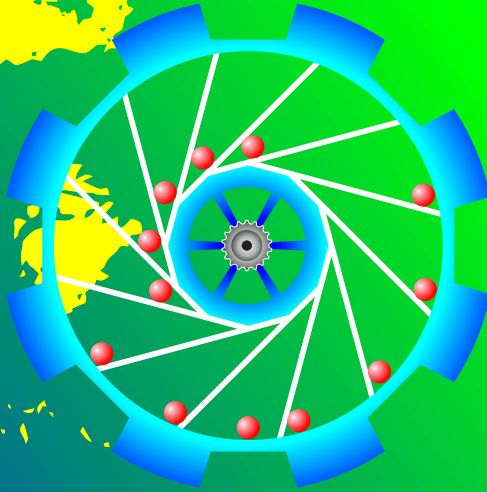


Ausgewählte Gedanken zur Thermodynamik

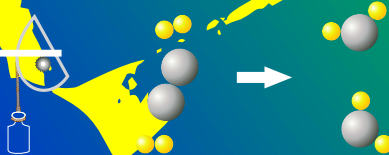
Ein Weg zum chemischen Potential



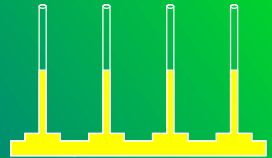
D. Sauermann
F. W. Seeberger



Chemische Energetik



Enthalpie & Entropie



Chemisches Potential

Prof. Dr. Dieter Sauermann

www.wikichemie.de/sauermann.html

PROF. DR. DIETER SAUERMAN, N,
FRANK WOLFRAM SEEBERGER:

Ausgewählte Gedanken zur Thermodynamik
Ein Weg zum chemischen Potential

Münster und München am 14. Dezember 2017 (κ)
17.09.2008 (α)

Tablet Edition
14. Dezember 2017 (α)

TITELBILD: *Perpetuum Mobile*

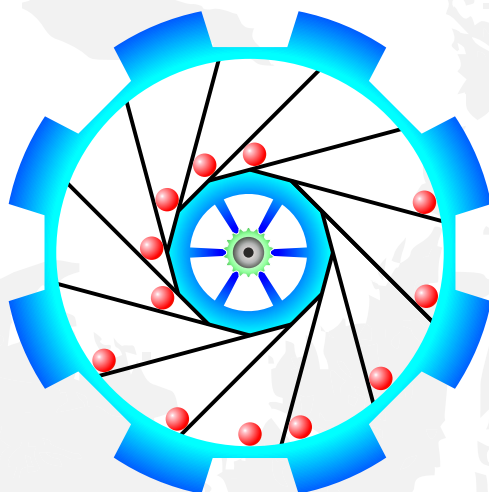
Josiah Willard Gibbs (1839–1903),
u. a. Begründer des chemischen Potentials.

GRAPHIK & TEXTSATZ: *Frank W Seeberger*

mail@[EduChem.eu](mailto:mail@EduChem.eu)

Ausgewählte Gedanken zur Thermodynamik

Ein Weg zum chemischen Potential



D. Sauermann
F. W. Seeberger

Prof. Dr. Dieter Sauermann

www.wikichemie.de/sauermann.html

PROF. DR. DIETER SAUERMAN, FRANK WOLFRAM SEEBERGER:

Ausgewählte Gedanken zur Thermodynamik
Ein Weg zum chemischen Potential

Münster und München am 14. Dezember 2017 (κ)
17.09.2008 (α)

Tablet Edition
14. Dezember 2017 (α)

TITELBILD: *Perpetuum Mobile*
Josiah Willard Gibbs (1839–1903),
u. a. Begründer des chemischen Potentials.

GRAPHIK & TEXTSATZ: *Frank W Seeberger*

mail@[EduChem.eu](mailto:mail@EduChem.eu)

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

iii

1. Modellvorstellungen zur chemischen Energetik	1
1.1. Wie das Massenwirkungsgesetz entstanden ist	1
1.2. Bilder und bewegte Teilchen	3
1.2.1. Kraftwirkungsfeld von Teilchen	3
1.2.2. Gegenseitige Anziehung der Teilchen	3
1.2.3. Verknüpfung von Teilchen	4
1.2.4. Ideales Gas – reales Gas	5
1.2.5. Temperatur	5
1.2.6. Innere Energie	7
1.2.7. Wärme – Wärmeübertragung – Wärmemenge	8
1.2.8. Wärmekapazität	8
1.2.9. Mischungswärme, Phasenumwandlungswärme, Reaktionswärme	10
1.2.10. Erwärmen = Temperaturerhöhung	11
1.2.11. Abkühlen	11
1.2.12. Wärme zuführen – Kühlen	12
1.2.13. Druck	12
1.2.14. Phase	13
Exkurs 1 – Physikalische Größen	14
Exkurs 2 – Elektrische Größen	15
1.2.15. Ideale Lösung – reale Lösung	16
1.2.16. Energieübertragung „von Teilchen zu Teilchen“	17
1.2.17. „Tischtennisschlägereffekt“	18
1.2.18. Wärme und Arbeit als „Differenzgrößen“	18
1.2.19. Zu- & Abfuhr von Wärme	21
1.2.20. Zu- & Abfuhr von Arbeit	22
1.2.21. Konzentration	25
1.3. Ein Gas dehnt sich aus	29
1.3.1. Fall 1	29
1.3.2. Fall 2	31
1.3.3. Fall 3	32
1.3.4. Fall 4	33



1.3.5.	Fall 5 (Adiabatisch)	34
1.3.6.	Fall 6	37
1.3.7.	Post scriptum	39
1.3.8.	Datenvergleich der verschiedenen Apparaturen	39
1.4.	Die Suche nach dem „Von Selbst“	40
1.5.	Wiederholung	46

2. Enthalpie & Entropie **47**

2.1.	Die Suche nach einer Größe...	47
2.2.	Die Entropie als Zustandsgröße	47
2.3.	Die Differenzbildung von Entropiegrößen	49
2.4.	Rechnerische Verfolgung der Entropieänderung bei <i>Expansion</i>	50
2.5.	Mischen zweier idealer Gase; Entropie der Mischung	51
2.5.1.	Beschreibung anhand der Volumina	53
2.5.2.	Beschreibung anhand der Konzentrationen	55
2.5.3.	Gibt es nicht auch eine Reaktionsentropie?	58
2.5.4.	Hinweise	60
2.6.	Hinführung zur Reaktionsentropie	62
2.7.	Ein allgemeingültiges „von Selbst“,	70
2.7.1.	Zwischenbemerkung	70
2.7.2.	Bildung von ΔG_R an einer Modell-Reaktion	71
2.8.	Zusammenfassender Denkfad	76

3. Von der Freien Enthalpie zum Chemischen Potential **77**

3.1.	Bildliche Verdeutlichung	79
3.2.	Denkfad für die Entwicklung des chemischen Potentials	84

Index **86**

Vorwort

Zum Gebiet der Thermodynamik werden eine Vielfalt von naturwissenschaftlichen Erscheinungen gerechnet, die in der Regel mit Energiegrößen verbunden sind. Das einheitliche dazugehörige Denkgebäude ist von den **Theoretischen Physikern** entwickelt worden. Da die Sprache der Physiker durchwegs die mathematische Ausdrucksweise ist, findet der „Nicht-Physiker“, z. B. der Chemiker, nur sehr schwer Zugang zu dieser Gedankenwelt. Denn meistens fehlt ihm die entsprechende mathematische tiefgehende Ausbildung und Übung.

Hinter der mathematischen Beschreibung von Phänomenen stecken aber häufig verständliche Bilder und Modellvorstellungen. Werden diese „vorbereitend für den Unterricht“, also *propädeutisch*, an den Anfang gestellt, dann kann die dazugehörige Mathematik und Theorie einsichtig werden. Daher ist in dieser Abhandlung versucht worden, von dieser Bildhaftigkeit ausgehend dem Physiker immer etwas mehr abstrakter zu folgen, bis in diesem Fall zum chemischen Potential. Der Weg führt vom grundlegenden Verständnis des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik über die Entwicklung des Begriffes Entropie und Freie Enthalpie (Freie Energie).

Ausgehend für diese Abhandlung war die Fragestellung von Chemielehrern, wie denn das Massenwirkungsgesetz *thermodynamisch* zu Stande kommt. Insofern habe ich die dazugehörigen Gedanken aus der chemischen Thermodynamik herausgezogen und zusammengestellt. Die Abhandlung wendet sich also an interessierte Lehrende der Chemie, denen Entropie und freie Enthalpie schwer zu verdauende Wesen sind. Womöglich findet sich ein Lehrer im Unterricht besser zurecht, wenn er in der Thermodynamik weit über seinem Unterrichtsstoff steht. Vielleicht führt das Verständnis auch dazu, die Begriffe Entropie und Freie Enthalpie aus dem Unterrichtskonzept für die Schüler herauszunehmen! Denn diese Sachfragen sind eigentlich für das Studium an Hochschulen bestimmt.

Diese Abhandlung fußt auf der *konventionellen Thermodynamik*, wie sie hauptsächlich von Max Plank mit entwickelt worden ist. Für das Verständnis der thermodynamischen Grundlagen scheint mir dies der beste Einstieg.

Aus der konventionellen Thermodynamik heraus ist die *statistische Thermodynamik* entwickelt worden. Das Ziel dabei ist, die bekannten thermodynamischen Größen nicht vom makroskopischen aus, sondern von der submikroskopischen Sicht der Teilchen aus zu betrachten und zu berechnen. Dazu ist eben die Statistik notwendig! Aus diesem Bereich erscheint dann immer wieder in den Schullehrbüchern der Begriff der Entropie als *Zustand der Unordnung*, völlig unverstanden und nutzlos zum Einsatz.

Insofern soll diese Abhandlung auch dazu dienen, daß die Lehrenden der Chemie an Schulen überdenken, welche Begriffe aus der Thermodynamik sie ihren Schülern zum Verständnis anbieten.

Dieter Saueremann

München im Januar 2017

Vorbemerkung für den Leser

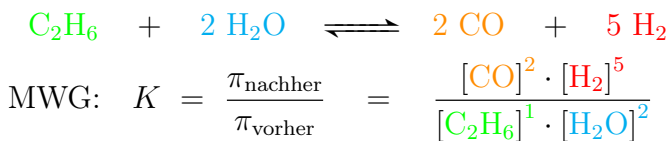
In dieser Abhandlung werden die Energien („Wärmemengen“) nach alter Überlieferung noch mit der Maßeinheit **Kalorie** (cal) verwendet. In welcher Maßeinheit die Energien angegeben werden, ist für die Grundüberlegungen in der Thermodynamik völlig belanglos. Für den Leser dürfte es kein Problem sein, im Bedarfsfall die Kalorien in **Joule** umzurechnen: $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$.

1. Modellvorstellungen zur chemischen Energetik

1.1. Schematische Übersicht, wie das Massenwirkungsgesetz entstanden ist

Die Überlegungen sind rückwärts aufgerollt. Das mathematische Schema ist lückenhaft. Alle nicht direkt für den Gedankengang erforderlichen Größen sind übersichtshalber weggelassen.

Überlegungsbeispiel:

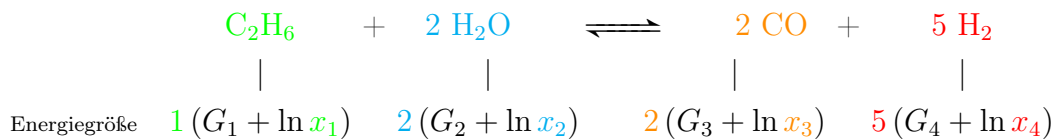


K war im thermodynamischen Rechengang vorher als logarithmische Größe vorhanden:

$$\ln K = \underbrace{2 \ln [\text{CO}] + 5 \ln [\text{H}_2]}_{\text{nachher (Ende)}} - \underbrace{1 \ln [\text{C}_2\text{H}_6] - 2 \ln [\text{H}_2\text{O}]}_{\text{vorher (Anfang)}}$$

Die logarithmischen Konzentrationsgrößen sind Teile von Energiegrößen der einzelnen beteiligten Substanzen (Konzentrationsabhängigkeit). Nennen wir eine Energiegröße vereinfacht (mit Lücke!):

„G	+	ln x“
reine Substanz		Abnahme durch Verdünnung oder Zunahme durch Konzentrierung



Unser Beispiel:

Im Gleichgewicht ist die **Energiedifferenz** = 0
 $\Delta_{(\text{nachher} - \text{vorher})}$

oder: Die Energien müssen sich von „vorher“ nach „nachher“ ausgeglichen haben. Die Summe „links“ und die Summe „rechts“ muß im Gleichgewicht **gleich groß** sein.

$$\underbrace{1 G_1 + 1 \ln x_1 + 2 G_2 + 2 \ln x_2}_{\text{vorher}} = \underbrace{2 G_3 + 2 \ln x_3 + 5 G_4 + 5 \ln x_4}_{\text{nachher}}$$

mathematisch: alle G -Größen links, alle logarithmischen Größen rechts:

$$\underbrace{1 G_1 + 2 G_2 - 2 G_3 - 5 G_4}_{\text{Energiegrößen der reinen Substanzen}} = \underbrace{2 \ln x_3 + 5 \ln x_4 - 1 \ln x_1 - 2 \ln x_2}_{\text{Energiekorrektur bei Verdünnung bzw. Konzentrierung}}$$

$$\Delta G_{\text{rein}} \hat{=} \ln \frac{x_3^2 \cdot x_4^5}{x_1^1 \cdot x_2^2} = \ln K$$

Frage: Wo kommen diese Energiegrößen „ $G + \ln x$ “ her?

Physikalische begriffliche Voraussetzungen

1. mechanisches Pendel
2. potentielle Energie
3. kinetische Energie
4. Stoßgesetze

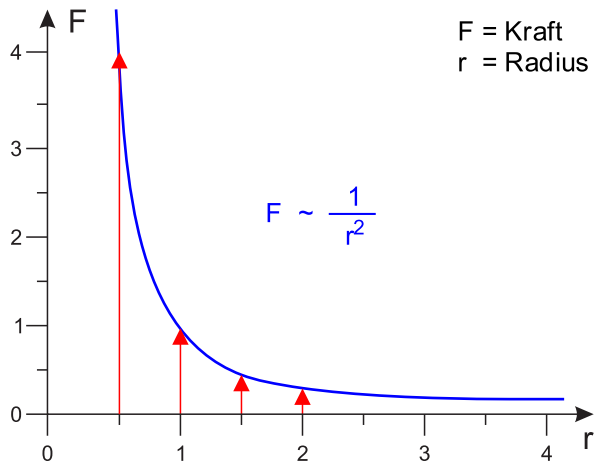
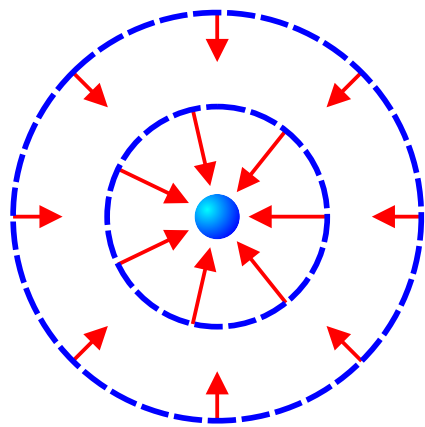
Die „klassische Thermodynamik“ (Thermostatik) kennt

- keine Teilchen. **Bilder** mit Teilchen sind aus der *statistischen* Thermodynamik zum besseren Verständnis ausgeliehen
- keine Zeit
- nur Gleichgewichtszustände
- keine Kinetik, also keine Reaktionsmechanismen, die zum Erreichen der Gleichgewichtszustände führen.

1.2. Bilder und bewegte Teilchen

1.2.1. Kraftwirkungsfeld von Teilchen

Ob räumlich gerichtete oder ungerichtete Wirkungen, die Kräfte auf einen Normkörper nehmen mit der Entfernung vom betrachteten Teilchen rapide ab (Sonne, Erde, Mond). Um ein kugelsymmetrisches Teilchen bilden die Punkte mit dem gleichen Betrag der Anziehungskraft auf einen Normkörper eine Kugelfläche.



1.2.2. Gegenseitige Anziehung der Teilchen

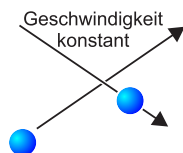
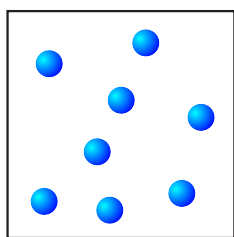
Je kleiner der Abstand der Teilchen zueinander, desto größer zunächst die Anziehungskraft (bei noch größerer „Annäherung, Berührung“ stoßen sie sich dann kräftig ab!). Bei Vergrößerung des Abstandes auf mehrere Teilchendurchmesser wird der Betrag der gegenseitigen Kraft vernachlässigbar klein.

Zwei Teilchen besitzen im gegenseitigen Anziehungsbereich potentielle Energie zueinander.

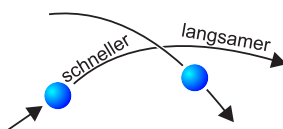
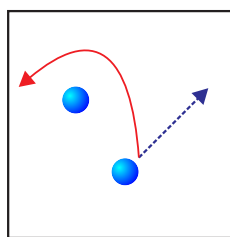
1.2.4. Ideales Gas – reales Gas

1.2.4.1. Ideales Gas

Beim *idealen Gas* fliegen die Teilchen völlig getrennt und chaotisch im Raum. Die potentielle Energie der Teilchen gegeneinander ist gegenüber der kinetischen Energie vernachlässigbar. Im Idealfall soll ein Teilchen von den Fernwirkungskräften der anderen nichts wissen. Daher gerade Flugbahn bei konstanter Geschwindigkeit des Teilchens bis zum nächsten Zusammenstoß.



Ideales Gas



Reales Gas

1.2.4.2. Reales Gas

Im *realen Gas* wirken die gegenseitigen Anziehungskräfte der Teilchen untereinander. Insofern spielen die Teilchen neben ihrer kinetischen Energie mit ihrer *potentiellen Energie*.

Die Teilchen werden ständig beschleunigt und abgebremst. Die Aufschlagsrate der Teilchen auf die Wände (Druck, siehe Seite 12) ist in der Regel kleiner, verglichen mit dem idealen Gas.

Stellt man plötzlich ein größeres Volumen zur Verfügung, in das die Teilchen ohne äußere Fremtteilchen zu beschleunigen oder zu heben, einströmen können, werden die Teilchen durch die gegenseitigen Kraftwirkungen langsamer. Die kinetische Energie wird kleiner, die Temperatur (siehe Abschnitt 1.2.5) sinkt.

1.2.5. Temperatur

In einem *idealen Gas* ist der Wert der statistischen mittleren kinetischen Energie der sich wahllos bewegenden oder schwingenden Teilchen der Temperatur proportional. Die statistische Bewegung muß in alle drei Raumrichtungen gleich sein. Bei gleichen Teilchen, die alle die gleiche Masse besitzen, kann man sich bei einem Gas qualitativ auf die mittlere „Fluggeschwindigkeit“ beschränken.

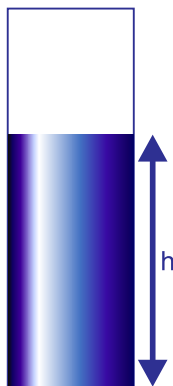
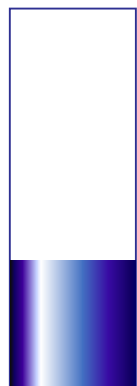
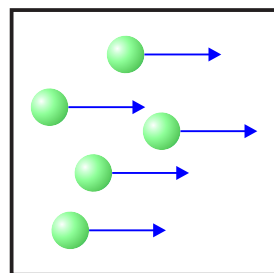
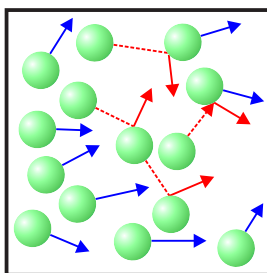
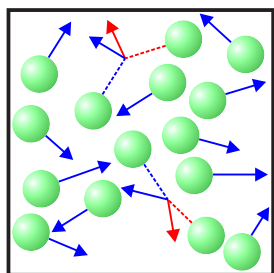
Die Temperatur in einem Gas wird nur von der „Translationsenergie“ bestimmt. Das ist die Energie, die (bei gleicher Teilchensorte) durch die mittlere „Fluggeschwindigkeit“ der Teilchen gegeben ist.

Beträge der weiteren Energien, z. B. Drehbewegungen und Schwingungsbewegungen der Moleküle, zählen nicht zur „Translationsenergie“.

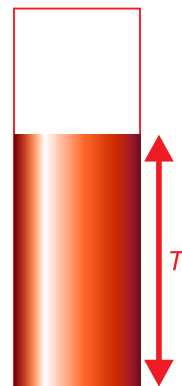
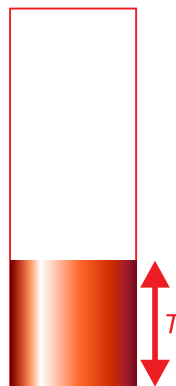
Die Temperatur könnte man in Analogie zu der Höhe einer Wassersäule als Maß für die Energiemenge auffassen. So birgt die höhere Temperatur in einem Behälter bei gleicher Teilchenanzahl eine größere Energiemenge. In diesem Sinne gilt das allgemein.

Bei einer Flüssigkeit (und bei einem realen Gas) wird die geradlinige Bewegung der Teilchen durch ständiges Abbremsen, Beschleunigen und Umleiten im Bereich der Kraftfelder der Nachbarpartikel völlig unregelmäßig, ein Zwischenzustand „zwischen Schwingung und geradliniger Fortbewegung“. Die Summierung der dadurch bedingten jeweiligen kinetischen Energien ist proportional der Temperatur.

In einem Festkörper wird die ganze freie Bewegung der Teilchen in eine chaotische Schwingung an festen Plätzen verwandelt. Diese kinetische Energie der gegeneinander schwingenden Gitterteilchen erweist sich in der Summe proportional zur Temperatur.



Wasserhöhe



„Energiehöhe“ ~ Temperatur

1.2.6. Innere Energie

Betrachtet man die Substanzen anhand eines mechanischen Teilchenmodells, dann läßt sich jedem Teilchen ein bestimmter Betrag an potentieller Energie der Teilchen gegeneinander und ein bestimmter Betrag an kinetischer Energie zuordnen.

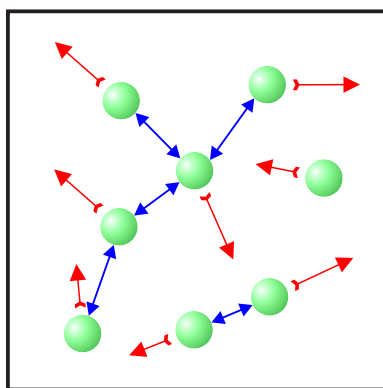
Die Summe von potentieller Energie und kinetischer Energie aller Teilchen einer Substanzmenge wird als deren *innere Energie* bezeichnet.

Die *potentielle Energie* eines Teilchenpaares ergibt sich aus der Lage des Teilchens im wirksamen Kraftfeld eines anderen Teilchens. Das bekannteste Beispiel wäre das Teilchenpaar Erde/Stein. Die Hubenergie, die man benötigt, um einen Stein von der Erde in das Weltall abzuheben, also um die beiden Teilchen zu trennen, würde der Chemiker als *Bindungsenergie* bezeichnen.

Das charakteristische für die potentielle Energie ist, daß sich die Teilchen durch Kraft-Fernwirkungen („Aufeinander-Zufallen“) gegenseitig beschleunigen können, also *ohne daß sie sich berühren*.

In dem Moment, wenn sich beim „Aufeinander-Zufallen“ die Teilchen treffen, ist die potentielle Energie der Teilchen gegeneinander in Bewegungsenergie umgesetzt worden. Alle Energiebeträge, die zum Teilchenknüpfen oder Teilchentrennen in Teilchenkraftfeldern umgesetzt werden, werden zur „potentiellen Energie“ gerechnet.

