Wie gross sind die Einzelbeiträge  $y$  und  $y'$ ?

$$\text{Allgemein: } X^-(g) \rightarrow X_{solv}^- \quad \Delta_{solv} G_a^\ominus(X^-) \quad (9.17)$$

$\Delta_{solv} G_a^\ominus(X^-)$  ist i.a. experimentell nicht zugänglich, kann aber mit Hilfe der Born'schen Gleichung abgeschätzt werden.



## 9.5 Die Born'sche Gleichung

Die Born'sche Gleichung setzt die Freie Standard-Enthalpie der Solvation eines Ions der elektrischen Arbeit gleich, die mit dem Transport eines Ions aus dem Vakuum in ein Lösungsmittel verbunden ist.

Das Lösungsmittel wird als kontinuierliches Dielektrikum mit der relativen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  angesehen.

$$\Delta_{solv} G_a^\emptyset = \frac{-z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (9.18)$$

$z_i$  = Ladung des Ions  $i$ ;  $r_i$  = Radius des Ions  $i$

Beispiel: Berechnung der Freien Standard-Solvatationsenthalpie von Chlorid- und Bromidionen in Wasser, bei Raumtemperatur ( $solv = aq$ ).

$$\Delta_{aq} G_a^\emptyset(X^-) = \frac{-z_i^2}{r_i} 6.86 \cdot 10^4 \text{ kJ/mol} \quad (9.19)$$

$$r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}; \quad z_{Cl^-}^2 = 1$$

$$\Delta_{aq} G_a^\emptyset(Cl^-) = -379 \text{ kJ/mol}$$

$$r_{Br^-} = 196 \text{ pm}; \quad z_{Br^-}^2 = 1$$

$$\Delta_{aq} G_a^\emptyset(Br^-) = -350 \text{ kJ/mol}$$

$$y - y' = \delta\Delta_{aq} G_a^\emptyset = -29 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die berechnete Differenz stimmt gut mit dem Experiment überein.

Tabelle 9.4: Einige Dielektrizitätskonstanten.

	25°C	-33°C
H <sub>2</sub> O	78.54	
NH <sub>3</sub>	16.90	22.4
Benzol	2.27	
Äthanol	24.30	

### 9.5.1 Herleitung der Gleichung von Born

**Modellannahme:** Das Ion sei eine geladene Kugel und das Lösungsmittel könne als Dielektrikum betrachtet werden.

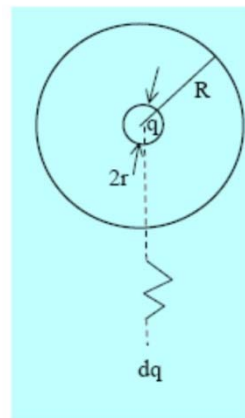
**1.Schritt:** Berechnung der Arbeit die geleistet werden muss, um eine Kugel vom Radius  $r_i$  im Vakuum von  $q = 0$  auf  $q = z_i r$  aufzuladen.

Für das Potential  $\phi$  und die potentielle Energie der Ladung  $dq$  im Abstand  $R$  vom Zentrum der geladenen Kugel gilt, entsprechend der nebenan-stehenden Skizze:

$$\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} \quad \text{bzw.} \quad \phi dq$$

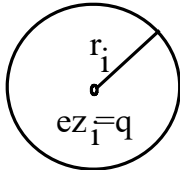
Damit gilt für die Kraft  $F$ , die auf eine Ladung  $dq$  wirkt:

$$F = \frac{d\phi}{dR} dq = \frac{-q}{4\pi\epsilon_0 R^2} dq$$



Die Arbeit  $dw_V$ , die benötigt wird um im Vakuum  $V$  die Ladung  $dq$  von  $\infty$  auf den Abstand  $r$  zu bringen, ist somit:

$$dw_V = \int_{\infty}^r F dR = \int_{\infty}^r \frac{-qdq}{4\pi\epsilon_0 R^2} dR$$

$$dw_V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} dq = \phi(r) dq$$


Die gesamte Arbeit, um eine Kugel  $i$  vom Radius  $r_i$  von 0 auf  $z_i \cdot e = q$  aufzuladen, ist deshalb

$$w_V = \int_0^{z_i e} \phi(r_i) dq = \int_0^{z_i e} \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_i} dq = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \quad (9.20)$$

**2. Schritt:** Im zweiten Schritt setzen wir die Kugel vom Radius  $r_i$ , die die Ladung  $z_i \cdot e = q$  trägt, in ein Dielektrikum der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  und nehmen an, dass die geladene Kugel keine Strukturänderung des Dielektrikums verursache. Das Potential  $\phi$  im Abstand  $R$  ist dann gegeben durch

$$\phi(R) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (9.21)$$

Die Arbeit, die zur Aufladung einer Kugel vom Radius  $r_i$  benötigt wird, wird gleich berechnet, wie in (9.20) gezeigt:

$$w_{solv} = \frac{(z_i e)^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_i} \quad (9.22)$$

$\Delta_{solv} G_a^\phi$  ist gerade die Differenz zwischen  $N_{AW_{solv}}$  und  $N_{AWV}$ :

$$\Delta_{solv} G_a^\phi = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_i} N_A - \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} N_A = -\frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} N_A \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (9.23)$$

Damit haben wir Gleichung (9.18) hergeleitet.

### 9.6 Ionenaktivitäten $\gamma_+$ , $\gamma_-$ und $\gamma_\pm$

$$\mu = \mu^\phi + RT \ln a \quad (9.24)$$

$$a = \gamma \frac{m}{m^\phi}$$

Abweichungen vom Idealverhalten machen sich bei Ionen in der Regel bereits bei  $10^{-3}$  molaren und noch verdünnteren Systemen bemerkbar.

$$\gamma \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad m \rightarrow 0 \quad (9.25)$$

$\mu^{id}$	Chemisches Potential der idealen Lösung der Molalität $m$
$\mu_+$	Chemisches Potential der einfach geladenen Kationen $M^+$
$\mu_-$	Chemisches Potential der einfach geladenen Anionen $X^-$

$$\mu = \mu^\phi + RT \ln \frac{m}{m^\phi} + RT \ln \gamma \quad (9.26)$$

$$\mu^{id} = \mu^\phi + RT \ln \frac{m}{m^\phi} \quad (9.27)$$

Umsetzung für Lösungen, die Ionen enthalten:

$$\text{Ideale Lösung: } \Delta G^{id} = \mu_+^{id} + \mu_-^{id} \quad (9.28)$$

$$\text{Reale Lösung: } \Delta G = \mu_+ + \mu_- \quad (9.29)$$

$$\Delta G = (\mu_+^{id} + RT \ln \gamma_+) + (\mu_-^{id} + RT \ln \gamma_-)$$

$$\Delta G = (\mu_+^{id} + \mu_-^{id}) + (RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_-) \quad (9.30)$$

$$\Delta G = \Delta G^{id} + RT \ln(\gamma_+ \gamma_-) \quad (9.31)$$

Es gibt keine experimentelle Möglichkeit,  $\gamma_+$  und  $\gamma_-$  einzeln zu kennen. Deshalb wird der **mittlere Aktivitätskoeffizienten**  $\gamma_{\pm}$  definiert:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_- \gamma_+} \quad (9.32)$$

Diese Definition gilt für 1,1-Elektrolyte.

$$\Delta G = \Delta G^{id} + RT \ln(\gamma_{\pm}^2)$$

$$\Delta G = \Delta G^{id} + 2RT \ln(\gamma_{\pm}) = (\mu_+^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}) + (\mu_-^{id} + RT \ln \gamma_{\pm})$$

Daraus drängt sich die folgende Definition für die Chemischen Potentiale der Kationen und der Anionen auf:

$$\mu_+ = \mu_+^{id} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (9.33)$$

$$\mu_- = \mu_-^{id} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (9.34)$$

$M_p X_q$  sei ein Elektrolyt, der in  $p$  Kationen und in  $q$  Anionen zerfällt. Man erhält für diesen Fall:

$$\Delta G = p\mu_+ + q\mu_- = \Delta G^{id} + pRT \ln(\gamma_+) + qRT \ln(\gamma_-)$$

$$\Delta G = \Delta G^{id} + RT \ln(\gamma_+^p \gamma_-^q) \quad (9.35a)$$

Damit wir dieses Ergebnis mit Hilfe eines mittleren Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm}$  schreiben können, wird dieser wie folgt definiert:

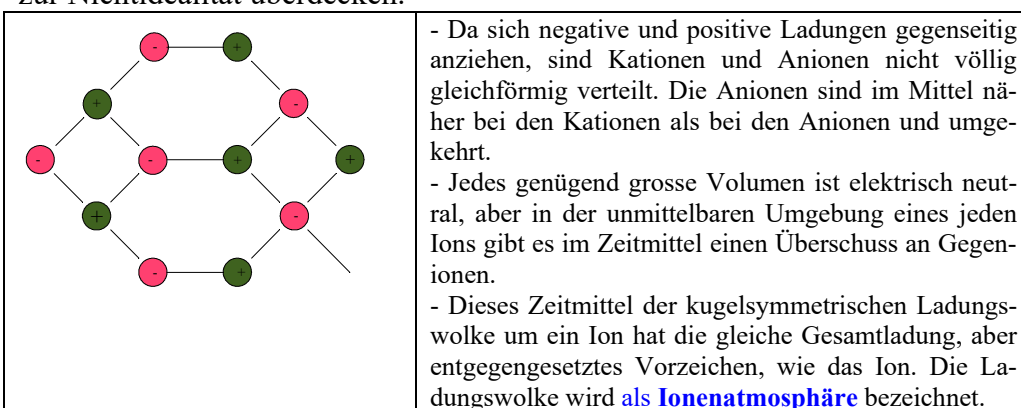
Aktivitätskoeffizient für $p, q$ -Elektrolyte	$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{p+q}} \quad (9.36)$
---	---

Damit kann die Freie Enthalpie (9.35a) wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta G = \Delta G^{id} + (p + q)RT \ln(\gamma_{\pm}) \quad (9.35b)$$

## 9.7 Grenzgesetz von Debye-Hückel

Die Theorie von Deby und Hückel (1923) liefert eine Möglichkeit, Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Sie beruht auf der Beobachtung, dass die starken und weitreichenden  $\frac{1}{r}$  Coulombwechselwirkungen andere Beiträge zur Nichtidealität überdecken.



{ Die Energie und deshalb auch das Chemische Potential jedes herausgegriffenen Zentralions wird als Ergebnis seiner Wechselwirkung mit der Ionenwolke erniedrigt. Diese Stabilisierung wird mit Hilfe des mittleren Aktivitätskoeffizienten als  $RT \ln \gamma_{\pm}$  ausgedrückt, so dass gilt:

$$\Delta G = \Delta G^{id} + RT \ln(\gamma_{\pm}) \quad \text{mit } 0 < \gamma_{\pm} \leq 1 \quad (9.37)$$

Wird diese physikalische Idee quantitativ durchgerechnet, so erhält man das **Grenzesetz von Debye-Hückel**, das bei kleinen Konzentrationen erfüllt ist.

<b>Grenzesetz von Debye-Hückel</b>	$\log_{10} \gamma_{\pm} = - z_+ z_-  A I^{1/2} \quad (9.38)$
------------------------------------	--

$A$  ist ein Faktor, der von der Temperatur abhängt und der berechnet oder experimentell bestimmt werden kann:  $A_{25^\circ\text{C}} = 0.509 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)^{-1/2}$ .

$I$  heisst **Ionenstärke** der Lösung.

Die Definition der Ionenstärke (9.39) ergibt sich als logische Konsequenz aus der Theorie von Debye und Hückel.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (9.39)$$

$z_i$  = Ladung des  $i$ -ten Ions

$m_i$  = Molalität des  $i$ -ten Ions

Beispiel 1: Die Ionenstärke einer Lösung von  $A^{z+} X^{z-}$  berechnet sich wie folgt:

$$I = \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2)$$

Weil in diesem Fall  $m_+ = m_- = m$  gilt, können wir schreiben:

$$I = \frac{m}{2} (z_+^2 + z_-^2).$$

Beispiel 2: Für die Ionenstärke einer Lösung von  $(A^+)2X^{2-}$  finden wir das folgende Resultat:

$$I = \frac{1}{2} (m_+ 1^2 + m_- 2^2); m_+ = 2m, m_- = m; I = \frac{m}{2} (2 + 4) = 3m$$

Es erweist sich als praktisch, den Faktor  $k$  einzuführen:

$$k = \frac{p z_+^2 + q z_-^2}{2}. \quad (9.40)$$

Damit kann man die Ionenstärke von Lösungen der Zusammensetzung  $(A^{z+})_p (X^{z-})_q$  sehr einfach angeben:  $I = km$  (mit  $m_+ = pm$  und  $m_- = qm$ ).

Tabelle 9.5:  $k$  für einige  $(A^{z+})_p (X^{z-})_q$  Elektrolyte

$k$	$X^-$	$X^{2-}$	$X^{3-}$	$X^{4-}$
$A^+$	1	3	6	10
$A^{2+}$	3	4	15	12
$A^{3+}$	6	15	9	42
$A^{4+}$	10	12	42	16

Beispiel 3: 0.005 mol/kg  $KCl(aq)$ , 25 °C

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -|1(-1)| A I^{1/2} = -0.509 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)^{-1/2} \cdot \left[1 \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{mol}}{\text{kg}}\right]^{1/2} = -0.036$$

$$\gamma_{\pm} = 0.92$$

Tabelle 9.6 : Einige mittlere Aktivitätskoeffizienten in Wasser, bei r.t.

m/(mol kg <sup>-1</sup> )	KCl	CaCl <sub>2</sub>
0.001	0.966	0.888
0.010	0.902	0.732
0.100	0.770	0.524
1.000	0.607	0.725

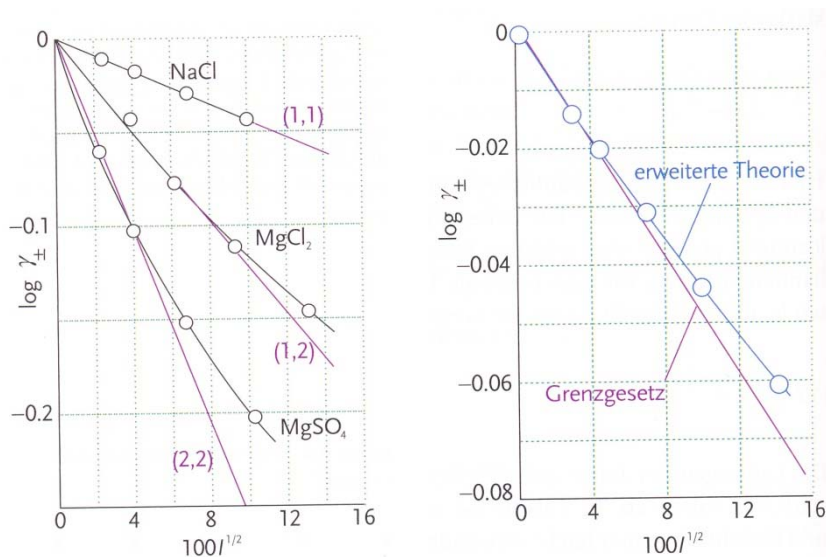
Das Debye-Hückel Gesetz wird aus demselben Grund als Grenzgesetz bezeichnet, wie das Gesetz von Raoult, jenes von Henry oder auch das ideale Gasgesetz. Es gilt bei grosser Verdünnung. Bereits ionische Lösungen mittlerer Konzentration können Aktivitätskoeffizienten aufweisen, deren Werte erheblich vom Grenzgesetz abweichen. Im Grenzfall grosser Verdünnung wird jedoch erwartet, dass sie dem Grenzgesetz gehorchen.

### 9.8 Erweitertes Debye-Hückel Gesetz

Bei mittleren Konzentrationen gilt:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}}{1 + B I^{\frac{1}{2}}} \quad (9.41)$$

B ist eine Konstante, die im Prinzip berechnet werden kann, die man aber besser aus experimentellen Daten ermittelt. Figur 9.1 zeigt links einen Vergleich zwischen experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten von drei Elektrolytlösungen und den nach Formel (9.38) berechneten Werten als Funktion der Wurzel aus der Ionenstärke. Bei 1,1 Elektrolyten ist die Übereinstimmung bis zu Ionenstärken von etwa  $10^{-3}$  sehr gut. Das Bild rechts zeigt, dass (9.41) auch bei erheblich grösseren Ionenstärken noch zuverlässige Werte liefert.



Figur 9.1. Vergleich der Debye-Hückel Formel für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten mit experimentellen Werten, als Funktion der Quadratwurzel aus der Ionenstärke. Links: Formel (9.38). Rechts: Formel (9.41) für 1:1 Elektrolyte. (P.A.)

Tabelle 9.7: *Formation constants in water at 25° C*

Equilibrium	$K_f$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	$5.6 \times 10^8$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$	$1.6 \times 10^7$
$\text{Au}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	$2.0 \times 10^{38}$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	$1.2 \times 10^{13}$
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}(\text{aq})$	$1.2 \times 10^5$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$	$7.7 \times 10^{36}$
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{aq})$	$5.6 \times 10^8$

(P.A.)

## 9.9 Übungen

9.1 Zeigen Sie, dass die Definition des Löslichkeitsprodukts (Formel (9.5a)) mit der Definition der Gleichgewichtskonstanten (8.54) verträglich ist.

9.2 Berechnen Sie die Ionenstärken der folgenden Lösungen in Wasser bei Raumtemperatur: 0.04 mol/kg  $K_3Fe(CN)_6$ , 0.03 mol/kg  $KCl$  und 0.05 mol/kg  $NaBr$ .

9.3 Wie gross wird die Ionenstärke, wenn man 800 g einer wässrigen  $NaCl$  Lösung der Molalität 1.50 mol/kg mit 300 g einer wässrigen  $Na_2SO_4$ -Lösung der Molalität 1.25 mol/kg mischt?

9.4 Das Löslichkeitsprodukt von  $CaF_2$  hat bei 25°C den Wert  $3.9 \times 10^{-11}$ . Die molare Freie Standard-Bildungsenthalpie von  $CaF_2(f)$  beträgt  $-1.162 \times 10^3$  kJ/mol. Wie gross ist die molare Freie Standard-Bildungsenthalpie von  $Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$ ?

9.5 Prüfen Sie, ob die Ionenstärken der Lösungen von  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  und  $CuSO_4$  wie folgt von den Molalitäten abhängen:  
 $I(KCl) = m/m^\ominus$ ,  $I(MgCl_2) = 3m/m^\ominus$ ,  $I(FeCl_3) = 6m/m^\ominus$ ,  $I(Al_2(SO_4)_3) = 15m/m^\ominus$   
 und  $I(CuSO_4) = 4m/m^\ominus$ .

9.6 Berechnen Sie die mittleren Aktivitätskoeffizienten bei 25°C für wässrige  $NaCl$ -Lösungen der Molalitäten 0.001, 0.002, 0.005, 0.010 und 0.020 mol/kg. Experimentell findet man 0.9649, 0.9519, 0.9275, 0.9024 und 0.8712. Tragen Sie  $\log_{10} \gamma_{\pm}$  gegen  $\sqrt{I}$  auf und prüfen Sie, ob das Debye-Hückel Gesetz das richtige Grenzverhalten liefert.

9.7 (a) Berechnen Sie die Konzentration an freien  $Ag^+(aq)$  Ionen in einer  $10^{-3}$  M Chlorid, Bromid und Iodid Lösung, über dem entsprechenden Niederschlag.

(b) Wieviele freie  $Ag^+(aq)$  und wieviele freie  $S^{2-}(aq)$  Ionen liegen in 100 mL Wasser vor, das  $Ag_2S(f)$  enthält.

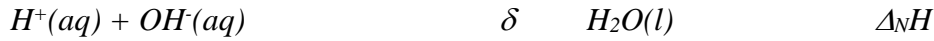
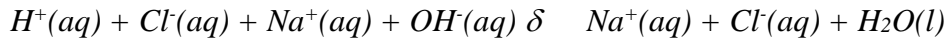
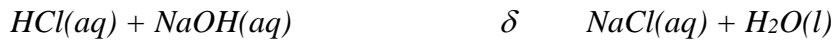
(c) Wieviele freie  $Ag^+(aq)$  liegen in Gegenwart von  $10^{-10}$  M,  $10^{-8}$  M und  $10^{-6}$  M an gelöstem  $S^{2-}$  in 100 mL Wasser vor das  $Ag_2S(f)$  enthält?

(d) Was passiert, wenn Sie zu einem  $AgCl$  Niederschlag in Wasser Ammoniak geben?

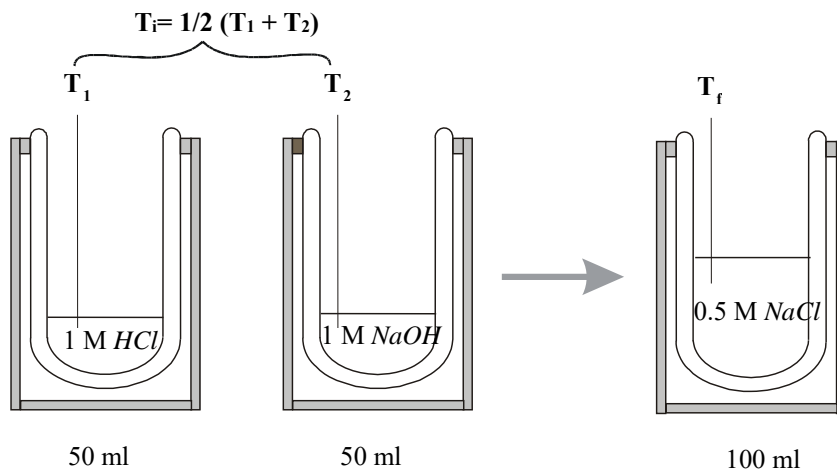
(e) Was passiert, wenn Sie zu einem  $AgCl$  Niederschlag in Wasser  $KCN$  geben?

Verwenden zur die Beantwortung dieser Fragen die Tabellen 9.1 und 9.7.

9.8 Nachfolgend ist ein Experiment zur Bestimmung der Neutralisationwärme einiger Säuren mit Basen skizziert.



$$\Delta_{NH} \approx -57 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta T \cdot C_c = -\Delta_{NH} \cdot 0.05 \text{ mol}$$

$$\Delta T = \frac{-57 \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{\text{mol}} \cdot 0.05 \text{ mol}}{C_c}$$

$$C_c = C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100 \text{ g} + \Delta C = 418 \frac{\text{J}}{\text{K}} + \Delta C$$

$$\Delta T = \frac{2850 \text{ J}}{\frac{418 \text{ J}}{\text{K}} + \Delta C} \quad \text{daraus erhalten wir} \quad \Delta T \leq 6.8 \text{ K} \quad (\text{oder } 6.8 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Neutralisationsenthalpien einiger Säure/Base Paare

Säure	Base	Salz	$\Delta H^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$
HCl	NaOH	NaCl	-57.1
HCl	KOH	KCl	-57.2
HNO <sub>3</sub>	NaOH	NaNO <sub>3</sub>	-57.3
2HCl	Ba(OH) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	2(-58.2)

Welche Schlüsse können Sie aus dem Ergebnis dieses Experiments ableiten?

**1.1** Eine Person wiegt 65 kg. Berechnen Sie den Druck, den diese auf den Boden ausübt, wenn sie: a) Schuhe mit Sohlen von insgesamt 250 cm<sup>2</sup> Fläche trägt, b) Spitze der Gesamtfläche von 2 cm<sup>2</sup>.

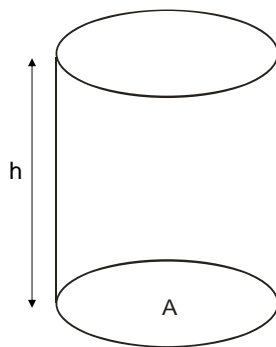
$$p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{65 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ ms}^{-2}}{A} = \frac{638 \text{ kgms}^{-2}}{A} = \frac{638 \text{ N}}{A}$$

$$A = 250 \text{ cm}^2 \quad p = \frac{638 \text{ N}}{2.50 \times 10^{-2} \text{ m}^2} = 2.55 \times 10^4 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 2.55 \times 10^4 \text{ Pa} = 0.255 \text{ bar}$$

$$A = 2 \text{ cm}^2 \quad p = \frac{638 \text{ N}}{2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 3.2 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 3.2 \times 10^6 \text{ Pa} = 32 \text{ bar}$$

PCI, Serie 1, g.c.

**1.2** Berechnen Sie den von einer Flüssigkeit ausgeübten Druck, wenn die Höhe der Säule gleich  $h$  ist und die Dichte der Flüssigkeit gleich  $\rho$ .



$$p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{\rho \cdot V \cdot g}{A}$$

$$p = g \rho \frac{A \cdot h}{A} = g \rho h$$

PCI, Serie 1, g.c.



**1.3.** In einem *Konstant-Volumen* Gasthermometers wurden bei verschiedenen Temperaturen der Druck gemessen. Dabei wurden die im Skript (S.1.17) angegebenen Messwerte gefunden:

A) Ermitteln Sie aus diesen Werten den absoluten Temperatur-Nullpunkt.  
B) Schlagen Sie eine Apparatur vor, die als Gasthermometer dienen könnte.

-54,72	0,8	-281,7	0
-40,41	0,85	-54,72	0,8
-27,5	0,9	-40,41	0,85
-12,1	0,95	-27,5	0,9
-0,693	1	-12,1	0,95
13,81	1,05	-0,693	1
28,56	1,1	13,81	1,05
45,31	1,15	28,56	1,1
58,41	1,2	45,31	1,15
	0,003535408		58,41
	1,2		
	0,995809756		
	-281,6675903		

$$nRT = pV$$

$$p = \frac{nR}{V}T$$

$$p = \text{Konstante} \cdot T$$

Siehe Lösung Aufgabe 01\_03.xlsx

PCI, Serie 1, g.c.

**Lösung mit Mathcad:**

**Lösung 1.3: Konstant-Volumen Gasthermometer**

**1. Messwerte:**

-54.72	0.800
-40.41	0.850
-27.50	0.900
-12.10	0.950
-0.693	1.000
13.81	1.050
28.56	1.100
45.31	1.150
58.41	1.200

$T_{\text{w}}$  = [array of temperatures]       $p$  = [array of pressures]

**2. Analyse der Messwerte:**

$a := \text{slope}(T, p)$        $a = 3.535 \times 10^{-3}$        $b := \text{intercept}(T, p)$        $b = 0.996$

Definieren Funktion  $p(T)$ :       $p_{\text{calc}}(T) := a \cdot T + b$       Definition T-Bereich:       $T_{\text{calc}} := -300..100$

**3. Ermitteln des absoluten Nullpunkt:**      Gesucht ist T bei  $p = 0$

$p_{\text{calc}} = a \cdot T + b = 0$        $T_{\text{Nullpunkt}} := \frac{-b}{a}$        $T_{\text{Nullpunkt}} = -281.668$

PCI, Serie 1, g.c.

Das ideale Gasgesetz kann zur Konstruktion eines Konstant-Volumen Gasthermometers dienen.

$T_3, p_3$ : Tripelpunkt des Wassers ( $T_3 = 273.16 \text{ K}$ ,  $p_3 = 0.00611 \text{ bar}$ ).

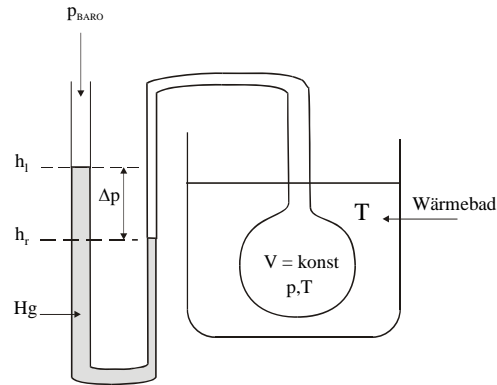
$0^\circ \text{C}$  entspricht nach Definition exakt  $273.15 \text{ K}$ .

Aus  $nRT = pV$  folgt für  $n$  und  $V$  konstant:

$$\frac{T}{T_3} = \frac{p}{p_3} \Rightarrow T = p \frac{T_3}{p_3}$$

Das heisst, dass der Druck  $p$  die Temperatur  $T$  definiert. Auf diesem Prinzip kann man ein Gasthermometer bauen.

