

## 7 Entropie und zweiter Hauptsatz

### 7.1 Einführung

Die Entropie wurde im Zusammenhang mit dem Carnotschen Kreisprozess durch *Clausius* (im Jahr 1865) definiert, aber erst mit den Methoden der Statistik konnte ihr eine anschauliche Eigenschaft zugeordnet werden, die als *Maß der Unordnung* in einem System gedeutet wird. Es ist jedoch besser, die Entropie mit der Zahl der energetischen und der räumlichen Anordnungsmöglichkeiten der Teilchen eines Systems zu korrelieren. So wie jedes System ein Volumen einnimmt, besitzt es auch Entropie. Im Gegensatz zum Volumen kann sich die Entropie aber in allen Aggregatzuständen erheblich verändern, also nicht nur bei Gasen. Anders als beim Volumen kommt es bezüglich der Entropie bei irreversiblen Prozessen unter Beteiligung der Umgebung auch nicht zu einer ausgeglichenen Bilanz, sondern zu einer Zunahme der Entropie im Gesamtsystem.

In Analogie zum Volumen beeinflussen die intensiven Zustandsgrößen Druck und vor allem die Temperatur die Entropie eines Systems. Während aber die Isothermen eines idealen Gases im  $p, V$ -Diagramm Hyperbeln darstellen, gibt es im  $T, S$ -Diagramm keine dem Gesetz von Boyle entsprechende Beziehung für den Term  $TS$ .

Als extensive Größe nimmt der Betrag der Entropie eines Reinstoffs bei konstantem Druck und konstanter Temperatur linear mit der Stoffmenge zu. Beim Vermischen mit einem anderen Stoff kommt es jedoch nicht einfach zu einer Addition der Entropie der beiden Systeme, sondern zusätzlich immer zu einer Vermehrung der Entropie.

Die besondere Bedeutung der Entropie liegt darin, dass sie uns Aussagen über die Irreversibilität thermodynamischer Prozesse ermöglicht, wenn wir gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik das interessierende System gemeinsam mit seiner Umgebung als ein formal abgeschlossenes System behandeln. Die Zunahme der Entropie können wir dann unter besonderen Bedingungen mit der Triebkraft eines Prozesses im betrachteten System verknüpfen. Der Betrag dieser Triebkraft lässt sich mit Hilfe eines, gegebenenfalls nur gedanklichen, Alternativprozesses ermitteln, der reversibel, also unter Konstanz der Entropie im Gesamtsystem durchgeführt wird.

### 7.2 Definition der Entropie

#### 7.2.1 Festlegung der Entropie über die reversibel übertragene Wärme

Bei vielen Prozessen verändern sich mehr oder weniger gut sichtbar das Volumen und der mit der Zustandsgröße Entropie verknüpfte Ordnungszustand des Systems. Die experimentelle Ermittlung einer Volumenänderung ist aber keineswegs so trivial, wie wir aufgrund der Anschaulichkeit dieser Zustandsgröße vermuten könnten. Die Messung einer Veränderung des Ordnungszustands erscheint mit konventionellen experimentellen Methoden sogar völlig unmöglich. Die Bestimmung sowohl einer Veränderung des Volumens wie auch der Veränderung der Entropie ist jedoch möglich, wenn der Prozess auf einem Alternativweg unter bestimmten Randbedingungen durchgeführt wird, und zwar über die mit der Umgebung reversibel ausgetauschte Volumenarbeit bzw. die reversibel übertragene Wärme. Dies wird nachfolgend in paralleler Darstellung erläutert.

## Änderung des Volumens

Betrachten wir zunächst den in Abb. 6.1 (S. 101) dargestellten Kreisprozess. In allen vier Teilschritten wird Wärme übertragen, aber nur auf zwei Teilschritten tritt Volumenarbeit auf. Dabei ist der Betrag der vom Gas bei seiner isobaren Expansion verrichteten Arbeit größer (Fläche unter BC) als der Betrag der zur Kompression erforderlichen Energie (Fläche unter DA).

Nun bilden wir für die beiden isobaren Teilschritte den Quotienten der isobaren Volumenarbeit,  $W = -p(V_2 - V_1)$ , und des zugehörigen Drucks. Es resultieren im Betrag identische Terme, da die Differenz der Volumina in beiden Teilschritten gleich ist. Die Summe dieser Quotienten, bzw. ihr Kreisintegral hat daher unter Beachtung der Vorzeichen den Wert Null. Der Quotient stellt somit die Änderung einer Zustandsgröße dar. Dieses Ergebnis überrascht nicht, denn die Quotienten entsprechen jeweils der Änderung der Zustandsgröße Volumen.

Bei einem isobaren Prozess kann so aus der Prozessgröße Volumenarbeit die Änderung der Zustandsgröße Volumen berechnet werden:

$$-\frac{(\delta W_{\text{Vol}})_p}{p} = dV \quad (p = p_{\text{ex}}) \quad (7.1)$$

Diese Berechnung einer Veränderung des Volumens aus der isobaren Volumenarbeit kann auch für andere Prozesse, z. B. für die vier Teilschritte des Carnotschen Kreisprozesses, bei denen sich der Druck kontinuierlich ändert, durchgeführt werden. Allerdings muss dazu der Prozess in zahllose Einzelschritte zerlegt werden, die jeder für sich als isobar angesehen werden können. Unter Beachtung der Vorzeichenfestlegung werden dann im  $p, V$ -Diagramm alle schmalen Flächenstücke addiert, bzw. für den Grenzfall extrem kleiner Schritte wird eine Integration vorgenommen. Damit ergibt sich für das Kreisintegral des Quotienten aus der reversiblen Volumen-

## Änderung der Entropie

Bei dem in Abb. 6.2 (S. 103) dargestellten Carnotschen Kreisprozess tritt bei allen vier Teilschritten Volumenarbeit auf, aber nur bei zwei Teilschritten wird Wärme übertragen. Der Betrag der vom Gas bei seiner isothermen Expansion aufgenommenen Wärme ist größer als der Betrag der vom Gas bei seiner isothermen Kompression abgegebenen Wärme.

Bilden wir den Quotienten aus der reversibel-isotherm übertragenen Wärme und der zugehörigen Temperatur, dann ergeben sich im Betrag identische Terme. Dies wird klar, wenn die der Wärme betragsmäßig entsprechende reversible isotherme Volumenarbeit, also  $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$ , jeweils durch die Temperatur geteilt wird. Die Summe der Quotienten aus der reversibel-isotherm übertragenen Wärme und der Temperatur, bzw. ihr Kreisintegral, ist demnach Null. Der Quotient entspricht somit der Änderung einer Zustandsgröße. Diese Zustandsgröße ist die Entropie.

Bei einem reversiblen isothermen Prozess kann somit anhand der Prozessgröße Wärme die Änderung der Zustandsgröße Entropie ermittelt werden:

$$\frac{\delta Q_{\text{rev},T}}{T} = dS \quad (T = T_{\text{ex}}) \quad (7.2)$$

Die Bestimmung einer Veränderung der Entropie aus der reversiblen isothermen Prozessgröße Wärme, lässt sich auch bei anderen Prozessen vornehmen, z. B. bei den vier Teilschritten des Kreisprozesses der Abb. 6.1 (S. 101). Dazu muss dieser Prozess allerdings in extrem kleinen Schritten der Veränderung der Temperatur unter jeweils isothermen Bedingungen durchgeführt werden. Die Auftragung erfolgt in einem  $T, S$ -Diagramm. Demzufolge wird auch die Addition schmaler Flächen bzw. die Integration in so einem Diagramm vorgenommen. Für das Kreisintegral des Quotienten aus der reversibel übertragenen Wärme und der

arbeit und dem jeweils aktuellen Druck die Beziehung:

$$\oint \frac{(\delta W_{\text{Vol}})_{\text{rev}}}{p} = \oint dV \quad (7.3)$$

Anstelle des Index  $p$  wird in dieser Beziehung der Index  $\text{rev}$  angeschrieben, denn der Druck des Systems ist nicht konstant, allerdings immer gleich dem Außendruck. Unter diesem Gesichtspunkt gilt für jeden reversiblen Prozess die Beziehung (7.5), die formal als die Definition der Zustandsgröße Volumen (über ihre Änderung) angesehen werden kann:

$$-\frac{(\delta W_{\text{Vol}})_{\text{rev}}}{p} \equiv dV \quad (7.5)$$

Am Betrag einer Volumenänderung ändert sich nichts, wenn der Prozess bei gleichem Anfangs- und Endzustand irreversibel verläuft, denn das Volumen ist eine Zustandsgröße. Allerdings kann dann die Beziehung (7.5) nicht zur Berechnung der Volumenänderung herangezogen werden.

jeweils aktuellen Temperatur gilt dann die Beziehung:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \oint dS \quad (7.4)$$

Anstelle der beiden Indizes  $\text{rev}$  und  $T$  wird hier nur der Index  $\text{rev}$  angeschrieben, da die Temperatur nicht konstant ist. Sie muss aber immer gleich der Temperatur des Wärmespeichers sein. In diesem Fall gilt für jeden Prozess die Beziehung (7.6), in der die Entropie (anhand ihrer Änderung) mit der reversibel übertragenen Wärme definiert wird:

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \equiv dS \quad (7.6)$$

Auf den Betrag einer Entropieänderung hat es keinen Einfluss, wenn ein Prozess irreversibel abläuft, denn die Entropie ist als Zustandsgröße unabhängig vom Prozessweg. Die Beziehung (7.6) kann mit  $Q_{\text{irr}}$  allerdings nicht zur Berechnung der Entropieänderung angewendet werden.

<b>Merktafel 49</b>	<b>Entropie: Definition mit der reversibel übertragenen Wärme</b>
---------------------	---

$$dS \equiv \delta Q_{\text{rev}}/T$$

In geschlossenen Systemen.

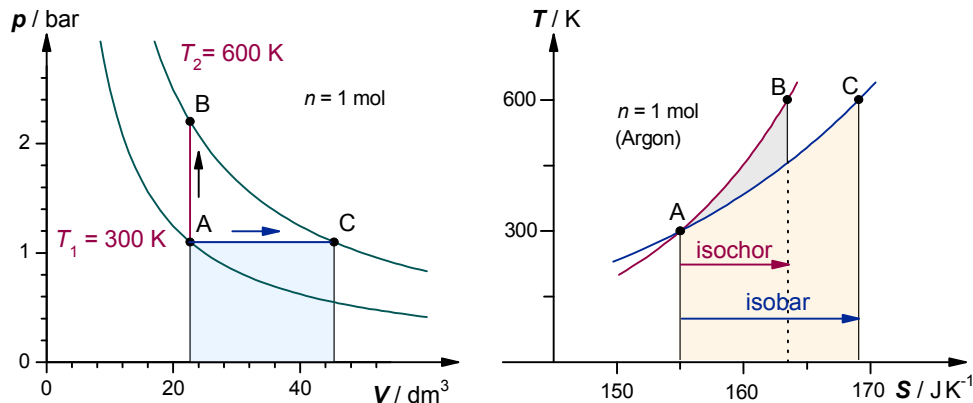
Beispiel 7.1: Das Schmelzen von 2 kg Eis erfordert 667 kJ Energie. Die Entropie des gebildeten Wassers ist somit bei 0 °C um  $(S_{\text{Was}} - S_{\text{Eis}})_{273,15 \text{ K}} = 667 \cdot 10^3 \text{ J} / 273,15 \text{ K} = 2442 \text{ JK}^{-1}$  größer als die von Eis. Die molare Schmelzentropie  $\Delta_m S$ , also die Zunahme der Entropie des Systems Eis/Wasser beim Schmelzen von 18,015 g Eis, beträgt dann  $22,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Dieser Wert ergibt sich auch direkt bei Kenntnis der molaren Schmelzenthalpie  $\Delta_m H = 6009 \text{ J mol}^{-1}$ . Die spezifische Schmelzentropie beträgt  $1,221 \text{ kJK}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .

Die formale Ähnlichkeit des Volumens und der Entropie darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass es sich um Zustandsgrößen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften handelt. So kann in einem adiabatischen System zwar das Volumen, nicht aber die Entropie abnehmen. Vor allem aber ist ein Gleichsetzen des Terms  $TdS$  mit der Prozessgröße Wärme nur unter restriktiven Randbedingungen möglich.

So entspricht bei einem isobaren Prozess der Term  $(pdV)_p$  betragsmäßig auch dann der Prozessgröße Volumenarbeit, wenn der Prozess, wie eine chemische Reaktion, irreversibel abläuft, da die Beträge der Änderung des Volumens im System und in seiner Umgebung gleich sind.

Bei einem isothermen Prozess entspricht der Term  $(TdS)_T$  nur dann in jedem Fall der Prozessgröße Wärme, wenn der Prozess reversibel verläuft, denn anderenfalls sind die Beträge der Änderung der Entropie im System und in seiner Umgebung verschieden.