Dazu zählen alle Phasenumwandlungsenergien wie z. B. bei der Umwandlung von Diamant in Graphit, oder α -Eisen in γ -Eisen; Schmelzen, Verdampfen, Kondensieren und die Energieumsätze chemischer Reaktionen, z. B. Hanteln trennen, Teilchen in anderer Art zusammensetzen, usw.



kinetische Energie
 potentielle Energie

(nicht alle Wechselwirkungen eingezeichnet)

1.2.7. Wärme – Wärmeübertragung – Wärmemenge

Der Begriff *Wärme* wird in der Regel im Sinne von Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr (Wärmeentzug) verwendet.

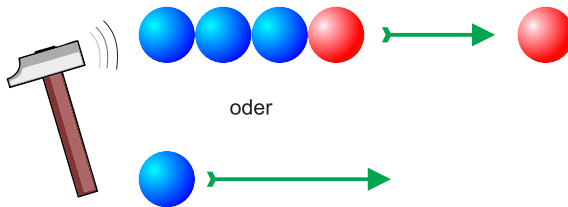
Wärmezufuhr durch ein Gas (z. B. Brenner) \sim *Energiezufuhr* (Energieangebot von außen) *in Form von kinetischer Energie*.

Ein Hammer besitzt in seiner Bewegungsphase kinetische Energie. Insofern ist der Hammer ein anschauliches Bild für das Angebot von kinetischer Energie zur Wärmeübertragung von einem idealen Gas zu einem anderen (eine Form der Energieübertragung).

Das Bild des Hammers hat den Vorzug, daß „gleichmäßige Hammerschläge“ gezählt werden können. Die Wärme wird als Wärmemenge (*Energiemenge*) quantifizierbar.

Eine zugeführte Energiemenge ist von der *Anzahl* der Schläge und der Intensität der Schläge abhängig. *Sie kann also gezählt werden!* Im Modell bilden die Atome, Moleküle, Ionen usw. die kleinen Hämmerchen.

Hammerschläge (zur Überwindung von potentieller Energie)
(z. B. Phasenänderungen)



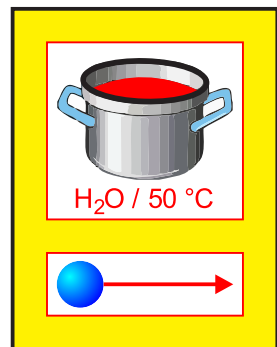
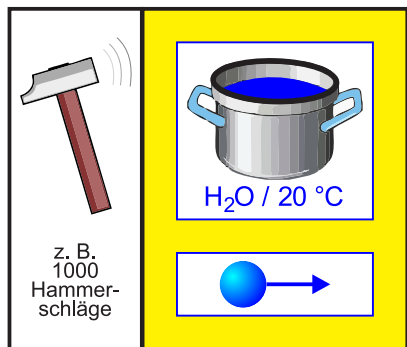
Hammerschläge (zur Erhöhung der kinetischen Energie)
(Temperaturerhöhung)

Der Begriff „**Wärmeinhalt**“ wird vom Physiker nicht gerne gehört. Er sollte durch den Begriff **Energieinhalt** (Innere Energie) ersetzt werden. Im Bild ist das die Energie, die z. B. „durch Hammerschläge“ in eine Substanz verfrachtet worden ist (zählbar!).

1.2.8. Wärmekapazität

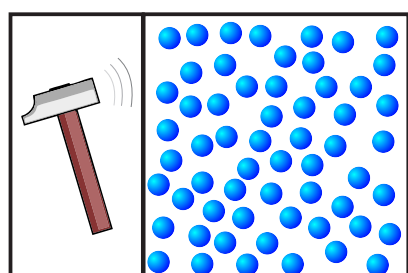
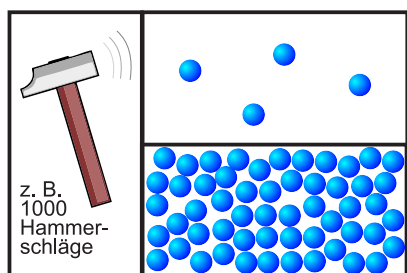
Wärme (Wärmezufuhr bzw. Wärmeabtransport) ist eine „*von... bis...*“-Größe. Sie ist nicht unter die Größen einzureihen, die zur eindeutigen Beschreibung physikalischer Zustände mit herangezogen werden können (wie z. B. Temperatur, Volumen, usw.).

Beispiel: Ein Gefäß mit Wasser besitzt unter gegebenen Bedingungen eine Temperatur, aber keine Wärme! (Die kinetische Energie ist nur ein Teilbetrag der Energie des Wassers). Es besitzt einen Energieinhalt, eine *innere Energie*. Wärme (kinetische Energie) kann aber beim Übergang von einem physikalischen oder chemischen Zustand in den anderen freigesetzt oder gebunden werden.



Vorher

Nachher



Beide Zustände
z. B. 20 °C; 0,02 bar

Wärmekapazität wird im Sinne von Aufnahmevermögen verwendet, analog dem Sprachgebrauch Bettenkapazität im Krankenhaus, Pinkelkapazität einer Babywindel, Speicherkapazität eines Kühlhauses.

Im thermodynamischen Bild: Die Wärmekapazität einer Substanz gibt an, für wie viele Hammerschläge „Platz ist“, um die Temperatur um einen bestimmten Betrag zu erhöhen, gleichgültig, was mit den Hammerschlägen innerhalb der Substanz passiert (Teilchen trennen usw.).

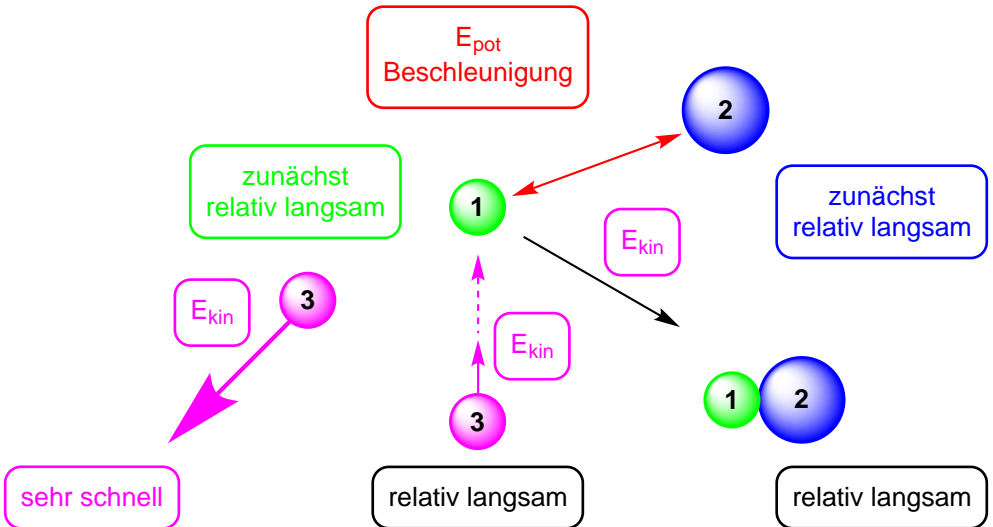
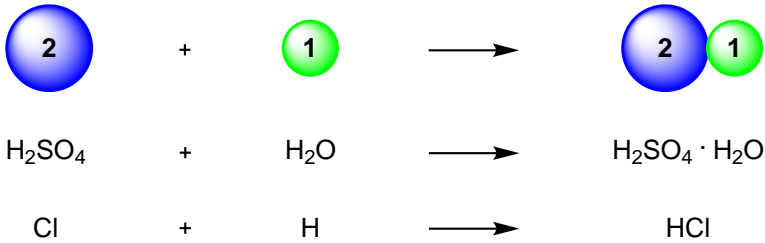
Eine gängige Fragestellung ist: Wie viele Hammerschläge muß ich in ein Mol einer Substanz (bei festgelegten, definierten Bedingungen) investieren, um die Temperatur um 1 °C zu erhöhen?

Wird die Summe dieser Hammerschläge (Wärme) gemessen, dann wird dieser Meßwert als „Molwärme“ bezeichnet. Molwärme und entsprechend spezifische Wärme (z. B. auf ein Gramm der Substanz bezogen) sind „*Hineindreschwerte*“!

1.2.9. Mischungswärme – Phasenumwandlungswärme – Reaktionswärme

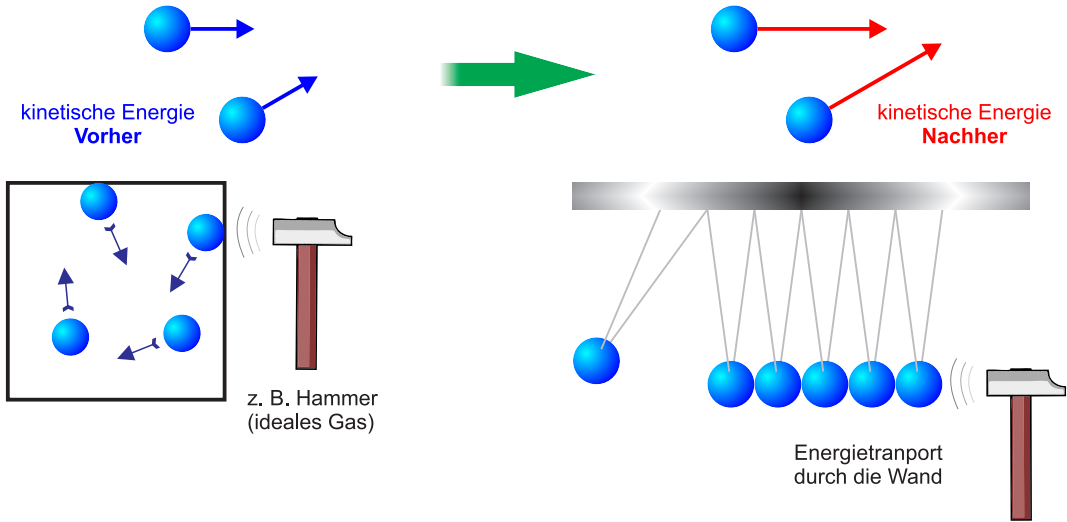
Diese „Wärmen“ beruhen auf dem Umsatz der potentiellen Energie, wenn Teilchen infolge ihrer Anziehungskraft „aufeinander fallen“ und „liegen bleiben“, oder umgekehrt. Der Chemiker spricht vom Binden oder Trennen zweier Teilchen. Die ursprüngliche potentielle Energie („Fallenergie“) muß in irgendeiner Form weitergegeben werden. Dies kann durch Spaltung von Bindungen anderer Teilchenaggregate (Erhöhung der potentiellen Energie, Fallhöhe zwischen den anderen Teilchen) oder durch Erhöhung der kinetischen Energie der umliegenden, anstoßenden Teilchen geschehen.

Die Mischungs-, Phasenumwandlungs- und Reaktionswärmen stellen den Restbetrag des Energieaustausches zwischen den Teilchen dar, der als kinetische Energie übrig bleibt.



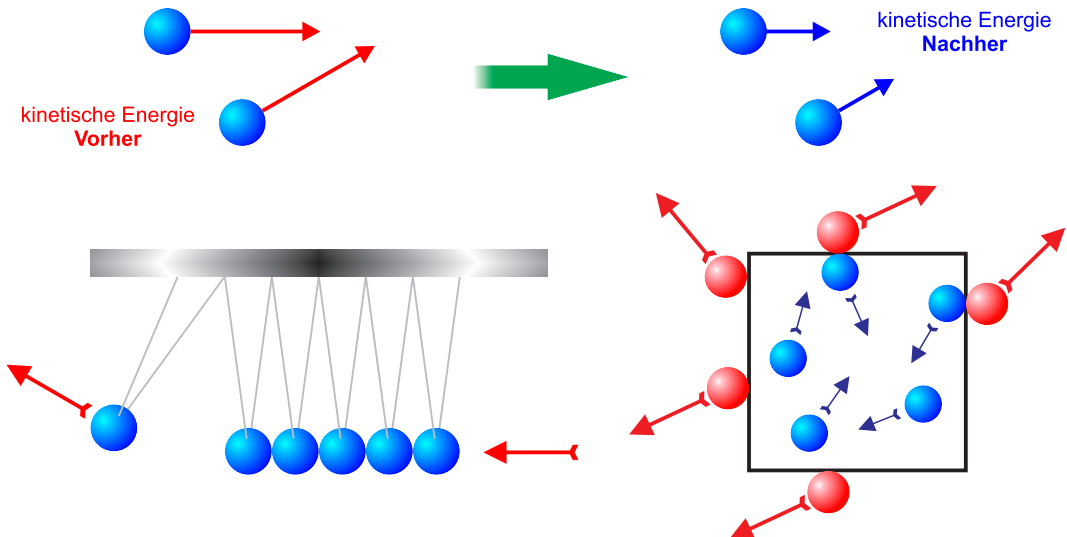
1.2.10. Erwärmen = Temperaturerhöhung

Die mittlere kinetische Energie der Teilchen, bei gleichen Teilchen die Geschwindigkeit, *wird erhöht*. Zuführung von außen entspricht dem Bild des „Hineinhämmerns“ (hier durch ideales Gas).



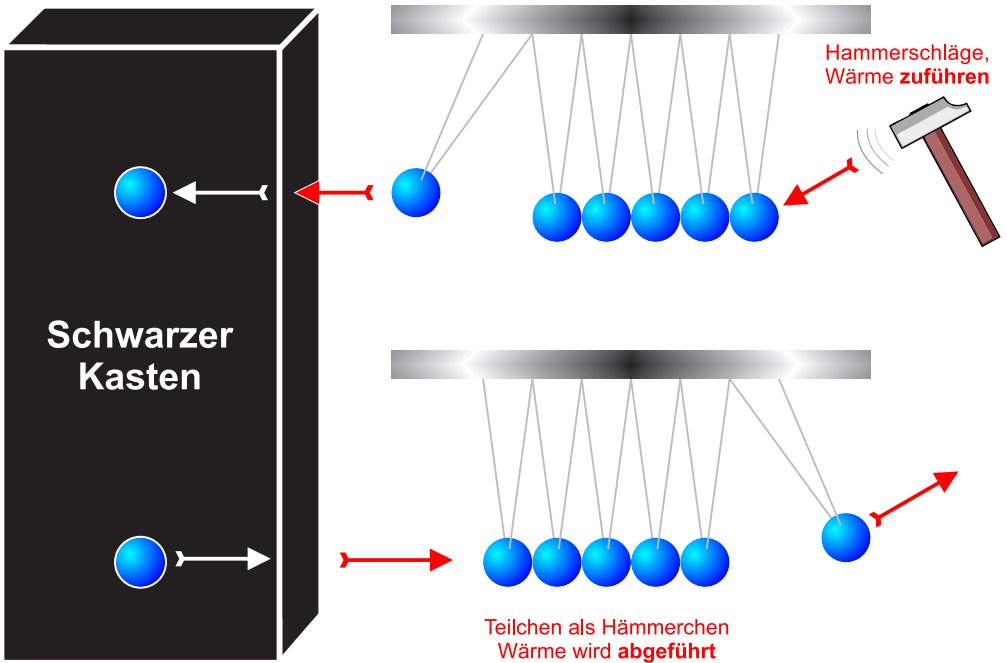
1.2.11. Abkühlen

Die mittlere kinetische Energie der Teilchen, bei gleichen Teilchen die Geschwindigkeit, *wird erniedrigt, abgebremst*. Die Abführung der kinetischen Energie nach außen entspricht dem Bild des „Hinaushämmerns“.



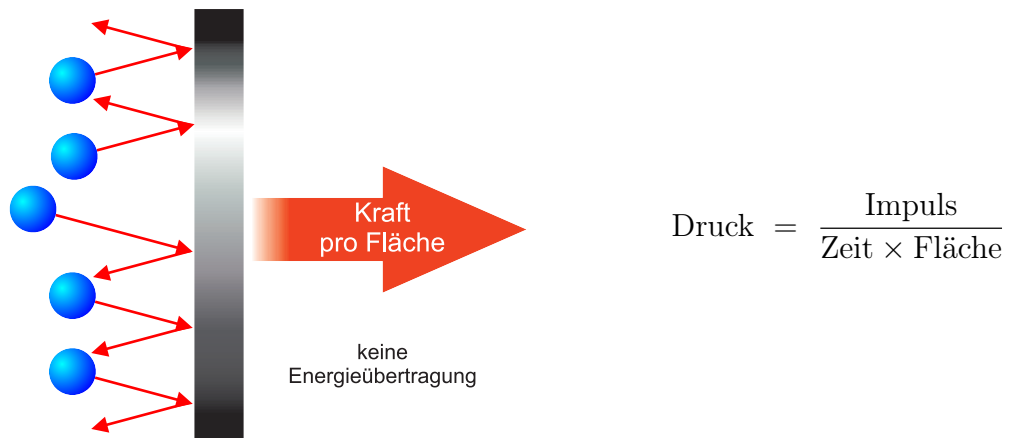
1.2.12. Wärme zuführen – Kühlen

Auf welche Art auch immer wird kinetische Energie von außen angeboten oder nach außen abgeführt. Es bleibt offen, ob die kinetische Energie in potentielle Energie (oder umgekehrt) umgetauscht wird oder nicht (siehe auch Abschnitt 1.2.8, Wärmekapazität auf Seite 8).



1.2.13. Druck

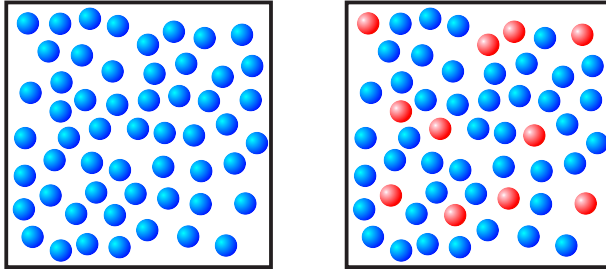
Der Druck wird durch die Aufschlagrate von Teilchen pro Zeit auf eine Fläche beschrieben.



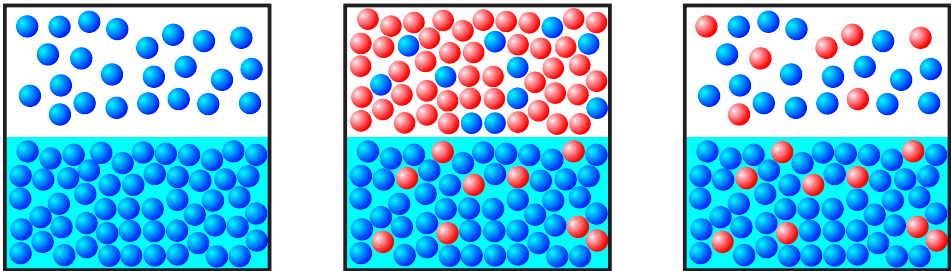
1.2.14. Phase

Diese Bezeichnung gilt für eine Teilchensammlung, die in einem Raum in jedem kleinen Raumanteil gleich ist (Arten der Teilchen, Gleichverteilung).

Einphasig



Zweiphasig



Vorteil des Phasenbegriffes: Es können Systeme benannt werden, für die gasförmig, flüssig und fest nicht ausreicht, z. B.: fest/fest, flüssig/flüssig, flüssig/flüssig/flüssig, usw.

Exkurs 1 – Physikalische Größen

Größe	Formel	SI-Einheit
① Geschwindigkeit	$v = \frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}} =$	$\frac{s}{t} = \frac{m}{s}$
② Beschleunigung	$a = \frac{\text{Geschwindigkeit}}{\text{Zeit}} =$	$\frac{\frac{v}{t}}{t} = \frac{s}{t \cdot t} = \frac{m}{s^2}$
③ Impuls	$J = \text{Masse} \times \text{Geschwindigkeit} =$	$m \cdot v = \frac{m \cdot s}{t} = \frac{kg \cdot m}{s} = N \cdot s$
④ Kraft	$F = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung} =$	$m \cdot a = \frac{m \cdot v}{t} = \frac{m \cdot s}{t^2} = \frac{kg \cdot m}{s^2} = N$
⑤ Druck	$p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Impuls}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}} = \frac{F}{s^2} = \frac{J}{t \cdot s^2} = \frac{m \cdot v}{t \cdot s^2} = \frac{m \cdot \cancel{s}}{t^2 \cdot \cancel{s^2}} = \frac{kg \cdot \cancel{m}}{s^2 \cdot \cancel{m^2}} = \frac{N}{m^2} = Pa$	
⑥ Arbeit	$W = \text{Kraft} \times \text{Weg} = F \cdot s = m \cdot a \cdot s = \frac{m \cdot v \cdot s}{t} = \frac{m \cdot s^2}{t^2} = \frac{kg \cdot m^2}{s^2} = Nm = J = V \cdot C$	
⑦ Leistung	$P = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Zeit}} = \frac{\text{Kraft} \times \text{Weg}}{\text{Zeit}} = \frac{F \cdot s}{t} = \frac{m \cdot a \cdot s}{t} = \frac{m \cdot v \cdot s}{t^2} = \frac{m \cdot s^2}{t^3} = \frac{kg \cdot m^2}{s^3} = \frac{J}{s} = W$	

Größe	Weg	Zeit	Masse	Stromstärke
Kürzel	<i>s</i> Strecke	<i>t</i> time	<i>m</i> Masse	<i>I</i> Intensität
Einheit	m Meter	s Sekunde	kg Kilogramm	A Ampere

Größe	Kraft	Druck	Arbeit	Leistung
Kürzel	<i>F</i> Force	<i>p</i> pressure	<i>W</i> Work	<i>P</i> Power
Einheit	N Newton	Pa Pascal	J Joule	W Watt

Größe	Ladung	Spannung	Widerstand	Kapazität
Kürzel	<i>Q</i> Quantum	<i>U</i> Urdere	<i>R</i> Resistance	<i>C</i> Capacity
Einheit	C Coulomb	V Volt	Ω Ohm	F Farad

Exkurs 2 – Elektrische Größen

Naturkonstante: Elementarladung $e = 1,6021766208 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Watt	$W = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^3}$	$= \frac{\text{Nm}}{\text{s}}$	$= \frac{\text{V} \cdot \text{C}}{\text{s}}$	$= \Omega \cdot \text{A}^2$	$= \frac{\text{J}}{\text{s}}$
Joule	$J = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$	$= \text{Nm}$	$= \text{V} \cdot \text{C}$	$= \text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}$	$= \text{W} \cdot \text{s}$
Elektronenvolt	$e\text{V} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot e}{\text{A} \cdot \text{s}^3}$	$= \frac{\text{J} \cdot e}{\text{C}}$	$= \text{V} \cdot e$	$= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	$= \frac{\text{W} \cdot e}{\text{A}}$
Volt	$V = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A} \cdot \text{s}^3}$	$= \frac{\text{Nm}}{\text{A} \cdot \text{s}}$	$= \frac{\text{J}}{\text{C}}$	$= \Omega \cdot \text{A}$	$= \frac{\text{W}}{\text{A}}$
Coulomb	$C = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}^2}$	$= \frac{\text{Nm}}{\text{V}}$	$= \frac{\text{J}}{\text{V}}$	$= \frac{\text{J}}{\Omega \cdot \text{A}}$	$= \frac{\text{J} \cdot \text{A}}{\text{W}}$
Farad	$F = \frac{\text{A}^2 \cdot \text{s}^4}{\text{kg} \cdot \text{m}^2}$	$= \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V}}$	$= \frac{\text{C}}{\text{V}}$	$= \frac{\text{J}}{\Omega \cdot \text{A} \cdot \text{V}}$	$= \frac{\text{J}}{\text{V}^2}$
Ampere	$A = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}^3}$	$= \frac{\text{Nm}}{\text{V} \cdot \text{s}}$	$= \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{s}}$	$= \frac{\text{V}}{\Omega}$	$= \frac{\text{W}}{\text{V}}$
Ohm	$\Omega = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A}^2 \cdot \text{s}^3}$	$= \frac{\text{Nm}}{\text{A}^2 \cdot \text{s}}$	$= \frac{\text{J}}{\text{A} \cdot \text{C}}$	$= \frac{\text{V}}{\text{A}}$	$= \frac{\text{W}}{\text{A}^2}$

1.2.15. Ideale Lösung – reale Lösung

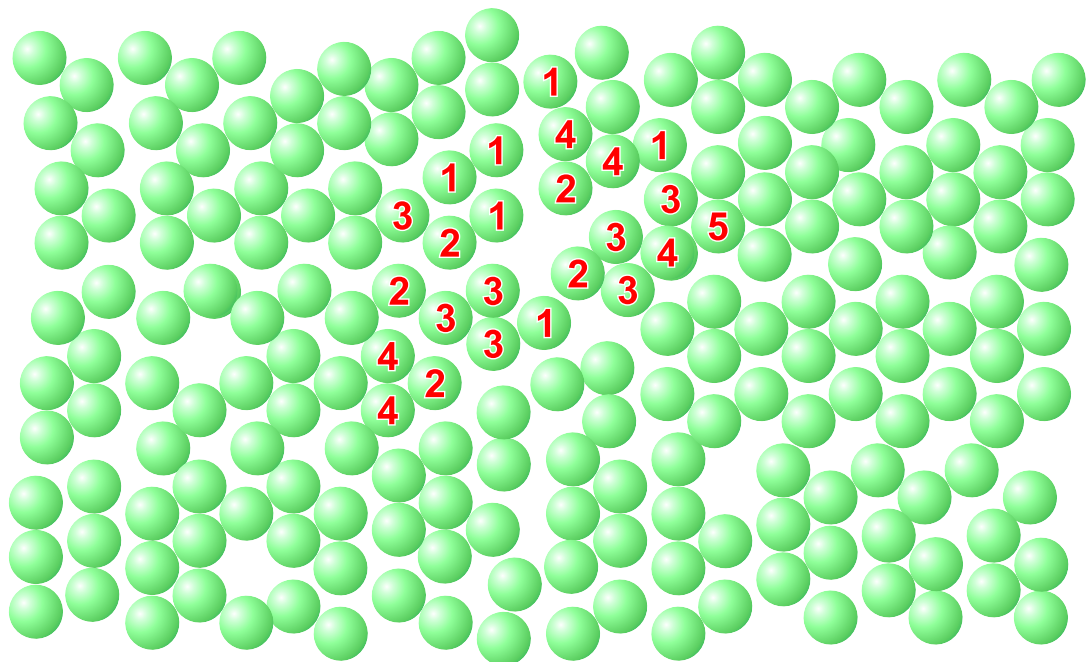
Gitterbausteine, von Teilchen des Lösungsmittels durch deren Anziehungskräfte eingewickelt, bewegen sich zwischen den Teilchen des Lösungsmittels frei. Die gelösten Gitterbausteine passen sich den Bewegungen der Lösungsmittelteilchen an, beschleunigt oder verzögert.