Der Druck ist durch  $p = \rho gh$  gegeben, wobei  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit im Gasthermometer,  $g$  die Gravitationskonstante und  $h$  die Steighöhe beschreiben.



PCI, Serie 1, g.c.

**1.4** In einem industriellen Prozess wird ein Gas bei konstantem Volumen auf  $500 \text{ K}$  aufgeheizt. Das Gas wird bei einem Druck von  $100 \text{ bar}$  bei  $300 \text{ K}$  eingebracht. Wie gross ist sein Druck bei der Arbeitstemperatur?

$(p_i, T_i, V)$	$\longrightarrow$	$(p_f, T_f, V)$
Anfangsbedingungen		Endbedingungen
$(100\text{bar}, 300\text{K}, V)$		$(?, 500\text{K}, V)$

$$nRT_i = p_i V$$

$$nRT_f = p_f V$$

Die Gleichunge rechts durch jene links dividieren:

$$\frac{nRT_f}{nRT_i} = \frac{p_f V}{p_i V}$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{p_f}{p_i}$$

$$p_f = p_i \frac{T_f}{T_i}$$

Zahlenwerte:  $p_f = 100\text{bar} \frac{500\text{K}}{300\text{K}} = 167\text{bar}$

PCI, Serie 1, g.c.

1.5 Ein Behälter vom Volumen 10 L enthalte 1 mol N<sub>2</sub> und 3 mol H<sub>2</sub> bei 300 K.  
Wie gross ist der Gesamtdruck?

$$nRT = pV \quad p = n \frac{RT}{V}$$

$$n = n_{H_2} + n_{N_2} = 3 \text{ mol} + 1 \text{ mol} = 4 \text{ mol}$$

$$p = 4 \text{ mol} \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{10 \text{ L} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{L}} = 4 \frac{8.314 \text{ Nm} \cdot 300}{10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 9.98 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p = 9.98 \text{ bar}$$

PCI, Serie 1, g.c.

1.6 Die Zusammensetzung von trockener Luft in Meereshöhe in Massen % ist etwa:  
N<sub>2</sub>% = 75.5, O<sub>2</sub>% = 23.2, Ar% = 1.3.

Wie gross ist der Partialdruck jeder Komponente, wenn der Gesamtdruck 1 bar beträgt?

Partialdruck der J-ten Komponente:  $p_J = x_J p$       Molenbruch der J-ten Komponente:  $x_J = \frac{n_J}{\sum_i n_i}$

Anzahl mol der J-ten Komponente:  $n_J = \alpha \frac{\%_J}{M_J}$       Einsetzen von n<sub>J</sub> in x<sub>J</sub>:  $x_J = \frac{\alpha \frac{\%_J}{M_J}}{\sum_i \alpha \frac{\%_i}{M_i}} = \frac{\%_J}{\sum_i \frac{\%_i}{M_i}}$

$$\sum_i \frac{\%_i}{M_i} = \frac{75.5}{28.0 \text{ gmol}^{-1}} + \frac{23.2}{32.0 \text{ gmol}^{-1}} + \frac{1.3}{39.95 \text{ gmol}^{-1}} = 3.45 \text{ mol/g}$$

$$p_{N_2} = \frac{75.5 / 28.0 \text{ g/mol}}{3.45 \text{ mol/g}} 1 \text{ bar} = 0.781 \text{ bar}$$

$$p_{O_2} = \frac{23.2 / 32 \text{ g/mol}}{3.45 \text{ mol/g}} 1 \text{ bar} = 0.21 \text{ bar} \quad p_{Ar_2} = \dots = 0.0093 \text{ bar}$$

PCI, Serie 1, g.c.

1.7 Die Tatsache, dass gleiche Volumina idealer Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Anzahl Moleküle enthalten, kann für die Bestimmung der Molmasse genutzt werden. Aufgabe: In einen Behälter (361 K, 0.948 bar) werden 100  $\mu\text{L}$  einer Flüssigkeit (Alkohol) der Dichte  $\rho = 0.79 \text{ g/cm}^3$  eingespritzt. Das Volumen nimmt dabei um 77.2 mL zu. Berechnen Sie daraus die Molmasse  $M$  des eingespritzten Gases und stellen Sie eine Vermutung darüber an, um welche Substanz es sich handeln könnte.

$$nRT = pV \quad n = \frac{m}{M} \quad \frac{m}{M} = \frac{pV}{RT} \quad m = \rho \Delta V_{\text{eingespritzt}}$$

$$\frac{\rho \Delta V_{\text{eingespritzt}}}{M} = \frac{pV}{RT}$$

$$M = \frac{RT}{pV} \rho \Delta V_{\text{eingespritzt}}$$

$$M = \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 361 \text{K}}{0.948 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 77.2 \times 10^{-6} \text{m}^3} \left( 10^3 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot 0.79 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \right) 100 \times 10^{-6} \text{L}$$

$$M = 32.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Methanol hat eine Molmasse von 32 g/mol

PCI, Serie 1, g.c.

1.8 Berechnen Sie das Molvolumen von  $\text{CO}_2$  bei 500 K und 100 bar mit Hilfe der van-der-Waals Gleichung.  $a$  und  $b$  können Sie einer Tabelle entnehmen.

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

Als Erstes soll diese Gleichung in eine für die Lösung dieses Problems zweckmässige Form gebracht werden.

$$p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} = 0$$

mit  $\frac{V_m^2}{p}$  multiplizieren

$$V_m^2 - \frac{RT}{p} \frac{V_m^2}{V_m - b} + \frac{a}{p} = 0$$

mit  $(V_m - b)$  multiplizieren und nach Potenzen in  $V_m$  ordnen

$$V_m^3 - \left( b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Diese Gleichung hat eine explizite Lösung, die allerdings kompliziert ist. Es ist einfacher, sie numerisch zu lösen.

Numerische Lösung: Verwenden Sie die ideale Gasgleichung für die Ermittlung eines Schätzwertes für  $V_m$ .

PCI, Serie 1, g.c.

**Mathcad**

Druckeinheit, Volumeneinheit:  $\text{bar} := 10^5 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$      $\text{L} := 10^{-3} \cdot \text{m}^3$

$R := 8.31451 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$      $a := 3.658 \cdot \text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$      $b := 0.0429 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T := 500 \cdot \text{K}$      $p := 100 \cdot \text{bar}$

Gesucht ist die relevante Nullstelle (d.h.  $f(V_m) = 0$ ) von:

$$f(V_m) := V_m^3 - \left( b + \frac{R \cdot T}{p} \right) \cdot V_m^2 + \frac{a}{p} \cdot V_m - \frac{a \cdot b}{p}$$

$V_m := 0 \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol}}, 0.01 \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol}} \dots 0.5 \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol}}$

Schätzwert aus Graph für Molvolumen:  $x := 0.6 \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol}}$

Konvergenzkriterium:  $\text{TOL} := 10^{-10}$

Mathcadfunktion root zum finden von Nullstellen:  $V_{\text{mol}} := \text{root}(f(x), x)$

Für eine Lösung mit Excel siehe Lösung Aufgabe 01\_08.xlsx

$V_{\text{mol}} = 0.372 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$

PCI, Serie 1, g.c.

1.00E-05	-1.25E-12	8.31E+00	3.66E-01	4.29E-05	500	1.00E+07
2.00E-05	-1.02E-12					
3.00E-05	-8.58E-13					
4.00E-05	-7.79E-13					
5.00E-05	-7.02E-13					
6.00E-05	-6.10E-13					
7.00E-05	-5.13E-13					
8.00E-05	-4.07E-13					
9.00E-05	-1.26E-12					
1.00E-04	-1.50E-12					
1.10E-04	-1.79E-12					
1.20E-04	-2.05E-12					
1.30E-04	-2.37E-12					
1.40E-04	-2.69E-12					
1.50E-04	-3.03E-12					
1.60E-04	-3.38E-12					
1.70E-04	-3.69E-12					
1.80E-04	-4.01E-12					
1.90E-04	-4.32E-12					
2.00E-04	-4.60E-12					
2.10E-04	-4.89E-12					
2.20E-04	-5.07E-12					
2.30E-04	-5.25E-12					
2.40E-04	-5.38E-12					
2.50E-04	-5.46E-12					
2.60E-04	-5.49E-12					
2.70E-04	-5.44E-12					
2.80E-04	-5.33E-12					
2.90E-04	-5.14E-12					
3.00E-04	-4.87E-12					
3.10E-04	-4.53E-12					
3.20E-04	-4.06E-12					
3.30E-04	-3.51E-12					
3.40E-04	-2.85E-12					
3.50E-04	-2.07E-12					
3.60E-04	-1.18E-12					
3.70E-04	-1.67E-13					
3.80E-04	9.78E-13					
3.90E-04	2.29E-12					
4.00E-04	3.60E-12					
4.10E-04	5.25E-12					
4.20E-04	6.98E-12					
4.30E-04	8.87E-12					
4.40E-04	1.09E-11					
4.50E-04	1.31E-11					
4.60E-04	1.55E-11					
4.70E-04	1.81E-11					
4.80E-04	2.09E-11					
4.90E-04	2.39E-11					
5.00E-04	2.71E-11					
	-4.51E-11					
	1.21565E-07					
	3.71E-04					

Graphisch:  
 $V_m = 3.721 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$  bzw  $0.372 \text{ L/mol}$

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt  
 $V_m = 3.711 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$  bzw  $0.371 \text{ L/mol}$

PCI, Serie 1, g.c.

1.9 Eine Probe Ar befindet sich im Zustand  $V_m/(L \text{ mol}^{-1}) = 17.2$ ,  $p/\text{bar} = 10$ ,  $T/K = 280$ . Berechnen Sie das Volumen, den Druck und die Temperatur von  $N_2$  in dem dazu korrespondierenden Zustand. Bekannt sind  $V_c$ ,  $p_c$  und  $T_c$  der beiden Gase (Hinweis: Tabelle 1.3)

Reduzierte Variablen: 
$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Wir berechnen zuerst die reduzierten (übertragbaren) Größen aus den Daten für Argon:

$$V_r = \frac{17.2 \text{ L/mol}}{75.3 \times 10^{-3} \text{ L/mol}} \quad p_r = \frac{10 \text{ bar}}{48.6 \text{ bar}} \quad T_r = \frac{280 \text{ K}}{150.7 \text{ K}}$$

$$V_r = 0.228 \times 10^{-3} \quad p_r = 0.208 \quad T_r = 1.858$$

Daraus können  $V$ ,  $p$ ,  $T$  irgend eines Gases, dessen kritische Konstanten bekannt sind, berechnet werden.

$$V_{N_2} = V_{c,N_2} V_r$$

$$p_{N_2} = p_{c,N_2} p_r$$

$$T_{N_2} = T_{c,N_2} T_r$$

PCI, Serie 1, g.c.

1.10 Eine Gasmischung bestehe aus 320 mg Methan, 175 mg Argon und 225 mg Neon. Der Partialdruck von Neon beträgt bei 300 K 665 Torr. Berechnen Sie:

a) das Volumen und b) den Gesamtdruck der Gasmischung in bar bei  $T = 300 \text{ K}$ .

a)

Umrechnung Torr in bar: 
$$\frac{665 \text{ Torr}}{760 \text{ Torr/atm}} \cdot 1.013 \text{ bar/atm} = 0.886 \text{ bar}$$

$$V = n_{Ne} \frac{RT}{p_{Ne}}$$

$$V = \frac{m_{Ne}}{M_{Ne}} \frac{RT}{p_{Ne}} \quad V = \frac{225 \times 10^{-3} \text{ g}}{20.18 \text{ g/mol}} \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{0.886 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}}$$

$$V = 3.14 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

b)

$$p = (n_{Ne} + n_{Ar} + n_{CH_4}) \frac{RT}{V}$$

$$p = \left( \frac{0.225 \text{ g}}{20.18 \text{ g/mol}} + \frac{0.175 \text{ g}}{39.94 \text{ g/mol}} + \frac{0.32 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} \right) \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{3.14 \times 10^{-4} \text{ m}^3}$$

$$p = 2.82 \text{ bar}$$

PCI, Serie 1, g.c.

**1.11** Berechnen Sie den Druck in bar von 1 mol  $C_2H_6$   
 a) als ideales Gas und  
 b) als van-der-Waals Gas bei i) 273.15 K in 22.414 L und ii) 1000 K in 100 cm<sup>3</sup>.  
 a und b finden Sie in Tabelle 1.4.

a)  $p = n \frac{RT}{V}$   $p_{(i)} = 1 \text{ mol} \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273.5 \text{ K}}{22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 1.01 \text{ bar}$   
 $p_{(ii)} = 831 \text{ bar}$

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

Druckeinheit:  $\text{bar} = 10^5 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$   $R_m := 8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $a := 5.8 \cdot \text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$   $b := 0.0651 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\tilde{a} := a \cdot \left(10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}}\right)^2$   $\tilde{b} := b \cdot \left(10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}}\right)$   
 $p(T, V_m) := \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$   
 $T_i := 273.15 \cdot \text{K}$   $T_{ii} := 1000 \cdot \text{K}$   $V_{mi} := 22.414 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \left(10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}}\right)$   $V_{mii} := 0.1 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \left(10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}}\right)$   
 $p(T_i, V_{mi}) = 1.005 \times 10^5 \text{ Pa}$   $p(T_{ii}, V_{mii}) = 1.802 \times 10^3 \text{ bar}$

PCI, Serie 1, g.c.

**1.12** Berechnen Sie die kritischen Konstanten eines van-der-Waals Gases mit den Parametern  $a/(\text{bar L}^2 \text{ mol}^{-2}) = 0.751$  und  $b/(\text{L mol}^{-1}) = 0.0226$ .

$V_c, T_c, p_c$  und  $T_B = ?$

a und b werden in  $\text{m}^3$  und Pa umgerechnet.

$a := 0.751 \cdot 10^{-6} \cdot 10^5$   $b := 0.0226 \cdot 10^{-3}$   $R := 8.314$   
 $V_c := 3 \cdot b$   $V_c = 6.78 \times 10^{-5}$   
 $T_c := \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{R \cdot b}$   $T_c = 118.426$   
 $p_c := \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}$   $p_c = 5.446 \times 10^6$   
 $T_B := \frac{a}{b \cdot R}$   $T_B = 399.688$   
 $t_B := \frac{27}{8} \cdot T_c$   $t_B = 399.688$

PCI, Serie 1, g.c.

**1.13** Berechnen Sie aus den van-der-Waals Parametern von  $\text{Cl}_2$  Näherungswerte für a) die Boyle Temperatur und b) den Radius des Moleküls. Vergleichen Sie den berechneten Radius von  $\text{Cl}_2$  mit dem Atomradius von Cl. Kommentieren Sie Ihr Ergebnis.

$$T_B = \frac{a}{bR} \quad T_B = \frac{6.343 \text{ barL}^2 \text{mol}^{-2} \times 10^5 \text{ Pa/bar}}{5.42 \times 10^{-2} \text{ Lmol}^{-1} \cdot 8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}}$$

$$T_B = \frac{6.343 \cdot 10^5 \text{ K}}{5.42 \times 10^{-2}} \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}} = 1400 \text{ K}$$

Annahme: Der Platzbedarf eines  $\text{Cl}_2$  Moleküls könne durch eine Kugel vom Radius R abgeschätzt werden.

$$\frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{b}{N_L} \quad r = \left( \frac{b}{N_L} \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$

$$r = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{5.42 \times 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{dm}^3}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right)^{1/3}$$

$$r = 278 \times 10^{-12} \text{ m} = 278 \text{ pm}$$

Kommentar?

PCI, Serie 1, g.c.

**1.14** Wie gross ist das Eigenvolumen der  $\text{H}_2$  Moleküle?

Im Gegensatz zum  $\text{Cl}_2$  wollen wir  $\text{H}_2$  als Zylinder approximieren. Sie sollten prüfen, um wieviel das Ergebnis ändert, wenn sie den Zylinder durch eine Kugel ersetzen.

$d(\text{H}_2)$  sei der H-H Bindungsabstand und  $a_0$  der Bohrsche Atomradius des H Atoms.

$$V = L \times A \times N_A \quad L = d(\text{H}_2) + 2a_0 \quad A = 2\pi a_0^2$$

(Der Zylinderradius wurde gleich  $\sqrt{2}a_0$  gewählt.)

$$V_{\text{Molekül}} = (74.14 \text{ pm} + 2 \times 53 \text{ pm}) \times 2\pi (53 \text{ pm})^2$$

$$V_{\text{Molekül}} = 3.2 \times 10^6 \text{ pm}^3$$

$$V = 3.2 \times 10^6 \text{ pm}^3 \cdot 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2.1 \times 10^{30} \text{ pm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

oder

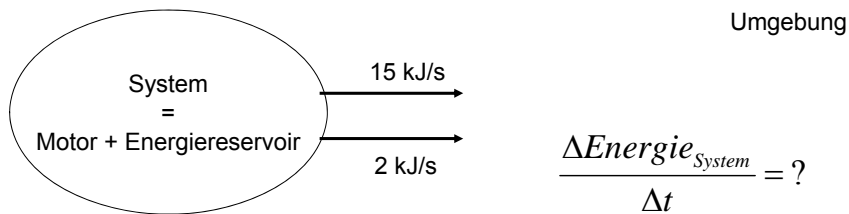
$$V = 2.1 \times 10^{-3} \text{ Lmol}^{-1}$$

Diesen Wert können wir z.B. mit dem Volumen eines mols  $\text{H}_2$  bei r.t. und 1 bar vergleichen, oder mit dem Molvolumen von flüssigem Wasserstoff.

PCI, Serie 1, g.c.



2.1 Ein Motor leiste 15 kJ/s mechanische Arbeit an der Umgebung und gebe pro Sekunde 2 kJ als Wärme an sie ab. Um wieviel ändert die Energie des Systems "Motor + Energieversorgung" pro Sekunde?



$$\frac{\Delta \text{Energie}_{\text{System}}}{\Delta t} = -15 \text{ kJ/s} - 2 \text{ kJ/s} = -17 \text{ kJ/s}$$

Die Energie des Systems "Motor + Energieversorgung" nimmt pro Sekunde um 17 kJ ab.

PCI, Serie 2, g.c.

2.2 Berechnen Sie die Arbeit, die am System (=Rakete) geleistet werden muss, um eine Rakete der (konstanten) Masse  $m = 10^5 \text{ kg}$  von der Erdoberfläche soweit abzuheben, dass die Erdanziehung vernachlässigt werden kann.

$$W = \int_{R_{\text{Erde}}}^{\infty} F_R dR \quad \text{Gravitationsgesetz: } F_R = \frac{m M}{R^2} G$$

$$W = \int_{R_{\text{Erde}}}^{\infty} \frac{m M}{R^2} G dR = m M G \int_{R_{\text{Erde}}}^{\infty} \frac{1}{R^2} dR = \frac{m M G}{R_{\text{Erde}}}$$

$$\int_a^{\infty} \frac{1}{x^2} dx = \left| \frac{-1}{x} \right|_a^{\infty} = -\left( \frac{1}{\infty} - \frac{1}{a} \right) = \frac{1}{a}$$

$$\text{Gravitationskonstante: } G = 6.672 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg}^{-2}$$

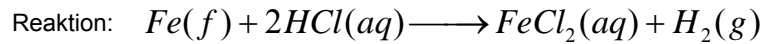
$$\text{Masse der Erde: } M = 5.98 \times 10^{24} \text{ kg}$$

$$\text{Radius der Erde: } R_{\text{Erde}} = 6.38 \times 10^6 \text{ m}$$

$$W = \frac{10^5 \text{ kg} \cdot 5.98 \times 10^{24} \text{ kg} \cdot 6.672 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg}^{-2}}{6.38 \times 10^6 \text{ m}} = 6.3 \times 10^{12} \text{ J}$$

**2.3** Berechnen Sie die Arbeit, die unter isothermen Bedingungen ( $T=25\text{ °C}$ ) geleistet wird, wenn 50 g Fe mit Salzsäure umgesetzt werden:

- a) in einem geschlossenen Gefäß bei konstantem Volumen,  
b) in einem offenen Gefäß.



Das System ist das Reaktionsgemisch, das an der Umgebung Arbeit leistet.

a)  $w = -p \times \Delta V \quad \Delta V = 0 \quad \longrightarrow \quad w = -p \times 0 = 0$

b)  $w = -p \times \Delta V \quad \Delta V = \Delta n \frac{RT}{p}$  Der Druck  $p$  ist gleich dem Aussendruck  $p_{\text{ext}}$ .

$$w = -p_{\text{ext}} \Delta V = -p_{\text{ext}} \Delta n \frac{RT}{p_{\text{ext}}} = -\Delta n RT$$

$$\Delta n = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{50 \text{ g}}{55.8 \text{ g mol}^{-1}} = 0.90 \text{ mol}$$

$$w = -0.90 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -2220 \text{ J}$$

Das System leistet also 2.2 kJ Arbeit an der Umgebung.

Die Innere Energie des Reaktionsgemischs nimmt um diesen Betrag ab.

**2.4** Die Änderung der Inneren Energie bei der Umwandlung von 1 mol  $\text{CaCO}_3$ , Calcit nach  $\text{CaCO}_3$ , Aragonit beträgt 0.21 kJ. Berechnen Sie  $\Delta H$  bei 1 bar.  $\rho(\text{Calcit}) = 2.71 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho(\text{Aragonit}) = 2.93 \text{ g/cm}^3$ .

Calcit  $\rightarrow$  Aragonit: Differenz zwischen der Änderung der Inneren Energie  $\Delta U$  und der Änderung der  $\Delta H$  Enthalpie  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

$$\Delta H = (U_{\text{Aragonit}} + pV_{\text{Aragonit}}) - (U_{\text{Calcit}} + pV_{\text{Calcit}}) = \Delta U + p(V_{\text{Aragonit}} - V_{\text{Calcit}})$$

$$V_{\text{Aragonit}} - V_{\text{Calcit}} = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{Aragonit}}} - \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{Calcit}}} = M_{\text{CaCO}_3} \left( \frac{1}{\rho_{\text{Aragonit}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Calcit}}} \right)$$

$$p(V_{\text{Aragonit}} - V_{\text{Calcit}}) = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 100.075 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left( \frac{1}{2.93 \text{ g/cm}^3} - \frac{1}{2.71 \text{ g/cm}^3} \right) \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3} = -0.28 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H = \Delta U + p(V_{\text{Aragonit}} - V_{\text{Calcit}}) = 210 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 0.28 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 209.72 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

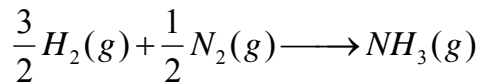


Calcit (W.P.)  
doppelbrechend



Aragonit  
(W.P.)

**2.5** Die Standard-Bildungsenthalpie von 1 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  aus  $\text{H}_2(\text{g})$  und  $\text{N}_2(\text{g})$  beträgt  $-46.1 \text{ kJ/mol}$ . Wie gross ist die Änderung der Inneren Energie bei  $298 \text{ K}$ ?



$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV)$$

Weil  $p$  konstant ist, gilt  $\Delta(pV) = p\Delta V$ .

$$p\Delta V = \Delta nRT$$

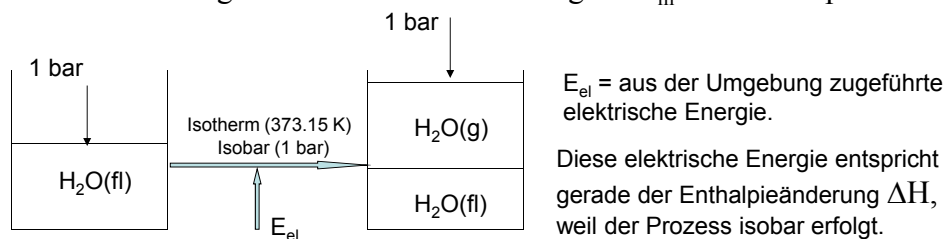
$$\Delta n / \text{mol} = 1 - \frac{3}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

$$RT = 2.48 \text{ kJ/mol} \quad \text{bei } 298\text{K}$$

$$\Delta U = -46.1 \text{ kJ/mol} - (-1 \text{ mol} \cdot 2.48 \text{ kJ/mol}) = -43.6 \text{ kJ}$$

**2.6** Wasser werde bei  $1 \text{ bar}$  zum Sieden gebracht. Die Siedetemperatur beträgt  $373.15 \text{ K}$ . Wird ein elektrischer Strom von  $0.5 \text{ A}$  bei  $12 \text{ V}$  während  $300 \text{ s}$  durch einen in thermischem Kontakt stehenden Widerstand geleitet, so findet man, dass  $0.798 \text{ g}$  Wasser verdampfen. Wie gross ist die entsprechende Änderung der molaren Enthalpie  $\Delta H_m$  und die Änderung der molaren Inneren Energie  $\Delta U_m$  beim Siedepunkt?



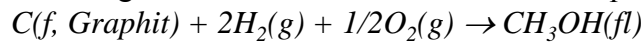
$$\Delta H = E_{el} = U \times I \times \Delta t = 12\text{V} \times 0.5\text{A} \times 300\text{s} = 1800 \text{ J}$$

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1.8\text{kJ}}{(0.798\text{g} / 18\text{g/mol})} = 40.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_m = \Delta H_m - 1 \times RT = 40.6\text{kJmol}^{-1} - 1 \times 8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 373.15\text{K}$$

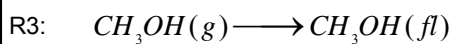
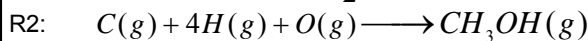
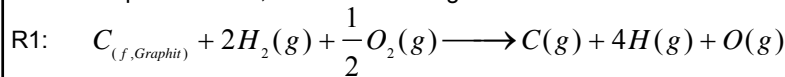
$$\Delta U_m = 37.5\text{kJmol}^{-1}$$

**2.7** Wie gross ist die Standard-Reaktionsenthalpie der Reaktion



Verwenden Sie für die Abschätzung mittlere Bindungs- und Atomisierungsenthalpien. Vergleichen Sie Ihr Resultat mit tabellierten Werten.

Damit wir mit den mittleren Bindungsenthalpien  $\Delta_{MB}H$  arbeiten können, wird die Reaktion in drei Teilprozesse R1, R2 und R3 zerlegt.



$$\Delta_{R1}H^\theta = \Delta_{Sub}H^\theta(C, f) + 2\Delta_AH^\theta(H_2) + \frac{1}{2}\Delta_AH^\theta(O_2)$$

$$\Delta_{R2}H^\theta = -(3\Delta_{MB}H^\theta(C-H) + \Delta_{MB}H^\theta(C-O) + \Delta_{MB}H^\theta(O-H))$$

$$\Delta_{R3}H^\theta = \Delta_BH^\theta(CH_3OH(fl)) - \Delta_BH^\theta(CH_3OH(g)) = -\Delta_VH^\theta(CH_3OH)$$

$$\Delta_RH^\theta = \Delta_{R1}H^\theta + \Delta_{R2}H^\theta + \Delta_{R3}H^\theta$$

Fortsetzung nächste Seite.

$$\Delta_{R1}H^\theta = \Delta_{Sub}H^\theta(C, f) + 2\Delta_AH^\theta(H_2) + \frac{1}{2}\Delta_AH^\theta(O_2)$$

$$\Delta_{R1}H^\theta / \text{kJmol}^{-1} = 716.7 + 2 \times 436 + \frac{1}{2}497 = 1837$$

$$\Delta_{R2}H^\theta = -(3\Delta_{MB}H(C-H) + \Delta_{MB}H^\theta(C-O) + \Delta_{MB}H(O-H))$$

$$\Delta_{R2}H^\theta / \text{kJmol}^{-1} = -(3 \times 412 + 360 + 463) = -2059$$

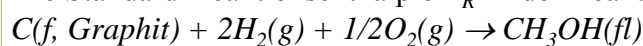
$$\Delta_{R3}H^\theta = -\Delta_VH^\theta(CH_3OH)$$

$$\Delta_{R3}H^\theta / \text{kJmol}^{-1} = -37.99$$

$$\Delta_RH^\theta = \Delta_{R1}H^\theta + \Delta_{R2}H^\theta + \Delta_{R3}H^\theta$$

$$\Delta_RH^\theta = 1837 \text{ kJ/mol} + (-2059 \text{ kJ/mol}) + (-37.99 \text{ kJ/mol}) = -259 \text{ kJmol}^{-1}$$

Die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_RH^\theta$  der Reaktion



beträgt etwa  $-259 \text{ kJmol}^{-1}$ .