In Abb. 7.2 ist im  $p, V$ -Diagramm die isochore Erwärmung als roter Strich eingetragen. Volumenarbeit tritt also nicht auf. Im  $T, S$ -Diagramm entspricht die grau schattierte Fläche unterhalb der Kurve  $A \rightarrow B$ , die allerdings größtenteils durch die gelbe Fläche verdeckt ist, der Wärme, die das Gas bei seiner isochoren Erwärmung aufnimmt.



**Abb. 7.2** Darstellung der isochoren und isobaren Erwärmung von Argon im  $p, V$ - und im  $T, S$ -Diagramm. Farblich schattiert sind links die isobare Volumenarbeit und rechts die isobar übertragene Wärme, während die isochor übertragene Wärme grau dargestellt ist (größtenteils verdeckt durch die gelbe Fläche). Details siehe Beispiel 7.4.

### 7.3.5 Isobare Erwärmung

Bei isobaren Prozessen mit konstanter Stoffmenge bestimmt der Temperaturkoeffizient in Gleichung (7.12) die Änderung der Entropie bei einer Änderung der Temperatur:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} dT \quad (7.25)$$

Dieser Koeffizient wird in analoger Weise ermittelt wie bei der isochoren Erwärmung. Wie aus Abb. 3.2 (S. 68) ersichtlich, kann ein Gas nicht nur durch isobare Erwärmung direkt vom Zustand A zum Zustand C gebracht werden, sondern wiederum indirekt über den Zustand X. Die Ermittlung einer Beziehung für die Änderung der Entropie eines idealen Gases bei isobarer Erwärmung bzw. Abkühlung erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der isochoren Erwärmung. Es ergibt sich ein zur Beziehung (7.23) sehr ähnlicher Zusammenhang zwischen der Änderung der Entropie und der Änderung der Temperatur:

$$(S_2 - S_1)_{p,n} = n c_p \ln(T_2/T_1) \quad (\text{Homogene Reinstoffe}) \quad (7.26)$$

Auch diese Beziehung hat für alle homogenen Reinstoffe Gültigkeit. Für eine differentielle isobare Änderung der Entropie gilt somit:

$$(dS)_{p,n} = n c_p d \ln T = (n c_p / T) dT \quad (\text{Homogene Reinstoffe}) \quad (7.27)$$

Der Ausdruck für die Änderung der Entropie bei der isobaren Erwärmung bzw. Abkühlung unterscheidet sich vom Ausdruck für die isochore Erwärmung bzw. Abkühlung also nur in der Art der molaren Wärmekapazität.

Im  $p, V$ -Diagramm der Abb. 7.2 ist die isobare Volumenarbeit als blau schattierte Fläche unter der Isobare AC dargestellt. Die dafür erforderliche Wärme wird gegenüber der

Beispiel 5.3: Bei der in Abb. 5.3 dargestellten reversiblen Expansion des Gases verrichtet das Gas die Volumenarbeit  $W_{\text{rev},T} = -200 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln(4,9884/3,9907) = -111,3 \text{ kJ}$  (die Berechnung der Volumina wird im Beispiel 5.2 (S. 93) erläutert). Davon entfallen auf die Verschiebearbeit  $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (4,9884 - 3,9907) \text{ m}^3 = 99,77 \text{ kJ}$ . Die bei der Expansion anfallende Nutzarbeit von 11,53 kJ (reversible Expansionsarbeit – Verschiebearbeit) repräsentiert also nur einen kleinen Teil der reversiblen Arbeit und geht bei der nachfolgenden Kompression wieder verloren. Für die Auf- und Abwärtsbewegung der Hebebühne muss allerdings keine potentielle Energie mehr aufgebracht werden.

### Fragen zum Kapitel 5.3

- F- 5.3.a Welche thermodynamischen Zustandsgrößen ändern sich bei der reversiblen isothermen Kompression eines idealen Gases?
- F- 5.3.b Kann auch ein reales Gas reversibel-isotherm expandiert werden?
- F- 5.3.c Wie erscheinen das End- und das Anfangsvolumen eines idealen Gases in den Beziehungen der irreversiblen bzw. der reversiblen isothermen Volumenarbeit?
- F- 5.3.d Wie groß ist der Betrag der reversiblen isothermen Volumenarbeit bei der Expansion von  $20 \text{ m}^3$  eines idealen Gases bei  $0^\circ \text{C}$  auf das vierfache Volumen? Wie groß ist die erforderliche Arbeit, wenn das Gas auf den vierfachen Druck komprimiert wird?

## 5.4 Reversible adiabatische Volumenarbeit

### 5.4.1 Allgemeines

Wird der in Abb. 5.2a skizzierte Modellprozess nicht stufenweise, sondern unter kontinuierlicher Veränderung des Außendrucks in einem Zylinder aus völlig Wärme undurchlässigen (adiabatischen) Wänden vorgenommen (auch der Kolben soll keine Fähigkeit zur Aufnahme oder Abgabe von Energie in Form von Wärme besitzen), dann kühlt sich das Gas aufgrund der Expansion ab, während es bei der Kompression erwärmt wird.

Wenden wir auf diesen reversiblen adiabatischen Prozess den ersten Hauptsatz der Thermodynamik an, resultiert die Beziehung:

$$(dU)_{\text{rev,ad}} = (\delta W)_{\text{rev,ad}} = -(pdV)_{\text{rev,ad}} \quad (5.9)$$

Die zur Hebung des Kolbens erforderliche Energie wird der Inneren Energie des Gases entnommen, ohne dass es dafür zu einem Ersatz aus der Umgebung kommt. Umgekehrt verbleibt bei einer Kompression die dem Gas aus dem Arbeitsspeicher zugeführte Energie vollständig im Gas.

Die Integration der Beziehung (5.9) ist aufgrund der gleichzeitigen Änderung von Druck, Volumen und Temperatur schwierig. Wie anhand von Abb. 3.2 (S. 68) erläutert wurde, ist jedoch der Betrag der Änderung der Inneren Energie eines idealen Gases bei einer Veränderung der Temperatur unabhängig vom Prozessweg. Alternativ zum einstufigen adiabatischen Prozess betrachten wir daher den in Abb. 5.4 eingetragenen zweistufigen Prozess mit einem isochoren und einem isothermen Teilschritt.

Da die Innere Energie des idealen Gases beim isothermen Teilschritt konstant bleibt, entspricht die bei einem adiabatischen Prozess eintretende Änderung der Inneren Energie derjenigen beim isochoren Prozess. Die für die adiabatische Kompression eines idealen Gases unter Erhöhung der Temperatur aufzuwendende Arbeit ist demzufolge identisch mit der entsprechenden Erwärmung durch Zufuhr von Wärme. Damit ergibt sich für die reversible adiabatische Arbeit mit Gleichung (4.6) (S. 79):

$$(\delta W)_{\text{rev,ad}} = (dU)_V = n c_v dT \quad (\text{Ideales Gas}) \quad (5.10)$$

Für einen Prozess von der Anfangstemperatur  $T_1$  zur Endtemperatur  $T_2$  gilt somit:

$$W_{\text{rev,ad}} = (U_2 - U_1) = n c_v (T_2 - T_1) \quad (\text{Ideales Gas}) \quad (5.11)$$

Wir verwenden also eine Konstante, die wir für Prozesse bei konstantem Volumen definiert haben, auch für Prozesse unter Veränderung des Volumens!

Merktafel 41	Reversible adiabatische Volumenarbeit idealer Gase
$W_{\text{rev,ad}} = n c_v (T_2 - T_1)$	$p, V$ und $T$ ändern sich.

Beispiel 5.4: Ein ideales Gas soll bei seiner reversiblen adiabatischen Expansion die Volumenarbeit  $W_{\text{rev,ad}} = 2,50 \text{ kJ}$  verrichten. Weiterhin soll das Endvolumen  $V_2 = 45 \text{ dm}^3$  und die Endtemperatur  $T_2 = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  betragen. Nun kann entweder die Stoffmenge oder die Anfangstemperatur  $T_1$  gewählt werden. Die jeweils andere Größe ist damit festgelegt. Bei einer Stoffmenge von 2 mol ergibt sich nach Gleichung (5.11):  $T_1 = 295,15 \text{ K} - (-)2500 \text{ J} / (2 \text{ mol} \cdot 1,5 \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = (295,15 + 100,23) \text{ K} = 395,38 \text{ K} = 122,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das Anfangsvolumen wird entsprechend der weiter unten angegebenen Beziehung (5.13) ermittelt.

Im  $p, V$ -Diagramm der Abb. 5.4 ist die reversible adiabatische Kompression vom Zustand A zum Zustand X mit der höheren Temperatur  $T_X$  dargestellt. Die dafür erforderliche adiabatische Volumenarbeit ist als blaue Fläche eingetragen.

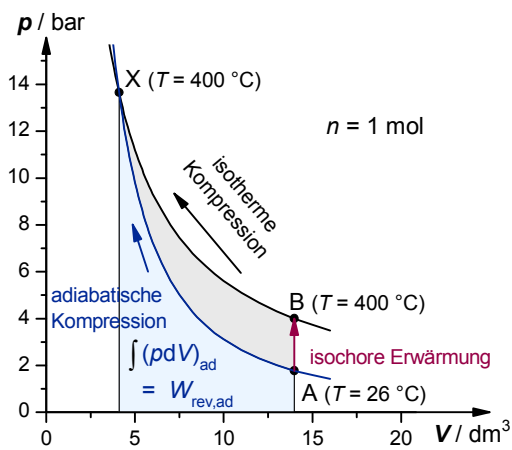


Abb. 5.4 Reversible adiabatische Expansion eines idealen Gases.

Der Zustand X wird aber auch auf dem Umweg über den Zustand B erreicht.

Bei der isochoren Erwärmung wird dem Gas dabei die Energie  $n c_v (T_B - T_A) = 4,66 \text{ kJ}$  zugeführt.

Bei der isothermen Kompression von B zu X nimmt das Gas mehr Kompressionsarbeit auf (insgesamt schattierte Flächen) als bei der adiabatischen Kompression (nur blaue Fläche). Es gibt diese Energie aber als Wärme wieder ab. Die Innere Energie des Gases ändert sich also nur bei der isochoren Erwärmung von A nach B.

Für die adiabatische Kompression werden daher 4,46 kJ benötigt, allerdings nicht als Wärme, sondern als mechanische Arbeit.

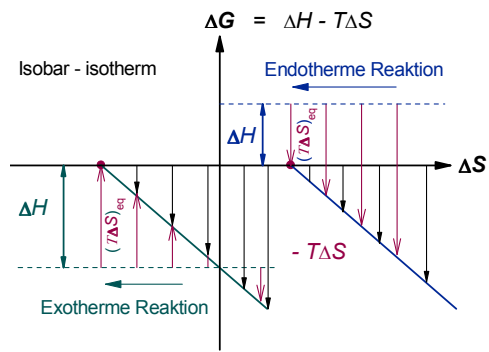
## 5.4.2 Verlauf der Adiabate idealer Gase

Sowohl bei der adiabatischen Expansion als auch bei der adiabatischen Kompression erreicht das Gas seinen neuen Zustand auf der Zustandsfläche des idealen Gases unter Veränderung aller drei Variablen  $p$ ,  $v^m$  und  $T$ . Im Gegensatz zur Isobare, Isochore und Isotherme lässt sich die Adiabate daher nicht auf einer Schnittfläche parallel zu einer der Koordinaten darstellen.

Wenn wir die Zustandsfläche des idealen Gases wieder als Berghang ansehen, stellt die Adiabate einen am Hang schräg von unten nach oben laufenden Weg dar.

Bei immer gleichem Druck des Gases und des Außendrucks entspricht das Integral der Volumenarbeit nach Gleichung (5.10) der reversiblen adiabatischen Arbeit:

**Abb. 12.7** Zusammenhang von  $\Delta G$  mit  $\Delta H$  und  $\Delta S$ . Bei freiwillig ablaufenden Reaktionen gibt es für  $\Delta G$  nur negative Werte (schwarze Pfeile). Der Wert von  $\Delta H$  ist bei endothermen Reaktionen positiv, bei exothermen Reaktionen negativ. Der Term  $T\Delta S$  hat bei endothermen Reaktionen immer einen positiven Wert und muss daher entsprechend der Bilanzgleichung abgezogen werden. Bei exothermen Reaktionen kann dieser Term sein Vorzeichen ändern. Das Gleichgewicht ist jeweils bei den durch die roten Punkte markierten Zuständen erreicht.



Der Term  $T\Delta S$  hat in dieser Darstellung ein anderes Vorzeichen als in Abb. 12.6. Dies wird durch die Richtung der roten Pfeile zum Ausdruck gebracht. Im Gleichgewicht erreicht der variable Term  $T\Delta S$  den Wert des konstanten Terms  $\Delta H$ .