Ideale Lösung

Die Anziehungskräfte der gelösten Teilchen untereinander sind zu vernachlässigen, wenn die Teilchen weit genug voneinander entfernt sind (kleine Konzentration). Deren potentielle Energie zueinander ist dann zu vernachlässigen.

Reale Lösung

Bei größeren Konzentrationen der gelösten Teilchen gelangen diese in deren gegenseitige Anziehungsbereiche. Somit sind diese nicht mehr zu vernachlässigen, da sie zur potentiellen Energie der Lösung beitragen.



Die Zahlen geben die Koordinationszahl der Teilchen einer momentanen, blitzartigen „Aufnahme“ in der Modellfläche an. Für alle Teilchen zusammen läßt sich so eine durchschnittliche Koordinationszahl berechnen.

1.2.16. Energieübertragung „von Teilchen zu Teilchen“

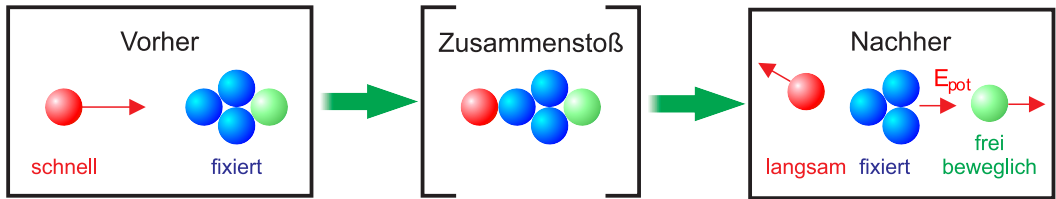
1.2.16.1. Energieübertragung durch Zusammenstoß zweier beweglicher Teilchen

Fazit: Anderes Teilchen wird schneller. *Austausch kinetischer Energie.*



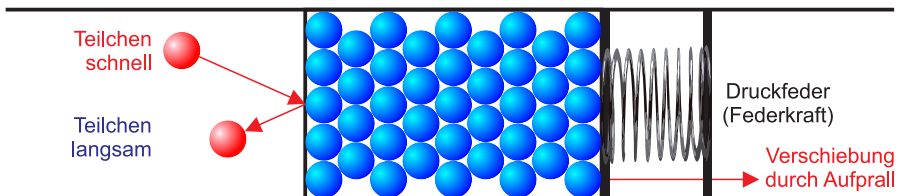
1.2.16.2. Energieübertragung durch Zusammenstoß eines Teilchens mit einem Teilchenverband

Fazit: Durch den „Aufprall“ wird ein Teilchen aus dem Verband getrennt. *Umtausch von kinetischer Energie in potentielle Energie.*



1.2.16.3. Energieübertragung mittels einer beweglichen Wand

Fazit: Die Wand wird gegen eine Kraft verschoben. *Das Teilchen hat Arbeit verrichtet und verringert dadurch seine kinetische Energie* (im Spezialfall Geschwindigkeit).

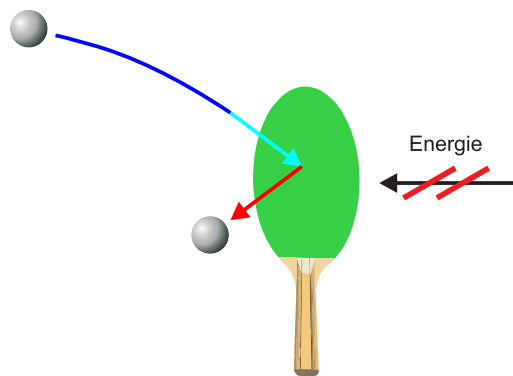


Die Verringerung der kinetischen Energie des Teilchens ist gegen die Erhöhung der potentiellen Energie der Feder abgetauscht worden (die Feder muß nach der Verschiebung natürlich einrasten).

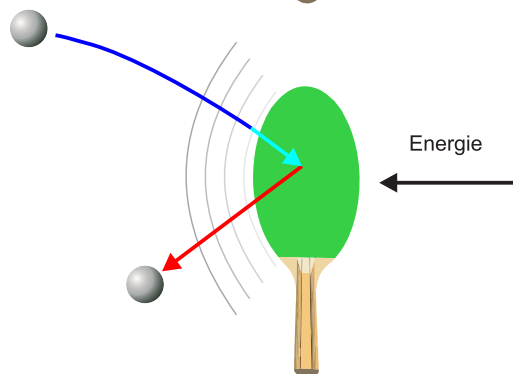
Dies ist das Grundmodell für den Austausch von „Wärmeenergie“ (Einsatz von kinetischer Energie) und mechanischer Arbeit (Überführung in potentielle Energie).

1.2.17. „Tischtennisschlägereffekt“

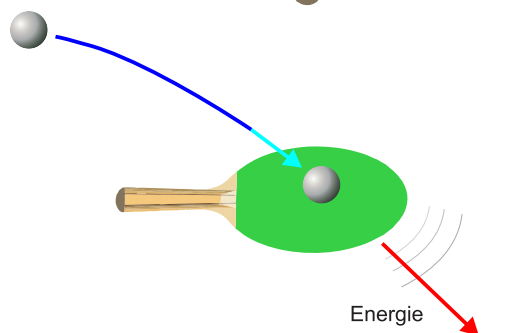
Ein Tennisspieler überträgt beim Ping-Pong anhand des Schlägers von seinen Muskeln Energie auf den Ball. Durch eine geschickte Bewegung kann er dem Ball auch Energie entziehen, die auf seine Muskeln übertragen wird. Dort wird sie in Wärme umgewandelt. Entscheidend ist, ob sich der Schläger des Spielers *mit oder gegen* die Flugrichtung bewegt.



Tennisschläger **starr**
völlige Reflexion
keine Energieübertragung



Tennisschläger wird gegen die Ballrichtung **mit Handkraft** bewegt. Energieübertragung von Hand – Tennisschläger auf den Ball. Geschwindigkeit steigt.



Tennisschläger weicht in Ballrichtung **gegen Handkraft** aus. Energieübertragung auf Arm. Ganze Ballenergie kann abgegeben werden. Geschwindigkeit wird verringert, kann bis Null gehen. „Der Ball hat gearbeitet!“

1.2.18. Wärme und Arbeit als „Differenzgrößen“

Die beiden Begriffe werden zur Beschreibung von *Abläufen*, von Prozessen, nicht zur Beschreibung von Zuständen verwendet (beide keine physikalischen „Zustandsgrößen“!).

Abläufe, Vorgänge, Reaktionen, was man auch für eine Bezeichnung wählen will, haben immer für den Betrachter einen *Anfang* und ein *Ende*. Treten beim Übergang vom *Anfangszustand* in den *Endzustand* Wärmeenergie oder Arbeit auf, dann wird immer die Differenz der Werte von Anfang und Ende betrachtet. Wärme und Arbeit sind also „von-bis-zu“-Größen. Die Differenz wird in der Regel durch den griechischen Buchstaben Δ ausgedrückt.

Eine ganz wesentliche Absprache bei der Differenzbildung ist, daß diese *immer* nach dem gleichen Schema erfolgt:

$$\text{Differenz } \Delta = \text{Ende} - \text{Anfang}$$

Im Geiste sollte man immer den Symbolbuchstaben W für Arbeit und Q für Wärme Anfang und Ende mit aufprägen, z. B. :

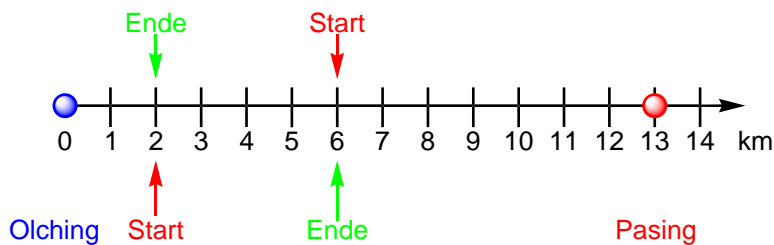
$$W_{\text{Ende}-\text{Anfang}} \quad \text{oder} \quad Q_{\text{Ende}-\text{Anfang}}$$

Wenn man die umgekehrte Differenzbildung wählt

$$\text{Differenz } \Delta = \text{Anfang} - \text{Ende}$$

dann erhält man zwar den gleichen Betrag, aber das Vorzeichen kehrt sich um! Man kann sich die Konsequenz an einer Zahlengeraden klar machen, die eine Entfernung von einem Ort zum anderen kennzeichnen soll:

Differenzbildung am Beispiel einer Wegstrecke



Startet ein Autofahrer bei km-Stein 6 Richtung Olching und endet bei km-Stein 2, dann hat er offensichtlich 4 km zurückgelegt. Diesen Betrag erhält man hier aus

$$\text{Differenz } \Delta = \text{Ende} - \text{Anfang} \quad \Delta = 2 - 6 = -4$$

Kehrt man die Differenzbildung um

$$\text{Differenz } \Delta = \text{Anfang} - \text{Ende} \quad \Delta = 6 - 2 = +4$$

so bleibt der Betrag gleich, aber das Vorzeichen ändert sich.

Analog verhält es sich, wenn ein Autofahrer bei km 2 startet und Richtung Pasing bis km-Stein 6 fährt. Er ist ebenfalls 4 km gefahren. Je nach dem, wie wir die Differenz bilden, erhalten wir das entgegengesetzte Vorzeichen:

$$\text{Differenz } \Delta = \text{Ende} - \text{Anfang} \quad \Delta = 6 - 2 = +4$$

oder

$$\text{Differenz } \Delta = \text{Anfang} - \text{Ende} \quad \Delta = 2 - 6 = -4$$

Für den Betrag der gefahrenen Strecke ist das Vorzeichen belanglos. Aus dem Vorzeichen läßt sich aber eine Aussage über die Richtung der gefahrenen Strecke machen. Voraussetzung aber ist, daß man bei der gleichen Differenzbildung bleibt!

Vergleicht man beide Fahrten nach (Ende - Anfang), dann erhält der erste Fahrer Richtung Olching *minus vier*. Der zweite Fahrer in entgegengesetzter Richtung erhält *plus vier*.

Vergleicht man beide Fahrten nach (Anfang - Ende), dann erhält der erste Fahrer Richtung Olching *plus vier*. Der zweite Fahrer in entgegengesetzter Richtung erhält *minus vier*.

Bei gleichbleibender Bildung der Differenzen macht *minus* oder *plus* eine Aussage über die *Richtung* einer Fahrt.

Bei konsequenter Bildungen der Differenzen nach immer dem gleichen Schema führen beide Möglichkeiten zum Ziel einer Richtungsangabe. Daher ist die Absprache und *Festlegung für ein Schema* notwendig. Die Physiker, Physikochemiker und Chemiker haben sich für **Ende** - **Anfang** entschieden.

Für unser Fahrbeispiel:

Die erste Fahrt Richtung Olching ergab den Wert -4 .

Die zweite Fahrt Richtung Pasing ergab den Wert $+4$.

Daraus folgt:

Immer, wenn die Differenz minus ($-$) ergibt, ist der Fahrer Richtung Olching gefahren.

Immer, wenn die Differenz plus ($+$) ergibt, ist der Fahrer Richtung Pasing gefahren.

Ob der Fahrer den Wert -3 , -7 , oder -11 erreicht, er ist immer in Richtung Olching gefahren.

Ob der Fahrer den Wert $+2$, $+7$, oder $+9$ erreicht, er ist immer in Richtung Pasing gefahren.

Da -3 kleiner ist als 0 und $+4$ größer als 0 ist die Schreibweise üblich:

$\Delta < 0$ Richtung Olching

$\Delta > 0$ Richtung Pasing

allgemein: $\Delta < 0$ gegebene Richtung

$\Delta > 0$ umgekehrte Richtung

1.2.19. Zu- & Abfuhr von Wärme

Die *Richtung* spielt nun bei den „von-bis-zu“ Größen *Wärme und Arbeit* eine erhebliche Rolle. Es kommt sehr darauf an, ob einem Gefäß mit Wasser Wärme zugeführt oder abgeführt wird.

Ebenso ist entscheidend, ob einem Gefäß mittels eines Kolbens Arbeit zugeführt oder entnommen wird. [Diese Richtungen der Vorgänge werden anhand der Vorzeichen festgelegt.](#)

Wird einer Substanzmenge nur Wärme zugeführt oder aus einer Substanzmenge nur Wärme abgeführt ist dies immer mit der Änderung der inneren Energie verbunden (kinetische + potentielle Energie).

Bei einem idealen Gas ändert die Zufuhr von Wärme oder die Entnahme von Wärme nur die kinetische Energie, denn die potentielle Energie ist definitionsgemäß vernachlässigt. Bei der Festlegung der *Richtung des Wärmetransportes* (Energietransportes) wird zugelassen, daß die Wärme prinzipiell positive oder negative Werte annehmen kann.

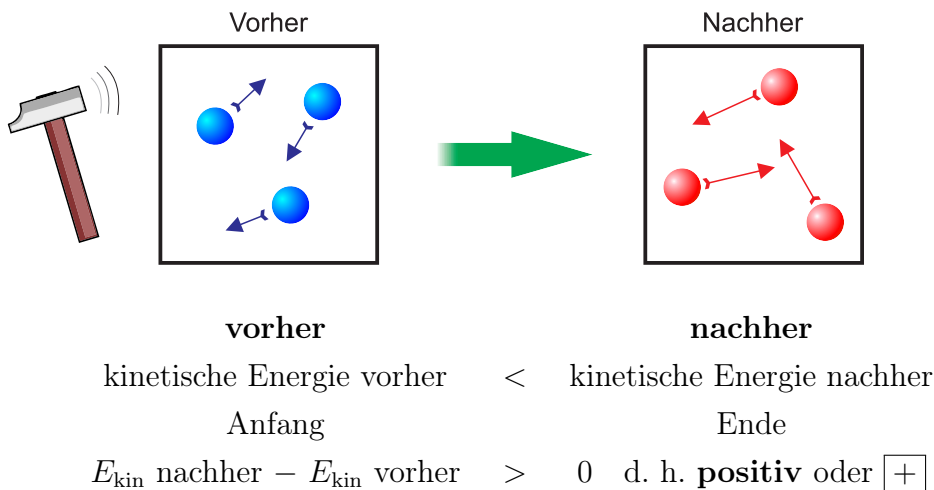
Das Vorzeichen wird nun so gewählt, daß sich der Betrachter im inneren der Substanz mit der inneren Energie identisch fühlt. Der Betrachter sitzt also im Behälter, dem Wärmeenergie zugeführt oder entnommen wird.

Wird dem Betrachter wärmer, empfindet er dies als positiv. Insofern wird die Richtung des Wärmetransports von außen nach innen zur Erhöhung der inneren Energie mit plus versehen. Wird die Wärme in Richtung nach außen abgegeben, sinkt die innere Energie, was mit einem minus bezeichnet wird. Dann bedeutet:

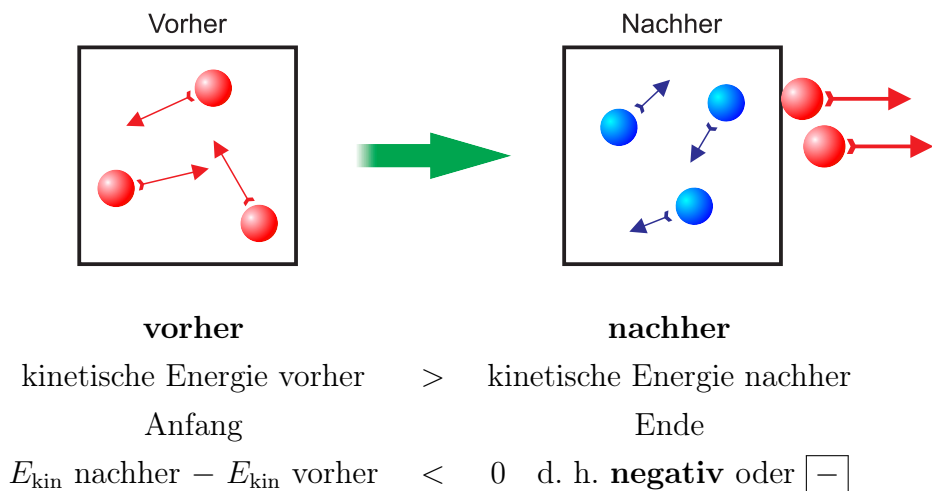
$Q > 0$ dem Behälter zugeführte Wärme

$Q < 0$ aus dem Behälter abgeführte Wärme

Wärmezufuhr



Wärmeabfuhr



1.2.20. Zu- & Abfuhr von Arbeit

Die *mechanische „Arbeitszufuhr“* in einen Gasbehälter bzw. der „Arbeitsentzug“ aus einem Gasbehälter ist ebenfalls mit der Änderung der inneren Energie verbunden. Die *mechanische Arbeitszufuhr* geschieht in der Regel von außen nach innen und bewirkt eine Erhöhung der inneren Energie, wenn die Energie nicht abgeführt wird.

Eine gängige Möglichkeit des „*Arbeitsentzuges*“ aus einem Gasbehälter besteht darin, daß „vom Gas Arbeit verrichtet wird“. Die Teilchen des Gases verschieben aufgrund ihrer kinetischen Energie eine Wand gegen eine Kraft, spannen eine Feder oder heben ein Gewicht.

Die gewonnene potentielle Energie wird durch einen entsprechenden Verlust der kinetischen Energie der Teilchen ausgeglichen. *Verrichtet ein Gas „aus eigener Kraft“ Arbeit nach außen, dann sinkt die innere Energie.*

Es wird wieder zugelassen, daß die Werte der Arbeit positiv oder negativ sein können. Die Vorzeichen der *Richtung des „Arbeitstransportes“* werden so gewählt, daß sie analog zur Richtung des Wärmetransportes ausfallen.

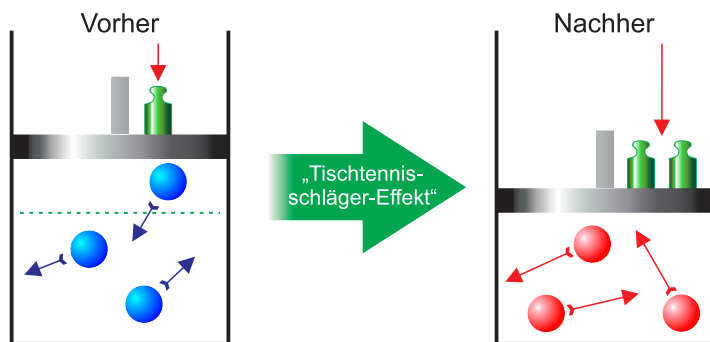
Die Erhöhung der inneren Energie durch mechanische Arbeit von außen wird mit **plus** bezeichnet.

Die Erniedrigung der inneren Energie durch „Arbeitsentzug“ (z. B. geleistete Hubarbeit) wird mit **minus** bezeichnet. Dann bedeutet:

$W > 0$ dem Behälter zugeführte Arbeit

$W < 0$ aus dem Behälter abgeführte Arbeit

Arbeitszufuhr



vorher

kinetische Energie vorher

Anfang

$E_{\text{kin}} \text{ nachher} - E_{\text{kin}} \text{ vorher}$

nachher

< kinetische Energie nachher

Ende

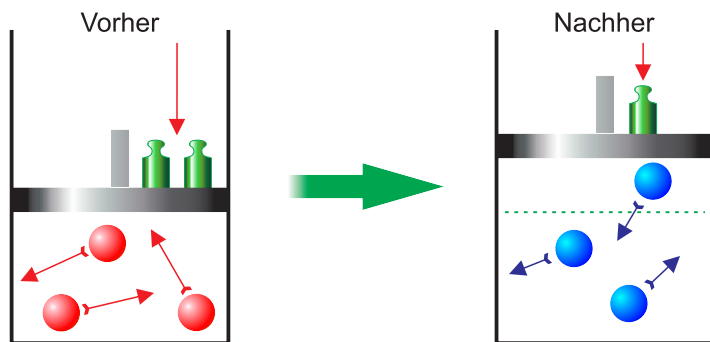
> 0 d. h. **positiv** oder

Beachten!

$\text{Volumen}_{\text{nachher}} - \text{Volumen}_{\text{vorher}}$

< 0 d. h. **negativ** oder

Arbeitsabfuhr



vorher

nachher

kinetische Energie vorher

> kinetische Energie nachher

Anfang

Ende

 $E_{\text{kin}} \text{ nachher} - E_{\text{kin}} \text{ vorher}$ < 0 d. h. **negativ** oder **Beachten!** $\text{Volumen}_{\text{nachher}} - \text{Volumen}_{\text{vorher}}$ > 0 d. h. **positiv** oder

Die mechanische Arbeit wird sehr häufig durch Verschieben eines Gewichtes durch den Druck eines Gases beschrieben. Die Vergrößerung des **Volumens** V infolge des Hubes entspricht einem $\Delta \text{ cm}^3 = \Delta \text{ cm} \cdot \text{cm}^2$, und der **Druck** p entspricht einer $\frac{\text{Kraft}}{\text{cm}^2}$. Beide, **Druck** und **Volumen** miteinander multipliziert ergeben dann

$$\frac{\text{Kraft}}{\text{cm}^2} \times \cancel{\text{cm}^2} \times \text{cm} = \text{Kraft} \times \text{cm} \quad \text{also eine } \mathbf{\text{Arbeitsgröße}} \quad p \cdot \Delta V.$$

Nun ist zu beachten, daß bei einem Behälter, an dem nur Arbeit ausgetauscht wird (keine Wärme!)