**2.8** Die Standard-Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von Propen ist -124 kJ/mol:  $CH_2=CH-CH_3(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_3(g)$   
 Die Standard-Enthalpie für die Verbrennung von Propan ist -2220 kJ/mol.  
 $CH_3CH_2CH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(fl)$   
 Wie gross ist die Standard-Reaktionsenthalpie für die Verbrennung von Propen?

$$CH_2 = CH - CH_3(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_3(g) \quad \Delta_H H^\circ_{\text{Propen}}$$

$$CH_3CH_2CH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(fl) \quad \Delta_C H^\circ_{\text{Propan}}$$

$$H_2O(fl) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \quad -\Delta_B H^\circ_{H_2O(fl)}$$


---


$$CH_2 = CH - CH_3(g) + 4\frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(fl) \quad \Delta_C H^\circ_{\text{Propen}}$$

$$\Delta_C H^\circ_{\text{Propen}} = \Delta_H H^\circ_{\text{Propen}} + \Delta_C H^\circ_{\text{Propan}} - \Delta_B H^\circ_{H_2O(fl)}$$

$$\Delta_C H^\circ_{\text{Propen}} / kJmol^{-1} = -124 + (-2220) - (-286) = -2058$$

**2.9** Berechnen Sie die Standard-Gitterenthalpie von  $KCl(f)$  und von  $MgO(f)$  bei 298 K mit Hilfe des Born Haber Zyklus.

**Standard-Gitterenthalpie  $\Delta_G H^\circ$**  eines Salzes  
 = Änderung der Standardenthalpie bei der Bildung der gasförmigen Ionen aus der kristallinen Substanz

$$MX(f) \rightarrow M^+(g) + X^-(g) \quad \Delta_G H^\circ$$

The diagram illustrates the Born-Haber cycle. It starts with 'Feststoff' (solid) at the bottom. An upward arrow labeled '- (Bildungs-)enthalpie' leads to 'Elemente' (elements). From 'Elemente', an upward arrow labeled 'Atomisierungs-enthalpie' leads to 'Atome' (atoms). From 'Atome', an upward arrow labeled 'Ionisierungs-enthalpie' leads to 'Gasförmige Ionen' (gaseous ions). A large downward arrow from 'Gasförmige Ionen' back to 'Feststoff' is labeled '- (Gitterenthalpie)'. A horizontal arrow points from 'Elemente' to the start of the large downward arrow, with the text 'Beginnen Sie hier' (Start here).

**2.9 Teil 1**  $\Delta_G H^\circ_{KCl} = ?$

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

$K(f) \rightarrow K(g)$

$K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-(g)$

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

$KCl(f) \rightarrow K(f) + \frac{1}{2} Cl_2(g)$

$\Delta_B H^\circ_{Cl}$

$\Delta_A H^\circ_K$

$\Delta_I H^\circ_K$

$\Delta_{Ea} H^\circ_{Cl}$

$-\Delta_B H^\circ_{KCl}$

$MX(f) \rightarrow M^+(g) + X^-(g) \quad \Delta_G H^\circ$

---

$KCl(f) \rightarrow K^+(f) + Cl^-(g) \quad \Delta_G H^\circ_{KCl}$

$$\Delta_G H^\circ_{KCl} = \Delta_B H^\circ_{Cl} + \Delta_A H^\circ_K + \Delta_I H^\circ_K + \Delta_{Ea} H^\circ_{Cl} - \Delta_B H^\circ_{KCl}$$

$$\Delta_G H^\circ_{KCl} / kJmol^{-1} = 121.68 + 89.24 + (418.8 + RT) + (-348.7 - RT) - (-436.75)$$

$$\Delta_G H^\circ_{KCl} = 717.8 kJmol^{-1}$$

**2.9 Teil 2**

2.  $\Delta_G H^\circ_{MgO} = ?$  Die Überlegungen sind analog wie beim KCl.

$$\Delta_G H^\circ_{MgO}$$

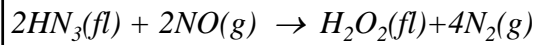
$$= \Delta_B H^\circ_O + \Delta_A H^\circ_{Mg} + \Delta_{I_1} H^\circ_{Mg} + \Delta_{I_2} H^\circ_{Mg} + \Delta_{Ea} H^\circ_O - \Delta_B H^\circ_{MgO}$$

$$\Delta_G H^\circ_{MgO} / kJmol^{-1}$$

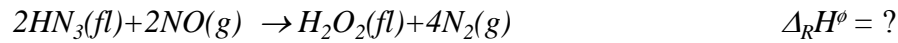
$$= 249.17 + 147.7 + (737.7 + RT) + (1450.7 + RT) + (-141 + 848 - 2RT) - (-601.7)$$

$$\Delta_G H^\circ_{MgO} = 3889 kJmol^{-1}$$

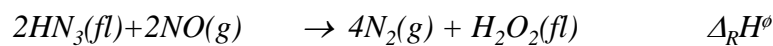
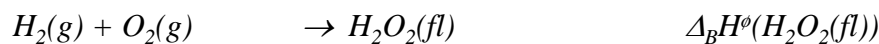
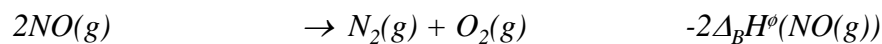
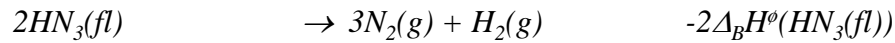
**2.10** Drücken Sie die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$  von



in Standard-Bildungsenthalpien der Komponenten aus.



Zerlegung in 3 Schritte :



$$\Delta_R H^\ominus = -2\Delta_B H^\ominus_{\text{HN}_3(\text{g})} - 2\Delta_B H^\ominus_{\text{NO}(\text{g})} + \Delta_B H^\ominus_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{fl})}$$

$$\Delta_R H^\ominus / \text{kJ} = -2 \times 294 - 2 \times 90.25 + (-187.78) = -896.28$$

Beachten Sie, dass die Reaktionsenthalpie für die Zersetzung von 2  $\text{HN}_3(\text{fl})$  berechnet wurde.

**2.11** Die van-der Waals-Gleichung lautet:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a}{(V/n)^2}$$

Berechnen Sie die partiellen Ableitungen (1) von p nach T und (2) von p nach V.

$$(1) \left( \frac{\partial}{\partial T} p \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a}{(V/n)^2} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V - nb} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{a}{(V/n)^2} \right)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} p \right)_V = \frac{nR}{V - nb} \frac{\partial}{\partial T} (T) - 0 = \frac{nR}{V - nb}$$

$$(2) \left( \frac{\partial}{\partial V} p \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a}{(V/n)^2} \right) = nRT \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{V - nb} - an^2 \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} p \right)_T = nRT \frac{-1}{(V - nb)^2} - an^2 \frac{-2}{V^3} = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

**2.12** Die Standard-Bildungsenthalpie von Wasser(g) beträgt bei 25°C -241.82 kJ/mol. Wie gross ist  $\Delta_p H^\ominus$  bei 100°C.

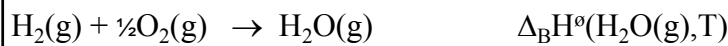
Annahme:  $C_p(J)$  sei in diesem Bereich unabhängig von der Temperatur.  $C_p(\text{H}_2\text{O}(g)) = 33.58 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $C_p(\text{H}_2(g)) = 28.84 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $C_p(\text{O}_2(g)) = 29.37 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Kirchhoffsches Gesetz:

$$\Delta_R C_p = \sum_J \nu_J C_{p,m}(J) \quad \Delta_R H^\ominus(T_2) = \Delta_R H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p dT$$

Weil kein  $C_p$  von der Temperatur abhängt gilt:  $\Delta_R H^\ominus(T_2) = \Delta_R H^\ominus(T_1) + \Delta_R C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$

$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = \Delta_R H^\ominus(T_1) + \Delta T \sum_J \nu_J C_{p,m}(J)$$



$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = \Delta_R H^\ominus(T_1) + \Delta T \left[ -C_{p,m}(\text{H}_2) - \frac{1}{2} C_{p,m}(\text{O}_2) + C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) \right]$$

$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = -241.82 \text{ kJ/mol} + 75 \text{ K} \left( -28.84 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} - \frac{1}{2} 29.37 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} + 33.58 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \right) \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}}$$

$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = -241.82 \text{ kJ/mol} + 75 \text{ K} (-9.94 \times 10^{-3} \text{ kJ/Kmol}) = -242.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

**2.13** Erstellen Sie eine Tabelle, in der Sie die  $\Delta_{chem} H^\ominus$  und  $\Delta_{phys} H^\ominus$  (incl. Vorgang und Name) zusammentragen, die Ihnen bisher begegnet sind.

Sie können Ihr Ergebnis hier eintragen:



**3.0** Für Gase und homogene Flüssigkeiten, die ausser einem konstanten Druck keinen äusseren Belastungen unterworfen gibt es eine Zustandsgleichung der Form:  $f(p,V,T) = 0$ .

Leiten Sie daraus die folgende Beziehung her: 
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

Bemerkung: Allgemein gilt für eine Zustandsfunktion  $f(x,y,z) = 0$  
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Lösung: siehe nächste Seite

Lösung zu 3.0:  $f(p,V,T) = 0$  
$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p} dV + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V} dT = 0$$

Wir setzen der Reihe nach  $dp$ ,  $dV$  und  $dT$  gleich null und notieren das Ergebnis.

$$dp = 0: \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p} dV + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V} dT = 0 \quad \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}}$$

$$dV = 0: \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V} dT = 0 \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}}$$

$$dT = 0: \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p} dV = 0 \quad \left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}}$$

Jetzt multiplizieren wir die drei Gleichungen miteinander und kürzen auf der rechten Seite:

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}} \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}} \quad \left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}}$$

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p \left(\frac{dT}{dp}\right)_V \left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}} \times -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}} \times -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}}$$

Kürzen auf der rechten Seite liefert das gesuchte Ergebnis:

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

Zusatzsaufgabe: Wenden Sie diese Gleichung auf die ideale Gasgleichung an.  
 $nRT=pV$  oder  $pV=nRT=0$

### 3.1 Untersuchen Sie, ob die folgenden Funktionen exakte Differentiale haben:

a)  $z = x^2y + 3y^2$ , b)  $z = x \cos(xy)$ , c)  $z = t(t+e^s) + 25s$

$$\text{a) } \frac{d}{dy} \left[ \frac{d}{dx} (x^2y - 3y^2) \right] \rightarrow 2x$$

$$\frac{d}{dx} \left[ \frac{d}{dy} (x^2y - 3y^2) \right] \rightarrow 2x$$

$f(x,y) = x^2y + 3y^2$  hat exaktes Differential

$$\text{b) } \frac{d}{dy} \left[ \frac{d}{dx} (x \cos(xy)) \right] \rightarrow -2x \sin(xy) - x^2 y \cos(xy)$$

$$\frac{d}{dx} \left[ \frac{d}{dy} (x \cos(xy)) \right] \rightarrow -2x \sin(xy) - x^2 y \cos(xy)$$

$f(x,y) = x \cos(xy)$  hat exaktes Differential

$$\text{c) } \frac{d}{ds} \left[ \frac{d}{dt} (t + e^s) + 25s \right] \rightarrow e^s$$

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{d}{ds} (t + e^s) + 25s \right] \rightarrow e^s$$

$f(t,s) = t(t+e^s) + 25s$  hat exaktes Differential

$$\text{d) } \frac{d}{dy} \left[ \frac{d}{dx} \left( xy^2 - \frac{y}{x} + \ln(x) + 2 \right) \right] \rightarrow 2y + \frac{1}{x^2}$$

$$\frac{d}{dx} \left[ \frac{d}{dy} \left( xy^2 - \frac{y}{x} + \ln(x) + 2 \right) \right] \rightarrow 2y + \frac{1}{x^2}$$

$f(x,y) = xy^2 - y/x + \ln(x) + 2$  hat exaktes Differential

$$\text{e) } \frac{d}{dy} \left[ \frac{d}{dx} (xy - \sin(yx) \cos(y) + \ln(x^{-y}) + x^3) \right] \rightarrow y \cos(xy) \sin(y) - \cos(xy) \cos(y) - \frac{x^y}{y+1} + xy \sin(xy) \cos(y) + 1$$

$$\frac{d}{dx} \left[ \frac{d}{dy} (xy - \sin(yx) \cos(y) + \ln(x^{-y}) + x^3) \right] \rightarrow y \cos(xy) \sin(y) - \cos(xy) \cos(y) - \frac{1}{x} + xy \sin(xy) \cos(y) + 1$$

$f(x,y) = xy - \sin(yx) \cos(y) + \ln(x^{-y}) + x^3$   
hat exaktes Differential

Aufgabe 3.2 a) Geben Sie das totale Differential  $dz$  von  $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y + 8$  an.

b) Zeigen Sie, dass für diese Funktion gilt:  $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$

c) Untersuchen Sie, welche der folgenden Beispiele exakte Differentiale sind:

c1)  $dz = (2x+y^2)dx + (x^2+2y)dy$   
 c2)  $dz = (x^2+2y)dx + (y^2+2x)dy$   
 c3)  $dz = xydx + xydy$   
 c4)  $dz = (x^2+y^2)(xdx+ydy)$   
 c5)  $dz = (x+y)dx + (x+y)dy$

a)  $dz = \left[ \frac{d}{dx}(x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y + 8) \right] dx + \left[ \frac{d}{dy}(x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y + 8) \right] dy$   
 $dz = (2x - 2y + 2) dx + (4y - 2x - 4) dy$

b)  $\frac{d}{dy}(2x - 2y + 2) \rightarrow -2$   
 $\frac{d}{dx}(4y - 2x - 4) \rightarrow -2$       Damit ist gezeigt, dass  $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$  erfüllt ist.

c) c1)  $dz = (2x+y^2)dx + (x^2+2y)dy$        $\frac{d}{dy}(2x + y^2) \rightarrow 2y$        $\frac{d}{dx}(x^2 + 2y) \rightarrow 2x$       nicht exakt

c2)  $dz = (x^2+2y)dx + (y^2+2x)dy$        $\frac{d}{dy}(x^2 + 2y) \rightarrow 2$        $\frac{d}{dx}(y^2 + 2x) \rightarrow 2$       exakt

c3)  $dz = xydx + xydy$        $\frac{d}{dy}(xy) \rightarrow x$        $\frac{d}{dx}(xy) \rightarrow y$       nicht exakt

c4)  $dz = (x^2+y^2)(xdx+ydy) = (x^2+y^2)xdx + (x^2+y^2)ydy$   
 $\frac{d}{dy}[(x^2 + y^2) \cdot x] \rightarrow 2 \cdot xy$        $\frac{d}{dx}[(x^2 + y^2) \cdot y] \rightarrow 2 \cdot xy$       exakt

c5)  $dz = (x+y)dx + (x+y)dy$        $\frac{d}{dy}(x + y) \rightarrow 1$        $\frac{d}{dx}(x + y) \rightarrow 1$       exakt

**3.3** Geben Sie  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$  als zweite Ableitung von  $U$  an.

Zeigen Sie dann, dass  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$  für ideale Gase verschwindet.

$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V$  gilt, weil  $U$  eine Zustandsfunktion ist.

Die Innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab.

Deshalb ist die Ableitung von  $U$  nach  $V$  gleich null.

$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} 0\right)_V = 0$

**3.4** Betrachten Sie  $V$  als Funktion von  $p$  und  $T$  und bestimmen Sie  $dV$ .  
 Wie lautet der Ausdruck für  $d \ln V$ , wenn man den isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  und die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  einsetzt?

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

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

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

$$dV = -V \kappa_T dp + V \alpha_p dT$$

$$\frac{dV}{V} = -\kappa_T dp + \alpha_p dT$$

$$\frac{dx}{x} = d \ln x$$

$$d \ln V = -\kappa_T dp + \alpha_p dT$$

**3.5** Prüfen Sie, ob  $x^2 = y^2 \sin(yz)$  die folgende Gleichung erfüllt:  $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$   
 Wir können alle Glieder der Ausgangsgleichung auf eine Seite nehmen:  
 $0 := x^2 - y^2 \cdot \sin(yz)$   
 Für das Folgende ist es zweckmässig, diese Gleichung in allgemeinere Form zu schreiben:  $f(x, y, z) := x^2 - y^2 \cdot \sin(yz)$   
 Damit gilt natürlich auch:  $df = \left( \frac{df}{dx} \right)_{y,z} dx + \left( \frac{df}{dy} \right)_{x,z} dy + \left( \frac{df}{dz} \right)_{x,y} dz$  mit  $f = \text{konstant}$ , bzw.  $df = 0$ .  
 Jetzt untersuchen wir der Reihe nach die drei Fälle:  $dz = 0$ ,  $dy = 0$  und  $dx = 0$ .

$dz = 0$  liefert:  $\left( \frac{dx}{dy} \right)_z = -\frac{\left( \frac{df}{dy} \right)_{x,z}}{\left( \frac{df}{dx} \right)_{y,z}} = \text{dif}_z$        $\text{dif}_z(x, y, z) := -\frac{\frac{d}{dy} f(x, y, z)}{\frac{d}{dx} f(x, y, z)} \rightarrow \frac{-1}{2} \cdot \frac{-2 \cdot y \cdot \sin(yz) - y^2 \cdot \cos(yz) \cdot z}{x}$

$dx = 0$  liefert:  $\left( \frac{dy}{dz} \right)_x = -\frac{\left( \frac{df}{dz} \right)_{x,y}}{\left( \frac{df}{dy} \right)_{x,z}} = \text{dif}_x$        $\text{dif}_x(x, y, z) := -\frac{\frac{d}{dz} f(x, y, z)}{\frac{d}{dy} f(x, y, z)} \rightarrow y^3 \cdot \frac{\cos(yz)}{-2 \cdot y \cdot \sin(yz) - y^2 \cdot \cos(yz) \cdot z}$

$dy = 0$  liefert:  $\left( \frac{dz}{dx} \right)_y = -\frac{\left( \frac{df}{dx} \right)_{y,z}}{\left( \frac{df}{dz} \right)_{x,y}} = \text{dif}_y$        $\text{dif}_y(x, y, z) := -\frac{\frac{d}{dx} f(x, y, z)}{\frac{d}{dz} f(x, y, z)} \rightarrow 2 \cdot \frac{x}{y^3 \cdot \cos(yz)}$

Damit kennen wir die drei partiellen Ableitungen  $\left( \frac{d}{dy} \right)_x$ ,  $\left( \frac{d}{dz} \right)_x$  und  $\left( \frac{d}{dx} \right)_y$  und müssen sie nur noch miteinander multiplizieren:  
 Resultat:  $\text{dif}_z(x, y, z) \cdot \text{dif}_x(x, y, z) \cdot \text{dif}_y(x, y, z) \rightarrow -1$

**3.6** Berechnen Sie die partiellen Ableitungen

- a)  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$  und  $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$  von  $z(x,y) = \frac{x^3}{1-y}$
- b) Berechnen Sie auch  $\left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_x$  und  $\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y$
- c) Prüfen Sie, ob  $\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)$  erfüllt ist.

$$z(x,y) := \frac{x^3}{1-y}$$

$$\text{a) } \frac{d}{dx} z(x,y) \rightarrow \frac{3x^2}{y-1}$$

$$\frac{d}{dy} z(x,y) \rightarrow \frac{x^3}{(y-1)^2}$$

$$\text{b) } \frac{d^2}{dx^2} z(x,y) \rightarrow -\frac{6x}{y-1}$$

$$\frac{d^2}{dy^2} z(x,y) \rightarrow -\frac{2x^3}{(y-1)^3}$$

$$\text{c) } \frac{d}{dy} \frac{d}{dx} z(x,y) \rightarrow \frac{3x^2}{(y-1)^2}$$

$$\frac{d}{dx} \frac{d}{dy} z(x,y) \rightarrow \frac{3x^2}{(y-1)^2}$$

**3.7** a) Wie gross ist der isobare Ausdehnungskoeffizient von Neon bei 300 K?

b) Wie gross ist die Volumenänderung, wenn 50 cm<sup>3</sup> Neon (300 K) isobar um 5 K erwärmt werden.

$$\text{a) } \alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{Einsetzen von } nRT = pV: \quad \alpha_p = \frac{1}{T}$$

$$\alpha_p(\text{Ne}, 300\text{K}) = \frac{1}{300\text{K}} = 3.33 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

$$\text{b) } dV = \alpha_p V dT \quad \Delta V = V \frac{\Delta T}{T} \quad \Delta V = 50 \text{cm}^3 \frac{5\text{K}}{300\text{K}} = 0.833 \text{cm}^3$$

Beweis dafür, dass  $\Delta V = V \frac{\Delta T}{T}$  richtig ist, siehe nächste Seite.

$$dV = \alpha_p V dT$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \qquad \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \ln \frac{x_2}{x_1}$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \qquad V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} \qquad \Delta V = V_2 - V_1$$

$$V_2 - V_1 = V_1 \frac{T_2}{T_1} - V_1$$

$$\Delta V = V_1 \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = V_1 \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \qquad \Delta T = T_2 - T_1$$

$$\Delta V = V_1 \frac{\Delta T}{T_1} \quad \text{Was zu zeigen war.}$$

**3.8** Der Anfangszustand eines idealen Gases in einem Zylinder sei  $T, V_i$ , der End-zustand sei  $T, V_f$ . Eine Zustandsänderung soll auf 2 Wegen erreicht werden:

- 1) über freie irreversible Expansion gegen den äusseren Druck 0,
- 2) über reversible, isotherme Expansion unter Zuführung der notwendigen Wärme  $q$ .

Bestimmen Sie  $w$ ,  $q$  und  $\Delta U$  für die beiden Prozesse.

$T, V_i$

a)  $p_{\text{ext}} = 0$

b)  $p_{\text{ext}} = p$

$T, V_f$

Ideales Gas:  $\Rightarrow$

$U_i = U_f$   
d.h.  $\Delta U = 0$

a)  $dw = -p_{\text{ext}} dV = -0 dV = 0$  d.h. dass auch  $q$  und  $\Delta U$  gleich Null sind.

b)  $p_{\text{ext}} = p = p_{\text{int}} \quad dw = -p dV \quad nRT = pV$

$$dw = -nRT \frac{dV}{V} = -nRT d \ln V \quad w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} d \ln V$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{aus } \Delta U = 0 = w + q \text{ folgt: } q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

**3.9** Wie gross ist die Änderung der molaren Inneren Energie von Ammoniak, wenn dieser um 2 K aufgeheizt und um 100 cm<sup>3</sup> komprimiert wird? ( $\Pi_T = 840 \text{ J m}^{-3}\text{mol}^{-1}$  bei 300 K,  $C_V = 27.32 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ).

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

$$dU = \Pi_T dV + C_V dT$$

$$\Delta U = \int_i^f dU = \int_{V_i}^{V_f} \Pi_T dV + \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

Falls  $\Pi_T$  und  $C_V$  im interessierenden Bereich konstant sind, so können sie vor das Integral gezogen werden.

Das ist bei diesem Beispiel der Fall und wir erhalten:

$$\Delta U = \Pi_T \Delta V + C_V \Delta T$$

$$\Delta U = 840 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{mol}} 100 \text{cm}^3 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3} + 27.32 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} 2 \text{K}$$

$$\Delta U = 8.40 \times 10^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 54.64 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 54.72 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

**3.10** Berechnen Sie die Joule-Thomson Koeffizienten von  $N_2$ ,  $O_2$  und  $Ar$  bei Raumtemperatur unter der Annahme, dass sich diese Gase als van-der-Waals Gase verhalten.

$$\mu_H = \left(\frac{dT}{dp}\right)_H \quad \text{Für van-der-Waals Gase gilt:} \quad \mu_H = \frac{2a}{RT} - b$$

van-der-Waals Parameter bei 298 K (Tabelle 1.4):

Gas	a/[bar L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]	b/[10 <sup>-2</sup> Lmol <sup>-1</sup> ]	$C_{p,m}(N_2) = 29.125 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
N <sub>2</sub>	1.37	3.87	$C_{p,m}(O_2) = 29.355 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
O <sub>2</sub>	1.382	3.19	$C_{p,m}(Ar) = 20.786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ar	1.355	3.20	

$$\text{bar} \equiv 10^5 \text{ Pa} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K-mol}} \quad T \equiv 298.15 \text{ K}$$

$$a := \begin{pmatrix} 1.37 \\ 1.382 \\ 1.355 \end{pmatrix} \frac{\text{bar} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2} \quad b := \begin{pmatrix} 3.87 \\ 3.19 \\ 3.20 \end{pmatrix} \cdot 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad C_{pm} := \begin{pmatrix} 29.125 \\ 29.355 \\ 20.786 \end{pmatrix} \frac{\text{J}}{\text{K-mol}}$$

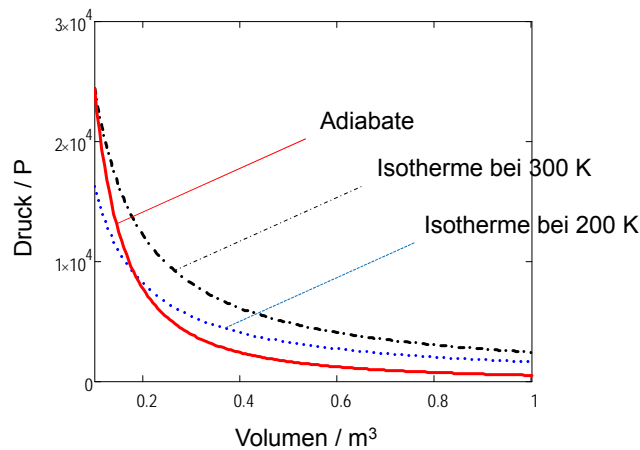
$$\text{Joule-Thomson Koeffizient für Van der Waals Gase: (Lösung 1)} \quad \mu_i := \frac{2 \cdot a_i}{R \cdot T} - b_i \quad \begin{pmatrix} Ar \\ N_2 \\ O_2 \end{pmatrix} \quad \mu = \begin{pmatrix} 0.247 \\ 0.271 \\ 0.372 \end{pmatrix} \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

$$\text{Joule-Thomson Koeffizient für Van der Waals Gase: (Lösung 2)} \quad u(x, y, z) := \frac{2 \cdot x}{R \cdot T} - \frac{y}{z} \quad u(a_i, b_i, C_{pm_i}) = \begin{pmatrix} 0.247 \\ 0.271 \\ 0.372 \end{pmatrix} \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

3.11 a) Ergänzen Sie die untenstehende Tabelle (für ideale Gase).  
 b) Skizzieren Sie in einem  $pV$  Diagramm eine Isotherme und eine Adiabate.

	w	q	$\Delta U$	$\Delta T$
Expansion gegen $p=0$ Isotherm	0	0	0	0
Adiabatisch	0	0	0	0
Expansion gegen $p=\text{konst.}$ Isotherm	$-p_{\text{ext}}\Delta V$	$p_{\text{ext}}\Delta V$	0	0 $-p\Delta V = C_V\Delta T$
Adiabatisch	$-p_{\text{ext}}\Delta V$	0	$-p_{\text{ext}}\Delta V$	$\Delta T = -p\Delta V/C_V$
Reversible Expansion oder Kompression Isotherm	$-nRT\ln(V_f/V_i)$	$nRT\ln(V_f/V_i)$	0	0
Adiabatisch	$C_V\Delta T$	0	$C_V\Delta T$	$\Delta T = T_i \left( \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma - 1 \right)$

$c=C_{V,m}/R$



Die Adiabate wurde mit  $\gamma=5/3$  berechnet

Bei der Adiabate fällt der Druck mit zunehmendem Volumen steiler ab, weil die Temperatur mit zunehmendem Volumen abnimmt, während sie bei den Isothermen natürlich konstant bleibt.



**3.12** Wenn man eine Kältemaschine konstruieren will, so muss man wissen, welche Temperaturenniedrigung bei adiabatischer Expansion des Kühlmittels erreichbar ist. Für Freon sind das 1.2 K/bar. Welchen Druckunterschied braucht man, um eine Temperaturenniedrigung von 5.0 K zu erreichen?

$$\mu_H = \left( \frac{dT}{dp} \right)_H = \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H$$

$$\Delta p = \frac{\Delta T}{\mu_H} = \frac{5K}{1.2Kbar^{-1}} = 4bar$$

**3.14** A) Wie gross ist die Volumenänderung von 50 cm<sup>3</sup> Wasser, wenn der Druck bei 20° C von 1 bar auf 1 kbar erhöht wird.  
 B) Dasselbe für einen gleich grossen Kupferblock.  
 C) Wie gross ist die Volumenänderung (von Wasser und von Cu) wenn gleichzeitig die Temperatur um 5 °C erhöht wird.