Zur Beschreibung der Triebkraft anhand von  $\Delta G$  werden also ausschließlich Größen des Systems eingesetzt. Die in der Umgebung ablaufenden Prozesse werden dabei aber trotzdem berücksichtigt. Da der Betrag von  $\Delta G$  der Summe von  $T\Delta S_{\text{add}}$  und  $|\Delta W_{\text{el}}|$  entspricht, kann  $\Delta G$  bei Bedarf auch noch in diese beiden Terme aufgesplittet werden, die zwar keine Zustandsgrößen sind, aber den Übergang von einer irreversiblen in eine reversible Reaktion beschreiben. Ein Vergleich der Beschriftung der Ordinate in Abb. 12.7 mit der in Abb. 12.6 macht dies deutlich.

Die Bilanzgleichung (12.54) hat allgemeine Gültigkeit, sofern die Randbedingungen eines konstanten Drucks und einer konstanten Temperatur eingehalten werden. Dabei ist es gleichgültig, ob der betrachtete Prozess irreversibel ohne Nutzarbeit (als chemische Reaktion), irreversibel mit einem gewissen Anteil an nutzbarer Arbeit (als normale elektrochemische Reaktion) oder reversibel ohne Zusatzreaktionsentropie (als reversible elektrochemische Reaktion) abläuft. Am Betrag von  $\Delta G$  ändert sich auch nichts, wenn der Prozess kinetisch gehemmt ist oder quasi-statisch durchgeführt wird.

Demgegenüber kann der (positive) Betrag von  $T\Delta S_{\text{add}}$  nur bei Prozessen ohne Nutzarbeit als die Triebkraft angesehen werden. Sobald Nutzarbeit auftritt, wird dieser Term kleiner und erfasst nur noch die scheinbare Triebkraft. Diese hat bei einem reversiblen elektrochemischen Prozess aufgrund des hohen elektrischen Widerstands oder einer Gegenspannung sogar den Wert Null, selbst wenn das System weit entfernt vom Gleichgewicht ist. Die tatsächlich noch vorhandene Triebkraft beim aktuellen Zustand zeigt sich bei einem Kurzschluss oder einer Wegnahme der Gegenspannung.

Die Zunahme der Entropie im Gesamtsystem korreliert daher nur dann mit der Triebkraft eines Prozesses in einem Teilsystem, wenn es keine Nutzarbeit gibt. Anderenfalls besteht lediglich ein Zusammenhang mit demjenigen Anteil der Triebkraft, der nicht als Arbeit genutzt wird.

Merktafel 93	Triebkraft isobar-isothermer Prozesse
Betrachtung nur des Systems: Die Triebkraft entspricht dem negativen Betrag von $\Delta G$ (energetischer und entropischer Beitrag).	Betrachtung von System mit Umgebung: Die Triebkraft korreliert mit der Zunahme der Entropie im Gesamtsystem, sofern es keine Nutzarbeit gibt.

### 12.8.2 Energetischer und entropischer Beitrag zur Triebkraft

Wir betrachten nun eine chemische Reaktion, also einen irreversiblen Prozess, bei dem keinerlei Nutzarbeit auftritt. Der energetische Beitrag zur Triebkraft ist während des gesamten Prozesses durch den konstanten Betrag und das Vorzeichen von  $\Delta H$  gegeben. Dies wird in Abb. 12.6 und Abb. 12.7 durch die gestrichelt gezeichneten Parallelen zur Abszisse gezeigt (in Abb. 12.6 ist allerdings der negative Wert von  $\Delta H$  nach oben und der positive Wert nach unten aufgetragen). Der energetische Beitrag bewirkt in der Umgebung (im Wärmespeicher) eine entsprechende Änderung der Entropie. Dieser mit der Temperatur multiplizierte Betrag ist ebenfalls durch die gestrichelten Parallelen festgelegt, wenn auch mit umgekehrten Vorzeichen. Bei einem isobar-isothermen irreversiblen Prozess ohne irgendeine Nutzarbeit kann der energetische Beitrag demnach auch mit der Entropieänderung der Umgebung als  $-\Delta H = T(\Delta S)_{\text{Umgebung}}$  ausgedrückt werden.

Der Betrag des entropischen Beitrags, der durch den Term  $T\Delta S$  (des Systems) festgelegt wird, verändert sich im Verlauf fast aller chemischer Reaktionen. Diese Veränderung wird in Abb. 12.6 und Abb. 12.7 durch die roten Pfeile gezeigt (die Richtung der Pfeile ergibt sich durch das Vorzeichen von  $\Delta S$  bzw. von  $T\Delta S$  in der Formulierung der verwendeten Beziehung). Entsprechend Gleichung (12.29) (S. 211) enthält die mit der Temperatur multiplizierte Reaktionsentropie einen konstanten Anteil, der auf der strukturellen Änderung der Entropie im System beruht, sowie einen variablen Anteil, der durch die Verteilung der Reaktionspartner in der Reaktionsmischung bestimmt wird. Der Betrag und das Vorzeichen des strukturell bedingten Anteils entsprechen dem energetischen Beitrag zur Triebkraft, also dem Term  $\Delta H$ .

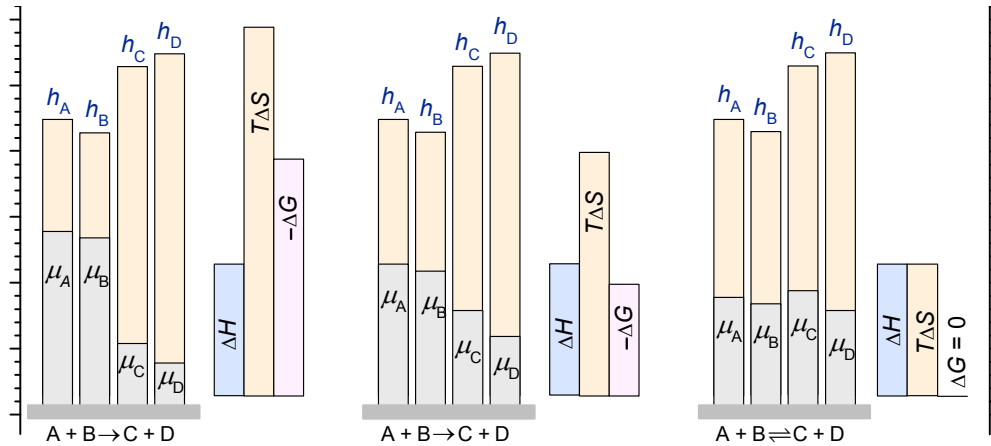
Bei einer endothermen chemischen Reaktion haben beide Anteile das gleiche (positive) Vorzeichen und addieren sich zum (positiven) Betrag von  $T\Delta S$ . Der strukturell gegebene Anteil ist in Abb. 12.7 durch den oberen linken nach unten weisenden roten Pfeil dargestellt (die Richtung ist nur eine Folge des negativen Vorzeichens in der Bilanzgleichung). Der variable Anteil entspricht jeweils der Länge der schwarzen Pfeile.

Bei einer exothermen chemischen Reaktion können die beiden Anteile zu Reaktionsbeginn ein gegensinniges Vorzeichen haben. Der negative Betrag des strukturbedingten Anteils, der nun durch den linken nach oben weisenden Pfeil repräsentiert wird (die Richtung ergibt sich wiederum aus der Bilanzgleichung) wird dann durch den stark positiven variablen Anteil (betragsmäßig identisch mit den schwarzen nach unten weisenden Pfeilen) überkompensiert. Im Verlauf der Reaktion nimmt der Betrag des variablen (positiven) Anteils aber ab. Nach einem bestimmten Reaktionsfortschritt heben sich die beiden Anteile auf und der Term  $T\Delta S$  nimmt vorübergehend den Wert Null an. In diesem Zustand der Reaktionsmischung ist die Triebkraft nur durch den energetischen Beitrag gegeben. Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt der positive variable Anteil weiter ab bis schließlich nur noch der negative strukturbedingte Anteil maßgebend ist. Dann hat der energetische Beitrag zur Triebkraft seine Dominanz eingebüßt, denn nun ist er im Betrag und Vorzeichen identisch mit dem entropischen Beitrag. Die Triebkraft ist somit erloschen und die Reaktion kann nicht weiter ablaufen.

Sowohl für die endotherme wie auch für die exotherme Reaktion gilt somit: Wenn der variable Anteil der Reaktionsentropie auf den Wert Null gesunken ist, entspricht der strukturell bedingte Beitrag mit Betrag und Vorzeichen dem energetischen Beitrag. Damit heben sich die beiden Tendenzen gegenseitig auf und die Reaktion kommt zum Stillstand.

### 12.8.3 Molare Reaktionsgrößen und partielle molare Größen

Die partielle molare Enthalpie und das chemische Potential sind in ihren Absolutwerten normalerweise unbekannt. Eine numerische Ermittlung der molaren Reaktionsgrößen gemäß der Beziehungen (12.9) (S. 203) und (12.34) (S. 212) ist somit nicht möglich. Trotzdem wird in Abb. 12.8 am Beispiel der Modellreaktion (12.1) (S. 201) skizziert, wie die partiellen molaren Größen mit den molaren Reaktionsgrößen  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  und  $\Delta G$  zusammenhängen.



**Abb. 12.8** Erläuterung der Veränderung der molaren Reaktionsgrößen im Verlauf der isobar-isothermen endothermen Modellreaktion nach Gleichung (12.1), wobei alle Stöchiometrikoeffizienten den Wert Eins haben. Links: Zustand zu Beginn der Reaktion. Mitte: Ein Zustand während der Reaktion. Rechts: Gleichgewichtszustand am Ende der Reaktion.

Dargestellt sind die partiellen molaren Enthalpien sowie die chemischen Potentiale der vier an der Reaktion beteiligten Komponenten. Die Werte der partiellen molaren Größen sind willkürlich gewählt, wobei eine endotherme Reaktion betrachtet wird. Im Hinblick auf eine übersichtliche Erläuterung sind alle Stöchiometrikoeffizienten gleich Eins gesetzt. Dies bedeutet allerdings nicht, dass sie nicht berücksichtigt werden müssen, denn über ihr Vorzeichen in Verbindung mit einem Reaktanten bzw. einem Produkt bestimmen sie die Ermittlung der molaren Reaktionsgrößen.

Für die molare Reaktionsenthalpie gilt der Zusammenhang:

$$\Delta H = \sum_i \nu_i h_i(\text{Produkte}) - \sum_i \nu_i h_i(\text{Reaktanten}) = (h_C + h_D) - (h_A + h_B) \quad (12.56)$$

Zur Addition kann ein beliebiger Nullpunkt festgelegt werden, der hier durch die grau schattierten Querbalken angegeben ist. Der resultierende Betrag ist bei der als endotherm angenommenen Reaktion positiv und bis zum Ende der Reaktion nahezu konstant. Sofern keine Nutzarbeit auftritt, entspricht  $\Delta H$  betragsmäßig der von der Umgebung pro Formelumsatz abgegebenen Wärme und kann somit experimentell ermittelt werden.

Da sich die partiellen molaren Entropien im Verlauf der Reaktion bezüglich der Reaktanten und Produkte gegenseitig verändern, verringert sich, wie in Abb. 12.7 gezeigt, kontinuierlich der Betrag des Terms  $T\Delta S$  bis er im Vorzeichen und Betrag  $\Delta H$  entspricht. Eine weitere Verringerung würde eine Abnahme der Entropie im Gesamtsystem bedeuten, die nach dem zweiten Hauptsatz aber ausgeschlossen ist. Bei einer endothermen Reaktion ist der Term  $T\Delta S$  immer positiv.

## 14 Phasengleichgewichte

### 14.1 Einführung

Es gibt mehrphasige Systeme, die im Wesentlichen aus einer Komponente bestehen (z. B. Eisstücke in Wasser) und Systeme, die mehrere Komponenten enthalten. Bei letzteren unterscheiden wir Systeme, bei denen eine der Komponenten nur in einer Phase vorkommt (wie die Natrium- und Chloridionen einer wässrigen Kochsalzlösung im Gleichgewicht mit Wasserdampf) und Systeme, bei denen mindestens zwei der Komponenten in mehr als einer Phase vorkommen (z. B. eine Wasser–Ethanol Mischung mit Wasser- und Ethanol Dampf).

Formal wird die Phasenumwandlung wie eine chemische Reaktion der Art  $A \rightleftharpoons B$  behandelt. Da es aber zu keiner Stoffumwandlung kommt, sollte dieser Prozess zwischen den beiden Phasen I und II auch nur mit einem einzigen Symbol unter Verwendung hochgestellter Indizes als  $A^I \rightleftharpoons A^{II}$  formuliert werden. Besser als die Angabe  $\text{Eis} \rightleftharpoons \text{Wasser}$  ist daher die Formulierung  $W^{\text{Eis}} \rightleftharpoons W^{\text{Wasser}}$  bzw.  $W^{(s)} \rightleftharpoons W^{(l)}$  mit dem Index (s) für die feste Phase und dem Index (l) für die flüssige Phase.