- eine **Volumenvergrößerung** mit einer **Verminderung** der inneren Energie
- eine **Volumenverminderung** mit einer **Vergrößerung** der inneren Energie

einhergeht.

Wenn die Arbeitskennzeichnung + oder - nach der Definition eingehalten werden soll, dann muß bei

Arbeitsentzug [1] $p \cdot \Delta V$ negativ werden. Da hier ΔV positiv ist, muß die Arbeitsgröße mit $-p \cdot \Delta V$ definiert werden.

Arbeitszufuhr [2] $p \cdot \Delta V$ positiv werden. Da hier ΔV negativ ist, muß die Arbeitsgröße mit $-p \cdot \Delta V$ definiert werden.

Gas	Arbeits- kennzeichnung	Innere Energie	Volumen	Δ Volumen- kennzeichnung
leistet Arbeit („Arbeitsentzug“)	−	wird kleiner	wird größer	+ [1]
Arbeit wird zugeführt	+	wird größer	wird kleiner	− [2]

Insofern ist die Definition

$$\text{Arbeit} = -p \cdot \Delta V$$

als Beschreibung des Arbeitsaustausches für alle Fälle gültig und brauchbar.

$$\text{Arbeit} = -p \cdot (V_{\text{nachher}} - V_{\text{vorher}})$$

Da der Druck p bei der Ausdehnung (Arbeitsleistung) sich ändernd mit V gekoppelt ist, wird die Arbeitsgröße $-p \cdot \Delta V$ in sehr kleinen Schritten gebildet und aufsummiert.

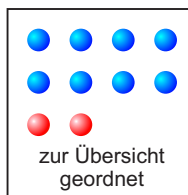
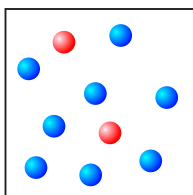
Mathematisch leistet das die Integration, wobei die kleinen ΔV -Werte als dV bezeichnet werden.

$$\text{Arbeit} = - \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} p \cdot dV \quad \text{quasistatische Bedingungen} = \text{sehr langsam}$$

1.2.21. Konzentration

Die allgemeinste Konzentrationsangabe in einer Mischphase wird anhand der Anzahl der Teilchen der verschiedenen beteiligten Teilchensorten gebildet.

Die Angabe wird als „Molenbruch“ in der Regel mit dem Buchstaben x bezeichnet, in neuerer Zeit als „Stoffmengenkonzentration“, z. B.:



8 ● = Teilchensorte A (z. B. N_2)

2 ● = Teilchensorte B (z. B. O_2)

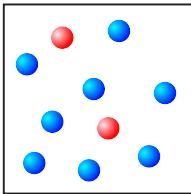
Molenbruch bedeutet die Anzahl der Teilchen einer Sorte im Verhältnis zur Summe aller Teilchen aller Sorten, z. B.:

$$\text{Molenbruch}_{\mathbf{A}} = \frac{\text{Anzahl Teilchensorte A}}{\text{Anzahl aller Teilchen } (\mathbf{A} + \mathbf{B})} = \frac{8}{10} = 0,8$$

- Der Molenbruch bewegt sich für die einzelne Komponente immer zwischen 0 und 1,0.
- Der „Molenbruch für die reine Komponente“ ist 1,0.
- Die Summe der verschiedenen Molen**brü**che in einer Mischphase ist immer **1,0**.
- Die Konzentrationsangabe „Molenbruch x “ ist universell einsetzbar, unabhängig
 - vom Aggregatzustand der Mischphase
 - vom Volumen
 - vom Druck
 - von der Temperatur
 - von einer Dimension (dimensionslos!)

Daher wird in der Thermodynamik dieser Konzentrationsbegriff vorwiegend eingesetzt. [Der Molenbruch mit speziell für ideale Gase entwickelten Beschreibungsweisen:](#)

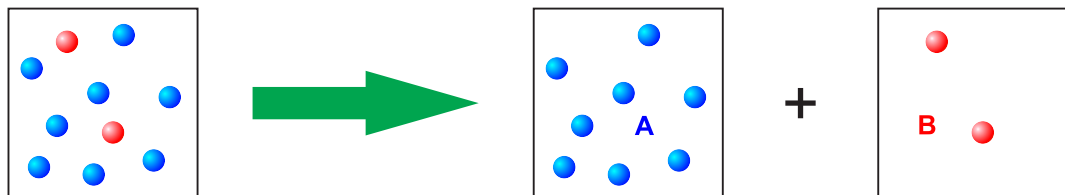
1.2.21.1. Quantitative Beschreibungsweisen für Gasgemische anhand von Gesamtvolumen und Gesamtdruck (ideales Gas)



	Beschreibungsgrößen
V_{ges}	Gesamtvolumen
T	Temperatur
p_{ges}	Gesamtdruck
n_{ges}	Gesamtteilchenzahl
$p_{\text{ges}} \cdot V_{\text{ges}} = \text{konst}$ (ideales Gas)	
	$(T, n = \text{konst})$

Alle Teilchen, gleichgültig welcher Sorte, werden gleich behandelt. Das Gasgemisch wird wie eine **Reinphase** behandelt.



1.2.21.2. Beschreibung unter Heranziehen des *Partialdruckes* (Teildruck)



Man denkt sich das Gemisch nach Teilchenarten sortiert in verschiedene Behälter aufgeteilt, die jeweils das Gesamtvolumen besitzen. Jede Teilchensorte erzeugt dann entsprechend ihrer Teilchenanzahl einen Teil des Gesamtdruckes, den *Partialdruck*.

Denn jedes Teilchen besitzt in einem idealen Gasmisch im Mittel die gleiche Aufschlagrate ($\frac{\text{Impuls}}{\text{Fläche} \times \text{Zeit}}$), gleichgültig, zu welcher Sorte es zählt.

Die Summe der Partialdrücke ergibt den Gesamtdruck. Die Partialdrücke sind demnach direkt proportional der Teilchenanzahl einer entsprechenden Sorte.

Teilchensorte A		Teilchensorte B			
					
V_{ges}		V_{ges}	=	konst	Gesamtvolumen
T		T	=	konst	Temperatur
p_1	+	p_2	=	p_{ges}	Gesamtdruck
n_1	+	n_2	=	n_{ges}	Gesamtteilchenzahl

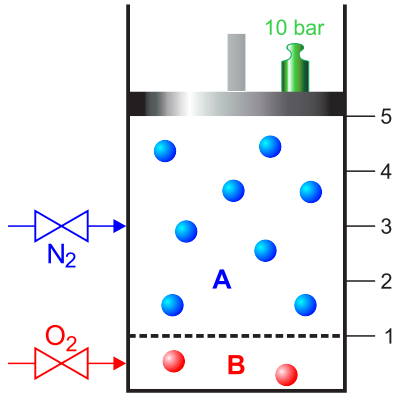
Im angegebenen Modellbsp.: Der **Gesamtdruck** soll **10 bar** betragen.

$p_1 = 8 \text{ bar}$	$p_2 = 2 \text{ bar}$	Gesamtdruck 10 bar
$n_1 = 8$	$n_2 = 2$	Gesamtteilchenanzahl 10

$$p_1 \cdot V_{\text{ges}} + p_2 \cdot V_{\text{ges}} = \text{konst}$$

$$(p_1 + p_2) \cdot V_{\text{ges}} = \text{konst}$$

1.2.21.3. Beschreibung unter Heranziehen des *Partialvolumens* (Teilvolumen)



Man denkt sich das Gemisch nach Teilchenarten sortiert in verschiedene angrenzende Behälter aufgeteilt, in dem sie jeweils den Gesamtdruck erzeugen. Jede Teilchensorte nimmt dann entsprechend ihrer Teilchenanzahl einen Teil des Gesamtvolumens ein, das *Partialvolumen*.

Denn jedes Teilchen beansprucht in einem idealen Gasgemisch im Mittel den gleichen Volumenanteil, gleichgültig, zu welcher Sorte es zählt. Die Summe der Partialvolumina ergibt das Gesamtvolumen.

Die Partialvolumina sind demnach direkt proportional der Teilchenanzahl einer entsprechenden Sorte.

Teilchensorte A		Teilchensorte B			
●		●			
V_1	+	V_2	=	V_{ges}	Gesamtvolumen
T		T	=	konst	Temperatur
p_{ges}		p_{ges}	=	konst	Gesamtdruck
n_1	+	n_2	=	n_{ges}	Gesamtteilchenzahl

Im angegebenen Modellbsp.: Das **Gesamtvolumen** soll **10 Liter** betragen.

$V_1 = 8$ Liter	$V_2 = 2$ Liter	Gesamtvolumen 10 Liter
$n_1 = 8$	$n_2 = 2$	Gesamtteilchenanzahl 10

Der „Molenbruch“ kann anhand der verschiedenen Beschreibungsweisen eines Gasgemisches unterschiedlich, den jeweiligen Erfordernissen angepaßt, ausgedrückt werden.

In einem **Gemisch idealer Gase** sind

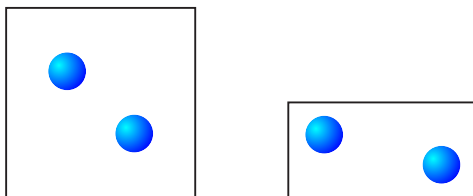
Teilchenanzahl einer Sorte i (Anzahl der Mole) n_i ,
 Partialdruck p_i
 Partialvolumen V_i

zueinander proportional. Daher kann man den Molenbruch angeben als

$$\text{Molenbruch } x = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} = \frac{p_i}{p_{\text{ges}}} = \frac{V_i}{V_{\text{ges}}}$$

Bei **reinen** idealen Gasen kann

- die Dichte
- der Druck
- Teilchenzahl/Volumen



als Konzentrationsangabe herangezogen werden.

Bei allen **Mischphasen** sind andere gängige Konzentrationsangaben (Teilchenzahl/Volumen usw.) mit Umrechnungen aus den Molenbrüchen verbunden.

1.3. Ein Gas dehnt sich aus – Konsequenzen für die chemische Energetik

Ausdehnung eines Gases bedeutet, daß sich die frei beweglichen (frei fliegenden) Teilchen eines Gases einen größeren Raum **selbständig**, „**von selbst**“, erobern, in dem sie sich dann aufhalten.

Das Zurückscheuchen in den ursprünglichen Raum, bei ursprünglichen Bedingungen, kann in der Regel **nicht selbständig, von selbst**, geschehen. Die Kompression eines Gases erfordert immer einen Hilfsaufwand von außen.

Dazu einige Fall-Beispiele in Bildern. **Sie beziehen sich alle auf ein ideales Gas**, da hier die Überlegungen am einfachsten ausfallen. Denn die Kraftwirkungen der Teilchen untereinander werden vernachlässigt.

1.3.1. Fall 1

	vorher		nachher
Volumen	V_1	Volumen	$2 V_1$
Druck	p_1	Druck	$1/2 p_1$
Temperatur	T_1	Temperatur	$T_1 = T_2 = \text{konst}$

Der Apparat kann von außen weder Wärmeenergie zugeführt noch entnommen werden. Die „Apparat ist wärmedicht“, (isoliert).

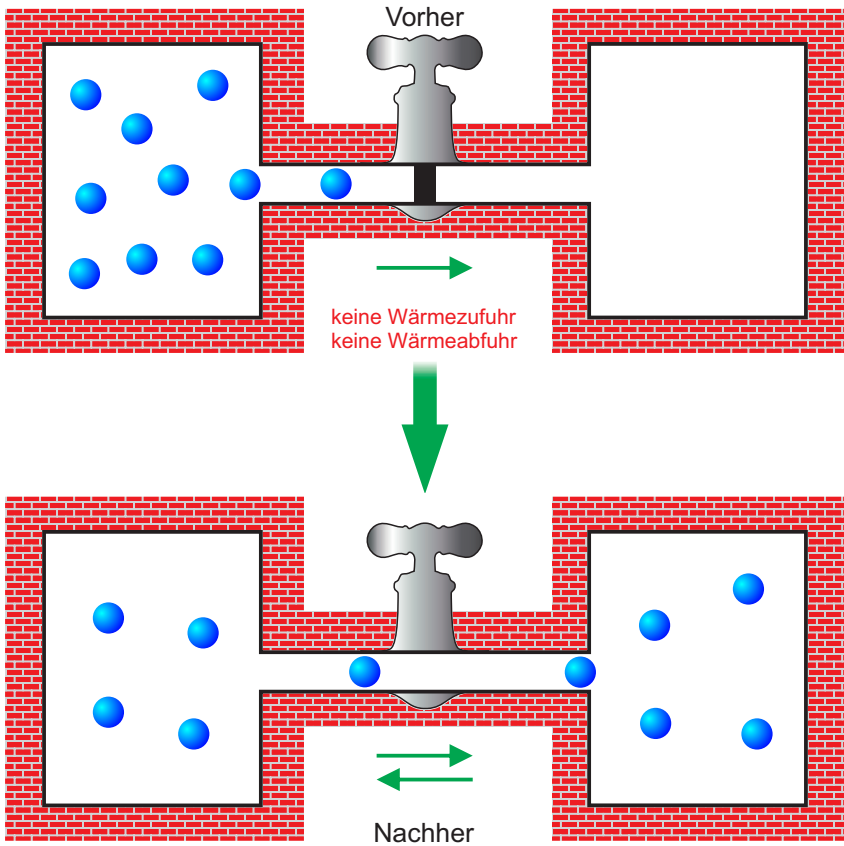


Abb. 1.1.: Fall 1: Bei geöffnetem Ventil („Loch“) können die Teilchen ungehindert in den Nachbarräum fliegen, bei „Gleichgewicht“ hin und her zwischen beiden Gefäßen.

Stellt man den Teilchen einen neuen, größeren Raum *ohne ein Hindernis zu überwinden* plötzlich zur Verfügung, dann verteilen sich die Teilchen aufgrund ihrer Bewegung gleichmäßig, ohne ihre Fluggeschwindigkeit zu verändern. Die Temperatur ändert sich demnach nicht. Dagegen wird in Folge der längeren Wege der fliegenden Teilchen die Aufschlagrate auf die Wände pro Zeit geringer, der Druck wird kleiner.

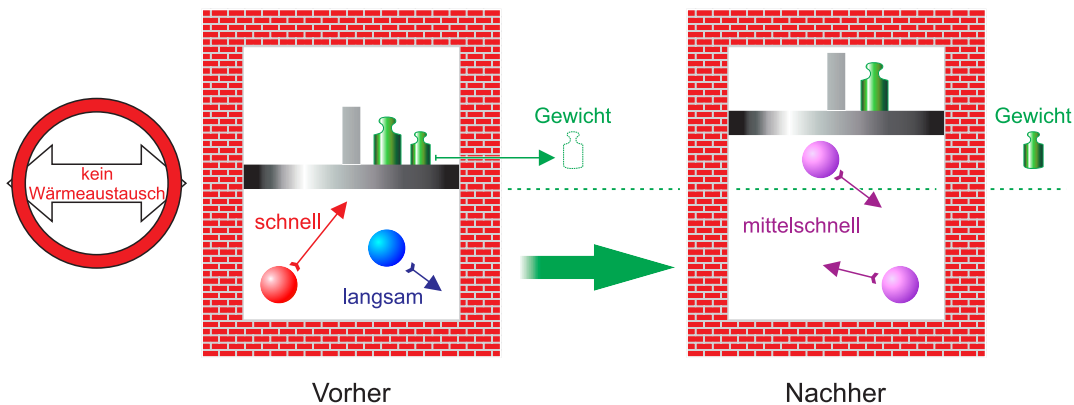
Besonders ist zu beachten, daß dieser Vorgang *völlig ohne äußeres Zutun ablaufen kann*. Wie bereits gesagt, ist dies durch die Kreuz- und Querbewegung der Teilchen bedingt, die ja dem Raum nicht anmerken können, ob er alt oder neu ist!

Wenn man die Teilchen wieder in den ursprünglichen Raum zu den gleichen Bedingungen wie zu Beginn zurückbefördern will, *ist dies ohne fremde Hilfe nicht mehr möglich!*

Solch einen Prozeß, der ohne fremde Hilfe nicht mehr rückgängig zu machen ist, nennt man „**irreversibel**“. Merke: Mit fremder Hilfe (Energie) ist prinzipiell

fast jeder Prozeß wieder zurück in den ursprünglichen Zustand zu verwandeln. *Irreversibel* ist also **nicht** mit „nicht mehr rückgängig zu machen“ identisch!!

1.3.2. Fall 2



	vorher		nachher
Volumen	V_1	Volumen	$V_2 > V_1$
Druck	p_1	Druck	$p_2 < p_1$
Temperatur	T_1	Temperatur	$T_2 < T_1$

Der Apparat kann von außen weder Wärmeenergie zugeführt, noch entnommen werden. Die „Apparatur ist wärmedicht“, (isoliert).

Stellt man nun den Teilchen eines Gases Hindernisteilchen einer beweglichen Wand entgegen, deren Verschiebung potentieller Energie entspricht (z. B. durch Heben eines Gewichtes im Schwerefeld), dann können Teilchen des Gases beim Zusammenstoß mit der Wand durch deren Verschiebung und gleichzeitiger Abgabe von kinetischer Energie abgebremst werden.

Diese Teilchen des Gases haben dann Arbeit verrichtet, sind langsamer geworden und die Temperatur sinkt. Die Verschiebung der Wand oder der Gewichtsteilchen wird in dem Moment möglich, wenn der Druck von außen *plötzlich* auf das Gas erniedrigt wird (Gewicht abnehmen).

Damit sinkt der Druck des Gases. Die Hebung des restlichen aufliegenden Gewichtes stammt also aus der Energie des Gases. Nur ist die Frage noch nicht geklärt, ob bei diesem Prozeß *alle Teilchen beim Arbeiten* (Gewichtheben) *mitmachen*, oder ob sich einige von der Arbeit drücken.

Wenn, wie beschrieben, der Deckel des Gasbehälters durch plötzliches *zur Seite*-Schieben eines größeren Gewichtes entlastet wird, dann wird der Deckel, da er jetzt sehr leicht ist, z. B. von den ersten 10 Teilchen der 100 Artgenossen bis zum Endzustand gehoben.

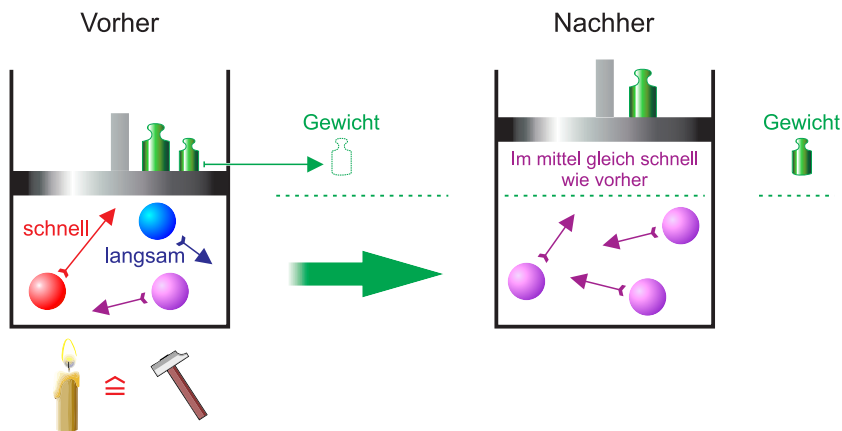
Die restlichen 90 Teilchen strömen dann *ohne Arbeitsleistung* lustig in den von den 10 Teilchen „erschobenen“ Raum nach (siehe Fall 1, Seite 29). Sie haben also keine Gewichtchen gehoben, um sich gegebenenfalls wieder durch Auflegen von Gewichten in den ursprünglichen kleineren Raum mit anfänglicher Geschwindigkeit verweisen zu lassen (in dieser Art sind alle beliebigen Fälle zwischen Fall 1 und Fall 5 zu ermöglichen; siehe Fall 5, Seite 34).

Soweit die Teilchen aber nicht zum Arbeiten herangezogen werden, verläuft der Ausdehnungsprozeß immer **irreversibel**, die *Zurückführung in den ursprünglichen Zustand braucht Fremdhilfe von außen*. Grob betrachtet muß einfach jemand das zu Beginn auf die Seite geschobene Gewicht bis zur Höhe des Restgewichtes heben und auf den Deckel legen.

Beim Heruntersinken des Deckels mit dem Gewicht (Komprimieren) werden dann alle Teilchen beschleunigt, auch die, die vorher nicht gearbeitet haben. Man bekommt die ursprüngliche Hubenergie (potentielle Energie) im ursprünglichen Volumen-Zustand als kinetische Energie der Teilchen wieder heraus, aber sie ist vermehrt um den Betrag des von außen hinaufgehobenen Gewichtes.

Bei der Rückgängigmachung des angegebenen Ausdehnungsprozesses kommt man um den angeheuertten Gewichtheber nicht herum. Wenn er streikt, bleibt das Gas *irreversibel* expandiert.

1.3.3. Fall 3



	vorher		nachher
Volumen	V_1	Volumen	$V_2 > V_1$
Druck	p_1	Druck	$p_2 < p_1$
Temperatur	T_1	Temperatur	$T_2 = T_1 = \text{konst}$

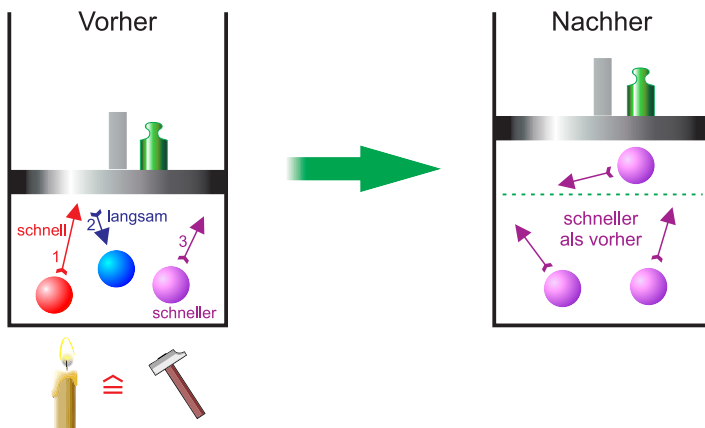
Wenn beim Ausdehnen des Gases die Teilchen arbeiten und müde werden, dann kann man von außen die Teilchen durch „Hammerschläge“ (z. B. Flamme; ther-

mostatisiertes Wasserbad usw.) wieder beschleunigen, die Teilchen also wieder mit Energie „auftanken“. Wenn man wieder bis zum ursprünglichen Wert der kinetischen Energie tankt, dann bleibt die Temperatur konstant.

Fazit: Bei gleichzeitiger, ausgleichender Zugabe von Wärmeenergie von außen, die zur Verschiebung und Hebung eines Gewichtes von den Gasteilchen benötigt wird, ändert sich der Inhalt an kinetischer Translationsenergie, also die Temperatur, nicht.

Auch bei diesem Fall muß der Außendruck des Gases gesenkt werden, Gewichte müssen abgehoben werden, damit die Ausdehnung **von selbst** abläuft. Die von *außen hineingesteckte Wärmeenergie* wird jedoch ausschließlich zur Hebung des Gewichtes verwendet, wobei die Gasteilchen die Energieüberträger, die „Energieboten“, darstellen. Dabei werden sie im Endresultat nicht schneller. Die *Arbeitsverrichtung kommt also von außen*.

1.3.4. Fall 4



	vorher		nachher
Volumen	V_1	Volumen	$V_2 > V_1$
Druck	p_1	Druck	$p_2 = p_1 = \text{konst}$
Temperatur	T_1	Temperatur	$T_2 > T_1$

Soll sich nun ein Gas ausdehnen, ohne daß der Außendruck (bedingt durch das gleiche Gewicht) gegen das Gas geändert wird, dann muß in dem Gas trotz größeren Volumens die Aufschlagsrate auf die Wand aufrecht erhalten bleiben. Es sei daran erinnert, daß bei gleichbleibender Temperatur und vergrößertem Volumen die Aufschlagrate auf die Wand sinkt (siehe Fall 1, Seite 29), weil die Teilchen letztlich länger von einer Wand zur anderen brauchen.