Aus Tabelle 3.1, Seite 3.18:  $\kappa_{H_2O} := 45.9 \cdot 10^{-6} \cdot bar^{-1}$   $\alpha_{H_2O} := 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot K^{-1}$

$\kappa_{Cu} := 0.725 \cdot 10^{-6} \cdot bar^{-1}$   $\alpha_{Cu} := 0.501 \cdot 10^{-4} \cdot K^{-1}$

Volumen für Wasser und Cu Block:  $V_{\text{W}} := 50 \text{ cm}^3$

Druckänderung:  $\Delta p := 1000 \text{ bar} - 1 \text{ bar}$   $\Delta p = 999 \text{ bar}$

Temperaturänderung:  $\Delta T := 5 \text{ K}$

A)  $\Delta V_{T\_H_2O} := -\kappa_{H_2O} \cdot V \cdot \Delta p$   $\Delta V_{T\_H_2O} = -2.293 \text{ cm}^3$

B)  $\Delta V_{T\_Cu} := -\kappa_{Cu} \cdot V \cdot \Delta p$   $\Delta V_{T\_Cu} = -0.036 \text{ cm}^3$

C)  $\Delta V_{p\_H_2O} := \alpha_{H_2O} \cdot V \cdot \Delta T$   $\Delta V_{p\_H_2O} = 0.053 \text{ cm}^3$

$\Delta V_{p\_Cu} := \alpha_{Cu} \cdot V \cdot \Delta T$   $\Delta V_{p\_Cu} = 0.013 \text{ cm}^3$

$\Delta V_{\text{tot\_H}_2\text{O}} := \Delta V_{T\_H_2O} + \Delta V_{p\_H_2O}$   $\Delta V_{\text{tot\_H}_2\text{O}} = -2.24 \text{ cm}^3$

$\Delta V_{\text{tot\_Cu}} := \Delta V_{T\_Cu} + \Delta V_{p\_Cu}$   $\Delta V_{\text{tot\_Cu}} = -0.024 \text{ cm}^3$

4.1 Berechnen Sie unter Verwendung von  $S = k_B \ln W$  die Entropie von 1 mol CO(f) bei  $T = 0$  K unter der Annahme, dass CO bei gleicher Energie zwei äquivalente Orientierungen annehmen kann.

$$S = k_B \ln W \quad W = 2^{N_L} \quad k_B \text{ ist die Boltzmann Konstante}$$

$$S_m = k_B \ln 2^{N_L} \quad S_m = N_L k_B \ln 2 \quad N_L k_B = R$$

$$S_m = R \ln 2 \quad R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

$$S_m = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \ln 2 = 5.763 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

Hinweis:  $S_m$  und  $R$  haben die gleichen Einheiten.

4.2 Berechnen Sie die Entropieänderung in der Umgebung  $\Delta S'$ , beim Phasenübergang  $H_2O(f)/H_2O(fl)$  unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur.

Für die Entropieänderung des Systems  $\Delta S$  plus jene der Umgebung  $\Delta S'$  gilt:  $\Delta S + \Delta S' \geq 0$ . Für reversible Vorgänge gilt das Gleichheitszeichen. Wir können die Rechnung nur für reversible Prozesse durchführen. Unter dieser Voraussetzung gilt:  $\Delta S' = -\Delta S$ .

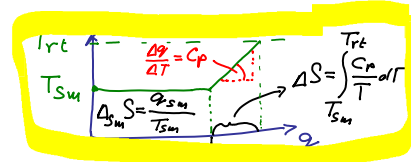
$$\Delta S(\text{Wasser}) = \text{Schmelzentropie} + \text{"Aufwärmmentropie"} \quad \Delta S = \left[ \Delta_{Sm} S + \int_{T_{Sm}}^{T_{rt}} \frac{C_p}{T} dT \right]$$

$$\Delta_{Trans} S = \frac{\Delta_{Trans} H}{T_{Trans}} \quad \Delta_{Sm} S = \frac{\Delta_{Sm} H}{T_{Sm}} \quad \Delta_{Sm} H(H_2O) = 6.008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$T_{Sm}(H_2O) = 273.15 \text{ K}$$

$$\Delta_{Sm} S = \frac{6.008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{273.15 \text{ K}} = 22.0 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

$$\int_{T_{Sm}}^{T_{rt}} \frac{C_p}{T} dT = C_p \int_{T_{Sm}}^{T_{rt}} \frac{1}{T} dT = C_p \ln \frac{T_{rt}}{T_{Sm}}$$

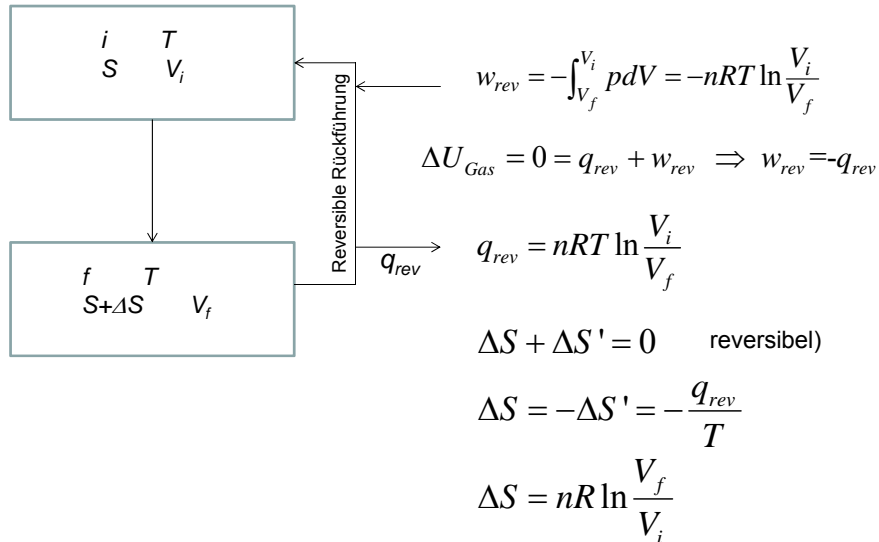


$$C_p(H_2O) = 75.29 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

$$\Delta S = \left\{ 22.0 \frac{\text{J}}{\text{molK}} + 75.29 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \ln \frac{300 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} \right\} = 29.0 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \quad \Delta S' = -29.0 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

4.3 Um wieviel ändert die Entropie des Systems, wenn ein ideales Gas (=System) isotherm von  $V_i$  nach  $V_f$  expandiert?

Das ideale Gas ist das System.



4.4 Schätzen Sie unter Verwendung der Regel von Trouton die molare Verdampfungsenthalpie von  $\text{Br}_2$  ( $T_{sd}=59.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die Regel von Trouton lautet:

Die molare Verdampfungsentropie  $\Delta_v S$  von Molekülen beträgt etwa  $85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

$$\Delta_{Trans} S = \frac{\Delta_{Trans} H}{T_{Trans}} \quad \Delta_v S = \frac{\Delta_v H}{T_v} \quad \Delta_v H = \Delta_v S \cdot T_v$$

$$\Delta_v H(\text{Br}_2) = 85 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot (273.15 + 59.2) \text{K} = 28250 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 28.25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Vergleichen Sie dieses Ergebnis mit dem experimentellen Wert.  
(Der experimentelle Wert beträgt  $29.45 \text{ kJ/mol}$ )

4.5 Um wieviel ändert die Entropie von Argon beim Vorgang  
 $\text{Ar}(25^\circ\text{C}, 1\text{ bar}, 500\text{ cm}^3) \Rightarrow \text{Ar}(100^\circ\text{C}, 1000\text{ cm}^3)$

S ist eine Zustandsfunktion. Wir können den Prozess also in beliebige Schritte zerlegen

1. Schritt:  $V_1, p_1, T_1 \xrightarrow[\text{Expansion}]{\text{isotherme, reversible}} V_2, p_2, T_1 \quad \Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

2. Schritt:  $V_2, p_2, T_1 \xrightarrow[\text{erwärmen}]{\text{isochor}} V_2, p_f, T_2 \quad \Delta S_2$

$$dS_{\text{rev}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_V dT}{T} \quad \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad C_V = nC_{V,m} \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

$$\Delta S_2 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\frac{3}{2}R}{T} dT = \frac{3}{2}nR \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = \frac{3}{2}nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2}nR \ln \frac{T_2}{T_1} = nR \left( \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} \right) \quad \boxed{nR = \frac{V_1 p_1}{T_1}}$$

$$\Delta S = \frac{p_1 V_1}{T_1} \left( \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{10^5 \text{ Nm}^{-2} \cdot 500 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{298 \text{ K}} \left( \ln \frac{1000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} + \frac{3}{2} \ln \frac{373 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = 0.17 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

4.6 Die Wärmekapazität  $C_p$  von Gold ist bei 10 K gleich  $0.43 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Wie gross ist die molare Entropie von Gold bei 14 K?

$$S(T_1) = S(0) + \int_0^{T_1} \frac{C_p}{T} dT$$

Deby:  $C_p = aT^3 \quad \Rightarrow \quad a = \frac{C_p}{T^3}$

3. Hauptsatz:  $S(0) = 0$

$$S(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{aT^3}{T} dT = a \int_0^{T_1} T^2 dT = \frac{a}{3} T_1^3 \quad \boxed{S(T_1) = \frac{1}{3} \left( \frac{C_p}{T^3} \right) T_1^3}$$

$$S(14\text{K}) = \frac{1}{3} \frac{0.43 \text{ J/Kmol}}{(10\text{K})^3} (14\text{K})^3 = 0.39 \text{ J/Kmol}$$

4.7 Berechnen Sie die Standard-Reaktionsentropie von  
 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(fl)$  bei Raumtemperatur.

$$\Delta_R S = \sum_J \nu_J S_{m,J}^\ominus$$

$$\Delta_R S = S_m^\ominus(H_2O(fl)) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(O_2(g)) - S_m^\ominus(H_2(g))$$

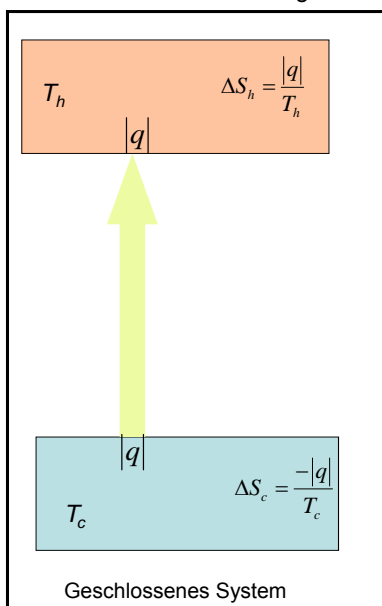
$$\Delta_R S = +69.9 \frac{J}{Kmol} - \frac{1}{2} 205.1 \frac{J}{Kmol} - 130.7 \frac{J}{Kmol}$$

$$\Delta_R S = -163.4 \frac{J}{Kmol}$$

Weshalb nimmt die Entropie bei dieser Reaktion um soviel ab?

4.8 Beschreiben Sie das (thermodynamische) Funktionsprinzip einer Kältemaschine.

Die Kältemaschine ist lediglich eine "umgekehrte Wärmemaschine".



Wird die Wärmemenge  $|q|$  einem kalten Reservoir bei  $T_c$  entnommen, so vermindert sich dessen Entropie um:

$$\Delta S_c = \frac{-|q|}{T_c}$$

Wird die gleiche Wärmemenge einem warmen Reservoir bei  $T_h$  zugeführt, so erhöht sich dessen Entropie um

$$\Delta S_h = \frac{|q|}{T_h}$$

Die gesamte Entropieänderung im geschlossenen System ist:

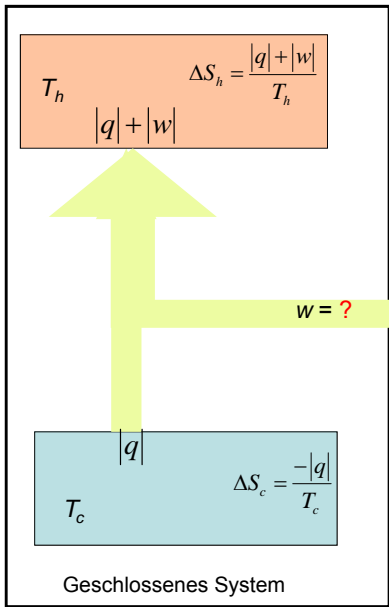
$$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h = \frac{-|q|}{T_c} + \frac{|q|}{T_h} = |q| \left( \frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_c} \right)$$

Das heisst, dass die Entropie abnimmt.

Das heisst, dass der Prozess nicht spontan ist.

Das heisst somit, dass wir Arbeit leisten müssen, um Wärme von einem kälteren Reservoirs in ein wärmeres zu pumpen.

Maximale Effizienz  $c_{rev}$  einer Kühlmaschine (=W rmepumpe)



$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h = \frac{-|q|}{T_c} + \frac{|q| + |w|}{T_h}$   
 Reversibel:  $\Delta S_{tot} = 0 \quad \Delta S_c + \Delta S_h = 0$   
 $\frac{-|q|}{T_c} + \frac{|q| + |w_{rev}|}{T_h} = 0$   
 $\frac{|q| + |w_{rev}|}{|q|} - \frac{T_h}{T_c} = 0$   
 $\frac{|w_{rev}|}{|q|} = \frac{T_h}{T_c} - 1$   
 $\frac{|q|}{|w_{rev}|} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$

$c_{rev} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$   
 $q_{rev} = c_{rev} W_{rev}$

Reale Kühlmaschinen haben Effizienzen die kleiner sind als  $c_{rev}$ .

4.9 Berechnen Sie das Verhältnis der Leistungen  $P_a/P_b$ , die zur Aufrechterhaltung der Temperaturen desselben Objektes benötigt werden:

a) 0  C, bei 20  C Umgebungstemperatur,  
 b) 1 mK, bei 1.0 K Umgebungstemperatur.

Keine thermische Isolation ist perfekt. Es gibt immer einen kleinen Wärmestrom aus der wärmeren Umgebung zurück zum System.  
 Dieser Wärmestrom ist proportional zur Temperaturdifferenz.

$\frac{dq_c}{dt} = A(T_h - T_c)$  A ist eine Materialkonstante die auch von der Grösse der Probe abhängt.

Die minimale Arbeit, die geleistet werden muss um die Temperatur aufrechtzuerhalten, ist:

$P_{min} = \frac{d|w_{rev}|}{dt} = \frac{1}{c_{rev}} \frac{d|q_c|}{dt} = \frac{1}{c_{rev}} A(T_h - T_c)$ 
 $c_{rev} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad q_{rev} = c_{rev} W_{rev}$

$P_{min} = \frac{T_h - T_c}{T_c} A(T_h - T_c)$

$P_{min} = \frac{(T_h - T_c)^2}{T_c} A$  Die Leistung, die wir benötigen um eine bestimmte Temperaturdifferenz aufrechtzuerhalten, nimmt also mit dem Quadrat der Temperaturdifferenz zu und ist bei tiefer Temperatur grösser.

Für gleiche Werte von A gilt:  $\frac{P_a}{P_b} = \left( \frac{T_{h,a} - T_{c,a}}{T_{h,b} - T_{c,b}} \right)^2 \frac{T_{c,b}}{T_{c,a}} = \left( \frac{20}{0.999} \right)^2 \frac{10^{-3}}{273} = 1.5 \times 10^{-3}$

4.10 Für die Oxidation von Glukose zu  $CO_2$  und Wasser bei 25 °C nach  
 $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$   
 liefern kalorimetrische Messungen  $\Delta_R U^0 = -2808 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta_R S^0 = 182.4 \text{ J/(Kmol)}$   
 Wieviel dieser Energie kann a) maximal als Wärme entzogen werden,  
 b) in Arbeit umgewandelt werden?

Die Anzahl Moleküle in der Gasphase bleiben bei dieser Reaktion konstant.

Das heisst, dass  $p\Delta V = 0$  ist. Damit gilt:  $\Delta_R H^0 \cong \Delta_R U^0$

a) Die ganze Änderung der Inneren Energie kann als Wärme entzogen und der Umgebung zugeführt werden:

$$q_{\text{Umgebung}} = -\Delta_R U^0 = 2808 \text{ kJ/mol}$$

b) Die maximale Arbeit, die an der Umgebung geleistet werden kann ist:

$$w_{\text{Umgebung}} \cong -\Delta_R G_{T,p}^0 = -(\Delta_R H^0 - T\Delta_R S^0) \cong -(\Delta_R U^0 - T\Delta_R S^0)$$

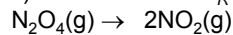
$$w_{\text{Umgebung}} \cong -(-2808 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 182.4 \text{ J/Kmol})$$

$$w_{\text{Umgebung}} \cong 2862 \text{ kJ/mol}$$

Es fällt auf, dass  $w_{\text{Umgebung}}$  grösser ist, als  $q_{\text{Umgebung}}$ . Warum ist das so?

Aus 7 Molekülen entstehen 12, was zu einer positiven Reaktionsentropie führt. Damit die Reaktion isotherm ablaufen kann, muss das System Wärme aus der Umgebung zuführen; es reduziert dadurch deren Entropie. Daher ist die maximale Arbeit grösser als die Änderung der Inneren Energie des Systems. Dieses nützt also Wärme aus der Umgebung für seine Arbeitsleistung.

4.11 a) Berechnen Sie  $\Delta_R G^0$  der folgenden Reaktion, bei Raumtemperatur:



b) Bei welcher Temperatur ist  $\Delta_R G^0$  gerade gleich Null?

$$a) \Delta_R G^0 = 2\Delta_B G^0(NO_2(g)) - \Delta_B G^0(N_2O_4(g))$$

$$\Delta_R G^0 = 2 \cdot 51.31 \text{ kJ/mol} - 97.89 \text{ kJ/mol} = 4.73 \text{ kJ/mol}$$

$$b) \Delta_R G^0 = (\Delta_R H^0 - T\Delta_R S^0) \quad \text{Gesucht ist die Temperatur, bei der gilt:} \quad 0 = \Delta_R H^0 - T\Delta_R S^0$$

$$\Delta_R H^0 = 2\Delta_B H^0(NO_2(g)) - \Delta_B H^0(N_2O_4(g))$$

$$\Delta_R H^0 = 2 \cdot 33.18 \text{ kJ/mol} - 9.16 \text{ kJ/mol} = 57.2 \text{ kJ/mol}$$

$$T\Delta_R S^0 = T[2S_m^0(NO_2(g)) - S_m^0(N_2O_4(g))]$$

$$T\Delta_R S^0 = T[2 \cdot 240.6 \text{ J/Kmol} - 304.29 \text{ J/Kmol}] = T \cdot 176.9 \text{ J/Kmol}$$

$$0 = 57.2 \text{ kJ/mol} - T_{\text{krit}} \cdot 176.9 \text{ J/Kmol}$$

$$T_{\text{krit}} = \frac{57.2 \times 10^3 \text{ J/mol}}{176.9 \text{ J/Kmol}} = 323 \text{ K} \quad \text{Was sind die Konsequenzen dieses Resultats?}$$

4.12 (a) Wieviel Energie steht für die Unterhaltung der Muskelaktivität aus der Oxidation von 1 mol Glukose Molekülen (bei 37 °C) zur Verfügung?

(b) Welche Höhe kann ein 70 kg schwerer Mensch mit Hilfe von 100 g Glucose maximal überwinden?

Von 4.10 wissen wir dass gilt:  $w_{Umgebung} \cong -\Delta G_{T,p}^0$

$$w_{\max,Umgebung} \cong (-2808 \text{ kJ/mol} - 310\text{K} \cdot 182.4 \text{ J/Kmol})$$

$$w_{\max,Umgebung} \cong -(-2808 \text{ kJ/mol} - 310\text{K} \cdot 182.4 \text{ J/Kmol}) = 2864.5 \text{ kJ/mol}$$

$$w_{Person} = mgh = w_{\max} \frac{100\text{g}}{M} \quad M = 180 \text{ g/mol}$$

$$h = \frac{w_{\max}}{m \cdot g} \quad h = \frac{2864.5 \text{ kJ/mol} \cdot 100\text{g}}{70\text{kg} \cdot 9.81 \text{ m/s}^2 \cdot 180 \text{ g/mol}} = 2300\text{m}$$

Das ist ein beachtenswertes Ergebnis.

Wie realistisch ist es?

4.13 Die Entropie eines einatomigen idealen Gases kann mit Hilfe der Gleichung von Sackur-Terode berechnet werden.

A) Berechnen Sie die Molare Standardentropie von Helium und von Argon.

B) Für die Entropieänderung in einem geschlossenen System gilt die Gleichung von Clausius:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta q}{T}$$

Diese Gleichung zeigt, dass eine bestimmte Wärmemenge  $\Delta q$ , die einem Gas bei tiefer Temperatur zugeführt wird eine grössere Entropie-Zunahme zur Folge hat, als wenn dieselbe Wärmemenge bei höherer Temperatur zugeführt wird.

Verwenden Sie die Gleichung von Sackur-Terode um diesen Sachverhalt verständlich zu machen. Wählen Sie z.B 1 mol Ar in einem 25 L Behälter und untersuchen Sie die Entropieänderung bei gleicher Wärmezufuhr bei 1K, bei 10 K und bei 100 K.

Die zugeführte Wärmemenge sei so gewählt, dass die Temperatur im ersten Fall von 1 K auf 2 K ansteigt.

Gleichung von Sackur-Terode (die Symbole haben die übliche Bedeutung,  $M_X$  ist die Molmasse des einatomigen Gases X):

$$S_m(T) := R \cdot \ln \left( \frac{e^{\frac{5}{2}} \cdot V}{n \cdot N_L \cdot \Lambda(T)^3} \right) \quad \Lambda(T) := \frac{h}{\sqrt{2 \cdot \pi \frac{M_X}{N_L} \cdot k_B \cdot T}}$$



A) Molare Standardentropie von Helium und von Argon:

$S_m(300\text{K}, M_{\text{He}}) = 126.3013 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$        $S_m(300\text{K}, M_{\text{Ar}}) = 154.9944 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Literaturwerte:  $S_m(\text{He}) = 126.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $S_m(\text{Ar}) = 154.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

B)  $T_1 := 0.1\text{K}, 0.2\text{K}, \dots, 100\text{K}$        $T_1 := .002\text{K}, 0.003\text{K}, \dots, 1\text{K}$   
 Verlauf der Entropie mit der Temperatur

Die Wärmekapazität  $C_V$  von einatomigen Gasen hängt nicht von der Temperatur ab:  $C_V := \frac{3}{2}R$ .

Wegen  $C_V := \frac{\Delta q_V}{\Delta T}$  gilt  $\Delta T := \frac{\Delta q_V}{C_V}$  woraus folgt, dass Zufuhr gleicher Wärmemenge bei irgendeiner Temperatur immer zur selben Temperaturerhöhung  $\Delta T$  führt.

Das vereinfacht die Überlegungen erheblich und wir können die Frage recht allgemein beantworten.

$i := 0.999$      $\Delta T := 22\text{K}$      $C_V := \frac{3}{2}R$      $T_1 := (0.1 + i \cdot 0.1)\text{K}$   
 $\Delta Q_i := C_V \Delta T$      $ST1 := S_m(T_1, M_{\text{Ar}})$      $ST2 := S_m(T_1 + \Delta T, M_{\text{Ar}})$

5.1 a) Zeigen Sie, dass  $\Pi_T$  eines idealen Gases gleich null ist.  $\Pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$   
 b) Berechnen Sie  $\Pi_T$  eines Van der Waals Gases.

a)  $\Pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$  (Gleichung Skript S. 5.2 – 5.3)

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad \Pi_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V_m}\right)\right)_V - \frac{RT}{V_m} = T \left(\frac{R}{V_m}\right) - \frac{RT}{V_m} = 0$$

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

$$\Pi_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)\right)_V - \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right) = \frac{a}{V_m^2}$$

5.2 Zeigen Sie, dass die folgenden beiden Beziehungen richtig sind:

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

$G = G(p, T)$        $dG = Vdp - SdT$

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

Koeffizientenvergleich:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

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

5.3 Leiten Sie aus  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G-H}{T}$  die Gibbs-Helmholtz Gleichung her:  $\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$

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

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2} G = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} \right] = \frac{1}{T} \left[ -S - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2}$$

5.4 Der Druck im Erdinnern ist wahrscheinlich grösser als  $3 \cdot 10^3$  kbar und T liegt bei etwa  $4 \cdot 10^3$  K. Schätzen Sie die Änderung von  $\Delta G$  zwischen der Erdoberfläche und dem Erdinnern von einem Mol eines Materials das von der Erdoberfläche ins Erdinnere gebracht wird.

Dabei nehmen wir vereinfachend an, dass das Objekt inkompressibel sei und dass auch die molare Entropie konstant bleibe.

$$V_m = 1 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ und } S_m = 2.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

$$dG = V dp - S dT$$

$$\Delta G = G_{\text{Erdinneres}} - G_{\text{Erdoberfläche}} = \int_{p_{\text{oberfl}}}^{p_{\text{innen}}} V_m dp - \int_{T_{\text{oberfl}}}^{T_{\text{innen}}} S_m dT$$

$$\Delta G = V_m \int_{p_{\text{oberfl}}}^{p_{\text{innen}}} dp - S_m \int_{T_{\text{oberfl}}}^{T_{\text{innen}}} dT$$

$$\Delta G = V_m (p_{\text{innen}} - p_{\text{ausseren}}) - S_m (T_{\text{innen}} - T_{\text{ausseren}})$$

$$\Delta G \cong 3 \times 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 8 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 292 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

5.5 Nehmen Sie an, dass die anziehende Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen vernachlässigt werden könne. Berechnen Sie unter dieser Annahme die Fugazität des Gases als Funktion des Drucks mit Hilfe der van-der-Waals Gleichung. Wenden Sie die erhaltene Formel auf  $\text{NH}_3$  bei 10 bar und 298 K an.

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

$$\ln \gamma = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$$

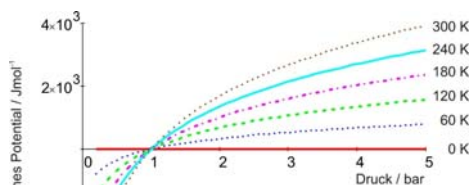
$\frac{a}{V_m^2}$  sei vernachlässigbar  $\implies p(V_m - b) = RT \quad V_m = \frac{RT}{p} + b$

$$Z = \frac{V_m p}{RT} \quad Z = \frac{1}{RT} \left(\frac{RT}{p} + b\right) p = 1 + \frac{b}{RT} p$$

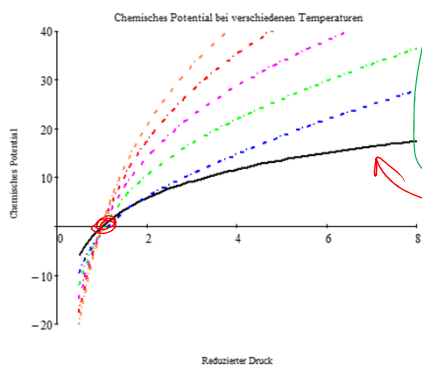
$$\ln \gamma = \int_0^p \frac{1 + \frac{b}{RT} p - 1}{p} dp = \int_0^p \frac{b}{RT} dp = \frac{bp}{RT}$$

$b_{\text{NH}_3} = 3.707 \times 10^{-2} \text{ L/mol} \implies \gamma_{\text{NH}_3}(10\text{bar}, 298\text{K}) = 1.015$

5.6 Diskutieren Sie das Vorgehen und die Ergebnisse in Fig 5.1 und 5.2.



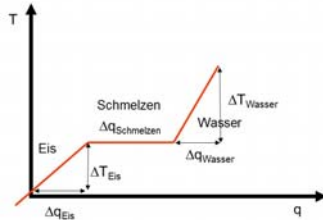
$$\mu = \mu^\phi + RT \ln \frac{p}{p^\phi}$$



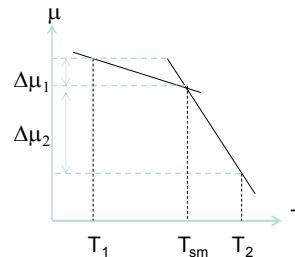
$$\mu = \mu^\phi + RT \ln \frac{p \cdot \gamma}{p^\phi}$$

$$\mu = \mu^\phi + RT \ln \frac{p}{p^\phi} + RT \ln \gamma$$

5.7 Um wieviel ändert das Chemische Potential von 1 mol H<sub>2</sub>O, wenn dieses bei 1 bar unter Schmelzen von -10 °C auf 20 °C erwärmt wird?