Wie beim chemischen Gleichgewicht wird auch das Phasengleichgewicht durch die chemischen Potentiale bestimmt. Der Freien Reaktionsenthalpie entspricht die Freie Phasenumwandlungsenthalpie. Diese Analogie gilt sinngemäß auch für das Volumen, die Enthalpie und die Entropie.

### 14.2 Einstellung und Veränderung des Phasengleichgewichtes

#### 14.2.1 Modellprozess

Der in Gleichung (14.1) formulierte Modellprozess gilt für fast alle Phasenübergänge. Betrachtet wird dabei auch in Mischungen nur eine Substanz  $i$ , allerdings in unterschiedlicher Modifikation in den mit dem Index I und II bezeichneten Phasen. Eine beim Phasenübergang gegebenenfalls erfolgende Dissoziation bzw. Assoziation dieser Substanz wird mit den Stöchiometrikoeffizienten erfasst.



Entsprechend der Beziehung (1.11) (S. 15) gilt somit für eine differentielle Änderung der Stoffmenge der Komponente  $i$  der Zusammenhang:

$$(1/v_i^{II}) dn_i^{II} = (1/v_i^I) dn_i^I = d\xi \quad (14.2)$$

Bei den meisten Phasenumwandlungen haben die Stöchiometrikoeffizienten den Wert 1 und wirken sich somit nur über das unterschiedliche Vorzeichen entsprechend der Formulierung der Prozessrichtung aus. Dann genügt die einfache Beziehung:

$$dn_i^{II} = -dn_i^I = d\xi \quad (\text{Mit } v_i^{II} = -v_i^I = 1) \quad (14.3)$$

In Analogie zu den Beziehungen für die molaren Reaktionsgrößen chemischer Reaktionen lassen sich für die Phasenumwandlung von Reinstoffen die molaren Phasenumwandlungsgrößen formulieren, wobei der Index u auf die Phasenumwandlung hinweist.

$$(\partial V / \partial \xi)_{p,T} = v_i^{\text{II}} - v_i^{\text{I}} = \Delta_u V \quad (\text{Phasenumwandlungsvolumen}) \quad (14.4)$$

$$(\partial H / \partial \xi)_{p,T} = h_i^{\text{II}} - h_i^{\text{I}} = \Delta_u H \quad (\text{Phasenumwandlungsenthalpie}) \quad (14.5)$$

$$(\partial S / \partial \xi)_{p,T} = s_i^{\text{II}} - s_i^{\text{I}} = \Delta_u S \quad (\text{Phasenumwandlungsentropie}) \quad (14.6)$$

$$(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \mu_i^{\text{II}} - \mu_i^{\text{I}} = \Delta_u G \quad (\text{Freie Phasenumwandlungsenthalpie}) \quad (14.7)$$

Wenn bei einer isobar-isothermen Phasenumwandlung nur reine Phasen beteiligt sind, bleibt der Wert von  $\Delta_u S$  und damit auch von  $\Delta_u G$  konstant. Es handelt sich also um molare, nicht um partielle molare Größen. Allerdings ist es schwierig, eine Phasenumwandlung mit einem endlichen Wert von  $\Delta_u G$  isotherm durchzuführen. In aller Regel verändert sich die Temperatur in mindestens einer der beiden Phasen. Der Wert von  $\Delta_u G$  ist dann unbestimmt, strebt aber dem Wert Null zu. Beim Erreichen des Phasengleichgewichtes nimmt die Temperatur einen stabilen Wert an.

Mit  $\Delta_u G = 0$  ergibt sich die Phasengleichgewichtsbedingung:

$$\mu_i^{\text{II}} = \mu_i^{\text{I}} \quad (\text{Phasengleichgewichtsbedingung}) \quad (14.8)$$

### 14.2.2 Die gegenläufigen Tendenzen bei Phasenübergängen

Bei einem Phasenübergang nimmt die potentielle Energie der Teilchen ab, wenn sie in der neuen Phase stärker aneinander gebunden werden. Dies ist der Fall beim Kondensieren und beim Erstarren. Umgekehrt nimmt die Entropie zu, wenn es für ein System beim Übergang in eine andere Phase mehr Anordnungsmöglichkeiten für seine Teilchen in energetischer und räumlicher Hinsicht gibt. Dies geschieht beim Schmelzen, Verdampfen und beim Sublimieren.

So wie gemäß der Bilanzgleichung (12.54) (S. 220) bei chemischen Reaktionen beide Beiträge zur Triebkraft mit  $\Delta G$  erfasst werden, sind auch bei isobar-isothermen Phasenumwandlungen die gegensätzlichen Tendenzen der Triebkraft in der molaren Freien Umwandlungsenthalpie  $\Delta_u G$  vereint:

$$\Delta_u G = \Delta_u H - T \Delta_u S \quad (p, T = \text{konstant}) \quad (14.9)$$

Eine Phasenumwandlung läuft freiwillig immer in die Richtung, für die die Freie Umwandlungsenthalpie  $\Delta_u G$  negativ ist.

Der Wert der Umwandlungsenthalpie  $\Delta_u H$ , der für den endothermen Prozess des Schmelzens, Verdampfens und Sublimierens positiv eingesetzt wird, verändert sich nur geringfügig mit der Temperatur. Demzufolge bestimmt bei Variation der Temperatur der für diese Prozessrichtung ebenfalls positive Term  $T \Delta_u S$  über den Wert der Temperatur das Vorzeichen von  $\Delta_u G$ . Bei hoher Temperatur ist der zweite Term in Gleichung (14.9) betragsmäßig größer als der erste Term. Aufgrund des dadurch negativen Wertes der Freien Umwandlungsenthalpie setzt der Phasenübergang ein, z. B. das Schmelzen einer festen Substanz.

Bei einer bestimmten Temperatur, der Umwandlungstemperatur  $T_u$ , sind  $\Delta_u H$  und  $T \Delta_u S$  betragsmäßig gleich. Damit ist  $\Delta_u G$  gleich Null und es liegt Phasengleichgewicht vor.

Sinkt die Temperatur unter die Umwandlungstemperatur ergibt sich ein positiver Wert für  $\Delta_u G$ . Dieser Wert wird aber negativ, wenn der Prozess in umgekehrter Richtung angeschrieben wird, also als Kondensieren oder Gefrieren. Die Größen  $\Delta_u H$  und  $\Delta_u S$  sind nun negativ, da das System Wärme abgibt und auch die Entropie abnimmt. Der Betrag von  $T \Delta_u S$  ist dann aufgrund der niedrigen Temperatur geringer als der Betrag von  $\Delta_u H$ . Die Substanz wird kondensieren bzw. erstarren, wobei allerdings ein kleiner Teil in der Gasphase verbleibt, sofern es diese gibt.

In einem System mit adiabatischen Wänden führt der Schmelzprozess zu einer Verringerung der Temperatur, da die zum Schmelzen erforderliche Energie dem System entnommen wird. Umgekehrt bewirkt der Gefrierprozess eine Temperaturerhöhung, da die freigesetzte Erstarrungswärme im System verbleibt. Als Folge davon erreicht das System den Gleichgewichtszustand, sofern beide Phasen nach dem Erreichen der Gleichgewichtstemperatur noch vorhanden sind. Gleichung (14.9) darf bei unterschiedlicher Temperatur im System und in der Umgebung allerdings nicht angewendet werden.

Beispiel 14.1:

a) In das Wasser oder den Tee in einer Thermoskanne werden Eisstückchen mit einer Temperatur  $\ll 0\text{ °C}$  gebracht und die Kanne dann verschlossen. Zum Schmelzen wird Energie benötigt, die der kinetischen Energie der Wassermoleküle entnommen wird. Dadurch kühlt sich das System ab. Gleichgewicht ist bei  $0\text{ °C}$  erreicht, sofern noch nicht alles Eis geschmolzen ist. Die Innere Energie des Systems Wasser/Eis ändert sich bei diesem Prozess nicht, da es sich um ein quasi-abgeschlossenes System handelt.

b) Würde im Beispiel a) bei der Zugabe von Eis die Luft völlig verdrängt, bildet sich beim Schmelzen von Eis ein kleiner Gasraum, da das molare Volumen von Wasser geringer ist als das von Eis. In diesem Raum ist natürlich keine Luft, es ist aber auch kein Vakuum, vielmehr hat sich neben der Umwandlung von Eis in Wasser auch etwas Wasserdampf gebildet. Nach einiger Zeit stellt sich Phasengleichgewicht zwischen drei Phasen ein. An diesem Tripelpunkt herrscht ein Druck von 6 mbar und eine Temperatur von  $0,01\text{ °C}$ .

Ein völlig abgeschlossenes System lässt sich nicht realisieren. Warten wir mehrere Stunden, dann wird bei Außentemperaturen  $> 0,01\text{ °C}$  der Prozess des Schmelzens weitergehen bis nur noch Wasser und Wasserdampf vorhanden sind, während bei Außentemperaturen, die niedriger liegen, nach einiger Zeit nur noch Eis und gegebenenfalls Wasserdampf vorliegen.

c) Die Temperatur in einem Glas Erfrischungsgetränk mit Eisstückchen bleibt bei  $0\text{ °C}$ , bis aufgrund der Zufuhr von Wärme aus der Umgebung das gesamte Eis geschmolzen ist.

### 14.2.3 Die Randbedingungen für das Phasengleichgewicht

Phasengleichgewicht liegt vor, wenn entsprechend der Beziehung (14.8) die chemischen Potentiale einer Substanz, die in verschiedenen Phasen vorkommt, identisch sind.

Nun sind die Absolutwerte der chemischen Potentiale aber nicht bekannt. Wir können jedoch angeben, unter welchen Bedingungen ein bestehendes Phasengleichgewicht aufrechterhalten werden kann, wenn Zustandsgrößen wie der Druck, die Temperatur und der Molenbruch verändert werden. Für jede der an der Gleichgewichtseinstellung beteiligten Komponenten muss dann gelten, dass die differentielle Änderung ihrer chemischen Potentiale in benachbarten Phasen den gleichen Wert hat. Nur so ist die Forderung gleichen chemischen Potentials in den beiden Phasen auch bei einer Veränderung des absoluten Wertes des chemischen Potentials gewährleistet. Für die Aufrechterhaltung eines Phasengleichgewichts gilt daher die Bedingung:

$$d\mu_i^{\text{II}} = d\mu_i^{\text{I}} \quad (\text{Aufrechterhaltung des Phasengleichgewichts}) \quad (14.10)$$

Merktafel 114	Phasengleichgewichtsbedingung
Für jede Komponente, die in beiden Phasen einer Mischung vorkommt muss im Phasengleichgewicht gelten:	
$\mu_i^{\text{Phase I}} = \mu_i^{\text{Phase II}}$	
Ein Phasengleichgewicht wird nur aufrecht gehalten, wenn bei einem Prozess gilt:	
$d\mu_i^{\text{Phase I}} = d\mu_i^{\text{Phase II}}$	
<i>Jede Komponente besitzt ihren eigenen Wert des chemischen Potentials.</i>	

Hinsichtlich der Wahl der Komponente der Mischung, anhand derer wir die Bedingung für das Phasengleichgewicht festlegen bzw. ermitteln, sind wir im Prinzip frei. Falls eine der Komponenten in reiner Form in einer der Phasen vorliegt, diese Phase also allein bildet, können wir selbstverständlich nur diese Komponente wählen.

Substanzen, die nur in einer Phase vorkommen, können sich zwar nicht unmittelbar an der Einstellung des Phasengleichgewichtes beteiligen, wirken aber über ihren Einfluss auf das chemische Potential der anderen Komponenten oft entscheidend mit.

Grundlegende Beziehung für die Erörterung der Prozesse im Phasengleichgewicht ist die Zustandsgleichung des chemischen Potentials der Komponente  $i$  als  $\mu_i = \mu_i(T, p, x_i)$ . In den Gleichungen (14.11a) und (14.11b) sind der Temperatur- und der Druckkoeffizient entsprechend den Beziehungen (9.123) und (9.122) (S. 167) bereits ausgedrückt durch die partielle molare Entropie und das partielle molare Volumen der Substanz.