Die Aufschlagrate ist bei Vergrößerung des Volumens nur dadurch auszugleichen und aufrecht zu erhalten, daß man die Teilchen schneller sausen läßt, also

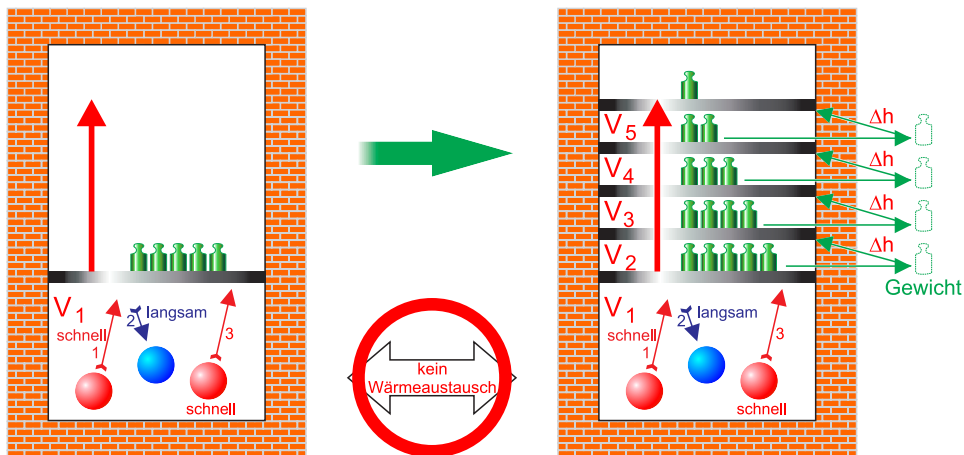
die Temperatur erhöht.

Bei der Ausdehnung eines Gases unter konstantem Druck müssen demnach von außen „Hammerschläge“ (Energie) zugeführt werden. Diese Hammerschläge von außen werden aber für zwei **verschiedene Zwecke** benützt:

1. **zur Hebung des Gewichts.** Man kann sich vorstellen, daß dadurch die kinetische Energie der Teilchen im Gas zunächst nicht in Anspruch genommen wird (siehe Fall 3, Seite 32).
2. **zur Erhöhung der Temperatur**, also zur Erhöhung der kinetischen Energie der Teilchen im Gas, um die Aufschlagrate konstant zu halten.

Es ist also zu empfehlen, die in ein System eingegebenen Energiebeträge in Bezug auf ihre Zweckbestimmung genau zu differenzieren und zu verfolgen (soweit das möglich ist).

1.3.5. Fall 5 (Adiabatisch)



Vorher

Nachher

Volumen wird größer	V_1	bis	V_5
Druck wird kleiner	p_1	bis	p_5
Temperatur wird kleiner	T_1	bis	T_5

Der Apparat kann von außen weder Wärmeenergie zugeführt noch entnommen werden. Die „Apparatur ist wärmedicht“ (isoliert), siehe Fall 1 und 2. Beim Erobern von Fremdraum wird im Fall 1 die Möglichkeit der Gasteilchen, andere Teilchen (z. B. Wand) gegen Kraftwirkungen zu verschieben, völlig verschenkt. Die Möglichkeit, die Teilchen als Arbeitstierchen oder Arbeitsüberträger zu benützen, wird nicht genutzt. Im Fall 2 dagegen werden die Teilchen des Gases

teilweise zur Arbeitsleistung herangezogen. Ob die Teilchen arbeiten oder nicht, hängt also vom Willen des Ingenieurs mit der Konstruktion seiner Apparatur ab.

Wenn man die Teilchen dazu zwingen will, daß sie *bestimmt alle am Arbeitsprozeß teilnehmen*, müßte man die Teilchen der Reihe nach antreten bzw. anfliegen lassen, auf den Deckel schlagen lassen und dann jedes einzelne verlangsamt wieder wegschicken. Jeder Schlag würde dann den Deckel ein klein wenig heben. Das kleine, winzige, gehobene Gewicht wird nun seitlich vom Deckel heruntergeschoben und in dieser Höhe des Deckels fixiert. So verfährt man der Reihe nach mit allen Teilchen, die anfliegen.

So lange von außen keine Energie zugeführt wird, bedeutet die Verlangsamung der Teilchen ein *Sinken der Temperatur*. Infolge der Verlangsamung der Teilchen müssen sie sich allerdings mit einer *Endarbeit* bei vorgegebenem Endgewicht (Druck) zufrieden geben, die kleiner ist, als wenn sie ihre höhere Geschwindigkeiten (Temperatur) beibehalten hätten! (siehe Fall 4).

Der entscheidende Trick bei dieser Vorgehensweise ist, daß die durch Arbeit gehobenen kleinen Gewichte auf die Seite geschoben und fixiert werden. Denn wie viel *alle Teilchen* miteinander nach einem bestimmten Hub gearbeitet haben, kann man durch Summierung aller um den jeweiligen Betrag gehobenen Gewichte feststellen.

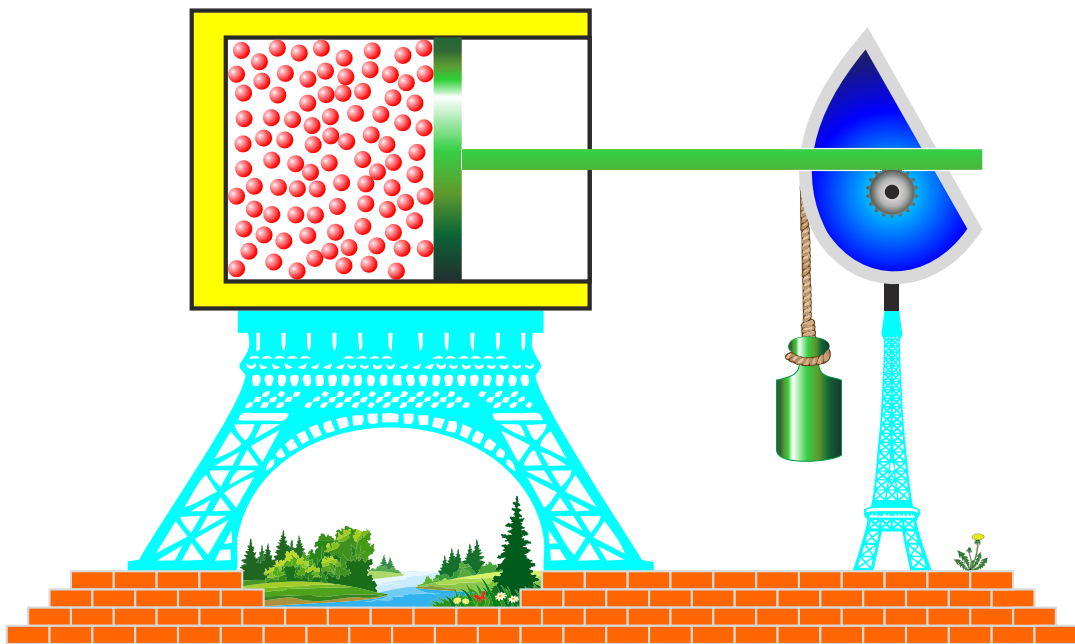
Wenn man die Gasteilchen in angegebener Weise dressiert, dann ist der Ausdehnungsprozeß *auch ohne fremde Hilfe* wieder rückgängig zu machen. Man muß nur die kleinen Gewichte der Reihe nach seitlich wieder auf den Stempeldeckel schieben. Dabei plumpst der Deckel jedesmal ein winziges Stückchen herunter und das gerade anfliegende Teilchen wird um den gleichen Betrag beschleunigt, den es vorher beim Heben verloren hat. Der fallende Deckel wirkt wie ein *Tischtennisschläger*. Sind alle Gewichtchen wieder aufgelegt, ist der ursprüngliche Zustand (p , T , V) wieder hergestellt.

Einen Vorgang, der *ohne äußere Arbeitshilfe* wieder rückgängig zu machen ist, nennt man *reversibel*. Im Endeffekt besteht er aus unendlich vielen aneinander gereihten Gleichgewichtszuständen.

Wenn man diesen gesamten Sachverhalt im Modell zeichnerisch darstellen will, lassen sich die Schritte des Abnehmens und Auflegens der Gewichte nicht beliebig klein zeichnen. Insofern entsteht der Eindruck, daß die kleinen Gewichtchen vor dem Wiederauflegen zur Kompression etwas angehoben werden müßten.

Dies trifft aber nicht zu, da die Höhendifferenzen und Gewichtsunterschiede als *differentielle Größen* (deren Grenzwert 0 wird) anzusehen sind. Aus dem zeichnerischen Modellfall läßt sich aber gut entnehmen, daß auf diese Weise *die maximale Menge an Gewichten* gehoben werden kann, wenn *von außen keine* Wärmeenergie zugeführt wird. Wie solch eine Apparatur wirklich konstruierbar ist, zeigt das folgende Bild:

Zu Fall 5 und 6



Diese Apparatur kann als Dokumentation für eine isotherme oder adiabatische Verdichtung bzw. Entspannung anhand von unendlich kleinen Schritten herangezogen werden. Wenn sich das Gas im Kolben ausdehnt, wird über eine Zahnstange eine Drehscheibe betätigt, über die eine Schnur läuft. An dieser Schnur hängt ein Gewicht.

Die asymmetrische Drehscheibe ist derart gestaltet, daß bei der Drehung durch Absenken des Gewichtes, mit zunehmender Senkung der Hebelarm größer wird. In umgekehrter Richtung wird der Hebelarm dementsprechend kleiner. Bei Drehung ändert sich also kontinuierlich das Produkt **Kraft** \times **Hebelarm**, das *Drehmoment*. Bei gleichbleibender Kraft an der Schnur (Gewicht) wird über den Hebelarm die auf den Kolben wirkende Kraft verringert (Heben des Gewichtes) oder verstärkt (Senken des Gewichtes).

Die Krümmung der Scheibe wird so berechnet, daß die Arbeit des Gases im Kolben $p \times V$ immer mit dem Arbeitsbetrag des gehobenen oder gesenkten Gewichtes übereinstimmt. Die Übereinstimmung wird anhand des sich ändernden Hebelarmes erreicht. Die Apparatur ist im Gleichgewicht. Aber jede nur winzige, infinitesimale Änderung des Kolbens ruft eine infinitesimale Änderung der Position des Gewichtes hervor, gleich in welcher Richtung die Änderung erfolgt. **Entscheidend ist, daß zu diesen Änderungen hin und her keine Arbeit von außen erforderlich ist.** Das ist die Definition eines *reversiblen Prozesses*.

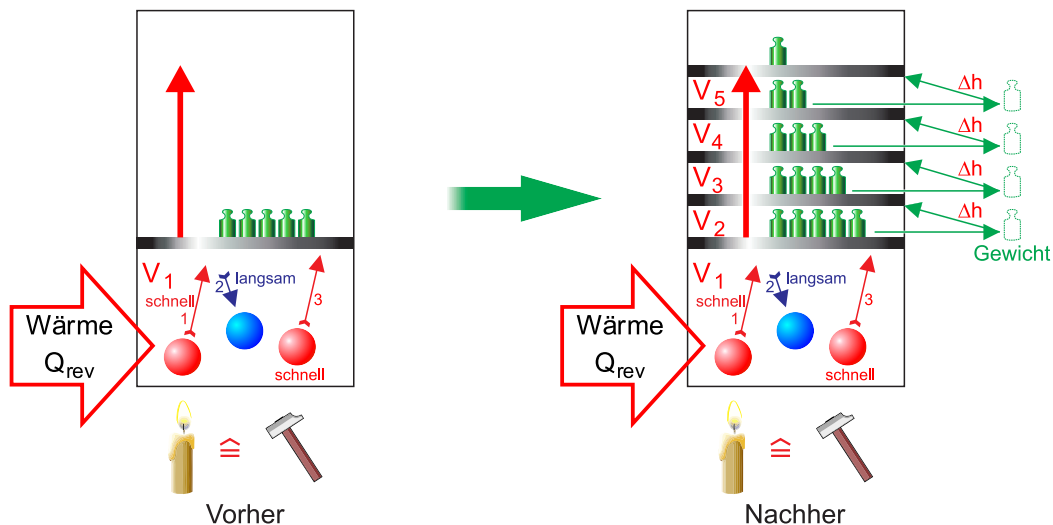
Die Apparatur kann sowohl für eine adiabatische als auch für eine isotherme Änderung herangezogen werden. Allerdings muß die Krümmung der Drehscheibe

entsprechend angepaßt werden, da in beiden Fällen das $(p \times V)$ -Verhalten anders ist.

Scheinbar ist bei dieser Apparatur, die sich ständig im Gleichgewicht befindet, das „von selbst der Gasausdehnung“ verloren gegangen. Das trägt aber, wenn man in differentiellen Dimensionen denkt!

Jedes $\Delta p \sim dp$ verursacht *von selbst* ein $\Delta V \sim dV$. Für den Mathematiker mit seiner Integralrechnung ist die Berechnung, die Summierung der vielen einzelnen Arbeitsbeträge zur gesamten verrichteten Arbeit, kein Problem.

1.3.6. Fall 6



Volumen wird größer V_1 bis V_5
 Druck wird kleiner p_1 bis p_5
 Temperatur **konstant** T_1

Die Apparatur Fall 6 ist mit der Apparatur Fall 5 im Prinzip identisch. Nur die Isolation nach außen ist weggelassen, sodaß ein Wärmeenergieaustausch während der Expansion bzw. der Kompression stattfinden kann.

Die Apparatur wird thermostatisiert. Das ist z. B. durch das Eintauchen in einen Wasserthermostaten möglich. Wärmeenergie kann also ohne weiteres und beliebig aus der Apparatur in das Wärmebad oder vom Wärmebad in die Apparatur übertragen werden.

Im Bild: Es kann „aus der Apparatur heraus und in die Apparatur hinein gehämmert werden“, immer in dem Maße, daß die Temperatur konstant bleibt (siehe Fall 3, Seite 32).

Während die Gasteilchen in der Apparatur 5 den Deckel aus eigener Energie heben müssen, langsamer werden und makroskopisch die Temperatur sinkt, werden die Gasteilchen von der von außen angebotenen Wärmeenergie immer wieder auf die ursprüngliche Geschwindigkeit „hinaufgeprügelt“.

Man könnte den Fall 6 also grob als Kombination von Fall 5 und Fall 4 ansehen. Zunächst würden die Gasteilchen die Summe der Gewichte von Fall 5 heben. Anschließend wird die abgesunkene Temperatur von außen wieder auf die Anfangstemperatur nach Fall 4 gebracht und damit das Endgewicht nochmal ein weiteres Stück gehoben.

Daraus ist ersichtlich, daß mit der Apparatur 6 bei der Gasausdehnung mehr Gewichte gehoben werden können, mehr Arbeit verrichtet werden kann, als in Apparatur 5.

Exakt läuft der Ausdehnungsvorgang wie bei Fall 5 beschrieben. Bei zusätzlich gleichmäßigem Auftanken der kinetischen Energie der Teilchen von außen können bei gleichem Endgewicht (Druck) mehr kleine Gewichte gehoben und auf der Seite abgelegt werden, als im Fall 5.

Beim Gewichtheben ist ein ideales Gas bei *konstanter Temperatur*, in der Apparatur 6 bei entsprechender Zufuhr von Wärmeenergie von außen, Weltmeister. Deshalb findet man in der Fachliteratur den Ausdruck:

Maximale Arbeit eines idealen Gases bei konstanter Temperatur und reversibler Reaktionsführung.

Über diesen Satz kann man nachdenken. Denn hat tatsächlich das ideale Gas gearbeitet? Wenn die Temperatur konstant geblieben ist, sind alle Gasteilchen nach dem Hubprozeß noch so fröhlich und schnell wie vorher. Sie haben also im Endeffekt nicht gearbeitet, sondern haben als „Energieüberträger, Energieboten“ gewirkt, wie im Fall 3.

Die gesamte aufsummierte Hubarbeit ist letztlich von der Wärmeenergie (Hammerschläge) von außen verrichtet worden. Beim Rückgängig machen wird die gleiche Energiemenge als Wärme wieder in den Thermostaten zurückgeliefert. Die potentielle Energie, die durch die *Hubarbeit* erzielt worden ist, ist demnach der zugeführten *Wärmeenergie* gleich.

Die *Hubarbeit* (Hubenergie) eines idealen Gases bei isothermen Bedingungen und reversibler Reaktionsführung (Fall 6) ist berechenbar. Damit hat man die umgesetzte Wärmeenergie in der Tasche, die ja gleich groß ist.

Das ist ein grundlegender Baustein für alle quantitativen Überlegungen, wo Wärmeenergie in mechanische Energie umgesetzt werden soll.

1.3.7. Post scriptum

Eine klare Information über die Energieumsätze bei der Expansion oder Kompression eines idealen Gases ist nur möglich, wenn angegeben wird:

- ob das Gas Arbeit leistet oder nicht
- ob von außen Energie nachgeliefert wird oder nicht
- wie groß die geleistete Arbeit ist
- kurz, in welcher Apparatur der Prozeß abgelaufen ist

Da einer der sehr häufigen Fälle die Ausdehnung bei konstantem Druck ($p = \text{konst.}$) ist, hat man für den Energieumsatz in der Apparatur Fall 4 einen eigenen Ausdruck gewählt, nämlich „*Enthalpie*“. („Energieumsatz + Apparatur 4 = Enthalpie“).

Dieser Energieumsatz teilt sich, wie bereits dargelegt, in zwei Teile auf. Der eine Teil, der in der potentiellen Energie des Hubs besteht, der andere, der die kinetische Energie (Temperatur) des Gases betrifft.

Bei einer exothermen chemischen Reaktion, die unter konstanten Druckbedingungen in Apparatur 4 abläuft, erscheint nach außen nur der „*Teil der Änderung der kinetischen Energie*“. Der Hubanteil wird nicht wahrgenommen.

Als *Reaktions-Enthalpie* wird insofern nur die bei konstantem Druck mit der Umgebung ausgetauschte Wärmeenergie bezeichnet.

1.3.8. Datenvergleich der verschiedenen Apparaturen

Apparatur	1	2	3	4	5	6
Volumen	größer	größer	größer	größer	größer	größer
Druck	kleiner	kleiner	kleiner	konst	kleiner	kleiner
Temperatur	konst	kleiner	konst	höher	niedriger	konst
Arbeit	0	Ja	Ja	Ja	Ja _{max ad.}	Ja _{max, isoth}
Wärme	0	0	Ja	Ja	0	Ja
„von selbst“	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Arbeit > Wärme		x			x	
Arbeit < Wärme				x		
Arbeit = Wärme			x			x
reversibel				x !	x	x
irreversibel	x	x	x			

Schätzung der verrichteten Arbeit und verbrauchten Wärme *bei der Ausdehnung des Gases* bis zum gleichen Endvolumen, ausgehend vom gleichen Anfangsvolumen und gleichem Anfangsdruck („Gewicht“). Druck und Temperatur werden variiert.

Arbeit: 1 < 2 < 3 < 5 < 6 < 4

Wärme: 1 = 2 = 5 < 3 < 6 < 4

1.4. Die Suche nach dem „Von Selbst“

Wir sind umgeben von Prozessen, die von selbst ablaufen, dies aber nicht in umgekehrter Richtung von alleine tun. z. B.:

- Wasser läuft den Berg hinunter
- Erdgas brennt
- die Temperatur in einem unterschiedlich erwärmten Metallstück gleicht sich aus
- zwei Gase vermischen sich
- ein Gas dehnt sich aus
- von alleine, von selbst!

Physiker und Chemiker haben sich lange bemüht, dieses Phänomen „Von selbst“ in Zahlen zu fassen, um voraussagend zu berechnen, ob ein Vorgang von selbst ablaufen kann oder nicht.

Es sollten Zahlen sein ähnlich wie z. B. die Höhe eines Berges (Höhenunterschied, Wasser fließt immer vom höheren zum niedrigeren) oder das Alter. Älter werden kann man immer nur vom niedrigeren zum höheren Alter.

Zum Basteln und Aufsuchen solch einer Größe, mit welcher die Richtung eines Prozesses beschrieben werden kann, hat sich

die Ausdehnung eines idealen Gases bewährt.

Die Physiker rechnen seit eh und je beim selbständigen Ablauf von Prozessen, soweit möglich, mit Differenzen der Energie ($\text{Energie}_{\text{nachher}} - \text{Energie}_{\text{vorher}}$). Insofern sollte die zu konstruierende „physikalische Größe Von Selbst“ eine Energiegröße sein.

Beim idealen Gas würden sich augenscheinlich für das „Von selbst“ der Druck bzw. das Volumen anbieten. Jeder weiß, daß das Gas nach seiner selbständigen

Ausdehnung ein größeres Volumen besitzt, das nicht mehr von alleine zurückgeht. Analog beim Druck, der geringer, aber nicht mehr von alleine größer wird. Nun sind aber beide Größen, Volumen und Druck, keine Energiegrößen. Wir können zwar durch Kombination beider Größen ($p \cdot V$) eine Energiegröße erzeugen, aber bei einem idealen Gas mit konstanter Temperatur rinnt uns das „Von selbst“ durch die Finger, da $p \cdot V$ konstant ist! Bei der $p \cdot V$ Größe ist nach der Multiplikation das „Von selbst“ weg!

Also müssen wir uns nach etwas Besserem umschauen.

In den sechs graphisch dargestellten Fällen „ein Gas dehnt sich aus“, sind fünf Fälle von einem Arbeits- oder Wärmeumsatz begleitet, der durch eine Energiegröße beschreibbar ist.

Direkt „umkehrbar“ sind aber nur zwei Fälle, Fall 5 und Fall 6. Fall 6, die „reversible, isotherme Ausdehnung“ des idealen Gases hat nun für unsere Fragestellung folgende Vorzüge:

1. Infolge der konstanten Temperatur ist der Energiewert der ausgetauschten Wärme mit der ausgetauschten Arbeit identisch, also gleich groß. Jedoch ist er durch das Vorzeichen (Richtung) unterschieden. In allen anderen Apparaturen kann das Verhältnis von ausgetauschter Arbeit zu ausgetauschter Wärme jeden beliebigen Wert annehmen!
2. Den Wärmewert bei der Ausdehnung kann man alleine zunächst nicht berechnen, die Arbeit aber schon. Damit kennt man auch den Wärmewert, er ist über die „Hintertür“ berechenbar!

Bei der Ausdehnung von alleine wird von außen die Wärmemenge $Q_{\text{rev, isoth}}$ von einem Wärmereservoir „angesaugt“. Diese Wärmemenge $Q_{\text{rev, isoth}}$ (App. 6) wird also bei der Ausdehnung von alleine immer größer, kann also „von selbst“ nicht kleiner werden.

Damit ist der Grundstein gelegt für den Erfolg zur mathematischen Beschreibung des „von Selbst“:

1. Energiegröße
2. wird von selbst nur größer (Richtung!)
3. mathematisch berechenbarer Wert

Allerdings haben die Physiker und Mathematiker zunächst an der Größe $Q_{\text{rev, isoth}}$ zur Beschreibung des „Ablaufs von alleine“ zwei Mängel entdeckt:

1. Es gibt ja beliebig viele isotherme Prozesse mit der App. 6, nämlich bei beliebig vielen Temperaturen. Wenn die Größe $Q_{\text{rev, isoth}}$ allgemein in jedem Fall gelten soll, dann muß sie durch die entsprechende Temperatur

dividiert werden. Dann erhält man eine sogenannte „auf die Temperatur reduzierte Wärmemenge“ (von den Physikern mathematisch entwickelt und geprüft).

Dann sieht die Größe für das „von selbst“ zunächst so aus: $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T}$ wird bei der Ausdehnung eines idealen Gases von selbst immer größer (Vom Wärmereservoir bei vorgegebener Temperatur „eingesaugte Wärmeenergiemenge“).

2. Der zweite „Dorn im Auge der Physiker“ war, daß die reduzierte Wärmemenge $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T}$ eine „Prozeßgröße“ $\text{Zustand}_{\text{Ende}} - \text{Zustand}_{\text{Anfang}}$ darstellt. Denn die „eingesaugte“ Wärmemenge bei der Ausdehnung des Gases sagt ja nichts darüber aus, ob sich das Gas z. B. von 1 m^3 auf 10 m^3 oder von 10 m^3 auf 100 m^3 ausgedehnt hat.