Wir bezeichnen Eis mit 1 und Wasser mit 2.



$$\Delta\mu = \Delta\mu_1 + \Delta\mu_2$$

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

Für p = konstant gilt:

$$d\mu = -S_m dT$$

$$\Delta\mu_1 = - \int_{T_1}^{T_{sm}} S_{m,1}(T) dT$$

$$\Delta\mu_2 = - \int_{T_{sm}}^{T_2} S_{m,2}(T) dT$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Entropie gilt in beiden Fällen:

$$S_m(T) = S_m^\ominus + \int_{T^\ominus}^T \frac{dQ}{T} = S_m^\ominus + \int_{T^\ominus}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Wir vernachlässigen die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität und erhalten so:

$$S_m(T) \cong S_m^\ominus + C_p \ln \frac{T}{T^\ominus}$$

Diesen Ausdruck für S<sub>m</sub>(T) setzen wir in die Formeln für Δμ<sub>1</sub> und Δμ<sub>2</sub> ein:

$$\Delta\mu_1 = - \int_{T_1}^{T_{sm}} \left( S_{m,1}^\ominus + C_{p,1} \ln \frac{T}{T^\ominus} \right) dT = - \left[ S_{m,1}^\ominus \Delta T_1 + C_{p,1} \int_{T_1}^{T_{sm}} \ln \frac{T}{T^\ominus} dT \right]$$

$$\int \ln \left( \frac{x}{a} \right) dx = x \left( \ln \frac{x}{a} - 1 \right)$$

$$\Delta\mu_1 = - \left\{ S_{m,1}^\ominus \Delta T_1 + C_{p,1} \left[ T_{sm} \left( \ln \frac{T_{sm}}{T^\ominus} - 1 \right) - T_1 \left( \ln \frac{T_1}{T^\ominus} - 1 \right) \right] \right\}$$

Die Rechnung ist für Δμ<sub>2</sub> analog.

$$\Delta\mu_2 = - \left\{ S_{m,2}^\ominus \Delta T_2 + C_{p,2} \left[ T_2 \left( \ln \frac{T_2}{T^\ominus} - 1 \right) - T_{sm} \left( \ln \frac{T_{sm}}{T^\ominus} - 1 \right) \right] \right\}$$

$$\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 = - \left( S_{m,1}^\ominus \Delta T_1 + S_{m,2}^\ominus \Delta T_2 \right) - \left\{ C_{p,1} \text{korr}_1 + C_{p,2} \text{korr}_2 \right\}$$

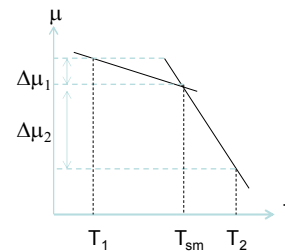
$$\left( S_{m,1}^\ominus \Delta T_1 + S_{m,2}^\ominus \Delta T_2 \right) = 38 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} 10\text{K} + 69.9 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} 20\text{K} = 1780 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\text{korr}_1 = 273.15 \left( \ln \left( \frac{273.15}{298.15} \right) - 1 \right) - 263.15 \left( \ln \left( \frac{263.15}{298.15} \right) - 1 \right) \quad \text{korr}_1 = -1.061$$

$$\text{korr}_2 = 293.15 \left( \ln \left( \frac{293.15}{298.15} \right) - 1 \right) - 273.15 \left( \ln \left( \frac{273.15}{298.15} \right) - 1 \right) \quad \text{korr}_2 = -1.037$$

$$\text{korr}_1 - 37.8 + \text{korr}_2 - 75.3 = -118.162$$

$$\text{Einsetzen der Zahlenwerte liefert: } \Delta\mu = -1780\text{J/mol} - 118\text{J/mol} = -1898\text{J/mol}$$



$$C_{p,1} = 37.8 \text{ J/(Kmol)}$$

$$C_{p,2} = 75.3 \text{ J/(Kmol)}$$

$$S_{m,Eis}^\ominus = 38 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

$$S_{m,Wasser}^\ominus = 69.9 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

5.8 Das Chemische Potential eines reinen idealen Gases hängt nur vom Druck und von der Temperatur ab:  $\mu = \mu(p, T)$ . Zeigen Sie, dass daraus folgt, dass das Chemische Potential wie folgt als Funktion des Drucks angegeben werden kann:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

Die Lösung zu dieser Aufgabe finden Sie im Kapitel 5.3 des Skripts.

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$

T=konstant

$$dG_m = V_m dp \qquad V_m = \frac{RT}{p}$$

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$\Delta G_m = G_m^f - G_m^i$$

$$p_i = 1 \text{ bar} = p^\ominus \quad \text{und} \quad G_m^i = G_m^\ominus$$

$$p = p_f$$

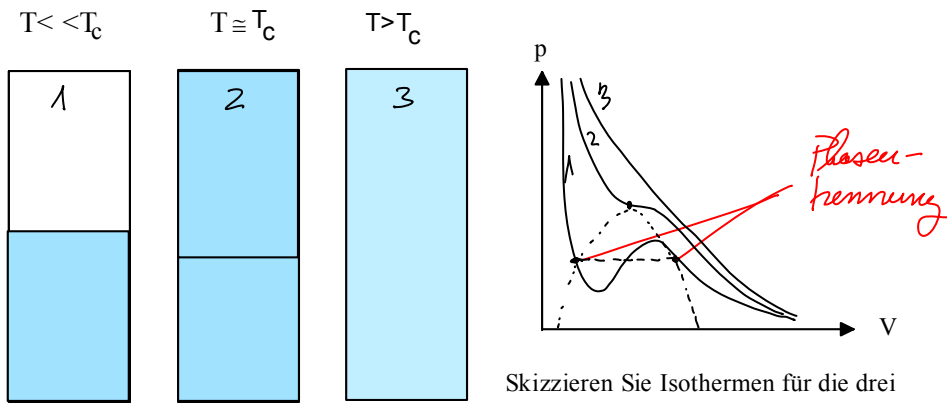
$$G_m^f = G_m^\ominus + \Delta G_m = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

Aufgabe Figur 6.3

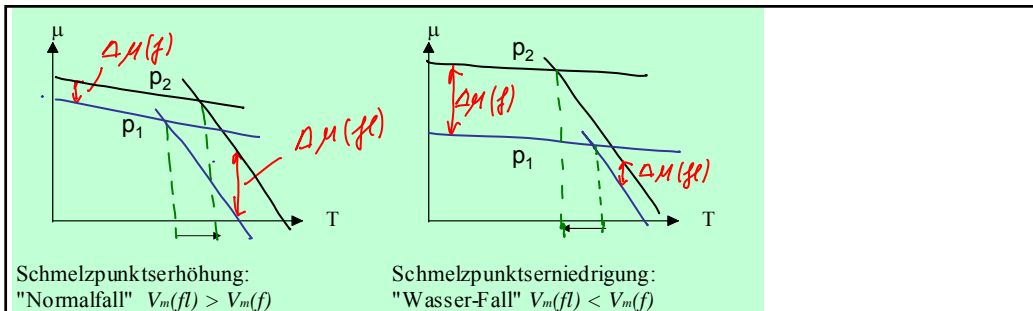
**Geschlossenes Gefäß:**

Mit zunehmender Temperatur nimmt zunächst die Dichte des Gases zu.

Bei  $(p_c, T_c)$ , ist die Dichte des Gases gleich der Dichte der Flüssigkeit.



Skizzieren Sie Isothermen für die drei links illustrierten Fälle.



Aufgabe Figur 6.6b: Skizzieren Sie  $\mu(T)$  in diesen beiden Diagrammen für den fest/flüssig Bereich bei  $p_1$  und bei  $p_2 > p_1$ , so dass der fest/flüssig Phasenübergang etwa in die Mitte der  $T$ -Achse zu liegen kommt, für die beiden Fälle: Schmelzpunkterhöhung (links) und Schmelzpunktniedrigung (rechts) bei Druckerhöhung.

Lösung: (1) Wir zeichnen zunächst  $\mu(T)$  bei  $p_1$  für beide Phasen.

$$\frac{d\mu(f)}{dT} = -S_m(f) \qquad \frac{d\mu(fl)}{dT} = -S_m(fl)$$

(2) Dann tragen wir  $\Delta\mu(f) = V_m(f)\Delta p$  und  $\Delta\mu(fl) = V_m(fl)\Delta p$  ein;  $\Delta p = p_2 - p_1$

(3) Jetzt werden die zu (1) parallelen Geraden für jede Phase eingetragen.

(4) Die Schnittpunkte werden auf die  $T$ -Achse projiziert.

**Aufgabe S. 6.8:** Zeigen Sie, dass (6.12) analog wie (6.10) leicht integriert werden kann, falls  $\Delta_v H_m$  nicht oder nur wenig von der Temperatur abhängt. Zeigen Sie, dass unter dieser Voraussetzung folgt:

$$p_V = p^*_V \exp\left(-\frac{\Delta_v H_m}{R} \left[\frac{1}{T_V} - \frac{1}{T^*_V}\right]\right)$$

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{\Delta_v H_m}{RT^2} \qquad d \ln p = \frac{\Delta_v H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{p^*_V}^{p_V} d \ln p = \int_{T^*_V}^{T_V} \frac{\Delta_v H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Unter der Voraussetzung, dass  $\Delta_v H_m$  im interessierenden Temperaturintervall einen etwa konstanten Wert aufweist, kann  $\Delta_v H_m$  vor das Integralzeichen gestellt werden, was zu der folgenden leicht auswertbaren Gleichung führt:

$$\int_{p^*_V}^{p_V} d \ln p = \frac{\Delta_v H_m}{R} \int_{T^*_V}^{T_V} \frac{dT}{T^2} \qquad \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + C$$

$$\ln \frac{p_V}{p^*_V} = \frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{-1}{T_V} - \frac{-1}{T^*_V}\right) \qquad \ln \frac{p_V}{p^*_V} = -\frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{1}{T_V} - \frac{1}{T^*_V}\right)$$

**6.1** Wenden Sie die Gleichung von Kelvin auf Blasen an.  
Die Gleichung von Kelvin beschreibt den Dampfdruck als Funktion des aufgrund der Oberflächenspannung auf die Phasengrenze ausgeübten Drucks.

$$p = p^* \exp\left[\frac{V_m(fl)}{RT} \gamma \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{T,p}\right] \qquad \text{Gleichung von Kelvin}$$

$p_a(R) = p^* \exp\left[\frac{V_m(fl)}{RT} \frac{2\gamma}{R}\right] \qquad \frac{d\sigma_a}{dV} = \frac{2}{R}$

$\sigma_i = 4\pi r^2$   
 $V = \frac{4\pi}{3} R^3 - \frac{4\pi}{3} r^3$   
 $\frac{d\sigma_i}{dr} = 8\pi r$   
 $\frac{dV}{dr} = -4\pi r^2$   
 $d\sigma_i = 8\pi r dr$   
 $dV = -4\pi r^2 dr$

$\frac{d\sigma_i}{dV} = \frac{8\pi r dr}{-4\pi r^2 dr} = -\frac{2}{r}$

$V = \text{Volumen der flüssigen Phase}$

$$p_i(r) = p^* \exp\left[\frac{V_m(fl)}{RT} \frac{-2\gamma}{r}\right]$$



**Zu Aufgabe 6.1: Anwendung der Gleichung von Kelvin auf Blasen**

Wir führen die Rechnung für Wasser bei 300 K durch. Der Dampfdruck von Wasser ist bei dieser Temperatur ca. 0.036 bar.

$V_m := 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$      $T_w := 300 \text{ K}$      $\text{bar} \equiv 10^5 \text{ Pa}$      $R_w := 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$   
 $\gamma := 7.28 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$      $p_0 := 0.036 \text{ bar}$      $i := 0..100$      $r_i := (10^{-9} \text{ m}) + 10^{-10} \text{ m} \cdot i$

$p_a(r) := p_0 \cdot \exp\left(\frac{V_m}{R \cdot T} \cdot \frac{2 \cdot \gamma}{r}\right)$      $p_i(r) := p_0 \cdot \exp\left(-\frac{V_m}{R \cdot T} \cdot \frac{2 \cdot \gamma}{r}\right)$

**6.2** Berechnen Sie die Änderung des Chemischen Potentials von  $H_2O(fl)$  und von  $H_2O(f)$  bei  $0^\circ \text{C}$ , wenn der Druck von 1 bar nach 2 bar erhöht wird.  
 $\rho(H_2O(fl)) = 0.999 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho(H_2O(f)) = 0.917 \text{ g/cm}^3$

$d\mu = V_m dp - S_m dT$   
 $\Delta\mu = V_m \Delta p - S_m \Delta T$      $\Delta T = 0$      $\Delta p = 2 \text{ bar} - 1 \text{ bar} = 1 \text{ bar}$

$V_m(\text{Eis}) = \frac{18.02 \text{ g/mol}}{0.917 \text{ g/cm}^3} = 19.65 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$   
 $V_m(\text{Wasser}) = 18 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$

$\Delta\mu(\text{Eis}) = 19.65 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1.97 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$   
 $\Delta\mu(\text{Wasser}) = 18 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1.8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

Das Chemische Potential von Eis nimmt mit zunehmendem Druck rascher zu als jenes von Wasser. Das führt zur beobachteten Schmelzpunktserniedrigung mit zunehmendem Druck.

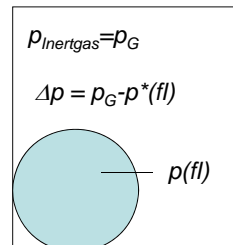
6.3 Entwickeln Sie aus Gleichung (6.34) eine Näherungs-Formel, die für kleine Druckunterschiede  $\Delta p$  gültig ist. Wenden Sie diese Formel auf Wasser an, bei  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p^*$  ca.  $0.1 \text{ bar}$ ,  $\Delta p = 10 \text{ bar}$ .

$$p = p^* \exp\left(\frac{V_m}{RT} \Delta p\right) \quad p \text{ ist der Dampfdruck der entsteht, wenn ein zusätzlicher Druck } \Delta p \text{ auf die Flüssigkeit ausgeübt wird (z.B. über ein Inertgas).}$$

a)  $\Delta p$  sei so klein, dass gilt:  $\frac{V_m}{RT} \Delta p \ll 1$

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \quad e^x \cong 1 + x \quad \text{für } x \ll 1$$

$$p \cong p^* \left(1 + \frac{V_m}{RT} \Delta p\right)$$



$p(fl)$  = Dampfdruck der bei  $p_G$  beobachtet wird

b) Wasser ( $300 \text{ K}$ ,  $p^*$  ca.  $0.1 \text{ bar}$ ,  $\Delta p = 10 \text{ bar}$ ):

$$\frac{V_m}{RT} \Delta p = \dots = 7 \times 10^{-3}$$

$$p(fl) = 0.1 \text{ bar} (1 + 7 \times 10^{-3}) = 0.1007 \text{ bar}$$

Der Dampfdruck von Wasser nimmt leicht zu, wenn ein Druck von  $10 \text{ bar}$  ausgeübt wird.

6.4 Erstellen Sie auf analoge Art wie in Figur 6.7 ein Phasendiagramm für  $\text{CO}_2$ .

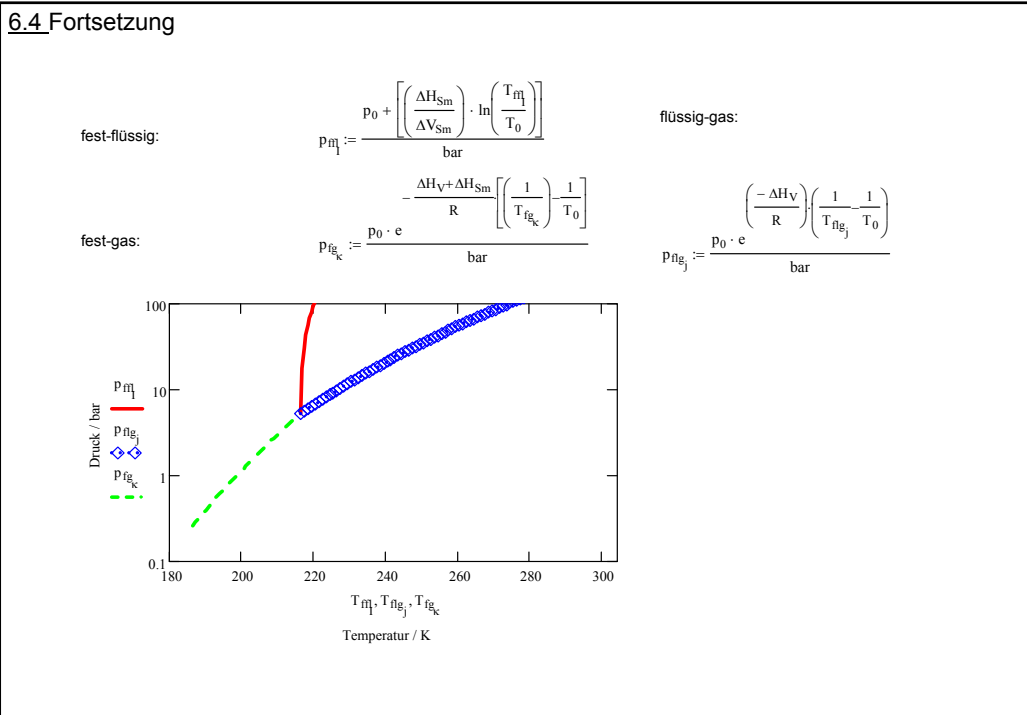
Teil 1: Vorbereitungen

KONSTRUKTION DES PHASENDIAGRAMMS VON Kohlendioxid  
mit Hilfe der Gleichungen (6.10), (6.13) und (6.14).

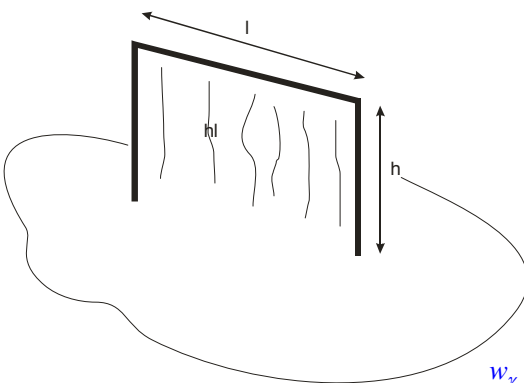
Die Bezugswerte  $p^*$ ,  $T^*$  werden mit  $p_0$ ,  $T_0$  bezeichnet. ffl, fg, fg bedeuten fest/flüssig, fest/gas, flüssig/gas.

Wir beziehen uns auf den Tripelpunkt ( $p^*, T^*$ ) = ( $5.185 \text{ bar}$ ,  $216.58 \text{ K}$ ) und nehmen vereinfachend an, dass die Verdampfungsenthalpie konstant sei.

Kritische Temperatur und Gaskonstante:	$T_c := 304.2 \text{ K}$	$R := 8.31451 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$p_0 := 5.185 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$T_0 := 216.58 \text{ K}$	$p_{\text{max}} := 100 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Verdampfungs- und Schmelzenthalpie:	$\Delta H_V := 25.23 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{Sm} := 8.33 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Dichte:	$\rho_{\text{Fest}} := 1.56 \cdot \text{gm} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{Flüssig}} := 1.01 \cdot \text{gm} \cdot \text{cm}^{-3}$
Molvolumina:	$V_{m\text{Fest}} := \frac{44.01 \cdot \text{gm} \cdot \text{mol}^{-1}}{\rho_{\text{Fest}}}$	$V_{m\text{Flüssig}} := \frac{44.01 \cdot \text{gm} \cdot \text{mol}^{-1}}{\rho_{\text{Flüssig}}}$
$\Delta V_{Sm} := V_{m\text{Flüssig}} - V_{m\text{Fest}}$	$\Delta V_{Sm} = 1.536 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	
$j := 0..100$	$l := 0..20$	$\kappa := 0..30$
$T_{ng_j} := T_0 + j \cdot \text{K}$	$T_{ml_1} := T_0 + \frac{l}{2} \cdot \text{K}$	$T_{fg_\kappa} := T_0 + \kappa \cdot \text{K} - 30 \text{ K}$



**6.5** Wie gross ist die Arbeit, die geleistet werden muss, um die Fläche eines rechteckigen Flüssigkeitsfilms der Länge  $l$  um  $\Delta h$  zu vergrössern?  
Berechnen Sie die Arbeit für einen Wasserfilm, der um  $10 \text{ cm}^2$  vergrössert wird.



$$dw_\gamma = \gamma d\sigma = \gamma 2l \cdot dh$$

$$w_\gamma = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \gamma d\sigma = \gamma 2l \cdot \int_0^h dh'$$

$w_\gamma = \gamma 2l \cdot h$

$$w_\gamma = 0.0728 \frac{\text{N}}{\text{m}} \cdot 2 \cdot 10 \times 10^{-4} \text{ m}^2 = 1.46 \times 10^{-4} \text{ J}$$

$$w_\gamma = \Delta G_\gamma$$

**6.6** Wie hoch steigt Wasser bei Raumtemperatur in einer Kapillare deren Radius a) 1 mm, b) 1  $\mu\text{m}$  und c) 10 nm beträgt? Dasselbe für éthanol.

Gleichung 6.16:  $\gamma = \frac{1}{2} h \rho g r$      $\gamma_{\text{Wasser}} = 7.28 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$      $\gamma_{\text{Ethanol}} = 2.23 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$

Steighohle h:  $h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$      $\rho_{\text{Wasser}} = 10^3 \text{ kgm}^{-3}$      $\rho_{\text{Ethanol}} = 0.79 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$

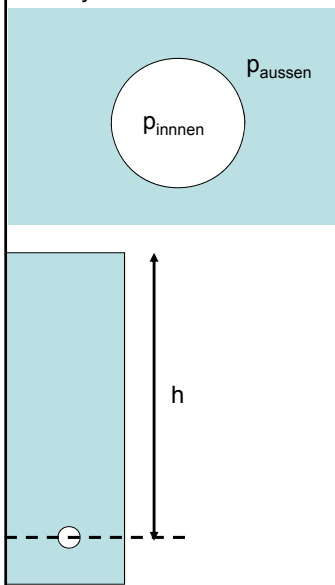
$g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$      $r = \text{Radius der Kapillare}$

$$h_{\text{Wasser}} = \frac{2 \times 7.28 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}}{r \times 10^3 \text{ kgm}^{-3} \times 9.81 \text{ ms}^{-2}}$$

$$h_{\text{Wasser}} = \frac{1.484 \times 10^{-5} \text{ m}^2}{r}$$

Radius der Kapillare/m	Steighohle h	
	Wasser/m	Ethanol/m
$10^{-3}$	0.015	0.006
$10^{-6}$	14.8	5.75
$10^{-8}$	1480	575

**6.7** Wie gross ist der Druckunterschied  $\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}}$  einer Kavität in Champagner, wenn ihr Durchmesser 0.1 mm beträgt und wir für die Oberflächenspannung  $\gamma_{\text{Wasser}}$  einsetzen? Bei welcher Tiefe im Glas der Blase bei Raumtemperatur entspricht der Druckunterschied gerade dem hydrostatischen Druck?



Gleichung von Laplace:  $\Delta p = p_{\text{innen}} - p_{\text{aus}} = \frac{2\gamma}{r} = p_\gamma$

$$p_\gamma = \frac{2 \cdot 7.28 \cdot 10^{-2} \frac{\text{N}}{\text{m}}}{0.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}} = 2900 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

Hydrostatischen Druck:  $p_h = \rho g h$

Vorgegebene Bedingung:  $p_\gamma = p_h$

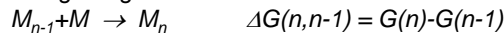
$$\frac{2\gamma}{r} = \rho g h$$

$$h = \frac{2\gamma}{r \rho g}$$

$$h = \frac{2 \cdot 7.28 \times 10^{-2} \text{ N/m}}{\frac{1}{2} \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9.81 \text{ m/s}^2}$$

$h = 29.7 \text{ cm}$

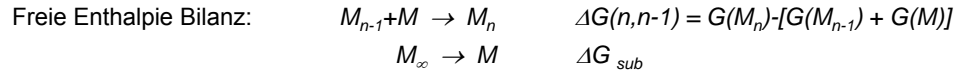
6.8 Um wieviel ändert die Freie Enthalpie von kugelförmigen  $M_{n-1}$  Clustern bei der Anlagerung von 1 Teilchen  $M$ :



wenn die Freie Sublimationsenthalpie  $\Delta_{Sub}G^\ominus$  beträgt und die Oberflächenspannung gleich  $\gamma$  ist? Geben Sie Zahlenwerte für Silbercluster bei 25 °C an, für die gilt:

$$V_m = 10.28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \Delta_{Sub}G^\ominus (25 \text{ °C}) = 245.65 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

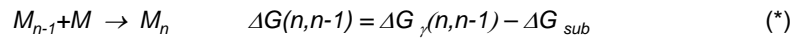
Das ist eine interessante aber auch anspruchsvolle Aufgabe.



Die Freie Enthalpie der Einzelteilchen  $M$  ist dementsprechend:  $G(M) = \Delta G_{sub}$

Cluster wachsen als Folge der Oberflächenspannung  $\gamma$  in Form von Kugeln.

Die Änderung der freien Enthalpie  $[G(M_n) - G(M_{n-1})]$  ist oberhalb einer gewissen Clustergrösse, die bei wenigen nm liegt, rein durch das Grössenwachstum der Kugel bestimmt, weil die Bindungsverhältnisse nicht mehr ändern und diese Grösse bereits der Freien Sublimationsenthalpie entspricht



Wir müssen dementsprechend das Grössenwachstum von Kugeln als Funktion der Teilchenzahl  $n$ , die sie enthalten, ausrechnen:  $\Delta G_\gamma(n, n-1) = \Delta G_\gamma(n) - \Delta G_\gamma(n-1)$

Dazu betrachten wir zunächst einen einzelnen Cluster.