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp + RT d\ln x_i \quad (\text{Ideale Bedingungen}) \quad (14.11a)$$

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp + RT d\ln a_i \quad (\text{Reale Bedingungen}) \quad (14.11b)$$

Gemäß diesen Beziehungen wird bei steigendem Druck das chemische Potential einer Substanz in allen Phasen, in denen sie vorkommt, zunehmen. Je größer das aktuelle partielle molare Volumen der Substanz in einer Phase ist, desto stärker ist der Effekt. Umgekehrt nimmt mit steigender Temperatur das chemische Potential einer Substanz in allen Phasen ab. Je größer die partielle molare Entropie der Substanz in einer Phase ist, desto stärker fällt die Abnahme des chemischen Potentials aus.

### Fragen zum Kapitel 14.2

- F- 14.2.a Welchen Wert und welches Vorzeichen haben normalerweise die Stöchiometrikoeffizienten bei Phasenumwandlungen?
- F- 14.2.b Unterscheiden sich die chemischen Potentiale bei der Festlegung der molaren Freien Reaktionsenthalpie und der molaren Freien Phasenumwandlungsenthalpie?
- F- 14.2.c Welche gegensätzlichen Tendenzen bestimmen einen Phasenübergang?
- F- 14.2.d Was ist die Bedingung für die Aufrechterhaltung eines Phasengleichgewichtes bei einer Veränderung von Druck und Temperatur und/oder der Stoffmengenverteilung?
- F- 14.2.e Können Substanzen, die nur in einer Phase vorkommen, das Phasengleichgewicht beeinflussen?
- F- 14.2.f Formulieren Sie für eine Komponente A, die in den Phasen (s) und (l) vorkommt, das Phasengleichgewicht unter a) isothermen und realen Bedingungen sowie b) isobaren und idealen Bedingungen.
- F- 14.2.g Wird eine Substanz, die im Gleichgewicht ihrer flüssigen und ihrer festen Phase vorliegt, bei Erhöhung des Drucks schmelzen oder erstarren?

## 14.3 Mehrphasige Einkomponentensysteme

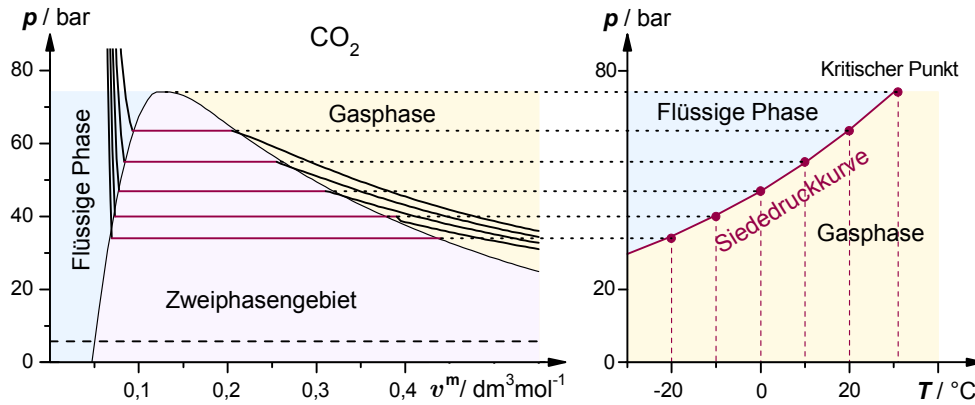
### 14.3.1 Einführung

In Kapitel 2 hatten wir bereits den Übergang von der Gasphase zur flüssigen Phase beschrieben. Dabei ergab sich ein Zweiphasengebiet, also ein Bereich, in dem die flüssige neben der gasförmigen Phase im Phasengleichgewicht vorliegt.

Die in Abb. 2.11 (S. 56) dargestellten Isothermen sind Schnitte durch die im dreidimensionalen  $p, V, T$ -Diagramm aufgespannte Zustandsfläche des realen Gases Kohlendioxid. Im linken Teil der Abb. 14.1 ist dieses Diagramm, nun mit dem molaren Volumen,

nochmals angegeben. Die Temperatur soll nun aber in Blickrichtung, also nach hinten hin, zunehmen. Wird das Diagramm nach links gedreht, ergibt sich in der Projektion das im rechten Teil der Abb. 14.1 gezeigte Diagramm (allerdings nur oberhalb der Temperatur  $T = -30\text{ °C}$ ). Das molare Volumen steigt entgegen der Blickrichtung an.

Im Modell einer Landschaft, stellt die Kurve die Abbruchkante zwischen einer Hochfläche (rechts) und einer tief gelegenen Fläche (links) dar. Nach rechts oben hin steigt die tiefe gelegene Fläche etwas an, während die Hochfläche stark abfällt. Am kritischen Punkt treffen sie sich auf gleichem Niveau und bilden oberhalb davon eine gemeinsame Fläche.



**Abb. 14.1** Ermittlung der Siededruckkurve im  $p,T$ -Diagramm anhand der Isothermen des Zweiphasengebiets eines realen Gases im  $p,v^m$ -Diagramm. Das Zweiphasengebiet wird in der  $p,v^m$ -Darstellung als Strecke gezeichnet, in der  $p,T$ -Darstellung dagegen als Punkt.

Jeder Punkt auf der Kurve in der  $p,T$ -Auftragung kann in dieser Projektion alle Zustände entlang der bei gleichem Druck verlaufenden Isotherme im Zweiphasengebiets der  $p,v^m$ -Darstellung erfassen. Unterhalb dieser *Siededruckkurve* bildet das Gas die stabile Phase der Komponente, oberhalb die flüssige Phase. An der Siededruckkurve erfolgt der Übergang von einer Phase zur anderen unter Veränderung des Volumens.

### 14.3.2 Beeinflussung der Lage des Phasengleichgewichtes von Reinstoffen

#### 14.3.2.1 Allgemeines

In einem Einkomponentensystem ändern sich bei einem Phasenübergang zwar die Stoffmengen in den unterschiedlichen Phasen, die Molenbrüche bleiben in jeder Phase aber gleich 1, denn die Substanz liegt jeweils als Reinstoff vor. Damit entfällt in den Gleichungen (14.11a) und (14.11b) der letzte Term. Die verbleibende Beziehung schreiben wir nun für den Reinstoff in zwei benachbarten Phasen an:

$$(d\mu_i^I)_{x_i=1} = -s_i^I dT + v_i^I dp \quad (\text{Reinstoff in der Phase I}) \quad (14.12a)$$

$$(d\mu_i^II)_{x_i=1} = -s_i^{II} dT + v_i^{II} dp \quad (\text{Reinstoff in der Phase II}) \quad (14.12b)$$

Entsprechend der Beziehung (14.10) gilt im Phasengleichgewicht:

$$v_i^{II} dp - s_i^{II} dT = v_i^I dp - s_i^I dT \quad (\text{Phasengleichgewicht}) \quad (14.13)$$

Falls der Druck und/oder die Temperatur in den beiden Phasen unterschiedlich sind, wird zunächst ein Druck- bzw. Temperaturengleichung angestrebt. Bevorzugt interessieren uns jedoch Prozesse, bei denen der Druck und die Temperatur in beiden Phasen identisch sind. Bereits die geringfügige und anhaltende Veränderung einer der Zustandsvariablen Druck oder Temperatur löst dann das vollständige Verschwinden einer der beiden Phasen aus. Ein neuer Gleichgewichtszustand kann nur erreicht werden, wenn sich die andere Zustandsvariable in genau passender Weise ebenfalls verändert.

### 14.3.2.2 Einfluss der Temperatur

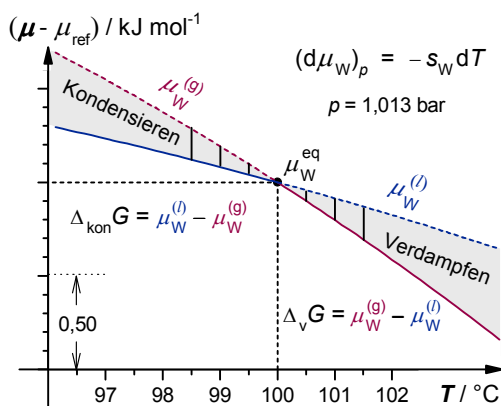
Unter isobaren Bedingungen ergeben sich aus den Gleichungen (14.12a) und (14.12b) die Beziehungen:

$$(d\mu_i^I)_{x_i=1,p} = -s_i^I dT \quad (\text{Reinstoff in der Phase I}) \quad (14.14a)$$

$$(d\mu_i^{II})_{x_i=1,p} = -s_i^{II} dT \quad (\text{Reinstoff in der Phase II}) \quad (14.14b)$$

Die Auftragung des chemischen Potentials als Funktion der Temperatur liefert Graphen, die denen im  $G, T$ -Diagramm der Abb. 10.9 (S. 182) entsprechen, also mit negativer Steigung und konvexer Form. Falls nur ein geringer Temperaturbereich betrachtet wird, ist die Abhängigkeit nahezu linear.

In Abb. 14.2 sind die Graphen für Wasser in seiner flüssigen und gasförmigen Modifikation unter einem Druck von 1,013 bar dargestellt, wobei wir die flüssige und die gasförmige Phase mit den hochgestellten Indizes (l) bzw. (g) kennzeichnen.



**Abb. 14.2** Einfluss der Temperatur auf das Phasengleichgewicht Wasser/Wasserdampf.

Die Steigung der Graphen ist jeweils durch die molare Entropie gegeben. Aufgrund der höheren Entropie des gasförmigen Wassers bei 100 °C ( $196,2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) gegenüber der des Wassers ( $83,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) ändert sich bei einer Veränderung der Temperatur das chemische Potential des Wasserdampfs stärker als das chemische Potential des Wassers.

Das Phasengleichgewicht ist für  $\mu_W^{(l)} = \mu_W^{(g)} = \mu_W^{\text{eq}}$  durch den Schnittpunkt der beiden Graphen festgelegt. Unter einem Druck von 1,013 bar kreuzen sich die Graphen bei 100 °C. Hier hat  $\Delta G = \Delta_v G = \Delta_{\text{kon}} G$  den Wert Null.

Beispiel 14.2: Die Aufspreizung der Kurven in Abb. 14.2, d. h. die Länge der senkrechten Verbindungslinien wird durch die Werte der molaren Entropie des Wassers in der flüssigen und der gasförmigen Phase bestimmt. So ergibt sich für die molare Freie Verdampfungsenthalpie  $\Delta_v G$  bei 101 °C:

$$\Delta_v G = \mu^{(g)} - \mu^{\text{eq}} - (\mu^{(l)} - \mu^{\text{eq}}) = (-s^{(g)} + s^{(l)}) \cdot (T - T^{\text{eq}}) \cong (-)112,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1 \text{ K} = -0,113 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Der Schnittpunkt bei 100 °C ist natürlich kein Zufall, sondern ergibt sich aus der Festlegung von Celsius, als oberen Fixpunkt seiner Temperaturskala den Siedepunkt des Wassers zu definieren. Oberhalb von 100 °C ist bei Normalluftdruck das Wasser eine instabile Phase, unterhalb dieser Temperatur gilt dies für Wasserdampf. Dies wird durch die Punktierung der Graphen angedeutet.

Wie in Abb. 14.2 gezeigt, ist bei  $T > 100\text{ °C}$  der Term  $\Delta_v G$  negativ, während bei  $T < 100\text{ °C}$  die molare Freie Kondensationsenthalpie  $\Delta_{\text{kon}} G$  einen negativen Wert hat.

Die schattierten Bereiche stellen kein Zweiphasengebiet dar, sondern geben für jede Temperatur die Differenz der chemischen Potentiale und damit den Betrag von  $\Delta G$  an. Einige Werte sind als senkrechte Striche eingetragen. Mit zunehmender Entfernung von der Phasengleichgewichtstemperatur wird der Betrag von  $\Delta G$ , und damit die Triebkraft für das Verdampfen oder die Kondensation, immer größer.

Bei unterschiedlicher Temperatur in den beiden Phasen können im schattierten Bereich keine vertikalen Verbindungslinien eingetragen werden. Dann bewirkt der Unterschied der chemischen Potentiale für die Phasenumwandlung zwar immer noch eine Triebkraft, diese entspricht aber nicht der Freien Verdampfungsenthalpie bzw. der Freien Kondensationsenthalpie. Die Beträge der Triebkraft und von  $\Delta G$  sind nur für den Fall identischer Temperatur im gesamten System und seiner Umgebung identisch.

Ähnliche Diagramme gelten auch für andere Drücke. Der Schnittpunkt liegt dann allerdings bei  $< 100\text{ °C}$  (bei Unterdruck) bzw. bei  $> 100\text{ °C}$  (für Überdruck).

In analoger Weise wird in Abb. 14.3 das Schmelzen von Eis (gekennzeichnet durch den hochgestellten Index (s)) bzw. das Gefrieren von Wasser erläutert. Allerdings ist die Aufspreizung der chemischen Potentiale geringer, wie sich in der Skalierung der Ordinate zeigt. Ursache dafür ist die gegenüber der molaren Verdampfungsentropie geringere molare Schmelzentropie, die etwa der Differenz der molaren Entropie von Wasser bei  $0\text{ °C}$  ( $59,94\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) und der von Eis ( $37,95\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) entspricht.