Nun hilft der Trick, daß die reduzierte Wärmemenge $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T}$ mit dem entsprechenden Arbeitswert $\frac{W_{\text{rev, isoth}}}{T}$ identisch ist. Denn der Arbeitswert bei der Ausdehnung eines idealen Gases ist eindeutig anhand der Änderung, Differenzbildung, von den Zustandsgrößen Druck p , Volumen V und Temperatur T zu berechnen!

Zur Erinnerung (siehe Seite 25):

$$\text{Arbeit} = - \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} p \cdot dV$$

Da sich der Druck p in Koppelung mit der Volumenänderung in unserer Apparatur 6 in bekannter Abhängigkeit ändert, kann man diese Abhängigkeit im obigen mathematischen Ausdruck einsetzen:

$$\text{Ideales Gas: } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{oder} \quad p = n \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{V}$$

Dann wird die Beschreibung der Arbeit

$$W = \text{Arbeit} = -n \cdot R \cdot T \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} \frac{1}{V} \cdot dV$$

Nun ist folgender Zusammenhang der Beschreibung erreicht ($Q_{\text{rev, isoth}} = -W_{\text{rev, isoth}}$)

$$\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T} = -\frac{W_{\text{rev, isoth}}}{T} = - \left[-nR \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} \frac{1}{V} \cdot dV \right]$$

Integriert ergibt dies mit $\int \frac{1}{x} = \ln x$, bzw. $\int \frac{1}{V} = \ln V$

$$\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T} = nR [\ln V_{\text{Ende}} - \ln V_{\text{Anfang}}]$$

Was ist jetzt passiert? Aus der reduzierten Wärmemenge $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T}$, der Prozeßgröße „von - bis“, ist eine Differenz von Zuständen des idealen Gases entstanden, die mit den herkömmlichen Zustandsgrößen Druck p , Volumen V und Temperatur T eindeutig beschrieben werden können. Denn p ist ja indirekt in V infolge deren Kopplung enthalten.

Der Beginn des „Ansaugens“ der reduzierten Wärmemenge $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T}$ ist nun durch eine anhand von p , V , T definierte Zustandsgröße gegeben: hier als Funktion von V .

$$\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T} = nR \cdot \ln V_{\text{Anfang}} \text{ (erhält Symbol } S) = S_1$$

Diese Zustandsgröße des „von selbst“ erhält die Bezeichnung Entropie (Anfang).

$$\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T} = nR \cdot \ln V_{\text{Ende}} \text{ (erhält Symbol } S) = S_2$$

Diese Zustandsgröße des „von selbst“ erhält die Bezeichnung Entropie (Ende). Zur Beschreibung des „von selbst“ wird nun allgemein die Formulierung gewählt:

$$\Delta \frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T} = nR [\ln V_{\text{Ende}} - \ln V_{\text{Anfang}}] = S_{\text{Ende}} - S_{\text{Anfang}} = \Delta S$$

Diese Differenz ΔS der Zustandsgrößen Entropie wird hier von selbst immer nur größer. Das war das Ziel der Überlegungen, solch eine Größe zusammenzubasteln. Wie diese Größe Entropie S mit anderen Größen zusammenhängt und wie weit sie zu verallgemeinern ist, ergeben weiterführende Überlegungen und mathematische, ableitende Formulierungen.

Für die Grundüberlegungen genügt es, wenn man zunächst die Temperaturabhängigkeit beiseite läßt, d. h. Überlegungen bei konstanter Temperatur anstellt, wie bei den vorangegangenen Gedankengängen. ($T = \text{konst}$).

Prüfen wir das Ergebnis:

Bei der selbständigen Ausdehnung des idealen Gases ist das Anfangsvolumen immer kleiner als das Endvolumen. Insofern ist $\ln V_{\text{Anfang}}$ immer kleiner als $\ln V_{\text{Ende}}$. Die in der Formel angegebene Differenz Ende – Anfang ist immer positiv. Damit

wird $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T}$ positiv. Nach der Definition der Richtung von Arbeit und Wärme in eine Apparatur, fließt die Wärme in die Apparatur hinein und beaufschlagt die innere Energie zu deren Gunsten.

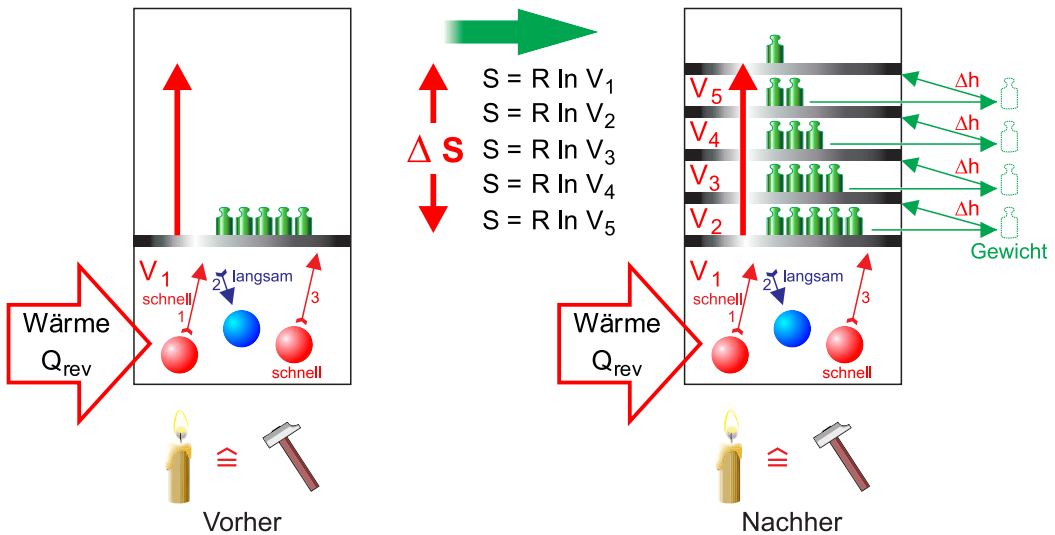
Drehen wir die Verhältnisse um und verlangen, daß sich ein größeres Volumen zu einem kleineren zusammenzieht, so erhalten wir für $\ln V_{\text{ende}} - \ln V_{\text{anfang}}$ einen negativen Wert. ΔS ist also hier negativ und zeigt an, daß der Prozeß nicht von alleine ablaufen kann (bei den vorgegebenen Randbedingungen).

Folgendes ist nun tunlichst auseinanderzuhalten:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\text{bis Ende}}{\text{von Anfang}} \Delta S &= \text{reduzierte Energie} \left(\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T} \right) &= \text{(Prozeßgröße)} \\ S &= nR \ln V &= \text{Zustandsgröße (bei bestimmten } p, V, T, n) \\ T\Delta S &= Q_{\text{rev, isoth}} &= \text{echte Energiegröße (Prozeßgröße)} \end{aligned}$$

Man kann den „Fall 6 ein Gas dehnt sich aus“ nun entsprechend graphisch ergänzen:

Zu Fall 6

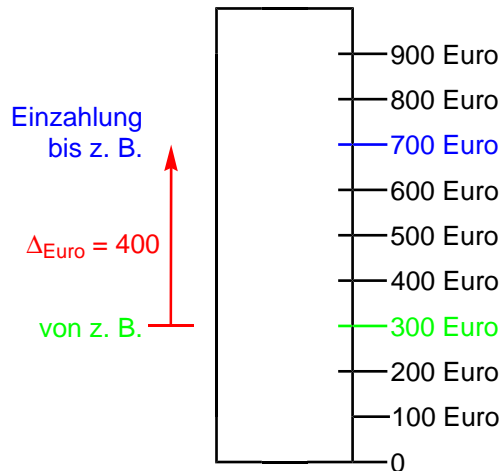


Volumen wird größer V_1 bis V_5
 Druck wird kleiner p_1 bis p_5
 Temperatur konstant $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = T_5$



Der Versuch einer Analogie:

Die ausgetauschte Wärmemenge Q_{rev} als Prozeßgröße steht zur Entropie als Zustandsfunktion im gleichen Verhältnis, wie die Ein- und Auszahlungen auf einer Bank zum Kontostand. Die Ein- und Auszahlungen (Geldmengen) sind „von–bis“ Größen, der Kontostand ist die Zustandsgröße der Geldmenge.



$$\begin{array}{c} \text{Ende} \\ \Delta \\ \text{Anfang} \end{array} = 700 - 300 = 400$$

Die isotherm, reversibel zugeführte, reduzierte Wärmeenergie $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T}$ wird anhand des „Entropiekontostandes“ verwaltet.

Die Zustandsgröße Entropie ist am idealen Gas entwickelt worden. Zusatzüberlegungen machen sie für „das von selbst“ allgemeiner einsetzbar. Zur Beurteilung komplizierterer, „von selbst“ ablaufender Prozesse muß die Entropie noch zusätzlich mit anderen Größen kombiniert werden.

1.5. Wiederholung

- Seite 3: Anziehung der Teilchen (E_{pot})
- Seite 7: Innere Energie U (bzw. Enthalpie H)
- Seite 7: Innere Energie ($E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$)
- Seite 7: Innere Energie Skizze
 1. Seite 5: Ideales Gas: $E_{\text{pot}} = 0$ zwischen den Teilchen
 U unabhängig vom Volumen V
 2. Reales Gas: $E_{\text{pot}} \neq 0$ zwischen den Teilchen
 U abhängig vom Volumen V
 3. Seite 4: reagierende Teilchensorten, 1 und 2, z. B. H und O
 E_{pot} zwischen H und O bewirkt Beschleunigung und Bindung.
Diese E_{pot} ist unabhängig vom Volumen V !
- Seite 7: $U = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$
- Seiten 25 – 29: Konzentration
- Seite 40: „Suche nach dem von Selbst“
- Seite 43: Entropie

2. Reaktions-Enthalpie & Reaktions-Entropie: Zwei unterschiedliche Wesen

2.1. Die Suche nach einer Größe...

... „von Selbst“ führt zu $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T} = \Delta S$. Sie läßt sich brauchbar für ausgewählte Systeme einsetzen (adiabatische; gehemmte Ungleichgewichte ohne Reaktionswärme; u. ä.) „Bei allen irreversiblen Vorgängen nimmt die Gesamtentropie eines abgeschlossenen Systems stets zu.“ Siehe „Die Suche nach dem von Selbst“, Seite 40.

2.2. Die Entropie als Zustandsgröße

Jede fassbare, reine homogene Menge an Substanz ist anhand von Zustandsgrößen beschreibbar, z. B.:

- Volumen V
- Druck p
- Temperatur T
- Molzahl (Teilchenzahl) n

Deshalb, den Zustandsgrößen zugeordnet, auch mit einer bestimmten Entropiegröße S : Als Funktion vom Volumen V für das ideale Gas ($n, T = \text{konst.}$): $S = R \ln V + a^*$. In Abhängigkeit der anderen Größen entsprechend. (z. B.: $S = C_p \ln T + b^*$; $V = \text{konst.}$) usw.

Es sind zwei Gedankengänge zu unterscheiden:

- (a) Das Ausdenken, das Ersinnen, das Konstruieren des Begriffes Entropie.
- (b) Die Anwendung als beschreibende Zustandsgröße für interessierende Abläufe (z. B. Ausdehnung eines Gases, Verdampfung einer Flüssigkeit, Ablauf einer chemischen Reaktion, u.s.w.)

zu (a) Zur Konstruktion des Entropiebegriffes, der durch ΔS (bzw. $\frac{Q_{\text{rev., isoth}}}{T}$) eine Richtung des Ablaufs beschreibt, ist die reversible, isotherme Ausdehnung eines idealen Gases herangezogen worden. Die Konstruktion hat ergeben, daß der Wert der Entropie S immer eindeutig den gegebenen Zustandsgrößen zuzuordnen ist, also ebenfalls eine Zustandsgröße darstellt (wie p , V , T , x , U innere Energie).

Beim idealen Gas ist $S = nR \ln V + a^*$, wenn T , p , V und n (Anzahl der Mole) vorgegeben sind. Oder andersherum ausgedrückt: Wenn ich T , p , V und n vorgebe (das ist ein ganz bestimmter Zustand eines idealen Gases, den ich zeichnen oder im Labor realisieren kann), dann ergibt sich auch immer eine ganz bestimmte Entropiegröße.

An dieser Stelle muß eine Kritik des theoretischen Physikers an der bisherigen Darstellung der Entropiegröße in **App. 6** (Seite 44) als „ $S = nR \ln V$ “ eingefügt werden. S ist ja durch eine Integration von dS entstanden, bei der eine Integrationskonstante erscheint. Sie ist zur absoluten Berechnung von Entropiewerten wichtig und muß als Konstante aufgeführt werden. Sie ist jetzt mit a^* bezeichnet, also $S = nR \ln V + a^*$.

Bei der Differenzbildung von S „von-bis“ (bei $T = \text{konst.} = \text{isotherm}$) fällt die Konstante heraus, sodaß die Beziehung $\Delta S = n \ln \frac{V_2}{V_1}$ stimmt, soweit man nur die Volumenänderung verfolgt, was wir ja bei unseren Ausdehnungsfällen App. 1 und App. 6 getan haben.

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= (n_1 R \ln V_2 + a^*) - (n_1 R \ln V_1 + a^*) \\ &= n_1 R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

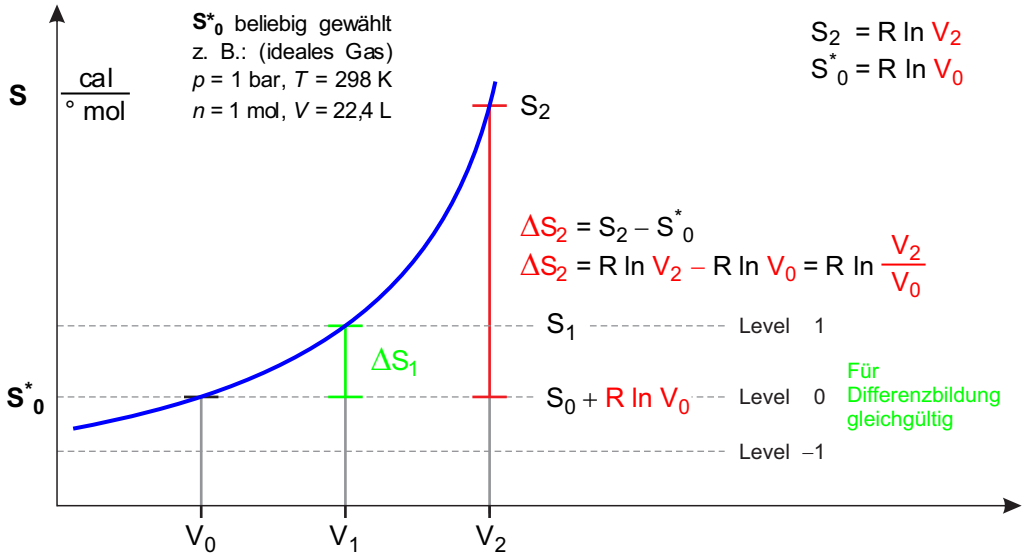
In Abschnitt 1.4 (Seite 42) über „Ein Gas dehnt sich aus“ habe ich die Konstante a^* zu Null degradiert. Das fällt zunächst gar nicht auf und hindert in diesem Fall den Gedankenfluß nicht. Wenn man aber versucht, den konkreten Entropiewert eines idealen Gases nur aus der Volumenfunktion auszurechnen, dann fehlt eben der Betrag von a^* . Das gibt Ärger!

Wenn man vom idealen Gas mit der Beschreibung zu anderen Systemen übergehen will, bei denen die Teilchen Kräfte aufeinander ausüben (reale Systeme) dann gilt die einfache Beziehung $S = nR \ln V + a^*$ nicht mehr. Dann muß man entsprechend mathematische Korrekturen einführen, welche die Kraftwirkungen der Teilchen berücksichtigen.

Es ergibt sich dann ebenfalls ein eindeutig dem Zustand zugeordneter Entropiewert. Wenn man z. B. die van der Waals' sche Beschreibung des Verhaltens eines realen Gases mit heranzieht, ist der Wert zwar eindeutig, aber für den Normalchemiker bereits eine abschreckende mathematische Beziehung!

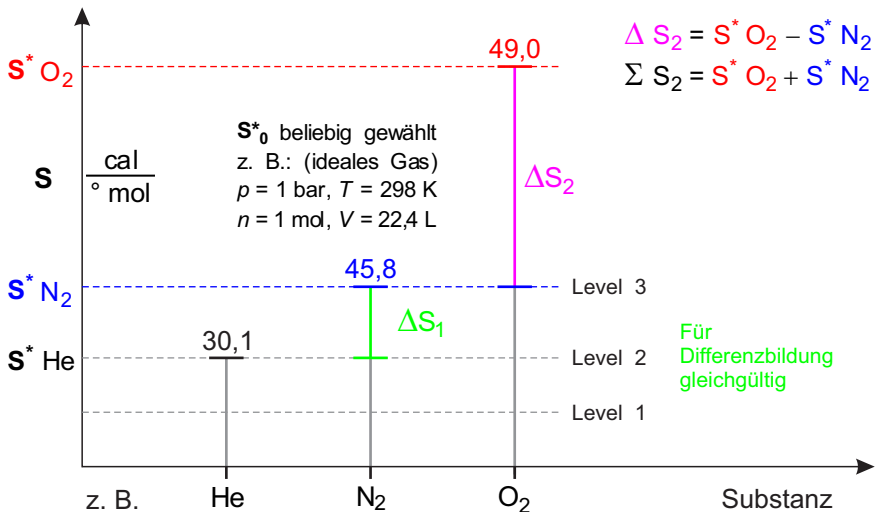
2.3. Die Differenzbildung von Entropiegrößen

Differenzbildung bei der *selben, reinen* Substanz. Wahl eines Standards der Entropie S bei der Ausdehnung eines idealen Gases.



Die Addition oder Differenzbildung von Entropiewerten bei Volumen-, Druck- oder Temperaturänderungen läuft **nicht linear**. Es müssen immer die logarithmischen Anteile mit berücksichtigt werden. Das ist ein wesentlicher Unterschied zur Inneren Energie bzw. Enthalpie.

Die Werte von verschiedenen, reinen Substanzen (in getrennten Gefäßen) dürfen ohne Zusätze zu einer *Gesamtentropie* addiert oder subtrahiert werden.



2.4. Rechnerische Verfolgung der Entropieänderung bei *Expansion* (ideales Gas)

Zur Bedeutung der Konstanten a^* für Standardentropien siehe Seite 48. Beachten:

$$p \cdot V = nRT; \quad R = 1,986 \sim 2,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

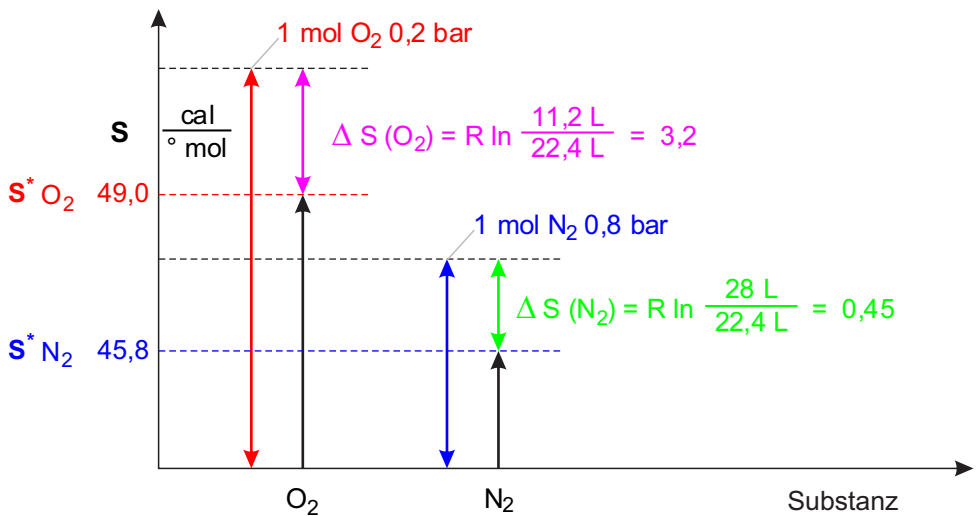
z.B:	vorher	→	nachher	
$T = 298 \text{ K}$	N_2		N_2	$\Delta S = nR \ln 28,0 \text{ L} - nR \ln 22,4 \text{ L}$
mol	1,0		1,0	$= nR \ln \frac{28,0 \text{ L}}{22,4 \text{ L}} = nR \ln 1,25$
p	1 bar		0,8 bar	$= 1 \times 2 \times 0,223 = 0,45 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ für 1 mol
				$1 \text{ [mol]} \cdot 2 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] \cdot 0,223 = 0,45 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$
V	22,4 L		28,0 L	

Bei der isothermen Expansion von 1 mol N_2 ($T = 298 \text{ K}$) von 22,4 L auf 28 L steigt die Entropie um $0,45 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$.

z.B:	vorher	→	nachher	
$T = 298 \text{ k}$	O_2		O_2	$\Delta S = nR \ln 112 \text{ L} - nR \ln 22,4 \text{ L}$
mol	1,0		1,0	$= nR \ln \frac{112 \text{ L}}{22,4 \text{ L}} = nR \ln 5,0$
p	1 bar		0,2 bar	$= 1 \times 2 \times 1,61 = 3,2 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ für 1 mol
				$1 \text{ [mol]} \cdot 2 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] \cdot 1,61 = 3,2 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$
V	22,4 L		112,0 L	

Bei der isothermen Expansion von 1 mol O_2 ($T = 298 \text{ K}$) von 22,4 L auf 112 L steigt die Entropie um $3,2 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$.

Die berechneten Entropiewerte von N_2 und O_2 sind in einer Graphik besser überblickbar:



Solche Entropieänderungen spielen eine wesentliche Rolle beim Mischvorgang (Standardentropien aus G. KORTÜM, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Verlag Chemie, 1960).

2.5. Mischen zweier idealer Gase; Entropie der Mischung

Während die Zustände von zwei reinen idealen Gasen jeweils durch die altbekannten Größen Molzahl n , Temperatur T , Volumen V , Druck p beschrieben werden können, kommen bei der Mischung neue Größen dazu. Denn man kann in der Mischung entweder die Komponenten einzeln betrachten, oder die Mischung als Ganzes.

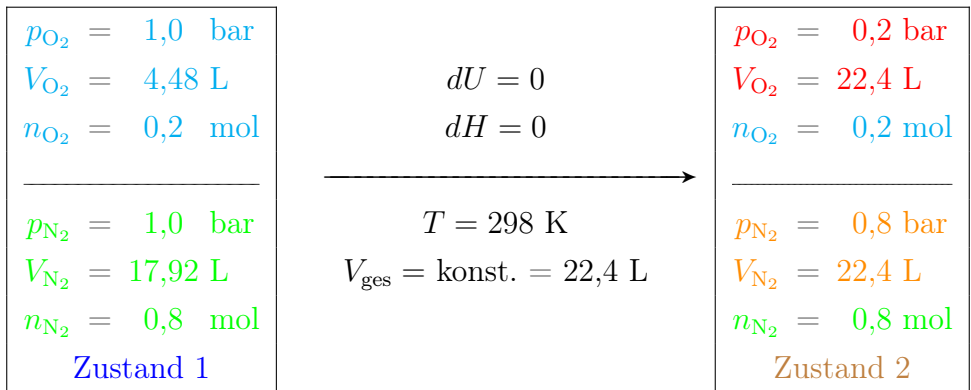
Wenn auch die Molzahlen n und die Temperatur T der einzelnen Komponenten gleich bleiben können, so wird auf jeden Fall das ursprüngliche Volumen V und der ursprüngliche Druck p zum jeweiligen **Partialvolumen** und zum **Partialdruck**.

Die Mischung dagegen kann zusätzlich bei gleicher Temperatur anhand von Gesamt molzahl n_{ges} , Gesamtvolumen V_{ges} , und Gesamtdruck p_{ges} beschrieben werden (siehe „Modellvorstellungen zur chemischen Energetik“ Abschnitt 1.2.21 (Konzentration), Seite 25).