Grössenwachstum eines Clusters (Kugel der Oberfläche  $\sigma$ ):

$$dG_\gamma = \gamma d\sigma \quad \sigma = 4\pi r^2 \quad d\sigma = 8\pi r dr$$

$V_m$  = Molvolumen des unendlich grossen Clusters  $M_\infty$ ,  $N_L$  = Avogadrozahl

Volumen der Kugel als Funktion der Anzahl Teilchen  $n$ :

$$\frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{nV_m}{N_L} \quad r = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{1/3} n^{1/3}$$

Damit kennen wir auch  $\sigma$ .  
Gesucht ist jetzt  $d\sigma$  und damit  $dr$ .

$$\frac{dr}{dn} = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{1/3} \frac{1}{3} n^{-2/3}$$



$$d\sigma = 8\pi r \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{1/3} \frac{1}{3} n^{-2/3} dn$$

$$d\sigma = 8\pi \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} \frac{1}{3} n^{-1/3} dn$$

$$dG_\gamma = \gamma \frac{8\pi}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} \frac{dn}{n^{1/3}}$$

Die Freie Oberflächenenthalpie eines Clusters mit  $n_C$  Teilchen, im Vergleich zum unendlich grossen Clusters  $M_\infty$ , finden wir durch Integration von  $n_L = N_L \times mol$  bis  $n_C$ :

$$G_\gamma(n_C) = \gamma \frac{8\pi}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} \int_{n_L}^{n_C} \frac{dn}{n^{1/3}}$$

$$\int \frac{dx}{x^n} = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$\int_{n_L}^{n_C} \frac{dn}{n^{1/3}} = \frac{n^{2/3}}{1-1/3} \Big|_{n_L}^{n_C} = \frac{3}{2} (n_C^{2/3} - n_L^{2/3})$$

$$G_\gamma(n_C) = \gamma 4\pi \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} (n_C^{2/3} - n_L^{2/3})$$

Größenwachstum eines Clusters:

$$G_\gamma(n_C) = \gamma 4\pi \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} (n_C^{2/3} - n_L^{2/3})$$

$$\delta G_\gamma(n_C, n_C - 1) = G_\gamma(n_C) - G_\gamma(n_C - 1)$$

Vereinfachung:

$$G_\gamma(n_C - 1) = \gamma 4\pi \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} ((n_C - 1)^{2/3} - n_L^{2/3})$$

$$\delta G_\gamma(n_C, n_C - 1) = \gamma 4\pi \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} (n_C^{2/3} - (n_C - 1)^{2/3})$$

Für ein mol Cluster, müssen wir mit  $N_L$  multiplizieren. Wir wollen gleichzeitig die Anzahl Teilchen pro Cluster wieder mit  $n$  angeben:

$$\Delta G_\gamma(n, n-1) = N_L \delta G_\gamma(n, n-1) \qquad \Delta G_\gamma(n, n-1) = N_L \gamma 4\pi \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} (n^{2/3} - (n-1)^{2/3})$$

$$4\pi \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} = \sqrt[3]{36\pi} \left( \frac{V_m}{N_L} \right)^{2/3} \qquad \Delta G_\gamma(n, n-1) = \gamma V_m^{2/3} (36\pi N_L)^{1/3} (n^{2/3} - (n-1)^{2/3})$$

$$C = \gamma V_m^{2/3} (36\pi N_L)^{1/3} \qquad \Delta G_\gamma(n, n-1) = C (n^{2/3} - (n-1)^{2/3}) \quad (**)$$

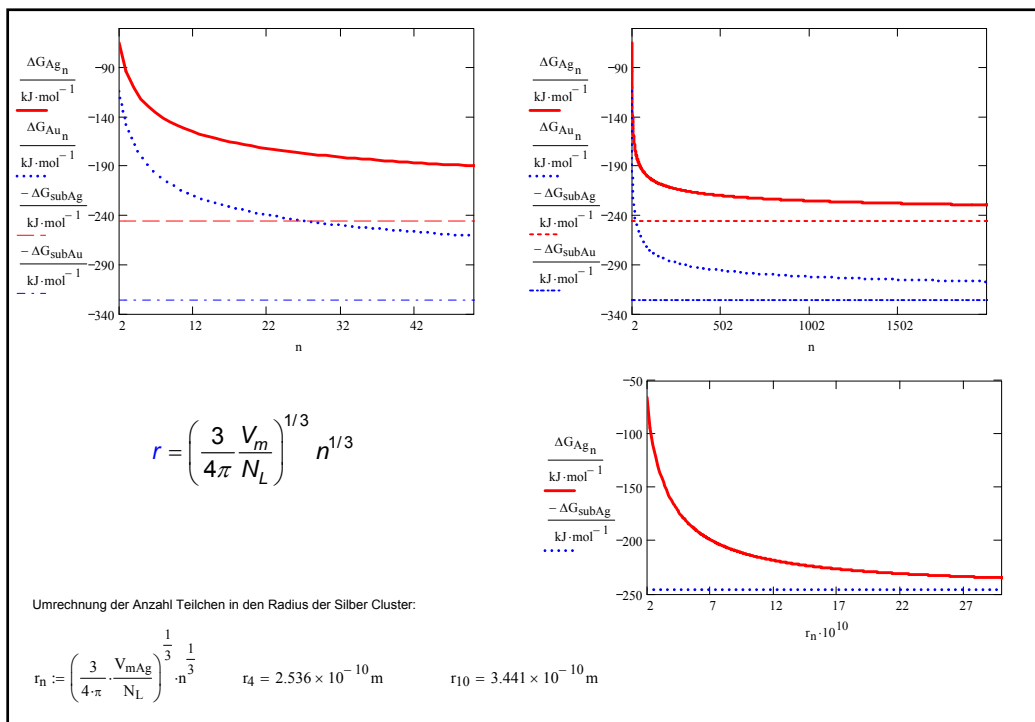
Die Freie Enthalpie für das Wachstum von kugelförmigen Clustern bei der Anlagerung von 1 Teilchen  $M: M_{n-1} + M \rightarrow M_n$  erhalten wir durch Einsetzen von Gl. (\*\*) in Gl. (\*):

$$\Delta G(n, n-1) = C (n^{2/3} - (n-1)^{2/3}) - \Delta G_{sub}$$

$$\Delta G(n, n-1) = C (n^{2/3} - (n-1)^{2/3}) - \Delta G_{sub}$$

Clusterwachstum von Silber und von Gold

$N_L := 6.0221367 \cdot 10^{23} \cdot \text{mole}^{-1}$	$\text{kJ} := 10^3 \text{J}$
$\gamma_{Ag} := 1.59 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$V_{mAg} := 10.28 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
$\gamma_{Au} := 1.88 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$V_{mAu} := 10.21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
$C_{Ag} := \gamma_{Ag} \cdot V_{mAg}^{\frac{2}{3}} \cdot (36 \cdot \pi \cdot N_L)^{\frac{1}{3}}$	$\Delta G_{subAg} := 245.65 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$C_{Au} := \gamma_{Au} \cdot V_{mAu}^{\frac{2}{3}} \cdot (36 \cdot \pi \cdot N_L)^{\frac{1}{3}}$	$\Delta G_{subAu} := 326.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$C_{Ag} = 306.992 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$n := 2 \dots 10000$
$C_{Au} = 361.334 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
$\Delta G_{Ag_n} := -\Delta G_{subAg} + C_{Ag} \left[ n^{\frac{2}{3}} - (n-1)^{\frac{2}{3}} \right]$	$\Delta G_{Au_n} := -\Delta G_{subAu} + C_{Au} \left[ n^{\frac{2}{3}} - (n-1)^{\frac{2}{3}} \right]$



6.9 Aus wievielen Atomen bestehen Goldcluster von 10 nm und von 30 nm Durchmesser?  
Aus wievielen Gold- und wievielen Silberatomen besteht ein Cluster von 60 nm Durchmesser,  
dessen innerer Teil aus Gold besteht, das von einer 12 nm dicken Silberschale umhüllt ist?

Zu Aufgabe 6.9

$$N_A := 6.022136710^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{mGold} := 10.21 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$r_{Gold1} := \frac{1}{2} \cdot 10 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$r_{innen} := \frac{1}{2} \cdot (60 - 24) \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$V_{mSilver} := 10.28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$r_{Gold2} := \frac{1}{2} \cdot 30 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$r_{tot} := \frac{1}{2} \cdot 60 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$n_{Gold1} := \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot r_{Gold1}^3}{V_{mGold}} \cdot N_A$$

$$n_{Gold1} = 3.088 \times 10^4$$

$$n_{Gold2} := \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot r_{Gold2}^3}{V_{mGold}} \cdot N_A$$

$$n_{Gold2} = 8.338 \times 10^5$$

$$n_{Goldin} := \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot r_{innen}^3}{V_{mGold}} \cdot N_A$$

$$n_{Goldin} = 1.441 \times 10^6$$

$$n_{Silvaussen} := \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot (r_{tot}^3 - r_{innen}^3)}{V_{mSilver}} \cdot N_A$$

$$n_{Silvaussen} = 5.194 \times 10^6$$

**7.1** Zeigen Sie, dass partielle Molvolumina nicht unabhängig voneinander variiert werden können, dass (bei konstanter Temperatur und konstantem Druck) also gilt:

$$\sum_{J=1}^N n_J dV_J = 0$$

Zur Lösung dieses Problems stehen und die drei Gleichungen (1A), (2A) und (3A) zur Verfügung.

(1A)  $V = \sum_{J=1}^N n_J V_J$     (2A)  $V = V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$     (3A) Gleichgewichtsbedingung  $dV_{p,T} = 0$

Aus (1A) können wir die folgende Beziehungen ableiten:

(1B)  $dV_{p,T} = d\left(\sum_{J=1}^N n_J V_J\right) = \sum_{J=1}^N d(n_J V_J) = \sum_{J=1}^N (V_J dn_J + n_J dV_J)$

Weil V eine Zustandsfunktion ist, folgt aus (2A):

(2B)  $dV_{p,T} = \sum_{J=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial n_J}\right)_{p,T,n_{i \neq j}} dn_J = \sum_{J=1}^N V_J dn_J$

Verwendung der Gleichgewichtsbedingung (3A) liefert mit (1B) und (2B):

(1C)  $dV_{p,T} = \sum_{J=1}^N V_J dn_J + \sum_{J=1}^N n_J dV_J = 0$     (1C) und (2C) können nur dann gleichzeitig richtig sein, wenn gilt:  $\sum_{J=1}^N n_J dV_J = 0$

(2C)  $dV_{p,T} = \sum_{J=1}^N V_J dn_J = 0$

**7.2** Berechnen Sie die Freie Mischenthalpie  $\Delta_{mix} G$ , wenn 3 mol Wasserstoff, der sich in einem Behälter vom Volumen  $V(H_2)$  bei einem Druck von 1 bar befindet, mit 1 mol Stickstoff, der sich in einem Volumen  $V(N_2)$  bei einem Druck von 3 bar befindet, gemischt werden. Das Endvolumen V sei gleich der Summe von  $V(H_2)$  plus  $V(N_2)$ .

3 mol H <sub>2</sub> 25 °C 1 bar	1 mol N <sub>2</sub> 25 °C 3 bar	$\xrightarrow{\Delta_{mix} G}$ ?	3 mol H <sub>2</sub> 1 mol N <sub>2</sub> 25 °C p ? bar
--	--	-------------------------------------	---

Weil der Druck p während des Mischprozesses ändert, können wir nicht einfach Gleichung (7.8) anwenden, sondern müssen wie folgt vorgehen:

$$\Delta_{mix} G = G^f - G^i$$

$$G_f = n_{H_2} \left( \mu_{H_2}^0 + RT \ln \frac{p_{H_2}^{(f)}}{p^0} \right) + n_{N_2} \left( \mu_{N_2}^0 + RT \ln \frac{p_{N_2}^{(f)}}{p^0} \right)$$

$$G_i = n_{H_2} \left( \mu_{H_2}^0 + RT \ln \frac{p_{H_2}^{(i)}}{p^0} \right) + n_{N_2} \left( \mu_{N_2}^0 + RT \ln \frac{p_{N_2}^{(i)}}{p^0} \right)$$

$$\Delta_{mix} G = G_f - G_i = RT \left( n_{H_2} \ln \frac{p_{H_2}^{(f)}}{p_{H_2}^{(i)}} + n_{N_2} \ln \frac{p_{N_2}^{(f)}}{p_{N_2}^{(i)}} \right)$$

Verwenden wir nun  $n = n_{H_2} + n_{N_2}$  so folgt:  $\Delta_{mix} G = nRT \left( x_{H_2} \ln \frac{p_{H_2}^{(f)}}{p_{H_2}^{(i)}} + x_{N_2} \ln \frac{p_{N_2}^{(f)}}{p_{N_2}^{(i)}} \right)$



7.2 Fortsetzung 1

$$\Delta_{mix} G = nRT \left( x_{H_2} \ln \frac{p_{H_2}^{(f)}}{p_{H_2}^{(i)}} + x_{N_2} \ln \frac{p_{N_2}^{(f)}}{p_{N_2}^{(i)}} \right)$$

Damit wir die Partialdrücke  $p_{H_2}^{(f)}$  und  $p_{N_2}^{(f)}$  nach dem Mischvorgang angeben können, muss der Gesamtdruck  $p$  bekannt sein.

$$p = \frac{n}{V} RT \quad V = V_{H_2}^{(i)} + V_{N_2}^{(i)} \quad V_{H_2}^{(i)} = n_{H_2} \frac{RT}{p_{H_2}^{(i)}} \quad V_{N_2}^{(i)} = n_{N_2} \frac{RT}{p_{N_2}^{(i)}} \quad V = RT \left( \frac{n_{H_2}}{p_{H_2}^{(i)}} + \frac{n_{N_2}}{p_{N_2}^{(i)}} \right)$$

Einsetzen von  $V$  liefert:

$$p = \frac{n}{\frac{n_{H_2}}{p_{H_2}^{(i)}} + \frac{n_{N_2}}{p_{N_2}^{(i)}}} = \frac{1}{\frac{x_{H_2}}{p_{H_2}^{(i)}} + \frac{x_{N_2}}{p_{N_2}^{(i)}}}$$

Verwendung der Definition von Partialdrücken,  $p_j = x_j p$ , liefert:

$$\Delta_{mix} G = nRT \left( x_{H_2} \ln \frac{x_{H_2}}{p_{H_2}^{(i)} \left( \frac{x_{H_2}}{p_{H_2}^{(i)}} + \frac{x_{N_2}}{p_{N_2}^{(i)}} \right)} + x_{N_2} \ln \frac{x_{N_2}}{p_{N_2}^{(i)} \left( \frac{x_{H_2}}{p_{H_2}^{(i)}} + \frac{x_{N_2}}{p_{N_2}^{(i)}} \right)} \right)$$

$$\Delta_{mix} G = nRT \left( x_{H_2} \ln \frac{x_{H_2}}{x_{H_2} + x_{N_2} \frac{p_{H_2}^{(i)}}{p_{N_2}^{(i)}}} + x_{N_2} \ln \frac{x_{N_2}}{x_{N_2} + x_{H_2} \frac{p_{N_2}^{(i)}}{p_{H_2}^{(i)}}} \right)$$

7.2 Fortsetzung 2. Damit haben wir eine allgemeingültige Gleichung gefunden, die die Freie Mischenthalpie  $\Delta_{mix} G$  von 2 idealen Gasen, die sich ursprünglich bei verschiedenen Drücken befinden beschreibt.

$$\Delta_{mix} G = nRT \left( x_{H_2} \ln \frac{x_{H_2}}{x_{H_2} + x_{N_2} \frac{p_{H_2}^{(i)}}{p_{N_2}^{(i)}}} + x_{N_2} \ln \frac{x_{N_2}}{x_{N_2} + x_{H_2} \frac{p_{N_2}^{(i)}}{p_{H_2}^{(i)}}} \right)$$

Zahlenwerte:  $n = 3 + 1 = 4$       $x_{H_2} = \frac{3}{4}$       $RT = 2.62 \frac{kJ}{mol}$

$$\Delta_{mix} G = 4 \times 2.62 \frac{kJ}{mol} \left( \frac{3}{4} \ln \frac{\frac{3}{4}}{\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{1}{3}} + \frac{1}{4} \ln \frac{\frac{1}{4}}{\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{3}{1}} \right) = 2.62 \frac{kJ}{mol} \left( 3 \ln \frac{\frac{3}{4}}{1 + \frac{1}{3}} + \ln \frac{1}{1 + 9} \right) = -6.25 \frac{kJ}{mol}$$

Für die Mischentropie  $\Delta_{mix} S$  erhalten wir:

$$\Delta_{mix} S = -nR \left( x_{H_2} \ln \frac{x_{H_2}}{x_{H_2} + x_{N_2} \frac{p_{H_2}^{(i)}}{p_{N_2}^{(i)}}} + x_{N_2} \ln \frac{x_{N_2}}{x_{N_2} + x_{H_2} \frac{p_{N_2}^{(i)}}{p_{H_2}^{(i)}}} \right)$$

7.3 Bei welcher Zusammensetzung einer binären Mischung wird  $\Delta S^{mix}$  maximal? Welchen Wert weist  $\Delta S^{mix}$  dann auf?  $p$  und  $T$  seien konstant.

$$\Delta S^{mix} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta S^{mix} \text{ ist maximal, wenn gilt: } \frac{d}{dx_A} \Delta S^{mix} = 0$$

Für die Durchführung der Rechnung wollen wir  $x_B$  durch  $x_A$  substituieren:

$$1 = x_A + x_B$$

$$x_B = 1 - x_A$$

$$\Delta S^{mix} = -nR(x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A))$$

$$\frac{d}{dx_A} \Delta S^{mix} = -nR \frac{d}{dx_A} (x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A))$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

$$= -nR \left( \ln x_A + x_A \frac{1}{x_A} + \frac{-1}{1 - x_A} - \ln(1 - x_A) - \frac{-x_A}{1 - x_A} \right)$$

$$\frac{d \ln(1 - x)}{dx} = \frac{-1}{1 - x}$$

$$= -nR \ln \frac{x_A}{1 - x_A} = 0$$

$$\text{Auflösen nach } x_A: \frac{x_A}{1 - x_A} = 1 \quad x_A = \frac{1}{2}$$

$$\Delta S_{\max}^{mix} = -n \times 8.314 \frac{J}{Kmol} \left( \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \left( 1 - \frac{1}{2} \right) \ln \left( 1 - \frac{1}{2} \right) \right) = -n \times 8.314 \frac{J}{Kmol} \ln \frac{1}{2} = n \times 5.76 \frac{J}{Kmol}$$

7.3 Fortsetzung

Mischentropie und Freie Mischungsenthalpie für eine binäre, ideale Mischung von Flüssigkeiten.

$$\Delta G_{\text{red}} := \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{nRT}$$

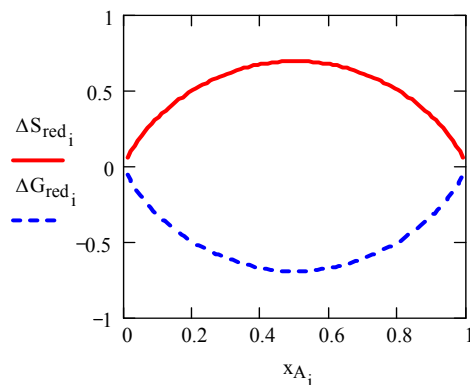
$$\Delta S_{\text{red}} := \frac{\Delta S_{\text{mix}}}{nR}$$

$$i := 1 \dots 99 \quad x_{A_i} := \frac{i}{100}$$

$$x_{B_i} := 1 - x_{A_i}$$

$$\Delta G_{\text{red}_i} := x_{A_i} \cdot \ln(x_{A_i}) + x_{B_i} \cdot \ln(x_{B_i})$$

$$\Delta S_{\text{red}_i} := -(x_{A_i} \cdot \ln(x_{A_i}) + x_{B_i} \cdot \ln(x_{B_i}))$$



7.4 Schätzen Sie die Löslichkeit von Sauerstoff (mol/kg) in Wasser von 25 °C bei einem Partialdruck von 190 Torr.  $K(O_2, \text{Wasser}, 25^\circ\text{C}) = 3.30 \times 10^7 \text{ Torr}$ .

Gleichung von Henry:  $p_S = x_S K_S$

$$p_{O_2} = x_{O_2} K_{O_2}$$

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} \quad x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}} \cong \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}} \quad \begin{matrix} n_{H_2O} \gg n_{O_2} \\ \downarrow \end{matrix}$$

$$m_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{1\text{kg}} \cong \frac{x_{O_2} n_{H_2O}}{1\text{kg}} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} \frac{1000\text{g} / (18\text{g mol}^{-1})}{1\text{kg}}$$

$$\frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} = \frac{190\text{Torr}}{3.3 \times 10^7 \text{ Torr}}$$

$$m_{O_2} = 3.2 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

7.5 (a) Berechnen Sie aus  $T^*$ ,  $\Delta_v H_m$  und  $M$  die ebullioskopische Konstante  $K_{Sd}$  von Benzol als Lösungsmittel:  $T^* = 353.2 \text{ K}$ ,  $M = 78.11\text{g/mol}$ ,  $\Delta_v H_m = 30.8 \text{ kJ/mol}$ . (b) Wie gross ist die Siedepunkterhöhung, wenn ein mol einer Verbindung  $B$  in 1 kg Benzol gelöst wird?

Gleichung (7.27):  $\Delta T_{Sd} = \frac{T_{Sd}^{*2} R}{\Delta_v H_{m, \text{Benzol}}} x_B$        $K'_{Sd} = \frac{T_{Sd}^{*2} R}{\Delta_v H_{m, \text{Benzol}}}$

a)  $K'_{Sd} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \frac{(353.2\text{K})^2}{30.8 \times 10^3 \text{ J/mol}} = 33.7\text{K}$

$$\Delta T_{Sd} = K'_{Sd} x_B \quad x_B = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{Benzol}}} \cong \frac{n_B}{n_{\text{Benzol}}} = \frac{1\text{mol}}{1000\text{g} / 78.11\text{g/mol}} = 7.81 \times 10^{-2}$$

b)  $\Delta T_{Sd} = 33.7\text{K} \times 7.81 \times 10^{-2} = 2.63\text{K}$       Vgl. mit den Daten in Tabelle 7.1.

	Benzol	Campher	Phenol	Wasser
$K_{Sm} (\text{K kg mol}^{-1})$	5.120	40.000	7.270	1.860
$K_{Sd} (\text{K kg mol}^{-1})$	2.530	6.09	3.040	0.510

7.6 Genaue Messungen des Gefrierpunktes von  $1 \text{ mmol/kg CH}_3\text{COOH}$  in Wasser ergeben eine Gefrierpunktserniedrigung von  $2.1 \text{ mK}$ .  $K_{Sm}$  von Wasser ist jedoch  $1.86 \text{ K/(mol kg}^{-1}\text{)}$ . Woher kommt der Unterschied zwischen dem erwarteten und dem gemessenen Wert?

$$\Delta T_{Sm} = K_{Sm} m_B \quad K_{Sm}(\text{Wasser}) = 1.86 \frac{\text{K}}{\text{mol/kg}} \quad m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

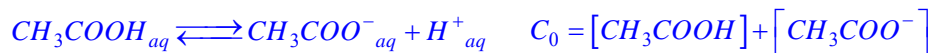
Erwartung: 
$$\Delta T_{Sm} = 1.86 \frac{\text{K}}{\text{mol/kg}} 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 1.86 \times 10^{-3} \text{ K}$$

Beobachtung: 
$$\Delta T_{Sm} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ K}$$

Wie kann die grösser als erwartete Gefrierpunktserniedrigung erklärt werden?

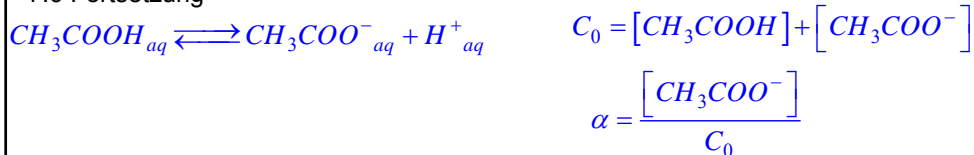
Da die Gefrierpunktserniedrigung eine kolligative Eigenschaft ist, müssen wir nach zusätzlichen Teilchen suchen.

Diese zusätzlichen Teilchen können durch Dissoziation der Essigsäure entstehen.



Dissoziationsgrad: 
$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_0} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

7.6 Fortsetzung



Die Gesamtzahl Teilchen (in mol/kg) ist demnach gleich:  $m_{\text{CH}_3\text{COOH}}(1 + \alpha)$

Somit gilt für die Schmelzpunktserniedrigung:

$$\Delta T_{Sm} = K_{Sm} m_{\text{CH}_3\text{COOH}}(1 + \alpha)$$

$$(1 + \alpha) = \frac{\Delta T_{Sm}}{K_{Sm} m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$\alpha = \frac{\Delta T_{Sm}}{K_{Sm} m_{\text{CH}_3\text{COOH}}} - 1$$

$$(1 + \alpha) = \frac{2.1 \times 10^{-3} \text{ K}}{1.86 \frac{\text{K}}{\text{mol/kg}} 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}} = 1.129$$

$$\alpha = 0.129$$

d.h. dass bei ca.  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  12.9 % der Essigsäure in dissoziierter Form vorliegen.

7.7 (a) Berechnen Sie die Löslichkeit  $x_B$  von B bei der Temperatur  $T'$ , bezogen auf  $x_B$  bei der Temperatur  $T$ . (b) Geben Sie eine Näherungsformel für  $\Delta T/T$ .  
(c) Zahlenbeispiel:  $\Delta T = 1 \text{ K}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\Delta_{Sm}H = 5 \text{ kJ/mol}$ .

Gleichung (7.34): 
$$\ln x_B = \frac{-\Delta_{Sm}H_{m,B}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Sm}^*} \right)$$

Herleitung einer Näherungsformel.  
Wir vergleichen dazu  $x_B$  bei den Temperaturen  $T$  und  $T'$ .

$$\ln x_B(T) - \ln x_B(T') = \frac{-\Delta_{Sm}H_{m,B}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

$$\ln \frac{x_B(T)}{x_B(T')} = \frac{-\Delta_{Sm}H_{m,B}}{R} \frac{T' - T}{TT'}$$

Für  $T \gg \Delta T$  gilt mit genügender Genauigkeit:  $TT' \cong T^2$

$$\ln \frac{x_B(T)}{x_B(T')} = \frac{5 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \frac{\Delta T}{(298 \text{ K})^2} = 6.77 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \Delta T$$

$$x_B(298 \text{ K}) = 1.007 \cdot x_B(297 \text{ K})$$

Lösungsmittel A + B (gelöst)

$\Delta T = T - T' \quad T' = T - \Delta T$

$TT' = T(T - \Delta T)$

$$\ln \frac{x_B(T)}{x_B(T')} = \frac{\Delta_{Sm}H_{m,B}}{R} \frac{\Delta T}{T^2}$$

$x_B(T') = \exp(0.0068) x_B(T)$

Pro 1 °C ändert die Löslichkeit um 0.7%.

7.8 Der Osmotische Druck einer Konzentrationsreihe von PVC in c-Hexan bei 298 K wurde wie folgt gemessen:

$c/(\text{g dm}^{-3})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$h/\text{cm}$	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00

Berechnen Sie die Molmasse des PVC [ $\rho(\text{c-Hexan}) = 0.98 \text{ g/cm}^3$ ].

Gleichung von van't Hoff:  $\Pi = RT[B]$   
Osmotischer Druck, gemessen:  $\Pi = \rho g h$

$$\rho g h = RT[B] \rightarrow h = \frac{RT}{\rho g} [B] \quad [B] = \frac{c}{M_{PVC}}$$

$$M_{PVC} = \frac{RT}{\rho g} \frac{c}{h} = 0.258 \frac{\text{m}^4}{\text{mol h}}$$

Entsprechend dieser Gleichung sollte das Verhältnis  $c/h$  konstant sein; d.h., dass die gemessene Höhe  $h$  linear mit der Konzentration zunehmen sollte. Das ist offensichtlich nicht der Fall.  
Somit ist die Gleichung von van't Hoff  $\Pi = RT[B]$  nicht erfüllt.

7.8 Fortsetzung 1. Eine Erweiterung der van't Hoff Gleichung gelingt, analog wie bei den realen Gasen, durch eine Reihenentwicklung ( $[B]$ = Konz. von PVC in mol/L):

$$\Pi = [B]RT \{1 + \beta [B] + \dots\} = RT \{[B] + \beta [B]^2 + \dots\} \quad \Pi = \rho g h$$

Solange die Konzentration  $[B]$  in mol/L klein gegenüber 1 ist, kann die Reihe nach dem 2. Glied abgebrochen werden ( $M_B$  = Molmasse von B):

$$\rho g h = RT [B] + RT \beta [B]^2$$

Auflösen nach der Höhe  $h$ :

$$h = \frac{RT}{\rho g} \frac{c}{M_B} + \frac{RT}{\rho g} \beta \frac{c^2}{M_B^2}$$

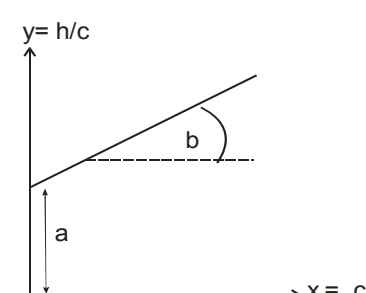
Diese Gleichung kann mit Hilfe eines Rechners ausgewertet werden. Geschickter ist es jedoch, sie auf beiden Seiten durch das Konzentrationsmass  $c$  zu dividieren:

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g} \frac{1}{M_B} + \frac{RT}{\rho g} \frac{1}{M_B} \frac{\beta}{M_B} c$$

Das ist eine Gleichung vom Typ

$$y = a + bx$$

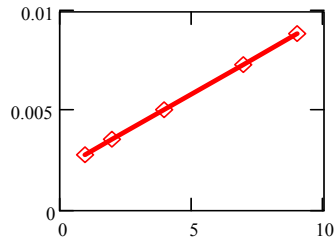
Es macht nichts, wenn wir  $\beta$  nicht kennen, Da die gesuchte Information in  $a$  steckt.