Unter Normalluftdruck liegt Eis bei  $0\text{ °C}$  im Gleichgewicht neben Wasser vor. Beim Abkühlen nimmt das chemische Potential des Wassers stärker zu als das von Eis. Damit wird  $\Delta G$  für den Gefrierprozess negativ. Gleiche Temperatur im Wasser und Eis ist durchaus möglich, da Wasser stark unterkühlt werden kann. Bei einer Erhöhung der Temperatur kehren sich die Verhältnisse um und es tritt das Schmelzen von Eis ein. Allerdings ist eine identische Temperatur im Eis und im Wasser kaum zu erwarten. Die Triebkraft für den Schmelzprozess entspricht dann nicht  $\Delta_m G$ .

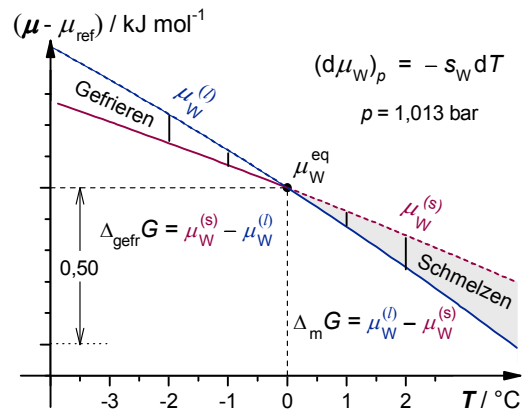


Abb. 14.3 Einfluss der Temperatur auf das Phasengleichgewicht Eis/Wasser.

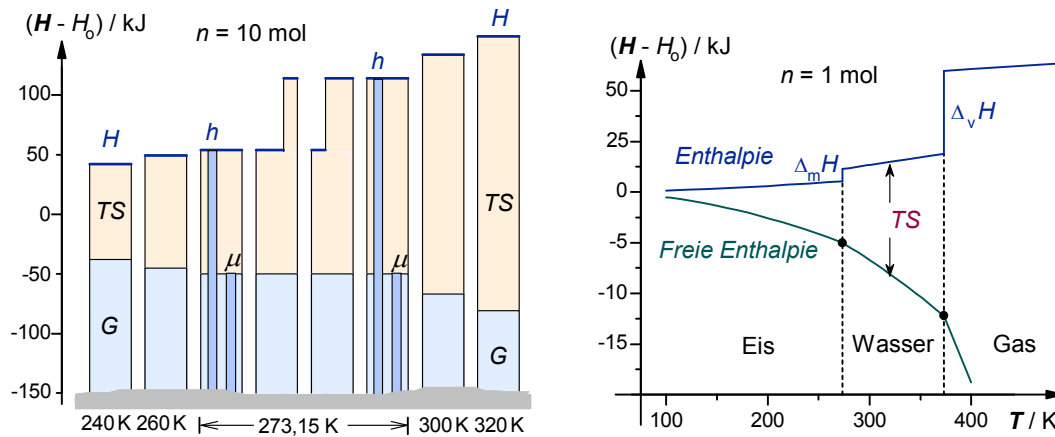
Beispiel 14.3: Die Aufspreizung der Kurven wird hier durch die Werte der molaren Entropie des Wassers in der flüssigen und der festen Phase bestimmt, z. B. für den Prozess des Gefrierens bei  $-1\text{ °C}$ :

$$\Delta_{\text{gefr}} G = \mu^{(s)} - \mu^{\text{eq}} - (\mu^{(l)} - \mu^{\text{eq}}) = (-s^{(s)} + s^{(l)}) \cdot (T - T^{\text{eq}}) = 21,99\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (-1\text{ K}) = -0,022\text{ kJmol}^{-1}.$$

In Abb. 14.4 ist die Erwärmung von Eis über die Schmelztemperatur hinweg dargestellt, und zwar sowohl in einem Säulendiagramm, wie auch in einer graphischen Auftragung. Während die Enthalpie nur als Differenz (hier bezogen auf ihren Wert bei  $0\text{ K}$ ) angegeben werden kann, ist der zugehörige Absolutwert der Entropie und damit auch der Betrag des Terms  $TS$  bekannt. Entsprechend der Definition der Freien Enthalpie als  $G \equiv H - TS$  kann diese daher ebenfalls als Differenz auf den Wert der Enthalpie bei  $0\text{ K}$  bezogen aufgetragen werden.

An den Phasenumwandlungspunkten wird Wärme isobar-isotherm übertragen. Dies wirkt sich auf die Enthalpie aus, nicht aber auf die Freie Enthalpie. Solange die Phasenumwandlung andauert, bleibt daher die Freie Enthalpie unverändert.

Bei der weiteren Erwärmung des nun flüssigen Reinstoffs, hier also von Wasser, nimmt der Term  $TS$  stärker zu als im Eis, da nun im Integral des Terms  $SdT$  ein sprunghaft höherer Betrag der Entropie auftritt. Dies äußert sich in einem Knick des Graphen bezüglich der Freien Enthalpie. Aufgrund der noch wesentlich stärkeren Vergrößerung der Entropie beim Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase ist dieser Knick beim Siedepunkt noch deutlicher ausgeprägt.



**Abb. 14.4** Verhalten der Enthalpie, des Terms  $TS$  sowie der Freien Enthalpie beim Erwärmen von Eis bzw. von Wasser. Links: Dargestellt ist die Erwärmung von 180 g Eis in einem Säulendiagramm. Eingezeichnet sind beim Schmelzpunkt auch die molare Enthalpie und die molare Freie Enthalpie (hier identisch mit dem chemischen Potential). Rechts: Graphisch dargestellt ist die Erwärmung von 18 g Eis und dann von Wasser bis über den Siedepunkt hinaus. Hier ist zu beachten, dass sich im Hinblick auf eine anschauliche Darstellung die Skalierung der Ordinate für die Enthalpie und die Freie Enthalpie um den Faktor 5 unterscheiden.

### 14.3.2.3 Einfluss des Drucks

Unter isothermen Bedingungen vereinfachen sich die Gleichungen (14.12a und b):

$$(d\mu_i^I)_{x_i=1,T} = v_i^I dp \quad (\text{Reinstoff in der Phase I}) \quad (14.15a)$$

$$(d\mu_i^{II})_{x_i=1,T} = v_i^{II} dp \quad (\text{Reinstoff in der Phase II}) \quad (14.15b)$$

Bei einer Auftragung des chemischen Potentials gegen den Druck resultieren Graphen, die denen im  $G, p$ -Diagramm der Abb. 10.10 (S. 183) entsprechen, also mit positiver Steigung und konvexer Form. Über einen kleinen Druckbereich hinweg können die Kurven als näherungsweise linear angesehen werden.

In Abb. 14.5 sind diese Graphen für die flüssige und gasförmige Form von Wasser dargestellt. Das Phasengleichgewicht mit dem chemischen Potential  $\mu_w^{\text{eq}}$  ist wiederum durch den Schnittpunkt der beiden Graphen festgelegt. Dieser liegt für eine Temperatur von 100 °C bei 1,013 bar. Durch teilweise Punktierung der Graphen wird berücksichtigt, dass bei der gewählten Temperatur unterhalb des Normalluftdrucks die flüssige Phase instabil

### Fragen zum Kapitel 16.3

- F- 16.3.a Gilt die Boltzmann-Verteilung nur für eine sehr große Teilchenmenge oder auch für ein einzelnes Molekül?
- F- 16.3.b Mit welcher Zustandsgröße lässt sich die Verteilung der Energie eines Moleküls auf seine Energieniveaus verändern?
- F- 16.3.c Wird die Boltzmann-Verteilung angewendet, um für ein einzelnes Molekül die Verteilung seiner Energie auf verschiedene Energieniveaus zu ermitteln?
- F- 16.3.d Welche mittlere Energie hat im obigen Beispiel das Molekül mit  $\Delta\varepsilon = 2 kT$ ?
- F- 16.3.e Ein Molekül hat u. a. die Energieniveaus  $\varepsilon_1 = 2,50 \cdot 10^{-20}$  J und  $\varepsilon_2 = 1,25 \cdot 10^{-20}$  J. Wie groß ist das Besetzungsverhältnis der Niveaus 1 und 2 bei 25 °C und bei 500 °C?

## 16.4 Die molekulare Zustandssumme (Molekülzustandssumme)

### 16.4.1 Energieniveaus und Exponentialterme

Ein gasförmiges Molekül kann zur Veränderung seiner freien Bewegung Energie in kleinsten Beträgen aufnehmen. Die Translationsenergie lässt sich somit kontinuierlich verändern und die für das Molekül erreichbaren Energieniveaus der Translation liegen extrem eng beieinander (vgl. Abb. 17.1 (S. 337)). Demgegenüber wird eine Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit eines Moleküls durch die Übertragung molekülspezifischer Beträge an Energie erreicht. Die Rotationsenergie kann somit nur durch bestimmte Energiequanten verändert werden. Die vom Molekül besetzbaren (erlaubten) Energieniveaus der Rotation, liegen zwar eng beieinander, sind aber doch eindeutig abgestuft. Noch ausgeprägter zeigt sich dieses Verhalten bei der Veränderung der Schwingungsfrequenz eines Moleküls oder auch der Oszillation eines Teilchens in einem Kristall. Die Schwingungsenergie (*Oszillationsenergie*) kann nur in Energiequanten verändert werden, die mit der Eigenfrequenz zusammenhängen und u. U. beträchtliche Energiewerte haben. Die für das Molekül erlaubten Energieniveaus sind daher deutlich abgestuft.

Der Energiewert  $\varepsilon_i$  eines Energieniveaus sagt uns, welchen Betrag an Energie (Rotationsenergie, Schwingungsenergie usw.) ein Teilchen haben bzw. aufnehmen muss, um dieses Niveau zu besetzen. Wenn wir diese Energie auf einen festgelegten Nullpunkt beziehen, können wir Absolutwerte der Energie angeben. Davon unterscheiden müssen wir den Energiebetrag  $\Delta\varepsilon$ , den ein Teilchen beim Übergang von einem auf ein anderes Niveau aufnimmt oder abgibt.

Die *diskreten Energieniveaus* der Rotation und der Schwingung sind molekülspezifisch festgelegt und können aus Moleküldaten berechnet werden. Sie lassen sich aber auch mit Hilfe der IR- oder Raman-Spektroskopie bzw. der Mikrowellenspektroskopie experimentell sehr genau ermitteln. Basis dafür ist die Beziehung zwischen der Teilchenenergie  $\varepsilon$  (in J) und der Frequenz  $\nu$  (in  $\text{s}^{-1}$ ) bzw. der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} \quad \text{mit} \quad \tilde{\nu} = 1/\lambda \quad \text{und} \quad \nu = c\tilde{\nu} \quad (16.11)$$

$h$  = Plancksche Konstante ( $= 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js),  $c$  = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ( $= 2,998 \cdot 10^8$   $\text{ms}^{-1}$  und  $\lambda$  = Wellenlänge).

Für jedes Molekül und für jede Anregungsart (z. B. Rotation und Schwingung) gibt es eine Vielzahl charakteristischer erlaubter Energieniveaus  $\varepsilon_i$ . Der Index  $i$  steht hier nicht für die Art des Moleküls, sondern für die Nummer des relevanten Energieniveaus, indem diese in Bezug auf ihre zunehmende Energie von 0, 1, 2 ... durchgezählt werden.

Ein Molekül besetzt also einen bestimmten Energiezustand, der durch seinen *Energieeigenwert*  $\varepsilon_i$  charakterisiert wird. Bei Kenntnis der Zahl aller Moleküle  $N_i$  mit ihren individuellen Energiewerten  $\varepsilon_i$  kann die Gesamtenergie  $E$  des Systems (bezogen auf einen festgelegten Nullwert der Energie) ermittelt werden. Division dieser Energie durch die Gesamtzahl  $N$  der Moleküle gibt die mittlere Energie  $\bar{\varepsilon}$  eines jeden Moleküls des Reinstoffs.

Zur Anregung der Rotation und der Schwingung eines zweiatomigen Moleküls mit äquidistanten Energieniveaus benötigen wir für die Besetzung des ersten angeregten Energieniveaus die Energie  $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = \varepsilon_1$  (mit  $\varepsilon_0 = 0$ ). Die Besetzung des zweiten angeregten Niveaus erfordert die Energie  $2\Delta\varepsilon$ , d. h.  $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1$  usw. Der für alle erlaubten Energieniveaus  $\varepsilon_i$  eines Moleküls gemeinsame Nenner  $kT$  im Quotienten  $\varepsilon_i/kT$  der Boltzmann-Verteilung entspricht der Energie, die wir zur Anregung eines Freiheitsgrads der Schwingung eines Moleküls benötigen. Der Bezug der Energieniveaus eines Moleküls auf die thermische Energie  $kT$  ermöglicht daher für jede Temperatur eine Bewertung des Energieniveaus bezüglich der Aufnahme von Energie.