Das Mischen von Gasen kann immer auf eine Ausdehnung der einzelnen Komponenten zurückgeführt werden. Insofern müssen deren Entropien beim Mischen zunehmen und damit die Gesamtentropie der Mischung, verglichen mit den Entropiewerten der einzelnen reinen Substanzen. Das soll anhand des Mischens von O₂ und N₂ „zu Luft“ verdeutlicht werden.

Ziel: Herstellung von

1 Mol <i>Gemisch</i>	Sollwerte		
$T = 298 \text{ K}$			
$V_{\text{ges}} = 22,4 \text{ L}$	$V_{\text{O}_2} = 4,48 \text{ L}$	$V_{\text{N}_2} = 17,92 \text{ L}$	Konz. $x_{\text{O}_2} = 0,2$
$p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$	$p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$	$p_{\text{N}_2} = 0,8 \text{ bar}$	Konz. $x_{\text{N}_2} = 0,8$
$n_{\text{ges}} = 1 \text{ mol}$	$n_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ mol}$	$n_{\text{N}_2} = 0,8 \text{ mol}$	



vorher

nachher

Man kann als Schritte zur Ermittlung der Mischungsentropie folgenden Weg wählen ($T = \text{konst.}, 298 \text{ K}$):

- Entspannung von 1 mol O_2 auf 0,2 bar, wobei er sich von 22,4 L auf 112 L ausdehnt.
- Entspannung von 1 mol N_2 auf 0,8 bar, wobei er sich von 22,4 L auf 28 L ausdehnt.
- Beide Entropiezunahmen sind berechenbar (siehe Seite 50).
- Zur Mischung zu einem Mol Moleküle insgesamt (22,4 L, 1 bar) werden vom auf 0,2 bar entspannten O_2 0,2 mol benötigt, also 22,4 L.
- Zur Mischung zu einem Mol Moleküle insgesamt (22,4 L, 1 bar) werden vom auf 0,8 bar entspannten N_2 0,8 mol benötigt, also 22,4 L.
- Die beiden Gase werden so zusammengegeben, daß das Volumen von 22,4 L erhalten bleibt („ineinander schieben“) und die Drücke von O_2 (0,2 bar) und N_2 (0,8 bar) sich als Partialdrücke zu 1 bar Gesamtdruck addieren. Bei dieser letzten Prozedur ändern sich die Entropien nicht mehr, denn die Entspannung von 1 bar (rein) ist ja bereits vollzogen und die Entropiewerte liegen volumenbezogen fest.

Insofern kann man den auf die Menge bezogenen Entropiewert des entspannten O_2 (0,2 mol) und den auf die Menge bezogenen Entropiewert des entspannten N_2 (0,8 mol) **zusammenzählen**. Die Differenz zu den entsprechenden Mengen der Entropien der reinen Substanzen wird als **Mischungsentropie** bezeichnet.

Während man bei einer Mischung die Enthalpien der reinen Substanzen anteilmäßig zur Gesamtenthalpie addieren kann, muß beim Mischen zur Summe der Entropien der reinen Substanzen noch deren Entropiezuwachs durch das Ausdehnen dazugezählt werden:

$$S_{\text{Mischung}} = \text{Molzahl}_1 \cdot \text{Entropiewert}_{\text{rein}_1} + \text{Molzahl}_1 \cdot R \ln \text{Voländerung}_1 + \\ \text{Molzahl}_2 \cdot \text{Entropiewert}_{\text{rein}_2} + \text{Molzahl}_2 \cdot R \ln \text{Voländerung}_2$$

Für unser Gemisch N_2/O_2 mit den entsprechenden Daten.

2.5.1. Beschreibung anhand der Volumina

Werte von Seite 51 und 66.

$$S_{\text{Mischung}} = \overbrace{0,2 \cdot 49,0^* + 0,2 \cdot R \ln \frac{112}{22,4}}^{\text{Sauerstoff}} + \overbrace{0,8 \cdot 45,8^* + 0,8 \cdot R \ln \frac{28}{22,4}}^{\text{Stickstoff}} \\ = 9,8^* + 0,64 + 36,6^* + 0,36 \\ = 47,4 \text{ cal}^\circ \text{ für 1 mol Mischung}$$

allgemein ($n = \text{nachher}$; $v = \text{vorher}$):

$$S_{\text{Mischung}} = n_1 \cdot S_{1\text{rein}}^* + n_1 \cdot R \ln \frac{V_1^n}{V_1^v} + n_2 \cdot S_{2\text{rein}}^* + n_2 \cdot R \ln \frac{V_2^n}{V_2^v}$$

Geordnet nach rein^* und Ausdehnung:

$$S_{\text{Mischung}} = [n_1 \cdot S_{1\text{rein}}^* + n_2 \cdot S_{2\text{rein}}^*] + \left[n_1 \cdot R \ln \frac{V_1^n}{V_1^v} + n_2 \cdot R \ln \frac{V_2^n}{V_2^v} \right]$$

Die **Mischungsentropie** als Differenz von „nachher–vorher“:

$$\underbrace{[n_1 \cdot S_{1\text{rein}}^* + n_2 \cdot S_{2\text{rein}}^*] + \left[n_1 \cdot R \ln \frac{V_1^n}{V_1^v} + n_2 \cdot R \ln \frac{V_2^n}{V_2^v} \right]}_{\text{nachher}} - \underbrace{[n_1 \cdot S_{1\text{rein}}^* + n_2 \cdot S_{2\text{rein}}^*]}_{\text{vorher}} \\ = \Delta S_{\text{Mischung}} = n_1 \cdot R \ln \frac{V_1^n}{V_1^v} + n_2 \cdot R \ln \frac{V_2^n}{V_2^v}$$

Hervorzuheben ist, daß die Verhältnisse $\frac{V_1^n}{V_1^v}$ und $\frac{V_2^n}{V_2^v}$ die „**Verdünnung**“ angeben, die beim Ausdehnen der beiden Gase erfolgt.

Im vorangegangenen Weg des Rechenganges zum Gemisch ist 1 mol O_2 (1 bar) von (vorher) $V_1^v = 22,4$ L auf (nachher) $V_1^n = 112$ L (0,2 bar) entspannt worden, das ist eine Volumenzunahme auf das 5-fache, also $\frac{V_1^n}{V_1^v} = 5$. Das bedeutet, daß das Gas immer „dünnere“ wird.

Wenn man das ursprüngliche Volumen 22,4 L als Vergleichsgröße heranzieht, dann sind in 22,4 L O_2 (0,2 bar) nur noch $1/5 = 20$ % der Moleküle enthalten, die zu Beginn in 22,4 L vorhanden waren. Die Teilchenzahl pro Volumen hat also abgenommen, d. h. die **Konzentration** ist von 100 % auf 20 % gesunken. Während nun $\frac{V_1^n}{V_1^v} = \frac{112 \text{ L}}{22,4 \text{ L}} = 5$ die „Verdünnung“, den „Verdünnungsgrad“ angibt, entspricht der Kehrwert $\frac{V_1^v}{V_1^n} = \frac{22,4 \text{ L}}{112 \text{ L}} = 0,2$ der Konzentration, d. h. der Angabe, auf welchen Bruchteil die Teilchenzahl pro Volumen gesunken ist. Man beachte, daß die Konzentrationsangabe **dimensionslos** ist.

Der Vorgang beim N_2 läuft völlig analog.

Die „Verdünnung“ beträgt $\frac{V_2^n}{V_2^v} = \frac{28 \text{ L}}{22,4 \text{ L}} = 1,25$. Der Kehrwert als Konzentrationsangabe beträgt $\frac{V_2^v}{V_2^n} = \frac{22,4 \text{ L}}{28 \text{ L}} = 0,8$. D.h. die Konzentration des N_2 ist von 100 % auf 80 % gesunken.

Da sich in der hergestellten Mischung die 80 % N_2 mit den 20 % O_2 zu 100 % ergänzen, sind die Konzentrationsangaben 0,2 (für O_2) und 0,8 (für N_2) mit den Molenbrüchen x_{O_2} und x_{N_2} identisch.

Die Mischungsentropie läßt sich demnach auch anhand der Konzentrationen (Molenbrüche) anstelle von Volumina beschreiben:

Mit $\frac{V_1^n}{V_1^v} = \frac{1}{x_1}$ und $\frac{V_2^n}{V_2^v} = \frac{1}{x_2}$ wird

Beachte hier:

$$\left[\begin{array}{l} \frac{1}{x} = 5 = \frac{1}{0,2} ; \quad 1,25 = \frac{1}{0,8} \\ \text{siehe Text} \end{array} \right]$$

$$\Delta S_{\text{Mischung}} = +n_1 \cdot R \ln \frac{V_1^n}{V_1^v} + n_2 \cdot R \ln \frac{V_2^n}{V_2^v} \quad \text{zu}$$

$$\Delta S_{\text{Mischung}} = +n_1 \cdot R \ln \frac{1}{x_1} + n_2 \cdot R \ln \frac{1}{x_2} = (\text{die Brüche der Logarithmen trennen})$$

$$= n_1 R \ln 1 - n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln 1 - n_2 R \ln x_2 \quad (\text{berücksichtigen: } \ln 1 = 0)$$

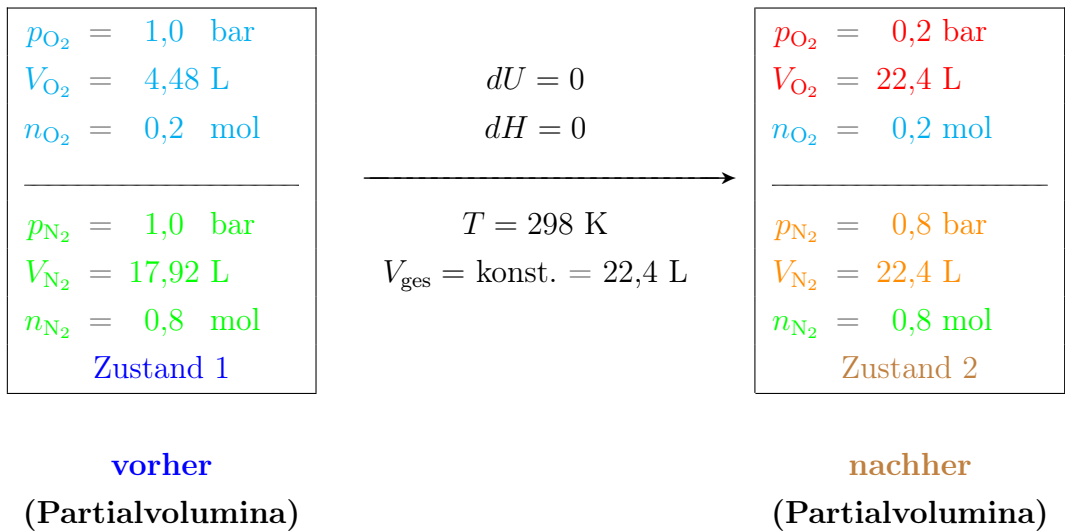
$$= -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (R \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}})$$

Für unser Gemisch:

$$\begin{aligned}
 -2 [0,2 \ln 0,2 + 0,8 \ln 0,8] &= -2 [0,2 \cdot (-1,61) + 0,8(-0,22)] \\
 &= -2 [-0,32 - 0,18] = 1,0 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \quad 1 \text{ mol Mischung}
 \end{aligned}$$

Wenn man (bei $T = 298 \text{ K}$) $0,2 \text{ mol O}_2$ ($p = 1 \text{ bar}$) und $0,8 \text{ mol N}_2$ ($p = 1 \text{ bar}$) zu 1 mol Gemisch ($p = 1 \text{ bar}$) vereinigt, dann nimmt die Entropie, verglichen mit den Ausgangssubstanzen, um $1,0 \text{ cal/K}$ zu.

2.5.2. Direkter Weg zur Beschreibung der Mischungsentropie anhand der Konzentrationen



Liegen Gegebenheiten der Änderung von Druck, Volumen, Temperatur und Molzahlen bereits eindeutig, wie in unserem Beispiel, fest, dann sind die Entropien anhand der Änderungen der Volumina eleganter zu ermitteln. Wie aus der vorstehenden Abb. ersichtlich:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ges}} &= \text{konst.} = 22,4 \text{ L} = V_{1\text{N}_2} + V_{1\text{O}_2} = V_{2\text{N}_2} = V_{2\text{O}_2} \\
 \text{bei 1 bar} & \quad \quad \quad \text{bei 1 bar} & \quad \text{bei 1 bar} & \quad \text{bei 1 bar} & \quad \text{bei 0,8 bar} & \quad \text{bei 0,2 bar} \\
 & = 17,92 \text{ L} + 4,48 \text{ L} = 22,4 \text{ L} = 22,4 \text{ L}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{O}_2} &= \underbrace{n_{\text{O}_2} R \ln (V_{2\text{N}_2} + V_{2\text{O}_2})}_{\text{nachher}} - \underbrace{n_{\text{O}_2} R \ln V_{1\text{O}_2}}_{\text{vorher}} \\ &= n_{\text{O}_2} R \ln \frac{V_{2\text{N}_2} + V_{2\text{O}_2}}{V_{1\text{O}_2}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{N}_2} &= \underbrace{n_{\text{N}_2} R \ln (V_{2\text{N}_2} + V_{2\text{O}_2})}_{\text{nachher}} - \underbrace{n_{\text{N}_2} R \ln V_{1\text{N}_2}}_{\text{vorher}} \\ &= n_{\text{N}_2} R \ln \frac{V_{2\text{N}_2} + V_{2\text{O}_2}}{V_{1\text{N}_2}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{Mischung}} &= \Delta S_{\text{O}_2} + \Delta S_{\text{N}_2} \\ &= n_{\text{O}_2} R \ln \frac{V_{2\text{N}_2} + V_{2\text{O}_2}}{V_{1\text{O}_2}} + n_{\text{N}_2} R \ln \frac{V_{2\text{N}_2} + V_{2\text{O}_2}}{V_{1\text{N}_2}}\end{aligned}$$

Da die Partialvolumina $V_{1\text{N}_2}$ und $V_{1\text{O}_2}$ bei konstantem Gesamtdruck 1 bar den Teilchenzahlen (Anzahl der Mole) proportional sind und die Endvolumina $V_{2\text{N}_2}$ und $V_{2\text{O}_2}$ ebenfalls den entsprechenden Teilchenzahlen von O_2 und N_2 entsprechen, kann man die Volumina direkt durch die Molzahlen n ersetzen. Denn die Menge an O_2 und N_2 hat sich ja beim Mischen zwischen vorher und nachher nicht geändert.

$V_{1\text{N}_2} = n_1$ Die Indices 1 und 2 bedeuten jetzt nurmehr die

$V_{2\text{N}_2} = n_1$ beiden Komponenten 1 und 2 von N_2 und O_2
 $\text{N}_2 \hat{=} \text{Index } 1, \text{O}_2 \hat{=} \text{Index } 2$

$V_{1\text{O}_2} = n_2$

$V_{2\text{O}_2} = n_2$ nun wird $\Delta S_{\text{Mischung}}$ mit den Molenbrüchen

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1 \quad \text{und} \quad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2$$

$$\Delta S_{\text{Mischung}} = n_{\text{O}_2} R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} + n_{\text{N}_2} R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} = n_2 R \ln \frac{1}{x_2} + n_1 R \ln \frac{1}{x_1}$$

Die Umgruppierung $\ln \frac{1}{x} = -\ln x$ ergibt (beachten: $\ln 1 = 0$)

$$\Delta S_{\text{Mischung}} = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (2.1)$$

$$= -R [\ln x_1^{n_1} + \ln x_2^{n_2}] = -R \ln x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2} \quad (2.2)$$

Jeder möge sich einprägen, daß überall, wo gemischt wird, solche Konzentrationssterme durch die Änderungen der Entropien auftreten.

$$\begin{aligned} & - R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] = \\ & - R \ln x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2} \end{aligned}$$

An der **Mischungsentropie zwischen zwei Substanzen** (hier zwei ideale Gase) sind vier zu unterscheidende Einflußgrößen beteiligt:

1. die Entropie der reinen Substanz 1: $S_{1\text{rein}}^*$
2. der zugehörige konzentrationsabhängige Mischungsanteil 1
3. die Entropie der reinen Substanz 2: $S_{2\text{rein}}^*$
4. der zugehörige konzentrationsabhängige Mischungsanteil 2

$$S_{\text{Mischung}} = n_1 \cdot S_{1\text{rein}}^* + n_1 \cdot R \ln \frac{V_1^n}{V_1^v} + n_2 \cdot S_{2\text{rein}}^* + n_2 \cdot R \ln \frac{V_2^n}{V_2^v} \quad (\text{Seite 53})$$

Bei Ersatz der Volumina usw. durch die Konzentrationen erhält der beschreibende mathematische Ausdruck dann die Form:

$$S_{\text{Mischung}} = n_1 \cdot S_{1\text{rein}}^* - n_1 \cdot R \ln x_1 + n_2 \cdot S_{2\text{rein}}^* - n_2 \cdot R \ln x_2$$

Das bedeutet, daß sich die Gesamtentropie der Mischung aus den Entropien der beiden Komponenten mit ihren Konzentrationsgliedern additiv zusammensetzt. Demnach ist

$$S_1 = n_1 \cdot S_{1\text{rein}}^* - n_1 \cdot R \ln x_1 \quad \text{für 1 mol: } S_1 = S_{1\text{rein}}^* - R \ln x_1$$

und

$$S_2 = n_2 \cdot S_{2\text{rein}}^* - n_2 \cdot R \ln x_2 \quad \text{für 1 mol: } S_2 = S_{2\text{rein}}^* - R \ln x_2$$

Um den Mischungseffekt **für eine Komponente alleine** zu erhalten, wird der Entropiewert der reinen Substanz abgezogen.

$$\Delta S_{1\text{Mischung}} = (S_{1\text{rein}}^* - R \ln x_1) - S_{1\text{rein}}^* = - R \ln x_1$$

$$\Delta S_{2\text{Mischung}} = (S_{2\text{rein}}^* - R \ln x_2) - S_{2\text{rein}}^* = - R \ln x_2$$

Abb. 2.1 zeigt den jeweiligen Wert des Mischungsanteils, der zum Entropiewert der reinen Substanz dazugezählt werden muß. Es ist die Konzentration x (Molenbruch) gegen $\Delta S_2 = -R \ln x_2$ aufgetragen. Für $\Delta S_1 = -R \ln x_2$ ist die Kurve an der y-Achse gespiegelt, da die Werte auf der x-Achse entgegengesetzt laufen.

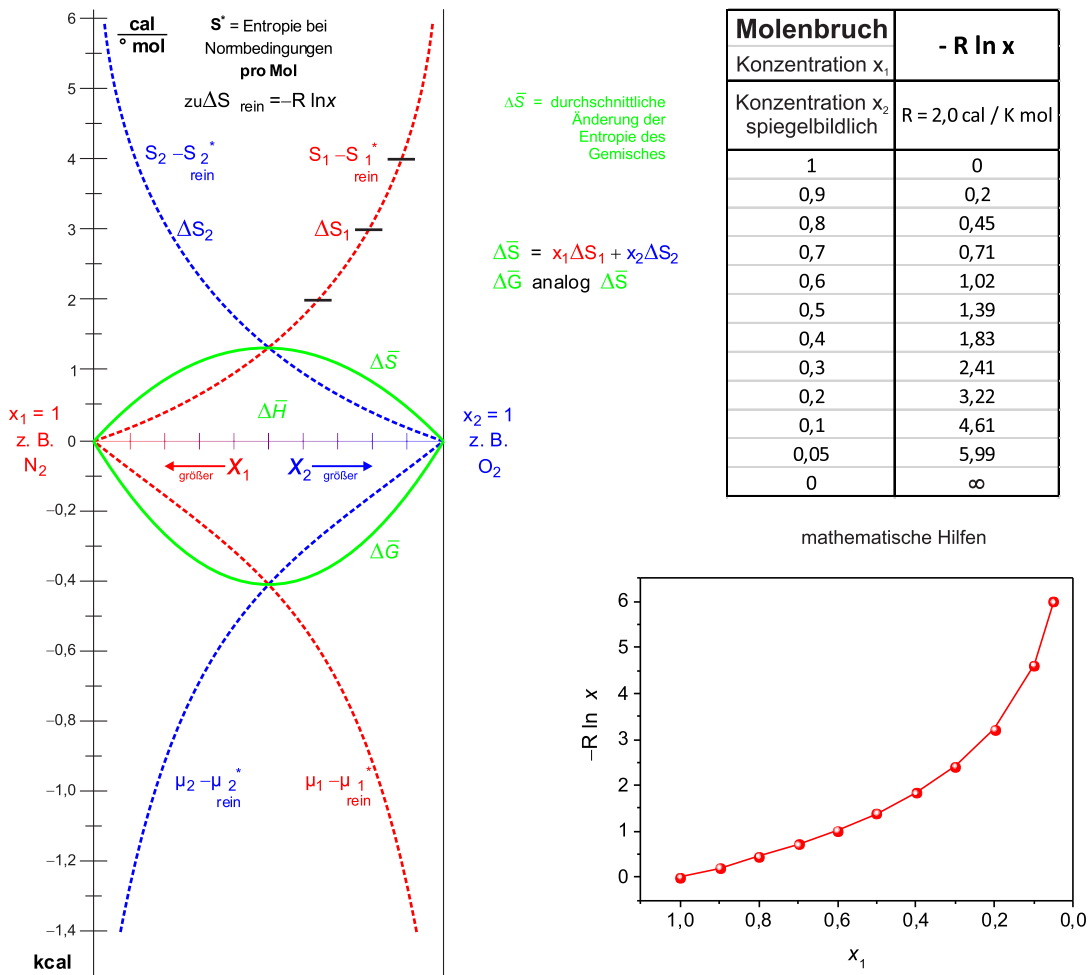


Abb. 2.1.: Thermodynamische Mischungseffekte eines idealen binären Systems. Je kleiner die Konzentration der Substanz wird, desto größer wird die Entropie und desto kleiner wird das chemische Potential μ in der Mischung (siehe Seite 77). *Merke:* $\ln x$ ist immer negativ, da $x < 1$. Daher $-R \ln x$ immer positiv. Literatur: G. KORTÜM, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Verlag Chemie, 1960.

2.5.3. Gibt es nicht auch eine Reaktionsentropie?

Selbstverständlich, die gibt's auch. Als „Reaktionsbegleiter von-bis“ muß es dann ein ΔS sein.

Zunächst aber eine Vorbemerkung zur chemischen Reaktion. Die meisten chemischen Reaktionen, die einem so landläufig einfallen, laufen „von selbst“ ab, in der Regel irreversibel. Also nicht über Gleichgewichtszustände. Bei einem irreversiblen Prozeß lassen sich keine Aussagen über die Entropie von „Anfang–Ende“ ableiten.

Am Beispiel der Verbrennung von reinem Wasserstoff mit reinem Sauerstoff *bei konstantem Gesamtvolumen in einem abisolierten Gefäß* soll aufgezeigt werden, welche Zustandsgrößen zunächst eindeutig feststellbar sind (**Abb. 2.1** auf S. 64). Zustand (1) soll vor der Reaktion sein, Zustand (2) nach der Reaktion.

Zustand (1): z. B.

$$\begin{array}{llllll} V_{\text{O}_2} & = & 1 \text{ L} & & p_{\text{O}_2} & = & 1 \text{ bar} & & T = T_1 & & n = 9 & & U = U_1 \\ V_{\text{H}_2} & = & 2 \text{ L} & & p_{\text{H}_2} & = & 1 \text{ bar} & & & & & & \text{(nach Modell Abb. 2.1, Seite 64)} \\ V_{\text{gesamt}} & = & 3 \text{ L} & & p_{\text{gesamt}} & = & 1 \text{ bar} & & & & & & \end{array}$$

Zustand (2): folgerichtig:

$$\begin{array}{llll} V_{\text{H}_2\text{O}} & = & 3 \text{ L} & & p_{\text{H}_2\text{O}} & = & 2/3 \text{ bar} & & T = T_x & & n = 6 & & U = U_1 \\ \text{gasf.} & & & & & & & & & & & & \end{array}$$

(nach Modell Abb. 2.1, Seite 64)

Während des Reaktionsablaufes wird weder mechanische noch sonstige Arbeit geleistet und keine Wärme ausgetauscht. Daher muß die Innere Energie vor der Reaktion und nach der Reaktion gleich sein. Das verblüfft zunächst, weil doch Wärme („kin. Energie“) entsteht.