7.8 Fortsetzung 2. (Hinweis: gm bedeutet hier ausnahmsweise Gramm (weil g für die Standardbeschleunigung verwendet wird))

$$c := \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 4 \\ 7 \\ 9 \end{pmatrix} \frac{\text{gm}}{\text{L}} \quad h := \begin{pmatrix} 0.28 \\ 0.71 \\ 2.01 \\ 5.1 \\ 8.0 \end{pmatrix} \text{cm}$$

$y := \frac{h}{c}$      $R := 8.314510 \frac{\text{J}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$      $T := 298\text{K}$      $\rho_{\text{cHexan}} := 0.98 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}$



$a := \text{intercept}(c, y)$

$$M_B := \frac{R \cdot T}{\rho_{\text{cHexan}} \cdot g} \cdot \frac{1}{a}$$

$M_B = 1.275 \times 10^5 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$

Die erwartete Linearität ist sehr gut erfüllt.

7.9 (a) Bestimmen sie die Aktivität von Chloroform C als Lösungsmittel für Aceton  $p^* = 293 \text{ Torr}, 298 \text{ K}$ . (b) Bestimmen Sie die Aktivität von Chloroform C als gelöste Substanz in Aceton A als Lösungsmittel;  $K_{Henry} = 165 \text{ Torr}, 298 \text{ K}$ .

$x_C$	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$p_C/\text{Torr}$	0.0	35	82	142	219	293
$p_A/\text{Torr}$	347	270	185	102	37	0.0

a)  $p_C = a_C p_C^* = x_C \gamma_{Raoult} p_C^*$        $\gamma_{Raoult} = \frac{p_C}{x_C p_C^*}$

b)  $p_C = a_C K_{Henry} = x_C \gamma_{Henry} K_{Henry}$        $\gamma_{Henry} = \frac{p_C}{x_C K_{Henry}}$

$p_{\text{Chloroform}_i}$	$\gamma_{\text{Raoult}_i}$	$\gamma_{\text{Henry}_i}$
35	0.597	1.061
82	0.7	1.242
142	0.808	1.434
219	0.934	1.659
293	1	1.776

7.10 Zeichnen Sie den Molenbruch einer Substanz B, die in einem Lösungsmittel A gelöst ist, bei verschiedenen Temperaturverhältnissen  $T/T_B^*$  für

$\frac{\Delta_{Sm} H_B}{RT^*} = 0.1, 0.3, 1.0, 3.0$  und  $10$       entsprechend der Gleichung (7.34).

$$\ln x_B = \frac{-\Delta_{Sm} H_{m,B}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Sm}^*} \right)$$

b :=  $\begin{pmatrix} 0.1 \\ 0.3 \\ 1.0 \\ 3.0 \\ 10 \end{pmatrix}$        $T_{\text{stern}} := 360$        $\Delta T := 1$        $i := 0..360$

$j := 0..4$        $T_{\text{stern}_j} := T_{\text{stern}} + \Delta T \cdot (-i)$

$\text{Ln}x_B(T, b) := -b \cdot T_{\text{stern}} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{stern}}} \right)$

$x_B(T, b) := \exp(\text{Ln}x_B(T, b))$

7.11 Berechnen Sie die Aktivität  $a_J(fl)$  der Komponente  $J$  in einer Lösung als Funktion ihres Molenbruchs  $y_J$  in der Gasphase. Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_V H_J^\ominus$  sei bekannt. Beziehen Sie sich auf den reinen Stoff  $J$  als Standardzustand, d.h. Gleichung (7.51).

$$\mu_J(fl) = \mu_J^*(fl) + RT \ln a_J \qquad a_J = \gamma_J x_J \qquad \gamma_J \xrightarrow{x_J \rightarrow 1} 1$$

Gleichgewichtsbedingung:  $\mu_J(fl) = \mu_J(g)$

$$\mu_J(g) = \mu_J^*(g) + RT \ln y_J f_J$$

$$\mu_J(fl) = \mu_J^*(fl) + RT \ln a_J(fl)$$

Differenz:  $\mu_J(g) - \mu_J(fl) = 0$

Wir nehmen vereinfachend an, dass sich  $J$  in der Gasphase wie ein ideales Gas verhält:  $f_J = 1$ .

$$\mu_J(g) - \mu_J(fl) = (\mu_J^*(g) + RT \ln y_J) - (\mu_J^*(fl) + RT \ln a_J(fl))$$

$$\mu_J^*(g) - \mu_J^*(fl) = RT (\ln a_J(fl) - \ln y_J) \qquad \mu_J^*(g) - \mu_J^*(fl) = \Delta_V G^\ominus$$

Auflösen nach der Aktivität  $a_J(fl)$  des Stoffes  $J$  in der Lösung:  $\ln a_J(fl) = \frac{\Delta_V G^\ominus}{RT} + \ln y_J$

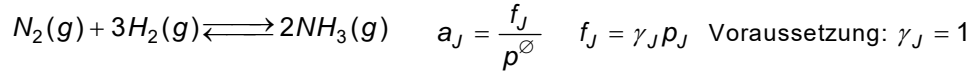
$$\Delta_V G^\ominus = \Delta_V H^\ominus - T \Delta_V S^\ominus \qquad \Delta_V S^\ominus = \frac{\Delta_V H^\ominus}{T^*} \quad (\text{Gleichung 4.10})$$

$$\Delta_V G^\ominus = \Delta_V H^\ominus \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) \qquad \ln a_J(fl) = \frac{\Delta_V H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) + \ln y_J$$



8.1 Auswirkung des Drucks auf ein Gleichgewicht.

- a) Wie wirkt sich eine 10-fache Zunahme des Drucks auf das Ammoniak Gleichgewicht aus? Nehmen Sie an, dass die Fugazitätskoeffizienten gleich 1 gesetzt werden können.  
b) Drücken Sie die Gleichgewichtskonstante als Funktion der Umsatzvariablen  $\xi$  aus.



$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{(p_{NH_3}/p^\ominus)^2}{(p_{N_2}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)^3} \quad K = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} (p^\ominus)^2$$

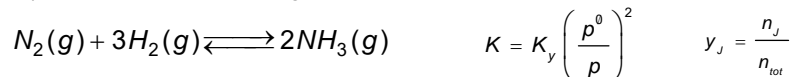
Molenbrüche für Angaben in Gasphase werden in der Regel mit  $y_J$  bezeichnet

$$p_J = y_J p$$

$$K = \frac{y_{NH_3}^2}{y_{N_2} y_{H_2}^3} \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^2 \quad K = K_y \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^2 \quad K_y = K \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^2 \quad \frac{K_y(10\text{bar})}{K_y(1\text{bar})} = 100$$

- a) Das heisst, dass das Gleichgewicht mit zunehmendem Druck im Quadrat zugunsten des  $NH_3$  verschoben wird.

- b) Drücken Sie die Gleichgewichtskonstante als Funktion der Umsatzvariablen  $\xi$  aus.



$$\begin{pmatrix} \Delta n_{N_2} \\ \Delta n_{H_2} \\ \Delta n_{NH_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{N_2} - n_{N_2}^0 \\ n_{H_2} - n_{H_2}^0 \\ n_{NH_3} - n_{NH_3}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ -3 \\ 2 \end{pmatrix} \xi$$

$$n_{tot} = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$

$$n_{tot} = (n_{H_2}^0 - 3\xi) + (n_{N_2}^0 - \xi) + (n_{NH_3}^0 + 2\xi)$$

$$n_{tot} = (n_{H_2}^0 + n_{N_2}^0 + n_{NH_3}^0) - 2\xi = n^0 - 2\xi$$

$$K_y = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{tot}^2 \quad K_y = \frac{(n_{NH_3}^0 + 2\xi)^2}{(n_{N_2}^0 - \xi)(n_{H_2}^0 - 3\xi)^3} n_{tot}^2$$

Interessanter Spezialfall:

$$n_{NH_3}^0 = 0$$

$$n_{H_2}^0 = 3$$

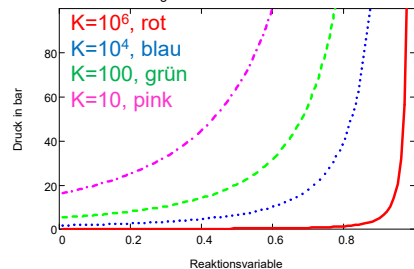
$$n_{N_2}^0 = 1$$

$$K_y = \frac{4\xi^2 (4 - 2\xi)^2}{(1 - \xi)(3 - 3\xi)^3}$$

$$K = \frac{16 \xi^2 (2 - \xi)^2}{27 (1 - \xi)^4} \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^2$$

$$p = \sqrt{\frac{16 \xi (2 - \xi)}{27 (1 - \xi)^2}} \frac{p^\ominus}{\sqrt{K}}$$

Druck im Gleichgewicht als Fct. von der Reaktionsvariablen



**8.1 Auswirkung des Drucks auf ein Gleichgewicht; Ergänzung**  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Wenn wir mit reinen Edukten starten und je 1 Mol und 3 Mol  $N_2$  und  $H_2$  einsetzen, so gilt:  $K = \frac{16 \xi^2 (2-\xi)^2}{27 (1-\xi)^4} \left(\frac{p^0}{p}\right)^2$

Wir wollen jetzt den Anteil an  $NH_3$  bei verschiedenen Drucken und für drei verschiedene Gleichgewichtskonstanten ausrechnen. Dazu ist es günstig, auf beiden Seiten der obigen Gleichung die Wurzel zu ziehen. Das ergibt:

$$\sqrt{K} = \sqrt{\frac{16 \xi^2 (2-\xi)^2}{27 (1-\xi)^4} \left(\frac{p^0}{p}\right)^2} \quad J := 1..400 \quad p_J := J \cdot 0.01 \quad K_{T1} := 6 \cdot 10^5 \quad K_{T2} := 6 \cdot 10^3 \quad K_{T3} := 6 \cdot 10^1$$

Numerische Lösung:  $F(K, p, \xi) := \text{wurzel}\left[\left(\frac{16}{27}\right)^{0.5} \cdot \frac{\xi \cdot (2-\xi)}{(1-\xi)^2} \cdot \left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{1}{2}} - K^{\frac{1}{2}}, \xi\right]$

Schätzung für der Startwert:  $\xi_{T1_0} := .9 \quad \xi_{T2_0} := .9 \quad \xi_{T3_0} := .9$

$$\xi_{T1_J} := F(K_{T1}, p_J, \xi_{T1_{J-1}}) \quad \xi_{T2_J} := F(K_{T2}, p_J, \xi_{T2_{J-1}}) \quad \xi_{T3_J} := F(K_{T3}, p_J, \xi_{T3_{J-1}})$$

Gleichgewicht als Funktion des Drucks

Gleichgewicht als Funktion des Drucks

**8.2 a)** Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion bei 25 °C aus den Freien Standard-Bildungsenthalpien der Reaktionspartner:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

**b)** Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante bei 400K?

a)  $K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0}{RT}\right) \quad \Delta_R G^0 = 2\Delta_B G^0(NH_3) - \Delta_B G^0(N_2) - 2\Delta_B G^0(H_2)$

$\Delta_R G^0 = 2(-16.5 \text{ kJ/mol}) - 0 - 2 \cdot 0 = -33 \text{ kJ/mol}$

$RT = 2.48 \text{ kJ/mol}, 298 \text{ K} \quad K = \exp\left(-\frac{-33 \text{ kJ/mol}}{2.48 \text{ kJ/mol}}\right) = 6 \times 10^5$

b) van't Hoff

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta_R H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \Delta_R H^0 = 2\Delta_B H^0(NH_3) - 0 - 2 \cdot 0 = -92.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{92.1 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \left(\frac{1}{400 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}}\right) = -9.49$$

$K_2 = K_1 \exp(-9.49) = 45.4$

$K(298 \text{ K}) = 6 \times 10^5$   
 $K(400 \text{ K}) = 45.4$   
 Zwischen  $K(298 \text{ K})$  und  $K(400 \text{ K})$  liegen 4 Zehnerpotenzen!

**8.3** Die untenstehenden Daten zeigen, wie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Reaktion  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{f}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}(\text{f}) + \text{CO}_2(\text{g})$  von der Temperatur abhängt. Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$  für die Zersetzung des Silberkarbonats.

T/K	350.0	400.0	450.0	500.0
$K_p$	$3.98 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-2}$	$1.86 \times 10^{-1}$	1.48

van't Hoff:  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\Delta H}{T^2}$      $\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} = -\frac{1}{T^2}$      $\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H}{R}$      $\Delta H = -R \frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$

$i := 0..3$

$T := \begin{pmatrix} 350 \\ 400 \\ 450 \\ 500 \end{pmatrix}$      $K := \begin{pmatrix} 3.98 \cdot 10^{-4} \\ 1.41 \cdot 10^{-2} \\ 1.86 \cdot 10^{-1} \\ 1.48 \end{pmatrix}$      $\text{invT} := \frac{1}{T_1}$      $R := 8.13451$

$b := \text{neigung}(\text{invT}, \ln(K))$      $a := \text{achsenabsch}(\text{invT}, \ln(K))$      $y_i := a + b \cdot \text{invT}$

$b = -9.579 \times 10^3$      $a = 19.595$      $\Delta H := -b \cdot R$      $\Delta H = 7.792 \times 10^4$

?H=78 kJ/mol

**8.4** Bei einer Reaktion werden die Wärmekapazitäten der beteiligten Substanzen durch Formeln vom Typ  $C_{p,m} = a + bT$  angegeben. Leiten Sie daraus eine Formel für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion her.

$\Delta_R H^0(T) = \Delta_R H^0(T_1) + \int_{T_1}^T C_{p,m} d\tau$     vg. dazu Kapitel 2.8

$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_R H^0(T)}{R}$      $\int_{T_1}^{T_2} d \ln K = -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R H^0(T) d\left(\frac{1}{T}\right)$      $\int_{T_1}^{T_2} d \ln K = \ln K_2 - \ln K_1$      $d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-dT}{T^2}$

$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \left[ \Delta_R H^0(T_1) + \int_{T_1}^T (a + b\tau) d\tau \right] \frac{-dT}{T^2}$      $R \ln \frac{K_2}{K_1} = \Delta_R H^0(T_1) \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} + \int_{T_1}^{T_2} \left[ \int_{T_1}^T (a + b\tau) d\tau \right] \frac{dT}{T^2}$

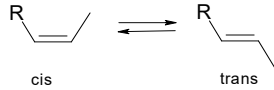
$\int_{T_1}^T (a + b\tau) d\tau = aT + \frac{b}{2} T^2 - \left( aT_1 + \frac{b}{2} T_1^2 \right)$

$R \ln \frac{K_2}{K_1} = \left( \Delta_R H^0(T_1) - aT_1 - \frac{b}{2} T_1^2 \right) \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} + \int_{T_1}^{T_2} \left( aT + \frac{b}{2} T^2 \right) \frac{dT}{T^2}$      $\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{-1}{T_2} - \frac{-1}{T_1}$

$\int_{T_1}^{T_2} \left( aT + \frac{b}{2} T^2 \right) \frac{dT}{T^2} = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{a}{T} + \frac{b}{2} \right) dT$      $\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \ln \frac{T_2}{T_1}$

$R \ln \frac{K_2}{K_1} = \left( \Delta_R H^0(T_1) - aT_1 - \frac{b}{2} T_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + a \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{b}{2} (T_2 - T_1)$

8.5 Für die Isomerisierung von cis-2-Penten zu trans-2-Penten bei 400 K ist die Freie Standard-Reaktionsenthalpie -3.67 kJ/mol. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante bei dieser Temperatur?



$$\Delta_R G^0(400 \text{ K}) = -3.67 \text{ kJ/mol}$$

$$K = \frac{[\textit{trans}]}{[\textit{cis}]}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^0}{RT}}$$

$$K = e^{\frac{-3.67 \text{ kJ/mol}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 400 \text{ K}}}$$

$$K(400 \text{ K}) = 3.015$$

8.6 Wie gross ist die Standard-Reaktionsenthalpie einer Reaktion, wenn sich die Gleichgewichtskonstante bei einer Temperaturerhöhung von 300K auf 310K a) verdoppelt und b) halbiert ?

Integrierte Gleichung von van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta_R H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_R H^0}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\Delta_R H^0 = R \left( \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{K_2}{K_1}$$

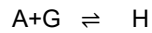
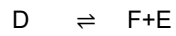
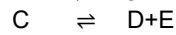
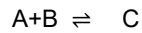
$$\Delta_R H^0 = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \left( \frac{310 \cdot 300 \text{ K}^2}{10 \text{ K}} \right) \ln \frac{K_2}{K_1}$$

$$\Delta_R H^0 = 77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

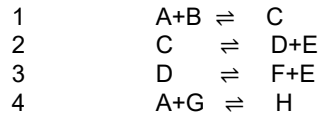
$$\text{a) } \Delta_R H^0 = 77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \ln 2 = 53.37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{b) } \Delta_R H^0 = 77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \ln \frac{1}{2} = -53.37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

8.7 Erstellen Sie die zu den folgenden Reaktionen



gehörende Stöchiometrimatrix. Wie gross ist ihre Dimension?



A	B	C	D	E	F	G	H
---	---	---	---	---	---	---	---

1	rank	(	-1	-1	1	0	0	0	0	)	=	4	
2			0	0	-1	1	1	0	0				0
3			0	0	0	-1	1	1	0				0
4			-1	0	0	0	0	0	-1				1

8.8 Wir interessieren uns für die Gleichgewichtsverhältnisse der Reaktion  $A + B \rightleftharpoons 2C$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Freie Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\ominus$  beträgt bei 20°C -280 kJ/mol. Die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$  ist bei 20°C -60 kJ/mol. Sie bleibt im untersuchten Temperaturbereich konstant.

(a) Wie gross ist die Freie Standard-Reaktionsentropie  $\Delta_R S^\ominus$  bei 30°C?

(b) Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante bei 30°C?

Zuerst muss die Gleichgewichtskonstante bei 20° C berechnet werden ( $\Delta_R G = -RT \ln K$ ) und daraus, mit Hilfe der van't Hoff Gleichung, jene bei 30° C.

(a) finden wir dann aus  $\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S$

$$\ln K(20^\circ) = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = -\frac{-280 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 293\text{K}} = 114.9$$

$$K(20^\circ) = \exp(114.9) = 7.95 \times 10^{49}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta_R H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{-60 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \left( \frac{1}{303\text{K}} - \frac{1}{293\text{K}} \right) = -0.831$$

$$K(30^\circ) = K(20^\circ) \exp(-0.831) = 3.46 \times 10^{49}$$

$$\Delta_R G^\ominus(30^\circ) = -8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 303\text{K} \cdot \ln(K(30^\circ)) = -287.35 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ominus = \frac{1}{T} (\Delta_R G^\ominus - \Delta_R H^\ominus) = \frac{1}{303} \left( -287.35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right) = 750 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

8.9 Diskutieren Sie das folgende Komplexgleichgewicht, in welchem L ein einzähniger und Z ein zweizähniger Ligand ist. Zahlenbeispiel:  $K_1 = 10^{4.3}$ ,  $K_2 = 10^{3.7}$ ,  $K_3 = 10^{9.5}$ .

$$\begin{aligned}
 ML_6 + Z &\rightleftharpoons ML_4Z + 2L & K_1 &= \frac{[M_2][L]^2}{[M_1][Z]} \\
 ML_4Z + Z &\rightleftharpoons ML_2Z_2 + 2L & K_2 &= \frac{[M_3][L]^2}{[M_2][Z]} \\
 ML_2Z_2 + Z &\rightleftharpoons MZ_3 + 2L & K_2 &= \frac{[M_4][L]^2}{[M_3][Z]}
 \end{aligned}$$

Beispiel:

$$\begin{aligned}
 [Fe(OH_2)_6]^{2+} + bpy &\rightleftharpoons [bpyFe(OH_2)_4]^{2+} + 2H_2O & K_1 \\
 [bpyFe(OH_2)_4]^{2+} + bpy &\rightleftharpoons [bpy_2Fe(OH_2)_2]^{2+} + 2H_2O & K_2 \\
 [bpy_2Fe(OH_2)_2]^{2+} + bpy &\rightleftharpoons [bpy_3Fe]^{2+} + 2H_2O & K_2
 \end{aligned}$$

Wir lassen die Klammern bei der Bezeichnung der Konzentrationen weg.

$$\mathbb{N} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix}$$

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 \\ Z \\ L \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 2 \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} M_0_1 \\ M_0_2 \\ M_0_3 \\ M_0_4 \\ Z_0 \\ L_0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 ML_6 + Z &\rightleftharpoons ML_4Z + 2L & K_1 \\
 ML_4Z + Z &\rightleftharpoons ML_2Z_2 + 2L & K_2 \\
 ML_2Z_2 + Z &\rightleftharpoons MZ_3 + 2L & K_2
 \end{aligned}$$

$$K_1 = \frac{[M_2][L]^2}{[M_1][Z]}; \quad K_2 = \frac{[M_3][L]^2}{[M_2][Z]}; \quad K_3 = \frac{[M_4][L]^2}{[M_3][Z]}$$

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 \\ Z \\ L \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 2 \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} M_0_1 \\ M_0_2 \\ M_0_3 \\ M_0_4 \\ Z_0 \\ L_0 \end{pmatrix}$$

Evaluate Symbolically:

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 \\ Z \\ L \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} -\xi_1 + M_0_1 \\ \xi_1 - \xi_2 + M_0_2 \\ \xi_2 - \xi_3 + M_0_3 \\ \xi_3 + M_0_4 \\ -\xi_1 - \xi_2 - \xi_3 + Z_0 \\ 2 \cdot \xi_1 + 2 \cdot \xi_2 + 2 \cdot \xi_3 + L_0 \end{pmatrix}$$

Für  $\xi$  schreiben wir im Folgenden x.  
Einsetzen von  $M_1, M_2$  etc. in die Gleichgewichts-Ausdrücke und logarithmieren (was der besserer numerischer Stabilität dient).

$$\begin{aligned}
 LK_1 &= \log[x_1 - x_2 \cdot q(x_1, x_2, x_3)] - \log(1 - x_1) \\
 LK_2 &= \log[x_2 - x_3 \cdot q(x_1, x_2, x_3)] - \log(x_1 - x_2) \\
 LK_3 &= \log(x_3 \cdot q(x_1, x_2, x_3)) - \log((x_2 - x_3))
 \end{aligned}$$

mit  $q(x_1, x_2, x_3) := \frac{[L_0 + 2 \cdot (x_1 + x_2 + x_3)]^2}{[Z_0 - (x_1 + x_2 + x_3)]}$

Dieses Gleichungssystem kann numerisch gelöst werden (z.B. mit Hilfe von MATCAD)

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + \text{bpy} &\rightleftharpoons [\text{bpyFe}(\text{OH}_2)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} & K_1 \\
 [\text{bpyFe}(\text{OH}_2)_4]^{2+} + \text{bpy} &\rightleftharpoons [\text{bpy}_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} & K_2 \\
 [\text{bpy}_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_2]^{2+} + \text{bpy} &\rightleftharpoons [\text{bpy}_3\text{Fe}]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} & K_2
 \end{aligned}$$

Experimentelle Gleichgewichtskonstanten für  $M=\text{Fe}^{2+}$ ,  $L=\text{H}_2\text{O}$ ,  $Z=2,2'$ -bipyridyl (Adv. Inorg. Chem. 12 (1969) 135):  $K_1=10^{4.3}$ ,  $K_2=10^{3.7}$ ,  $K_3=10^9$ . Ergebnis, das wir mit Hilfe der folgenden Inputdaten finden:

$M_{01} := 1$      $M_{02} := 0$      $M_{03} := 0$      $M_{04} := 0$      $Z_0 := 1$      $L_0 := 6$   
 $LK_1 := 4.3$                        $LK_2 := 3.7$                        $LK_3 := 9.5$

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 \\ Z \\ L \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} -x_1 + M_{01} \\ x_1 - x_2 + M_{02} \\ x_2 - x_3 + M_{03} \\ x_3 + M_{04} \\ -x_1 - x_2 - x_3 + Z_0 \\ 2 \cdot x_1 + 2 \cdot x_2 + 2 \cdot x_3 + L_0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 \\ Z \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.656 \\ 0.015 \\ 8.908 \times 10^{-5} \\ 0.328 \\ 7.455 \times 10^{-5} \\ 8 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} M_{01} \\ M_{02} \\ M_{03} \\ M_{04} \\ Z_0 \\ L_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 6 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} LK_1 \\ LK_2 \\ LK_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4.3 \\ 3.7 \\ 9.5 \end{pmatrix}$$

Aufgabe zu Figur 8.1 Seite 8.5: (a) Zeigen sie, dass gilt:  $d(\Delta G(\xi))/d\xi = \Delta_R G(\xi)$ . (b) Beschreiben Sie den Unterschied zwischen der Freien Enthalpie eines Systems und der Freien Reaktionsenthalpie.

$$\begin{aligned}
 \frac{d(\Delta G(\xi))}{d\xi} &= \frac{d}{d\xi} \left[ -(n_0 - \xi) \Delta_R G^0 + RT \left( (n_0 - \xi) \ln \frac{n_0 - \xi}{n^0} + \xi \ln \frac{\xi}{n^0} \right) \right] \\
 \frac{d(\Delta G(\xi))}{d\xi} &= \frac{d}{d\xi} \left[ -(n_0 - \xi) \Delta_R G^0 \right] + RT \frac{d}{d\xi} \left( (n_0 - \xi) \ln \frac{n_0 - \xi}{n^0} + \xi \ln \frac{\xi}{n^0} \right) \\
 \frac{d}{dx} \ln x &= \frac{-1}{x} \quad \text{und} \quad \frac{d}{dx} \ln(a-x) = \frac{-1}{a-x} \\
 \frac{d(\Delta G(\xi))}{d\xi} &= \Delta_R G^0 + RT \left( \frac{d}{d\xi} (n_0 - \xi) \ln \frac{n_0 - \xi}{n^0} + \frac{d}{d\xi} \xi \ln \frac{\xi}{n^0} \right) \\
 \frac{d(\Delta G(\xi))}{d\xi} &= \Delta_R G^0 + RT \ln \frac{\xi}{n^0 - \xi}
 \end{aligned}$$

(b) Die Freie Enthalpie  $\Delta G$  eines aus den Komponenten A, B, C, ... bestehenden Systems beschreibt den Wert der Differenz  $\Delta H - T\Delta S$  als Funktion der Zusammensetzung. Im Gleichgewicht nimmt  $\Delta G$  den kleinsten Wert an und es gilt  $dG = 0$ .  
Die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  beschreibt die Änderung der Freien Enthalpie mit ändernder Zusammensetzung. Im Gleichgewicht ist der Wert der Freien Reaktionsenthalpie gleich Null.

**Aufgabe (Seite 8.6):** Wie lautet der Reaktionsquotient für Reaktion (8.26)?  $A + 2B \rightleftharpoons 3C + D$

Erklären Sie, weshalb im Gleichgewicht die folgenden Gleichungen gelten:

$$\Delta_R G^0 = 3\mu_C^\ominus + \mu_D^\ominus - \mu_A^\ominus - 2\mu_B^\ominus \quad K = \frac{[C]_g^3 [D]_g}{[A]_g [B]_g^2 [X^0]} \quad \Delta_R G^0 = -RT \ln K \quad \mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{[X]}{[X^0]}$$

(a)  $Q = \frac{[C]^3 [D]}{[A][B]^2 [X^0]}$   $\begin{matrix} [C]_0 = 0 \\ [D]_0 = 0 \end{matrix}$   $\begin{pmatrix} \Delta A \\ \Delta B \\ \Delta C \\ \Delta D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [A] - [A]_0 \\ [B] - [B]_0 \\ [C] \\ [D] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\xi \\ -2\xi \\ 3\xi \\ \xi \end{pmatrix}$   $Q = \frac{(3\xi)^3 \xi}{([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)^2 [X^0]}$

$$Q = \frac{27}{[X^0]} \frac{\xi^4}{([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)^2}$$

(b)  $\Delta_R G = 3\mu_C + \mu_D - \mu_A - 2\mu_B = 0$

$$0 = 3\mu_C^\ominus + \mu_D^\ominus - \mu_A^\ominus - 2\mu_B^\ominus + RT \left[ 3 \ln \frac{[C]}{[X^0]} + \ln \frac{[D]}{[X^0]} - \ln \frac{[A]}{[X^0]} - 2 \ln \frac{[B]}{[X^0]} \right]$$

$$\Delta_R G^\ominus = 3\mu_C^\ominus + \mu_D^\ominus - \mu_A^\ominus - 2\mu_B^\ominus$$

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \left[ \ln \frac{[C]^3}{[X^0]^3} + \ln \frac{[D]}{[X^0]} - \ln \frac{[A]}{[X^0]} - \ln \frac{[B]^2}{[X^0]^2} \right] = -RT \ln \frac{[C]^3 [D]}{[A][B]^2 [X^0]} = -RT \ln K$$

Meistens wird darauf verzichtet, Gleichgewicht speziell mit dem Buchstaben  $g$  zu charakterisieren.