Daher macht es Sinn, neben dem energetischen Zustand eines Niveaus einen auf die thermische Energie bezogenen Zustand festzulegen. Allerdings formulieren wir dazu nicht einfach den Quotienten  $\varepsilon_i/kT$ , sondern gemäß der Boltzmann-Verteilung den dimensionslosen Term  $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ , also den Zähler im rechten Quotienten der Gleichung (16.10).

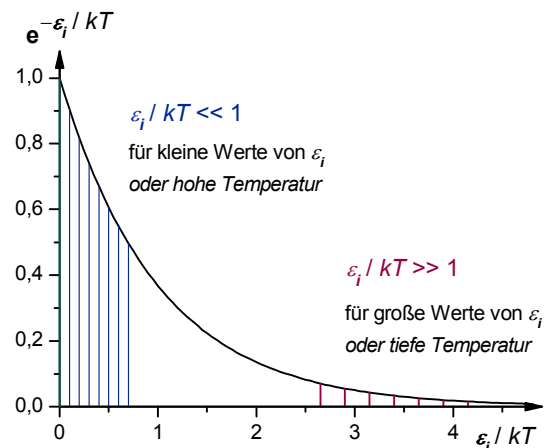
Die Quotienten  $\varepsilon_i/kT$  können Werte zwischen Null und Unendlich haben. Da der Quotient aber mit negativem Vorzeichen in einer einfachen Exponentialfunktion auftritt, liegen alle Werte des Terms  $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ , also die auf die thermische Energie bezogenen Zustände des Moleküls, zwischen 1 (für  $\varepsilon_i/kT \rightarrow 0$ ) und 0 (für  $\varepsilon_i/kT \rightarrow \infty$ ).

Die so definierten Zustände mit Werten nahe bei 1 weisen darauf hin, dass entweder die Energieniveaus nur eine sehr geringe Energie haben oder die Temperatur sehr hoch ist. Umgekehrt zeigen Werte nahe 0, dass die Energieniveaus eine für das Molekül fast unerreichbar hohe Energie haben oder aber die Temperatur sehr niedrig ist. In Abb. 16.3 sind diese Grenzfälle schematisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die in grüner Farbe eingetragene Strecke beim Abszissenwert 0 immer dann auftritt, wenn dem untersten Energieniveau die Energie Null zugewiesen wird.

**Abb. 16.3** Darstellung der Exponentialterme (Zustände) der Boltzmann-Verteilung. In jedem Fall tritt für das Energieniveau mit der als Null festgelegten Energie der Wert 1 auf. Die Werte der anderen Zustände liegen zwischen 1 und 0.

Für eine bestimmte Temperatur liegen alle Werte der Zustände nahe 1, wenn die Energie der Niveaus niedrig ist, sie sind aber nahe Null bei hohen Werten der Energieniveaus.

Bei vorgegebenen Energieniveaus haben die Zustände bei niedriger Temperatur Werte nahe 0, erreichen bei hoher Temperatur aber Werte nahe bei 1.



## 17 Anhang

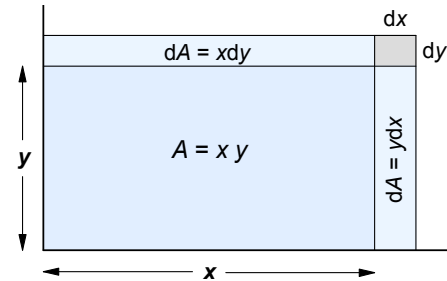
### A-1 Vollständiges und partielles Differential. Partielle Differentiation (S. 31)

Die Fläche eines Rechtecks kann als Zustandsgröße angesehen werden, da es bei einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Rechtecks auf einen neuen Wert gleichgültig ist, welche der beiden Seiten zuerst verändert wird. Bei mehreren Änderungen, aber Rückkehr zur ursprünglichen Fläche ist es auch belanglos, wie die vorübergehenden Änderungen vorgenommen wurden.

Legen wir entsprechend der nebenstehenden Abbildung ein Rechteck mit seiner linken unteren Ecke in ein kartesisches Koordinatennetz, dann ist seine Fläche  $A$  durch das Produkt der beiden Variablen  $x$  und  $y$  gegeben:

$$A = x \cdot y$$

Vergrößern wir  $y$  um die Strecke  $dy$ , bzw.  $x$  um die Strecke  $dx$ , dann gilt für die Änderung der Fläche  $dA$ :



$$dA = xdy \quad (\text{A-1.1}) \quad \text{bzw.} \quad dA = ydx \quad (\text{A-1.2})$$

Vergrößern wir sowohl  $y$  als auch  $x$ , dann tritt zusätzlich die Teilfläche  $dydx$  auf. Als Produkt zweier kleiner Größen kann diese Fläche jedoch gegenüber den durch die Gleichungen (A-1.1) und (A-1.2) gegebenen Flächen vernachlässigt werden, insbesondere dann, wenn die Änderungen  $dy$  und  $dx$  gegen Null gehen. Die Fläche  $dydx$  tritt überhaupt nicht in Erscheinung, wenn der zweite Schritt mit dem Ergebnis des ersten Schrittes durchgeführt wird, also in Gleichung (A-1.2) anstelle von  $y$  die Summe  $(y + dy)$  eingesetzt wird. Die Änderung  $dA$  der Fläche  $A$  bei gleichzeitiger oder sukzessiver Änderung von  $y$  und  $x$  (wobei die Reihenfolge der Änderung keine Rolle spielt) kann demnach in guter Näherung als die Summe von  $x dy$  und  $y dx$  beschrieben werden:

$$dA = xdy + ydx \quad (\text{A-1.3})$$

Nun gehen wir den umgekehrten Weg, d. h. wir überlegen uns, was passiert, wenn wir die Fläche  $A$  zunächst nach der Variablen  $x$  (unter Konstanthalten von  $y$ ) und dann nach der Variablen  $y$  (unter Konstanthalten von  $x$ ) differenzieren. Diese Art der Differentiation einer durch mehrere Variablen bestimmten Funktion nach nur einer der Variablen wird als partielle Differentiation bezeichnet. Um deutlich zum Ausdruck zu bringen, dass es weitere Variablen gibt, wird anstelle des Differentialzeichens  $d$  der Operator  $\partial$  (*ausgesprochen als "de"*) angeschrieben. Weiterhin wird der Differentialquotient in runde Klammern gesetzt und als Index werden diejenigen Variablen angegeben, die konstant gehalten werden, sofern dies nicht aus dem Zusammenhang heraus betrachtet ohnehin völlig klar ist. Die partielle Differentiation der Fläche des oben angegebenen Rechtecks wird daher folgendermaßen vorgenommen:

für konstantes  $y$ :  $(\partial A / \partial x)_y = y$  ( $\Rightarrow$  die Seite  $y$  des Rechtecks)

für konstantes  $x$ :  $(\partial A / \partial y)_x = x$  ( $\Rightarrow$  die Seite  $x$  des Rechtecks)

Substituieren wir nun die Faktoren  $y$  und  $x$  in Gleichung (A-1.3) durch diese partiellen Differentialquotienten, dann erhalten wir den Ausdruck für das vollständige Differential einer durch zwei Variablen bestimmten Funktion als Summe von zwei partiellen Differentialen:

$$dA = (\partial A / \partial x)_y dx + (\partial A / \partial y)_x dy \quad (\text{A-1.4})$$

Eine besondere Eigenschaft des vollständigen (bzw. totalen) Differentials zeigt sich, wenn wir die Änderung so durchführen, dass schließlich wieder der ursprüngliche Zustand der Funktion erreicht

wird (im vorliegenden Fall also die Ausgangsfläche). Dann ist die Änderung gleich Null und auch das vollständige Differential  $dA$  hat den Wert Null:

$$(\partial A/\partial x)_y dx + (\partial A/\partial y)_x dy = 0 \quad (\text{A-1.5})$$

Einfache Umformung ergibt den Zusammenhang:

$$(\partial y/\partial x)_A = -(\partial A/\partial x)_y / (\partial A/\partial y)_x \quad (\text{A-1.6})$$

Wird also der Wert der Zustandsgröße konstant gehalten (hier die Fläche des Rechtecks  $A$ , wie durch den Index  $A$  festgelegt), dann beschreibt diese Gleichung, wie sich bei Änderung einer Variablen der Wert der anderen Variablen ändern muss.

#### A-2 Satz von Schwarz (S. 32, 185)

Das Differential der Funktion  $Z(x,y)$  hat dann die Eigenschaften eines vollständigen Differentials, wenn gemäß dem Satz von Schwarz die gemischten zweiten Ableitungen identisch sind:

$$(\partial(\partial Z/\partial x)_y/\partial y)_x = (\partial(\partial Z/\partial y)_x/\partial x)_y \quad (\text{A-2.1})$$

Das Ergebnis der zweiten Ableitung ist also unabhängig von der Reihenfolge der Differentiation:

$$\partial^2 Z/\partial x \partial y = \partial^2 Z/\partial y \partial x \quad (\text{A-2.2})$$

#### A-3 Integration und Differentiation einfacher Funktionen (S. 40, 44, 48, 94)

Die Integration von  $dx$ ,  $x dx$ , und  $dx/x^2$  erfolgt nach den normalen Regeln der Integration, wobei der Ausdruck  $dx/x^2$  umgeschrieben wird in  $x^{-2} dx$ . Eine Besonderheit stellt jedoch entsprechend der nachfolgend gebrachten Zusammenhänge das Differential  $(dx/x) = d \ln x$  dar. Herleitung:

$$\ln x = z \Rightarrow d \ln x = dz \quad \text{bzw.} \quad x = e^z \Rightarrow dx = e^z dz \quad \text{oder} \quad dx/x = dz \quad (\text{A-3.1})$$

Bei der Integration von  $x^n dx$  ergibt sich somit (ohne das additive konstante Glied):

n	1	0	-1	-2
Funktion	$x dx$	$dx$	$x^{-1} dx$	$x^{-2} dx$
Integration	$\frac{1}{2} x^2$	$x$	$\ln x$	$-(1/x)$

Die Differentiation der Terme in der dritten Zeile liefert die Differentiale in der zweiten Zeile. Als Beispiel ist anhand der Gleichung des idealen Gases die Differentiation des Terms  $1/x$  angegeben:

$$(p)_{T,n} = nRT/V = \text{const.} (1/V) = \text{const.} V^{-1} \quad (\text{A-3.2})$$

$$(dp)_{T,n} = -(\text{const.} V^{-2}) dV = -(\text{const.}/V^2) dV \quad (\text{A-3.3})$$

Mit  $nRT/V = \text{const.} = pV$  folgt:

$$(\partial p/\partial V)_{T,n} = -(\text{const.}/V^2) = -(pV/V^2) = -(p/V) \quad (\text{A-3.4})$$

#### A-4 Virialansatz, Virialkoeffizienten (S. 52)

Die Abhängigkeit einer Größe  $y$  von einer Variablen  $x$  lässt sich als Potenzreihe darstellen. Oft kann die Reihe bereits nach wenigen Gliedern abgebrochen und trotzdem eine gute Annäherung an die tatsächliche Funktion erzielt werden.  $A$  wird als erster Virialkoeffizient bezeichnet,  $B$  als 2. Virialkoeffizient,  $C$  als 3. Virialkoeffizient usw.:

$$y = Ax^0 + Bx^1 + Cx^2 + Dx^3 \dots \quad (\text{A-4.1})$$

Wird für  $y$  der Term  $(pv^m/RT)_T$  genommen, kann als Variable  $x$  entweder der Druck oder das reziproke molare Volumen gewählt werden. Durch diese Wahl wird der Wert des zweiten, dritten und vierten Virialkoeffizienten unterschiedlich festgelegt. Bei dem mit dem Druck als Variable

festgelegten Virialansatz für ein reales Gas werden die Virialkoeffizienten  $A' = 1, B', C'$  und  $D'$  angeschrieben, während bei einem mit dem reziproken molaren Volumen formulierten Virialansatz die Virialkoeffizienten  $A = 1, B, C$  und  $D$  verwendet werden:

$$(pv^m/RT)_T = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 \dots \quad (\text{A-4.2})$$

bzw.:

$$(pv^m/RT)_T = 1 + B/v^m + C/(v^m)^2 + D/(v^m)^3 \dots \quad (\text{A-4.3})$$

Die zweiten Virialkoeffizienten unterscheiden sich bei Anwendung der idealen Gleichung (nur zulässig bei niedrigen Drücken) mit  $p = RT/v^m$  bzw.  $B' = B/RT$  um den Faktor  $RT$ .

Somit gilt für den nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochenen Virialansatz bezüglich  $p$ :

$$(pv^m/RT)_T = 1 + B'p = 1 + (B/RT)p \quad \text{bzw.} \quad (pv^m)_T = RT + Bp \quad (\text{A-4.4})$$

Mit  $y = (pv^m)_T$  ist der erste Virialkoeffizient also der Term  $RT$ .

#### A-5 Kovolumen des van der Waalsschen Gases (S. 57)

Das in der van der Waalsschen Gleichung zu berücksichtigende Volumen  $b$  entspricht nicht dem Eigenvolumen eines Mols der Teilchen, sondern ist als Kovolumen um etwa den Faktor 4 größer.

Der Grund dafür liegt darin, dass zwei sich berührende Teilchen formal ein neues Teilchen mit größerem Radius  $R$  bilden. Unter der Annahme kugelförmiger Teilchen mit dem Radius  $r$  hat diese Zweiergruppe den Radius  $R = 2r$ .

Das Eigenvolumen eines Teilchens beträgt  $(4/3)\pi r^3$ . Das molare Eigenvolumen ist dann  $v_{\text{Eigen}}^m = N_A(4/3)\pi r^3$ . Der Volumenbedarf eines Paares beträgt  $(4/3)\pi R^3 = (4/3)\pi 8r^3$ . Das Volumen von  $(N_A/2)$  Paaren ist dann  $(1/2)N_A(4/3)\pi 8r^3 = 4N_A(4/3)\pi r^3 = 4 \cdot v_{\text{Eigen}}^m$ .

#### A-6 Zusammenhang zwischen $B$ und den Konstanten $a$ und $b$ (S. 59)

Ausgangspunkt ist die van der Waalssche Gleichung mit dem molaren Volumen (2.64) (S. 57):

$$(p + a/(v^m)^2) \cdot (v^m - b) = RT \quad (\text{A-6.1})$$

Ihre Ausmultiplikation liefert:

$$pv^m + (a/v^m) - pb - ab/(v^m)^2 = RT \quad (\text{A-6.2})$$

Bei nicht zu hohem Druck, d. h. relativ großem molarem Volumen, ist der Term  $(ab/(v^m)^2)$  mit den Korrekturgliedern  $a$  und  $b$  viel kleiner als die anderen Terme und kann demzufolge vernachlässigt werden. Weiterhin kann in dem Term  $(a/v^m)$  das molare Volumen nach der Zustandsgleichung des idealen Gases durch den Term  $v^m = (RT/p)$  ersetzt werden (im Term  $pv^m$  ist dies natürlich nicht zulässig!). Umstellung, d. h. Auflösung nach  $pv^m$ , ergibt dann:

$$pv^m \approx RT + bp - (a/RT) \cdot p = RT + (b - (a/RT)) \cdot p \quad (\text{A-6.3})$$

Nun schreiben wir den nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialansatz an:

$$(pv^m)_T = RT + B \cdot p \quad (\text{A-6.4})$$

Koeffizientenvergleich liefert dann den gesuchten Zusammenhang:

$$B = b - (a/RT) \quad (\text{A-6.5})$$

#### A-7 Bestimmung der van der Waalsschen Konstanten $a$ und $b$ (S. 61)

Die Konstanten  $a$  und  $b$  können aus den Daten des kritischen Punktes berechnet werden. Zunächst wird die van der Waalssche Gleichung (2.64) (S. 57) nach dem Druck aufgelöst:

## Merktafel – Register

Titel	Nummer	Seite
Abhängigkeit des chemischen Potentials von $T$ , $p$ und $x_i$	Merktafel 73	168
Absoluter Nullpunkt der Temperatur	Merktafel 17	36
Adsorptionsisothermen	Merktafel 130	305
Allgemeine Gaskonstante	Merktafel 21	45
Arbeitsformen	Merktafel 128	299
Aufspaltung von $\Delta G$	Merktafel 94	225
Aufspaltung der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta H$	Merktafel 90	217
Äußere und Innere Energie	Merktafel 1	4
Azeotrope Punkte im Siedediagramm	Merktafel 126	295
Bilanzgleichung der molaren Reaktionsgrößen	Merktafel 92	220
Boltzmann-Verteilung	Merktafel 131	311
Boyle–Punkt	Merktafel 24	55
Boyle–Temperatur	Merktafel 23	53
Chemisches Potential - Definition	Merktafel 67	154
Chemisches Potential in idealer flüssiger Mischung	Merktafel 68	156
Chemisches Potential in Lösungen	Merktafel 71	165
Chemisches Potential in realer flüssiger Mischung	Merktafel 69	158
Chemisches Potential mit der Aktivität	Merktafel 72	167
Chemisches Potential von reinen Gasen	Merktafel 70	161
Clausius–Clapeyronsche Gleichung	Merktafel 115	268
Daltonsches Gesetz	Merktafel 58	136
Definition des pH-Wertes	Merktafel 99	232
Definition des pK-Wertes	Merktafel 98	232
Die sechs fundamentalen Zustandsgrößen	Merktafel 5	10
Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	Merktafel 15	26
Dritter Hauptsatz der Thermodynamik als Gleichung	Merktafel 51	116
Druckabhängigkeit der Zellspannung ( <i>EMK</i> )	Merktafel 113	258
Dulong–Petitsche Regel	Merktafel 37	85
Einfluss des Luftdrucks auf den Dampfdruck von Wasser	Merktafel 116	273
Elektrochemische Zelle und Halbzelle	Merktafel 104	242
Elektrochemisches Potential	Merktafel 106	244
Elektroden erster und zweiter Art	Merktafel 109	250
Enthalpie - allgemeine Definition	Merktafel 32	73
Entropie: Definition mit der reversibel übertragenen Wärme	Merktafel 49	113
Entropie: Definition nach Boltzmann	Merktafel 50	115
Ergänzungsgröße $SdT$	Merktafel 55	130
Ergänzungsgröße (in geschlossenen Systemen) $Vdp$	Merktafel 33	73
Erster Hauptsatz der Thermodynamik	Merktafel 13	25
Erster Hauptsatz der Thermodynamik mit Volumenarbeit	Merktafel 30	67
Eutektikum	Merktafel 127	298
Exergonische und endergonische Prozesse	Merktafel 85	213
Exotherme und endotherme Prozesse	Merktafel 62	146
Expansion eines idealen Gases ins Vakuum	Merktafel 44	100
Experimentelle Bestimmung von $\Delta H$ und von $\Delta G$	Merktafel 102	239
Extensive und intensive Größen	Merktafel 4	9
Faraday-Konstante	Merktafel 105	243

Freie Energie	Merktafel 56	131
Freie Enthalpie	Merktafel 57	134
Freie Reaktionsenthalpie und Freie Standardreaktionsenthalpie	Merktafel 87	214
Fundamentalgleichung der Enthalpie	Merktafel 75	171
Fundamentalgleichung der Freien Energie	Merktafel 76	172
Fundamentalgleichung der Freien Enthalpie	Merktafel 77	173
Fundamentalgleichung der Inneren Energie	Merktafel 74	171
Galvanipotentiale und Galvanispannung	Merktafel 103	241
Galvanische Zelle und Elektrolysezelle	Merktafel 111	256
Gefrierpunktsabsenkung	Merktafel 120	281
Gesetz von Boyle	Merktafel 18	40
Gibbssche Phasenregel	Merktafel 124	288
Gleichgewichtsbedingung	Merktafel 89	215
Gleichgewichtskonstante $K$ und ihr Zusammenhang mit $\Delta G^\circ$	Merktafel 97	229
Gleichgewichtskonstanten: Abhängigkeit von $T$ und $p$	Merktafel 101	238
Hess'scher Satz	Merktafel 83	206
Ideale flüssige Mischung	Merktafel 3	8
Ideale Gase	Merktafel 2	8
Innere Energie des idealen Gases bei isothermen Prozessen	Merktafel 35	80
Innere Energie eines Reinstoffs	Merktafel 27	64
Innere Energie und Enthalpie	Merktafel 34	74
Innere Energie, statistische Festlegung	Merktafel 137	324
Intensive Stoffmengengrößen in homogenen Mischungen	Merktafel 59	139
Inversionstemperatur	Merktafel 79	189
Irreversible Volumenarbeit	Merktafel 39	91
Isobare Enthalpieänderung: Wärme - Elektrische Arbeit	Merktafel 31	72
Isobare Volumenarbeit	Merktafel 43	98
Isochore molare Wärmekapazität mehratomiger Gase	Merktafel 36	81
Isotherme und adiabatische Prozesse bei idealen Gasen	Merktafel 52	119
Kanonische Zustandssumme	Merktafel 135	323
Kolligative Eigenschaften	Merktafel 123	288
Kritischer Punkt	Merktafel 26	61
Kühlschrank / Klimaanlage: Leistungszahl	Merktafel 48	109
Massenwirkungsgesetz (MWG)	Merktafel 95	226
Mischungsenthalpie bei idealer und realer Vermischung	Merktafel 63	147
Mittlere molare Mischungsentropie idealer Mischungen	Merktafel 66	151
Mittlere molare und differentielle Mischungsenthalpien	Merktafel 64	149
Mittlere molekulare Energie	Merktafel 134	316
Molare Freie Reaktionsenthalpie mit den Aktivitäten	Merktafel 88	215
Molare Freie Reaktionsenthalpie mit den chemischen Potentialen	Merktafel 86	213
Molare Innere Energie	Merktafel 28	66
Molares Volumen bzw. partielles molares Volumen	Merktafel 60	140
Molares Volumen des idealen Gases	Merktafel 19	41
Molekulare Zustandssumme	Merktafel 133	315
Nernstsche Gleichung	Merktafel 110	253
Nernstscher Verteilungssatz	Merktafel 122	287
Nichtvolumenarbeit (ohne technische Arbeit)	Merktafel 29	67
Normalwasserstoffelektrode (NHE)	Merktafel 107	247
Nullter Hauptsatz der Thermodynamik	Merktafel 16	26

Nutzarbeit beim Carnotschen Kreisprozess	Merktafel 46	106
Osmotischer Druck	Merktafel 121	286
Partielle molare Enthalpie in idealer Mischung	Merktafel 61	145
Partielle molare Entropie in idealer Mischung	Merktafel 65	151
Phasengleichgewichtsbedingung	Merktafel 114	261
Physisorption – Chemisorption	Merktafel 129	304
Poissonsche Gleichung	Merktafel 42	97
Prozessgrößen	Merktafel 8	21
Raoultssches Gesetz	Merktafel 118	278
Raoultssches und Henrysches Gesetz	Merktafel 125	290
Reversible adiabatische Volumenarbeit idealer Gase	Merktafel 41	96
Reversible isotherme Volumenarbeit (ideales Gas)	Merktafel 40	94
Sackur-Tetrode-Gleichung	Merktafel 138	328
Sätze von der Erhaltung der Masse und der Energie	Merktafel 12	25
Satz von Kirchhoff	Merktafel 100	235
Sieden (Kriterium)	Merktafel 117	273
Siedepunktserhöhung	Merktafel 119	280
Standardelektrodenpotentiale (Standardredoxpotentiale)	Merktafel 108	248
Standardzustand für Bildungsenthalpien	Merktafel 84	207
Temperatur und Innere Energie	Merktafel 6	16
Temperaturabhängigkeit der Zellspannung ( <i>EMK</i> )	Merktafel 112	258
Thermodynamische Potentiale	Merktafel 78	177
Triebkraft isobar-isothermer Prozesse	Merktafel 93	221
Triebkraft und reversible Nutzarbeit	Merktafel 81	196
Triebkraft von Prozessen bei Veränderung der Stoffmenge	Merktafel 91	220
Triebkraft, allgemeine Festlegung	Merktafel 80	195
Van der Waalssche Gleichung	Merktafel 25	57
Van 't Hoffssche Reaktionsisotherme	Merktafel 96	228
Verschiedenartige Zustände eines Moleküls	Merktafel 132	314
Volumenarbeit (bei der Expansion)	Merktafel 11	24
Vorzeichen der Prozessgrößen	Merktafel 9	22
Vorzeichen der molaren Reaktionsenthalpie	Merktafel 82	204
Wärme	Merktafel 10	22
Wärmekapazität nach Debye	Merktafel 38	85
Wärmepumpe: Leistungszahl	Merktafel 47	108
Wasser: Molare Masse und molares Volumen	Merktafel 7	20
Wertigkeit der Energie	Merktafel 54	125
Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses	Merktafel 45	106
Zusammenhang von $Q$ und $q$	Merktafel 136	323
Zustandsfläche des idealen Gases	Merktafel 22	46
Zustandsgleichung des idealen Gases	Merktafel 20	45
Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (mit der Entropie)	Merktafel 14	26
Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (erweitert)	Merktafel 53	125