**Aufgabe Seite 8.7:** Erstellen Sie die zu (8.31b) und (8.33) analogen Beziehungen für die folgende Reaktion:

$$\begin{aligned} H_2SO_4(aq) + H_2O(fl) &\rightleftharpoons HSO_4^-(aq) + H_3O^+(aq) & \xi_1 \\ HSO_4^-(aq) + H_2O(fl) &\rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) & \xi_2 \end{aligned} \quad \mathbb{N} = \dots$$

$$\mathbb{N} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Delta[X] = \mathbb{N}^T \xi \quad \xi = \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \Delta[H_2SO_4] \\ \Delta[H_2O] \\ \Delta[HSO_4^-] \\ \Delta[H_3O^+] \\ \Delta[SO_4^{2-}] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \\ 1 & -1 \\ 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\xi_1 \\ -\xi_1 - \xi_2 \\ \xi_1 - \xi_2 \\ \xi_1 + \xi_2 \\ \xi_2 \end{pmatrix}$$



**Aufgabe Seite 8.13:** Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktion  $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  wurden bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Gleichgewichtskonstanten gemessen:

T / K	667	699	731	764
K	61	55.2	49.9	45.9

Ermitteln Sie daraus die Reaktionsenthalpie. Wie gross ist die Freie Reaktionsenthalpie bei 667 K und wie gross ist die Reaktionsentropie bei 667 K?

van't Hoff:  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta H}{T^2}$      $\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} = -\frac{1}{T^2}$      $\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H}{R}$      $\Delta H = -R \cdot \frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$

$T_w := \begin{pmatrix} 667 \\ 699 \\ 731 \\ 764 \end{pmatrix} \text{ K}$      $K_g := \begin{pmatrix} 61 \\ 55.2 \\ 49.9 \\ 45.9 \end{pmatrix}$

$\frac{1}{T} = \begin{pmatrix} 1.499 \times 10^{-3} \\ 1.431 \times 10^{-3} \\ 1.368 \times 10^{-3} \\ 1.309 \times 10^{-3} \end{pmatrix} \frac{1}{\text{K}}$      $\frac{1}{K} \ln(K_g) = \begin{pmatrix} 4.111 \\ 4.011 \\ 3.91 \\ 3.826 \end{pmatrix}$

(Wir bezeichnen die Gleichgewichtskonstante mit  $K_g$  um Verwechslung mit der Einheit Kelvin (K) zu vermeiden.)

$b := \text{slope}\left(\frac{1}{T}, \ln(K_g)\right)$      $a := \text{intercept}\left(\frac{1}{T}, \ln(K_g)\right)$      $R = 8.13451 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

$b = 1.506 \times 10^3 \text{ K}$      $a = 1.854$      $y := a + b \cdot \frac{1}{T}$      $\Delta H := -b \cdot R$

$\Delta H = -1.225 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

$\Delta R G := -R \cdot 667 \text{ K} \cdot \ln(61)$      $\Delta R G = -2.23 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

$\Delta S := (\Delta H - \Delta R G) \cdot \frac{1}{667 \text{ K}}$      $\Delta S = 15.075 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

$CH_3COOH(aq) + H_2O(fl) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+$      $K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}$      $pK_a = -\log_{10} K_a$

**Aufgabe S. 8.14:** Diskutieren Sie die Eigenschaften einer Säure HX in einer mit Wasser gefüllten Nano-Kavität von 1 nm Durchmesser.

$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$      $[HX] = [HX]_0 - \xi$      $[HX] = [HX]_0 - \xi$

$K = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX][H_2O]}$      $[H_2O] = [H_2O]_0 - \xi$      $[H_2O] = [H_2O]_0 - \xi$

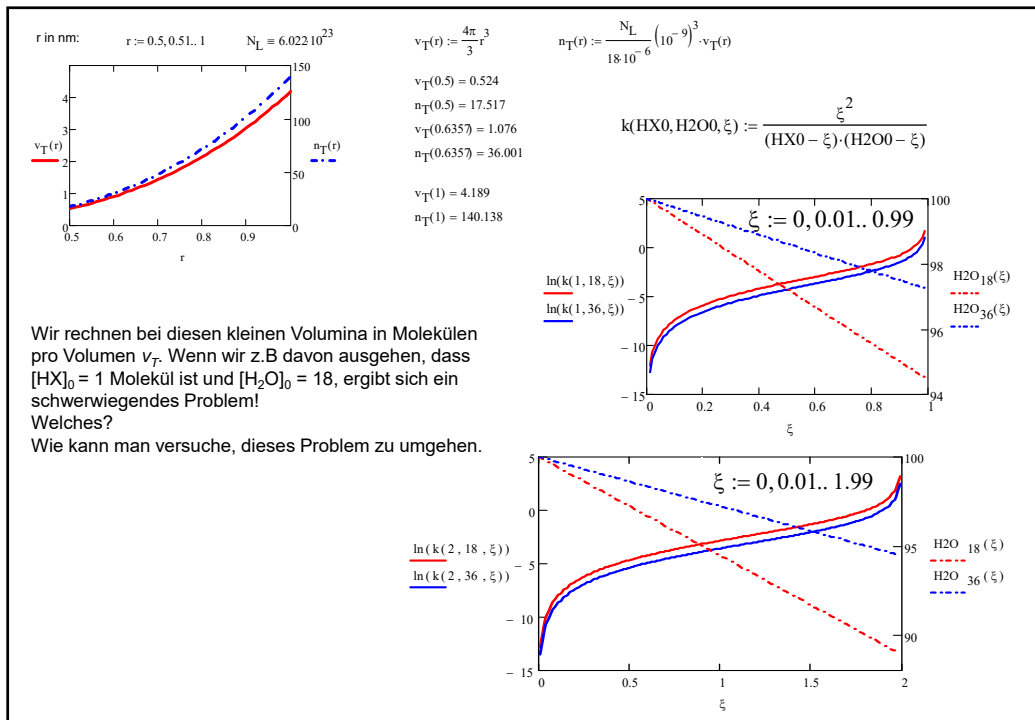
$K = \frac{\xi^2}{([HX]_0 - \xi)([H_2O]_0 - \xi)}$      $[H_3O^+] = \xi$      $[H_3O^+] = \xi$

$K = K([HX]_0, [H_2O]_0, \xi)$      $[X^-] = \xi$      $[X^-] = \xi$

$v_T(0.5) = 0.524$   
 $n_T(0.5) = 17.517$   
 $v_T(0.635) = 1.076$   
 $n_T(0.635) = 36.001$   
 $v_T(1) = 4.189$   
 $n_T(1) = 140.138$

$\ln(k(1, 18, \xi))$   
 $\ln(k(1, 36, \xi))$

$H_2O_{18}(\xi)$   
 $H_2O_{36}(\xi)$



**Aufgabe:** Wir untersuchen die folgende Reaktion:

$$\text{ZLO}^- \text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZLO}^- \text{H}_3\text{O}^+ + \text{MOH}^-$$

$$K_a = \frac{a(\text{ZLO}^- \text{H}_3\text{O}^+) a(\text{MOH}^-)}{a(\text{ZLO}^- \text{M}^+) a(\text{H}_2\text{O})^2}$$

Prüfen Sie ob die folgende Gleichung richtig ist, wenn  $C_0$  die Gesamtkonzentration von  $\text{M}^+$  bedeutet.  $[\text{ZLO}^- \text{H}_3\text{O}^+] = [\text{MOH}^-]$  und wir einfachheitshalber schreiben:  $a(\text{H}_3\text{O}^+) = a(\text{ZLO}^- \text{H}_3\text{O}^+)$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2 \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2}} - 1 \right] \quad K'_a = \frac{K_a}{[\text{X}^\ominus] K_\gamma}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2 \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2}} - 1 \right] \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{MOH}^-]}{[\text{ZLO}^- \text{M}^+] [\text{H}_2\text{O}]^2} \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{MOH}^-}}{\gamma_{\text{ZLO}^- \text{M}^+} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{MOH}^-]}{[\text{ZLO}^- \text{M}^+] [\text{H}_2\text{O}]^2} [\text{X}^\ominus] K_\gamma \quad K'_a = K_a \frac{1}{[\text{X}^\ominus] K_\gamma} \quad K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{MOH}^-]}{[\text{ZLO}^- \text{M}^+] [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]) [\text{H}_2\text{O}]^2} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K'_a (C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]) [\text{H}_2\text{O}]^2$$

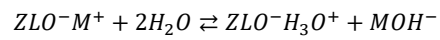
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+] - K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2 C_0 = 0$$

$$x^2 + bx + c = 0 \quad x = -\frac{b}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{b^2 - 4c}$$

Nur + macht Sinn.

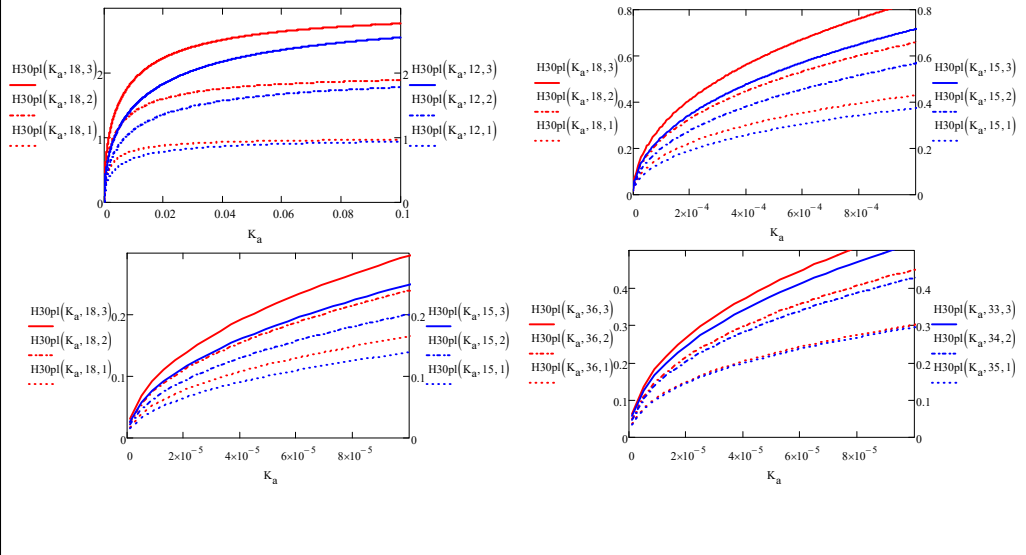
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-1}{2} K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2 + \frac{1}{2} \sqrt{(K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2)^2 - 4 K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2 C_0}$$

Vorklammern von  $\frac{1}{2} K'_a [\text{H}_2\text{O}]^2$  liefert das gesuchte Resultat.

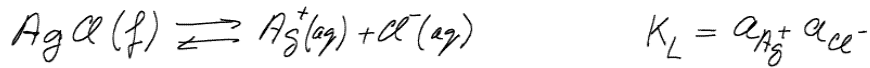


$$[H_3O^+] = \frac{1}{2} K'_a [H_2O]^2 \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K'_a [H_2O]^2}} - 1 \right]$$

Diskutieren Sie die Bedeutung dieser Gleichung, wenn die Reaktion in einem Volumen von 1L Wasser stattfindet und wenn sie in einem Wassertropfen von 1 nm und von 1.27 nm Durchmesser stattfindet.



9.1 Zeigen Sie, dass die Definition des Löslichkeitsprodukts (Formel (9.5)) mit der Definition der Gleichgewichtskonstanten (8.54) verträglich ist.



Gleichgewichtsbedingung:  $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$

d.h.  $\mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} - \mu_{\text{AgCl}} = 0$

Das können wir unter Verwendung von  $\mu_j = \mu_j^\phi + RT \ln a_j$  wie folgt schreiben:

$$\mu_{\text{Ag}^+}^\phi + RT \ln a_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}^\phi + RT \ln a_{\text{Cl}^-} - \mu_{\text{AgCl}}^\phi = 0$$

$$\underbrace{\mu_{\text{Ag}^+}^\phi + \mu_{\text{Cl}^-}^\phi - \mu_{\text{AgCl}}^\phi}_{\Delta_R G^\phi} + RT \ln (a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}) = 0$$

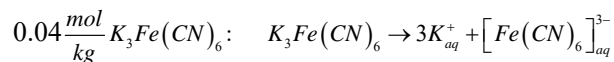
$$\Delta_R G^\phi + RT \ln (a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}) = 0$$

Auflösen nach  $(a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-})$  liefert

$$a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = 10^{-\frac{\Delta_R G^\phi}{RT}} = K$$

9.2 Berechnen Sie die Ionenstärken der folgenden Lösungen: 0.04 mol/kg  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 0.03 mol/kg  $\text{KCl}$  und 0.05 mol/kg  $\text{NaBr}$ .

Ionenstärke:  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$

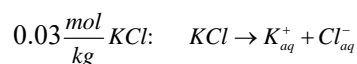


$m = m_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}$

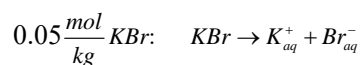
$m_{\text{K}^+} = 3m$

$$I = \frac{1}{2} (z_{\text{K}^+}^2 m_{\text{K}^+} + z_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}^2 m) = \frac{m}{2} (1^2 \cdot 3 + (-3)^2 \cdot 1)$$

$$I = 6m = 0.24 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$



$$I = \frac{m}{2} (1^2 + (-1)^2) = 0.03 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$



$$I = \frac{m}{2} (1^2 + (-1)^2) = 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

9.3 Wie gross wird die Ionenstärke, wenn man 800 g einer wässrigen NaCl-Lösung mit der Molalität 1.50 mol/kg und 300 g einer wässrigen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung mit der Molalität 1.25 mol/kg mischt?

Vorgehen: 1) Die neuen Konzentrationen von NaCl (= A) und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (=B) nach dem Mischen ausrechnen. 2)  $I = I_{NaCl} + I_{Na_2SO_4}$

1) Neue Konzentrationen.

$$m_{NaCl}^{neu} = \frac{n_{NaCl}}{A_{H_2O} + B_{H_2O}} \quad A_{H_2O} = 800g - g_{NaCl} \quad m_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{A_{H_2O}} = \frac{g_{NaCl}/M_{NaCl}}{800g - g_{NaCl}}$$

$$m_{Na_2SO_4}^{neu} = \frac{n_{Na_2SO_4}}{A_{H_2O} + B_{H_2O}} \quad B_{H_2O} = 300g - g_{Na_2SO_4} \quad m_{Na_2SO_4} = \frac{n_{Na_2SO_4}}{B_{H_2O}} = \frac{g_{Na_2SO_4}/M_{Na_2SO_4}}{300g - g_{Na_2SO_4}}$$

$$(800g - g_{NaCl}) m_{NaCl} = \frac{g_{NaCl}}{M_{NaCl}} \rightarrow g_{NaCl} = \frac{800g \times m_{NaCl}}{m_{NaCl} + M_{NaCl}^{-1}}$$

$$(300g - g_{Na_2SO_4}) m_{Na_2SO_4} = \frac{g_{Na_2SO_4}}{M_{Na_2SO_4}} \rightarrow g_{Na_2SO_4} = \frac{300g \times m_{Na_2SO_4}}{m_{Na_2SO_4} + M_{Na_2SO_4}^{-1}}$$

$$g_{NaCl} = \frac{800 \times 10^{-3} kg \times 1.50 mol/kg}{1.50 mol/kg + (58.3 \times 10^{-3} kg/mol)^{-1}} = 0.0643 kg \quad A_{H_2O} = 736g$$

$$g_{Na_2SO_4} = \frac{300 \times 10^{-3} kg \times 1.25 mol/kg}{1.25 mol/kg + (142 \times 10^{-3} kg/mol)^{-1}} = 0.0452 kg \quad B_{H_2O} = 255g$$

$$A_{H_2O} + B_{H_2O} = 991g$$

### 9.3 Fortsetzung

$$m_{NaCl}^{neu} = \frac{g_{NaCl}/M_{NaCl}}{A_{H_2O} + B_{H_2O}} = \frac{0.0643 kg / 58.3 \times 10^{-3} kg/mol}{0.991 kg} = 1.113 mol/kg$$

$$m_{Na_2SO_4}^{neu} = \frac{g_{Na_2SO_4}/M_{Na_2SO_4}}{A_{H_2O} + B_{H_2O}} = \frac{0.0452 kg / 142 \times 10^{-3} kg/mol}{0.991 kg} = 0.321 mol/kg$$

$$2) \quad I = I_{NaCl} + I_{Na_2SO_4}$$

$$I_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}^{neu}}{2} (1^2 + (-1)^2) = m_{NaCl}^{neu}$$

$$I_{Na_2SO_4} = \frac{m_{Na_2SO_4}^{neu}}{2} (2 \times 1^2 + (-2)^2) = 3m_{Na_2SO_4}^{neu}$$

$$I = I_{NaCl} + I_{Na_2SO_4} = m_{NaCl}^{neu} + 3m_{Na_2SO_4}^{neu} = 2.08 \frac{mol}{kg}$$

9.4 Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{CaF}_2$  hat bei  $25^\circ\text{C}$  den Wert  $3.9 \times 10^{-11}$ . Die molare Freie Standard-Bildungsenthalpie von  $\text{CaF}_2(\text{s})$  beträgt  $-1.162 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ . Wie gross ist die molare Freie Standard-Bildungsenthalpie von  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$ ?

$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$     Gesucht:  $\Delta_{\text{R}} G^\ominus (\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^{-})$

$\Delta_{\text{R}} G = \mu_{\text{Ca}^{2+}} + 2\mu_{\text{F}^{-}} - \mu_{\text{CaF}_2}$     Gleichgewichtsbedingung:  $\Delta_{\text{R}} G = 0$   
 $\mu_{\text{J}} = \mu_{\text{J}}^\ominus + RT \ln a_{\text{J}}$

$\mu_{\text{Ca}^{2+}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Ca}^{2+}} + 2(\mu_{\text{F}^{-}}^\ominus + RT \ln a_{\text{F}^{-}}) - \mu_{\text{CaF}_2}^\ominus = 0$   
 $\mu_{\text{Ca}^{2+}}^\ominus + 2\mu_{\text{F}^{-}}^\ominus - \mu_{\text{CaF}_2}^\ominus + RT \ln (a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{F}^{-}}^2) = 0$      $\Delta_{\text{R}} G^\ominus = \sum \nu_{\text{J}} \Delta_{\text{m},\text{B}} G^\ominus(\text{J})$

$\Delta_{\text{R}} G^\ominus$      $RT \ln K_{\text{L}}$

$\Delta_{\text{B}} G_{\text{Ca}^{2+}}^\ominus + 2\Delta_{\text{B}} G_{\text{F}^{-}}^\ominus - \Delta_{\text{B}} G_{\text{CaF}_2}^\ominus + RT \ln K_{\text{L}} = 0$   
 $\Delta_{\text{B}} G_{\text{Ca}^{2+}}^\ominus + 2\Delta_{\text{B}} G_{\text{F}^{-}}^\ominus = \Delta_{\text{B}} G_{\text{CaF}_2}^\ominus - RT \ln K_{\text{L}} = -1.162 \cdot 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2.48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \ln(3.9 \cdot 10^{-11})$   
 $\Delta_{\text{B}} G^\ominus (\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^{-}) = -1.10 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$

9.5 Zeigen Sie, dass die Ionenstärken der Lösungen von  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{CuSO}_4$  wie folgt von den Molalitäten abhängen:  $I(\text{KCl})=m/m^\ominus$ ,  $I(\text{MgCl}_2)=3m/m^\ominus$ ,  $I(\text{FeCl}_3)=6m/m^\ominus$ ,  $I(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)=15m/m^\ominus$  und  $I(\text{CuSO}_4)=4m/m^\ominus$ .

Die Dimension der Ionenstärke  $I$  ist  $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ ;  $m^\ominus = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ . Wir dividieren  $I$  durch  $m^\ominus$  und erhalten so die dimensionslose Ionenstärke:  $I' = \frac{I}{m^\ominus}$ .

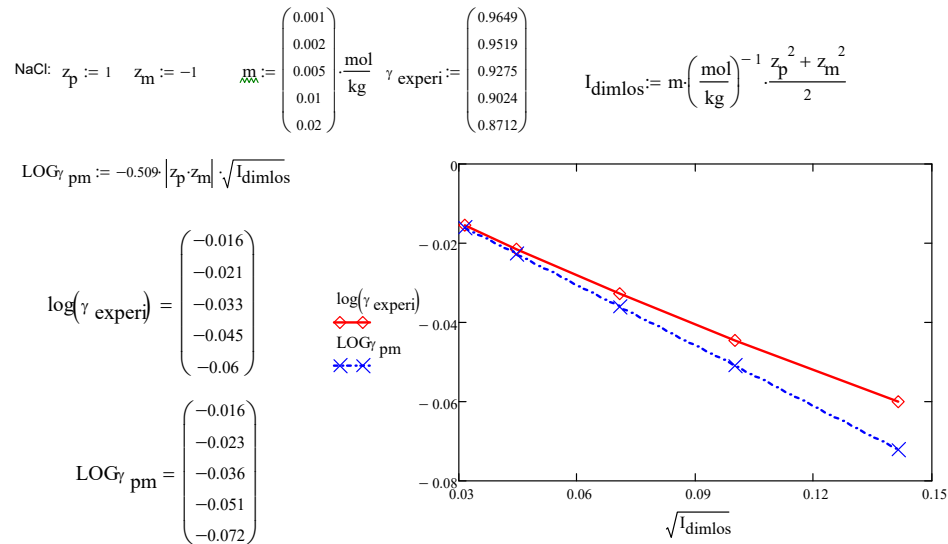
$I' = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{m_i}{m^\ominus}$

Für  $(\text{M}^{z+})_p (\text{M}^{z-})_q$  gilt:  $m_+ = p \cdot m$      $m_- = q \cdot m$

Damit gilt:  $I' = \frac{1}{2 m^\ominus} ((z^+)^2 \cdot p \cdot m + (z^-)^2 \cdot q \cdot m) = \frac{1}{2} \frac{m}{m^\ominus} (p(z^+)^2 + q(z^-)^2)$

$\text{K}^+ \text{Cl}^-$	$1 \cdot 1^2 + 1 \cdot (-1)^2 = 2$	$I' = m/m^\ominus$
$\text{Mg}^{2+} \text{Cl}_2^-$	$1 \cdot 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 = 6$	$I' = 3m/m^\ominus$
$\text{Fe}^{3+} \text{Cl}_3^-$	$1 \cdot 3^2 + 3 \cdot (-1)^2 = 12$	$I' = 6m/m^\ominus$
$\text{Al}_2^{3+} (\text{SO}_4)_3^{2-}$	$2 \cdot 3^2 + 3 \cdot (-2)^2 = 30$	$I' = 15m/m^\ominus$
$\text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$	$1 \cdot 2^2 + 1 \cdot (-2)^2 = 8$	$I' = 4m/m^\ominus$

9.6 Berechnen Sie die mittleren Aktivitätskoeffizienten bei 25 °C für wässrige NaCl-Lösungen mit den Molalitäten 0.001, 0.002, 0.005, 0.010 und 0.020 mol/kg. Experimentell findet man 0.9649, 0.9519, 0.9275, 0.9024 und 0.8712. Tragen Sie  $\log(\gamma_{\pm})$  gegen  $I^{1/2}$  auf und prüfen Sie, ob das Debye-Hückel Gesetz das richtige Grenzverhalten liefert.



9.7 (1) Berechnen Sie die Konzentration an freien  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  Ionen in einer  $10^{-3}$  M Chlorid, Bromid und Iodid Lösung, über dem entsprechenden Niederschlag.  
 (2) Wieviele freie  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  und wieviele freie  $\text{S}^{2-}(\text{aq})$  Ionen liegen in 100 mL Wasser vor, das  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$  enthält und wieviele in Gegenwart von  $10^{-10}$  M,  $10^{-8}$  M und  $10^{-6}$  M  $\text{S}^{2-}$ .  
 (3) Was passiert, wenn Sie zu einem  $\text{AgCl}$  Niederschlag in Wasser Ammoniak geben?  
 (4) Was passiert, wenn Sie zu einem  $\text{AgCl}$  Niederschlag in Wasser  $\text{KCN}$  geben?  
 Verwenden Sie für die Beantwortung dieser Fragen die Tabellen 15.5 und 15.6.

$K_L = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{X}^-}$   $K_L \approx [\text{Ag}^+] [\text{X}^-] \cdot \frac{1}{\text{M}^2}$

(1)  $[\text{Ag}^+] = \frac{K_L}{[\text{X}^-]} \cdot \text{M}^2$

$\text{Cl}^-: [\text{Ag}^+] = \frac{1.6 \cdot 10^{-10}}{10^{-3} \text{ mol/L}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

$\text{Br}^-: [\text{Ag}^+] = \frac{7.7 \cdot 10^{-13}}{10^{-3} \text{ mol/L}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 = 7.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$

$\text{I}^-: [\text{Ag}^+] = \frac{1.5 \cdot 10^{-6}}{10^{-3} \text{ mol/L}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$

---

(2)  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$   $K_L = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{S}^{2-}} \approx [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] \cdot \frac{1}{\text{M}^3}$

(2a)  $[\text{Ag}^+] = 2[\text{S}^{2-}] \Rightarrow K_L = [\text{Ag}^+]^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \text{M}^3 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{2K_L \cdot \text{M}^3}$

Zahlenwerte:  $[\text{Ag}^+] = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \sqrt[3]{2 \cdot 6.3 \cdot 10^{-51}} = 2.33 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$

Anzahl  $\text{Ag}^+$  Ionen in 100 mL:  $2.33 \cdot 10^{-17} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.1 \text{ L} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \rightarrow 1.4 \cdot 10^5 \text{ Ag}^+ \text{ Ionen}$

(2b)  $[S^{2-}] = 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Rightarrow [Ag^+] = \sqrt{K_L \cdot M^3 \cdot \frac{1}{10^{-10} M}} = M \sqrt{\frac{5.3 \cdot 10^{-51}}{10^{-10}}} = 0.79 \cdot 10^{-20} M$

Anzahl  $Ag^+$  Ionen in 100 ml:  $0.79 \cdot 10^{-20} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0.1 \text{ l} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 477 Ag^+$  Ionen

$[S^{2-}] = 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Rightarrow \dots 47.7 Ag^+$  Ionen

$[S^{2-}] = 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Rightarrow \dots 4.8 Ag^+$  Ionen

---

(3)  $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad K_L \approx [Ag^+][Cl^-] \cdot \frac{1}{M^2} = 1.6 \cdot 10^{-10}$

$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \quad K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+] \cdot M^2}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.66 \cdot 10^7$

Konsequenz:  $AgCl$  zoll in Lösung.

Komplikation:  $NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons [NH_4^+]_{aq} + OH^-_{aq}$

$Ag^+(aq) + OH^-_{aq} \rightleftharpoons AgOH(s)$

---

(4) Analoge Überlegung wie zu (3)

$K = \frac{[Ag(CN)_2^-] \cdot M^2}{[Ag^+][CN^-]^2} = 5.6 \cdot 10^8 \quad \text{etc. ...}$

9.8 Nachfolgend ist ein Experiment zur Bestimmung der Neutralisationwärme einiger Säuren mit Basen skizziert.

$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightleftharpoons NaCl(aq) + H_2O(l)$

$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$

$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) \quad \Delta_N H$

$\Delta_N H \approx -57 \text{ kJ/mol}$

$T_i = 1/2 (T_1 + T_2)$

$\Delta T \cdot C_c = \Delta_N H \cdot 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0.1 \text{ l}$

**Neutralisationsenthalpien einiger Säure/Base Paare**

Säure	Base	Salz	$\Delta_N H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
HCl	NaOH	NaCl	-57.1
HCl	KOH	KCl	-57.2
HNO <sub>3</sub>	NaOH	NaNO <sub>3</sub>	-57.3
2HCl	Ba(OH) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	2(-58.2)

Welche Schlüsse können Sie aus dem Ergebnis dieses Experiments ableiten?