Man kann die Reaktion so sehen, daß lediglich intern ein Energietausch von potentieller Energie (Teilchensorten gegeneinander, Bindungsenergie) in kinetische Energie stattfindet. Was die Entropiegröße macht, wissen wir nicht.

Wenn es uns gelingt, den gleichen Generaltrick bei der chemischen Reaktion anzuwenden, wie bei der Bestimmung der Entropie in **App. 1**, (Ausdehnung isotherm ins Vakuum) dann müßte ein Entropiewert zu finden sein. D.h. also, [wir müssen nach einem Ersatz-Reaktionsablauf suchen, oder diesen entsprechend konstruieren, sodaß die Reaktion isotherm und reversibel abläuft.](#)

Während dieses Reaktionsablaufs soll dann in dem entsprechenden Reaktionsgefäß auch die Innere Energie konstant bleiben, während Arbeit und Wärme nach außen ausgetauscht werden (wie in Fall 6).

Dann könnten wir anhand der ausgetauschten Wärme mit dem Thermostaten und des Arbeitsumsatzes analog wie bei **App. 6** versuchen, einen Entropiewert zu ermitteln. Dazu brauchen wir also:

1. die isotherm und reversibel ausgetauschte Wärmemenge $Q_{\text{rev, Reaktion}}$
2. die isotherm und reversibel ausgetauschte Arbeit $A_{\text{rev, Reaktion}}$
3. die Differenz der Inneren Energie ΔU bzw. Enthalpie ΔH vor und nach der Reaktion.

Die Konstruktion einer entsprechenden Apparatur ist in einem Gedankenexperiment möglich. Im Labor ist das Experiment nicht unmöglich, aber sehr kompliziert und aufwendig; hier soll nicht näher darauf eingegangen werden.

2.5.4. Hinweise

Vor der Betrachtung der „Gleichgewichtsapparatur“ aber noch einige mir wichtig erscheinende Hinweise:

Substanzen und Reaktionen werden mit dem Ziel des Zugriffes für Rechenoperationen mit Zustandsgrößen und Reaktionsgrößen (Δ -Größen) versehen, die in der Regel anhand von Messungen gewonnen werden. Das ist nichts Neues.

Überlegen muß man sich aber, welche Größen sich ändern, wenn man Substanzen wie z. B. einen Ziegelstein an einen weiteren Ziegelstein zu einem „Zwei-Ziegelstein“ vergrößert. Da wird z. B. die Masse verdoppelt, das Volumen verdoppelt, aber nicht die Temperatur und die Dichte!

Ein Scherz macht das deutlich: In zwei Eimern befindet sich je ein Liter Wasser von 20 °C. Beide Wassermengen werden in einen gemeinsamen Eimer gefüllt. Dann kann man leicht berechnen, daß das neue Wasservolumen nun 2 L mit einer Temperatur von 40 °C beträgt!!!

Diejenigen Größen, die sich bei gleichem Zustand bei Massenänderung entsprechend proportional ändern, werden als **extensive Größen** bezeichnet. Diejenigen Größen, die bei gleichem Zustand bei Massenänderung gleich bleiben, werden als **intensive Größen** bezeichnet.

Beispiele:

extensive Größen

V	Volumen
n	Molzahl
U	Innere Energie
H	Enthalpie
S	Entropie
F	Freie Energie
G	Freie Enthalpie

intensive Größen

T	Temperatur
p	Druck
C_p	spezifische Wärme
C_v	spezifische Wärme
ρ	Dichte
n_b	Brechungsindex

Das bedeutet am Beispiel:

Wenn man 22,4 L H_2 bei Normbedingungen vor sich hat, also **1 mol**, und vergrößert die Masse auf 2 mol, dann erhält man das Volumen $2 \times 22,4$ L. Erhöht man die Masse auf 3 mol, dann erhält man $3 \times 22,4$ L. Aber es wird weder die Temperatur noch der Druck noch die spezifische Wärme mit den Molzahlen verändert. Eigentlich ein alter Hut, aber es geht um die „Bewußtseinsmachung“ für unbekanntes Terrain!

Für *reine Substanzen* ändern sich alle aufgeführten extensiven Größen proportional mit der Molzahl.

Anschaulicher als das Zusammenfügen ist das Teilen eines Klotzes von Substanz. Ein Kuchen wird in der Mitte durchgeschnitten. Welche Größen haben sich beim Halbieren halbiert und welche nicht?

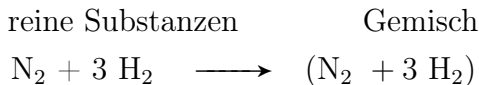
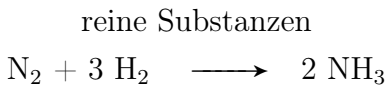
Weiteres Beispiel: (Normbedingungen, ideale Gase, reine Substanzen)

- 1 mol H_2 besitzt das Volumen V_{H_2} , die innere Energie U_{H_2} , die Entropie S_{H_2} usw.
- 2 mol H_2 besitzt das Volumen $2 V_{H_2}$, die innere Energie $2 U_{H_2}$, die Entropie $2 S_{H_2}$ usw.
- n mol H_2 besitzt das Volumen $n V_{H_2}$, die innere Energie $n U_{H_2}$, die Entropie $n S_{H_2}$ usw.
- 2 mol N_2 besitzen das Volumen $2 V_{N_2}$, die innere Energie $2 U_{N_2}$, die Entropie $2 S_{N_2}$ usw.

Wenn wir einen Behälter mit 2 mol H_2 und einen Behälter mit 3 mol N_2 als reine Substanzen *nebeneinander* haben, dann addieren sich die Größen der einzelnen reinen Substanzen zu einer Gesamtgröße:

$$\begin{aligned} V_{\text{ges}} &= 2 V_{H_2} + 3 V_{N_2} & S_{\text{ges}} &= 2 S_{H_2} + 3 S_{N_2} \\ U_{\text{ges}} &= 2 U_{H_2} + 3 U_{N_2} & G_{\text{ges}} &= 2 G_{H_2} + 3 G_{N_2} \\ H_{\text{ges}} &= 2 H_{H_2} + 3 H_{N_2} \end{aligned}$$

Anders sieht die Sachlage aus, wenn wir die Substanzen *mischen*. Dann addieren sich die Größen V , n , U , H , der reinen Substanzen nach wie vor, **aber die Größen S , F , G , der reinen Substanzen nicht!** Am besten sollte man sich das an einer chemischen Reaktion verdeutlichen (Betrachtung als ideale Gase).



$$V_{\text{N}_2} + 3 V_{\text{H}_2} = 2 V_{\text{NH}_3} + \Delta V$$

$$V_{\text{N}_2} + 3 V_{\text{H}_2} = (V_{\text{N}_2} + 3 V_{\text{H}_2})$$

$$U_{\text{N}_2} + 3 U_{\text{H}_2} = 2 U_{\text{NH}_3} + \Delta U$$

$$U_{\text{N}_2} + 3 U_{\text{H}_2} = (U_{\text{N}_2} + 3 U_{\text{H}_2})$$

$$H_{\text{N}_2} + 3 H_{\text{H}_2} = 2 H_{\text{NH}_3} + \Delta H$$

$$H_{\text{N}_2} + 3 H_{\text{H}_2} = (H_{\text{N}_2} + 3 H_{\text{H}_2})$$

$$S_{\text{N}_2} + 3 S_{\text{H}_2} = 2 S_{\text{NH}_3} + \Delta S$$

$$S_{\text{N}_2} + 3 S_{\text{H}_2} \neq (S_{\text{N}_2} + 3 S_{\text{H}_2}) !!$$

$$G_{\text{N}_2} + 3 G_{\text{H}_2} = 2 G_{\text{NH}_3} + \Delta G$$

$$G_{\text{N}_2} + 3 G_{\text{H}_2} \neq (G_{\text{N}_2} + 3 G_{\text{H}_2}) !!$$

Das bedeutet also: Während sich bei einer chemischen Reaktion zwischen reinen Substanzen zu reinen Substanzen *alle* Δ -Werte zwischen „vorher und nachher“ aus der Differenz der Werte der reinen Substanzen ergeben, ist dies bei Reaktionen, bei denen Mischphasen beteiligt sind, nicht mehr der Fall.

Die Summen oder Differenzen von Entropie S bzw. freier Enthalpie G der reinen Substanzen gibt in Mischphasen keine Auskunft mehr über deren entsprechenden ΔS bzw. ΔG -Wert der Reaktion.

Insofern ist es sinnvoll, sich zunächst bei den Betrachtungen, die zur Reaktionsentropie bzw. Freien Enthalpie führen sollen, nur auf die Reaktionen mit reinen Substanzen, ohne Mischphasen, zu beschränken.

Die Entropie ist an der „selbständigen Ausdehnung“ des idealen Gases anhand der **App.6** entwickelt worden. Es gibt aber zwei entscheidende Unterschiede zu einer chemischen Reaktion, die im folgenden berücksichtigt werden müssen:

1. Die „Umgruppierung von innerer Energie“ infolge der potentiellen Energie der unterschiedlichen Teilchensorten zueinander.
2. Die in der Regel sich ändernden Molzahlen.

Diese beiden Punkte müssen bei der Entwicklung einer „Reaktionsentropie“ ΔS berücksichtigt werden.

2.6. Hinführung zur Reaktionsentropie

Im pragmatischen Umgang mit den Meßdaten, die zur Reaktionsentropie ΔS_R hinführen, wird die Einheit cal verwendet. Jeder der will, kann selber in Joule umrechnen: $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$.

Die Entropie S_{rein} ist eine extensive Größe, wie bereits ausführlich dargelegt. Ihr absoluter Betrag ist von der Anzahl der Mole n abhängig. Aus einer Meßtabelle mit den Parametern: $n = 1$, $p = 1 \text{ bar}$, $V = 22,4 \text{ L}$, $T = 298 \text{ K}$ entnehmen wir

für den Wasserstoff:

$$S = 31,2 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ}$$

$$\text{Also für 2 mol: } S = 2 \text{ mol} \cdot 31,2 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ} = 62,4 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ} \text{ usw.}$$

Die Entropien *verschiedener reiner Substanzen* lassen sich, wie bereits gesagt, zu einer Gesamtentropie addieren (nicht mischen!).

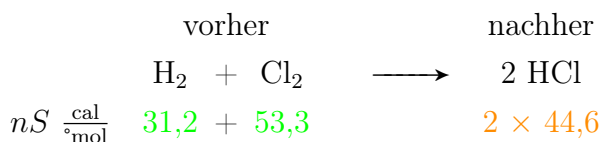
Beispiel: Messwerte, Normbedingungen, 1 mol

$$S_{\text{H}_2} = 31,2 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ}$$

$$S_{\text{Cl}_2} = 53,3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ}$$

$$S_{\text{HCl}} = 44,6 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ}$$

Bei der Reaktion rein — rein; Anzahl der mole = n



$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Reaktion}} &= \sum nS_{\text{nachher}} - \sum nS_{\text{vorher}} = \\ &= \quad \quad \quad \text{orange} \quad \quad \quad \text{green} \quad \quad \quad = + 4,7 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ} \quad \text{für den angegebenen Umsatz} \end{aligned}$$

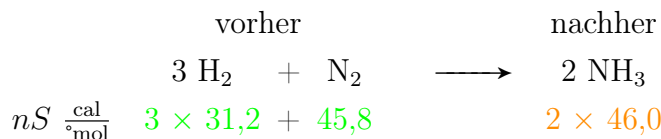
Beispiel: Messwerte, Normbedingungen, 1 mol

$$S_{\text{H}_2} = 31,2 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ}$$

$$S_{\text{N}_2} = 45,8 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ}$$

$$S_{\text{NH}_3} = 46,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ}$$

Bei der Reaktion rein — rein; Anzahl der mole = n

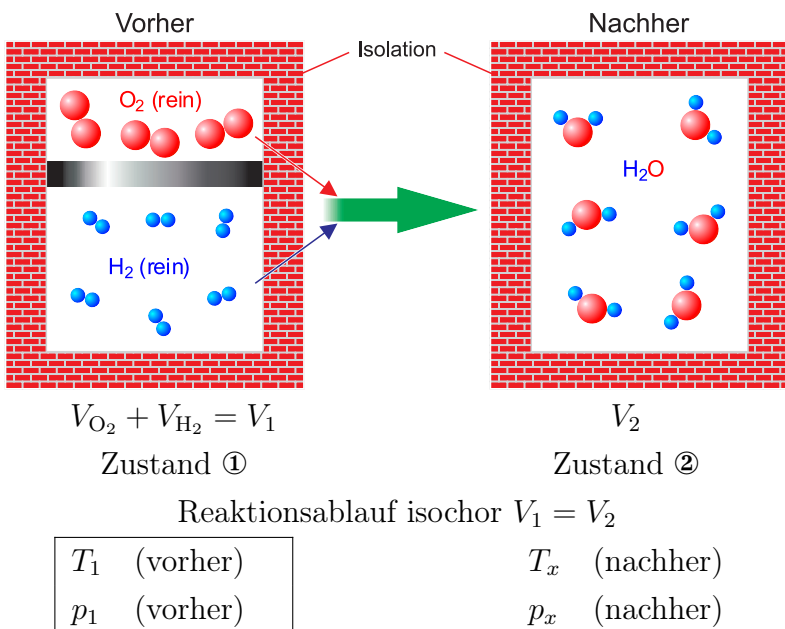
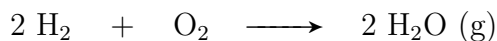


$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{Reaktion}} &= \sum n S_{\text{nachher}} - \sum n S_{\text{vorher}} = \\ &= 92,0 - 139,4 = -47,4 \frac{\text{cal}}{\circ} \quad \text{für den angegebenen Umsatz}\end{aligned}$$

Bei chemischen Reaktionen kann also die Reaktionsentropie ΔS positiv oder negativ sein. Insofern ist die Reaktionsentropie alleine kein Kriterium dafür, ob die Reaktion von selbst ablaufen kann oder nicht!

Erst die Kopplung mit der Reaktionsenergie bzw. Reaktionsenthalpie liefert die ersehnte, für alle denkbaren Abläufe gültige Größe, welche die Richtung eines Prozesses beschreibt.

Wenn wir bedenken, daß bei isochorer ($V = \text{konst.}$) Führung der chemischen Reaktion sich die Innere Energie nicht ändert, wenn am System weder Arbeit geleistet, noch Wärme ausgetauscht wird (Abb. 1.1, Seite 30), dann stellt die potentielle Energie der Teilchen gegeneinander bereits ein vorprogrammiertes „von selbst“ dar. Das war die Vermutung von Berthelot, daß diese potentielle Energie (bemerktbar nach Ablauf der Reaktion als exotherme Wärmemenge) ein Kriterium für das „von selbst“ sein könnte.



Tab. 2.1.: Isochorer Reaktionsablauf.

In diesem Modell sind $n = 9$ Moleküle gewählt worden.

- keine mechanische Arbeitsmöglichkeit $-pdV = 0$
 - kein Wärmeaustausch
- ☞ daher: Innere Energie = nachher – vorher = konstant

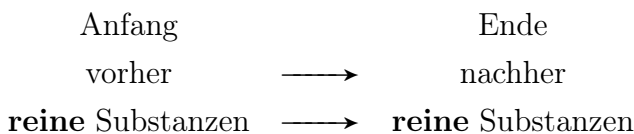
$$dU = 0$$

Bei der isochoren Reaktion ist lediglich ein Umbau von potentieller Energie zu kinetischer Energie erfolgt!

$$E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{konst} = U$$

$$T_1 < T_x$$

Beachten:



Wir besitzen jetzt also zwei Größen „von selbst“, die bei chemischen Reaktionen mitbestimmend sind:

- die Reaktionsentropie $\Delta S_{\text{Reaktion}}$
- die Reaktionsenergie $\Delta U_{\text{Reaktion}}$ ($V = \text{konst}$) bzw. alternativ
- die Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ ($p = \text{konst}$)

Erst die Kopplung dieser beiden Größen „von selbst“ ergeben eine neue Größe, die nun eindeutig die „Richtung des Prozesses“ bestimmt. Allerdings müssen wir berücksichtigen, daß ΔU und ΔH Wärmemengen (Q) bedeuten und ΔS eine durch die Temperatur dividierte Wärmemenge Q_{rev}/T . Die beiden Größen müssen demnach in den Dimensionen synchronisiert werden.

Wir können dazu z. B. die Enthalpie ΔH in eine „Entropiegröße“ durch Division durch die Temperatur verwandeln ($\Delta H/T$) oder die Entropie ΔS durch Multiplikation mit der Temperatur wieder in eine Wärmegröße ($T\Delta S$). Letzteres hat sich in der Praxis durchgesetzt.

Die Kopplung der beiden synchronisierten Größen hat sich als einfache Addition erwiesen. „ $\Delta H/T + \Delta S$ “ wird als $\Delta H + T\Delta S$ als Beschreibungsgröße des „von selbst“ eingeführt.

Für Reaktionen bei $V = \text{konst}$ bzw. $p = \text{konst}$ gelten folgende Beziehungen, die **freie Reaktionsenergie** ΔF bzw. **freie Reaktionsenthalpie** ΔG genannt werden:

$$\begin{aligned}\Delta U - T\Delta S &= \Delta F && \text{freie Reaktionsenergie } (V = \text{konst}) \\ \Delta H - T\Delta S &= \Delta G && \text{freie Reaktionsenthalpie } (p = \text{konst})\end{aligned}$$

Wie der Physiker und Mathematiker zeigen kann, sind die Größen

$$\begin{aligned}F &= U - TS && \text{und} \\ G &= H - TS\end{aligned}$$

eindeutige Zustandsfunktionen. Sie können zur Beschreibung von Zuständen herangezogen werden, ähnlich wie z. B. Volumen V , Druck p , oder Entropie S usw. ΔG (bzw. ΔF) ist zunächst eine „Wärmegröße“, die man für die Aussage über die Richtung einer Reaktion heranziehen kann. Sie bekommt aber eine weit größere Bedeutung bei reversibel und isotherm geführten Reaktionen.

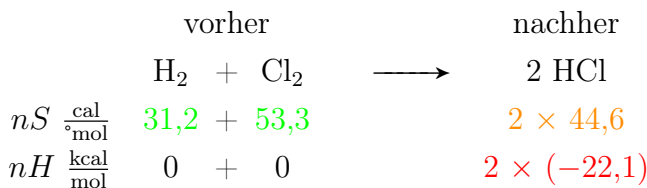
In der Chemie wird bei den chemischen Reaktionen, die im Labor bei konstantem Druck ablaufen, die freie Enthalpie ΔG für das „von selbst“ verwendet. Daß ΔH als extensive Größe von den Molzahlen abhängt, ist bekannt (doppelte Molzahl – doppelte Wärmemenge usw.).

Meßwerte von Bildungsenthalpien ΔH_B und Entropien S

		ΔH_B	S
		$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
H ₂	(gasf.)	0	31,2
O ₂	(gasf.)	0	49,0
N ₂	(gasf.)	0	45,8
HCl	(gasf.)	-22,1	44,2
NH ₃	(gasf.)	-11,0	46,0
N ₃ H	(gasf.)	+70,3	56,7

bei Normbedingungen für nachfolgende Beispiele (aus: G. KORTÜM, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, 8. Aufl., Verlag Chemie, 1960).

Beispiel 1: (siehe auch weiter oben; vorsicht: cal und kcal auseinanderhalten!)
Bei der Reaktion **rein–rein**; Anzahl der mole = n ; $T = 298$ K; $p = 1$ bar.



$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum nH_{\text{nachher}} - \sum nH_{\text{vorher}} = \\ &= -44,2 - 0 = -44,2 \quad \text{kcal für angeg. Umsatz} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Reaktion}} &= \sum nS_{\text{nachher}} - \sum nS_{\text{vorher}} = \\ &= 89,2 - 84,5 = +4,7 \quad \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \text{für angeg. Umsatz} \\ &= +0,0047 \quad \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= -44,2 - 298 \times 0,0047 = \\ &= -44,2 - 1,4 = -45,6 \quad \text{kcal für angeg. Umsatz} \end{aligned}$$

Wenn man die **freie Enthalpie der Bildung eines Moles HCl** angeben will, muß der ΔG -Wert natürlich durch 2 dividiert werden, da ja zwei Mole HCl bei dem Umsatz entstehen.

Die **Freie Bildungsenthalpie** für HCl bei Normbedingungen
 $= -\frac{45,6}{2} = -22,8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Für die Größe ΔG gilt allgemein:

negativer Wert (–) Die Reaktion läuft von selbst.

positiver Wert (+) Die Reaktion läuft *nicht* von selbst.

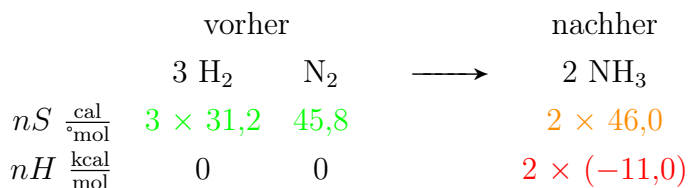
Bei der Bildungsreaktion von HCl ist der Wert von $T\Delta S$ gegenüber ΔH klein. Das ist eine Folge, daß sich bei der Reaktion vorher/nachher die Molzahlen nicht ändern. Wenden wir die Bildung von ΔG auf die **selbständige, reversible, isotherme Ausdehnung des idealen Gases** in **App. 6** an:

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

Die Reaktionswärme (zwischen den Teilchen) ist Null. Also $\Delta G = -T\Delta S$. Wenn also die Entropiedifferenz $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ positiv ist (selbstlaufend), wird ΔG negativ (selbstlaufend). Beide „von selbst Größen“ stellen den Zeiger auf „der Prozeß läuft von selbst“, welchen wir auch zur Auskunft heranziehen. Die Konstruktion der gebastelten Größen funktioniert.

Beispiel 2: (vorsicht! cal und kcal auseinanderhalten!)

Bei der Reaktion **rein–rein**; Anzahl der mole = n ; $T = 298$ K; $p = 1$ bar.



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Reaktion}} &= \sum nH_{\text{nachher}} - \sum nH_{\text{vorher}} = \\ &= -22,0 - 0 = -22,0 \quad \text{kcal} \quad \text{für angeg. Umsatz} \end{aligned}$$

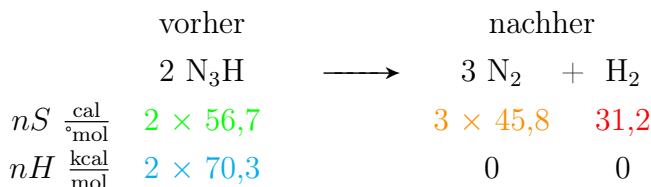
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Reaktion}} &= \sum nS_{\text{nachher}} - \sum nS_{\text{vorher}} = \\ &= 92,0 - 139,4 = -47,4 \quad \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \text{für angeg. Umsatz} \\ &= -0,0474 \quad \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= -22,0 - (-298 \times 0,047) = \\ &= -22,0 + 14,0 = -8,0 \quad \text{kcal} \quad \text{für angeg. Umsatz} \end{aligned}$$

Wenn man die **freie Enthalpie der Bildung eines Moles NH₃** angeben will, muß der ΔG -Wert natürlich durch 2 dividiert werden, da ja zwei Mole NH₃ bei dem Umsatz entstehen.

Die **Freie Bildungsenthalpie** bei Normbedingungen für NH₃ = $-\frac{8}{2} = -4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Bei dieser Reaktion wirkt das „von selbst“ der Entropie kontraproduktiv. Das hängt mit der Verringerung der Molzahlen bei der Reaktion zusammen. Aber der Wert ist noch negativ, sodaß daraus geschlossen werden kann, daß die Reaktion von selbst abläuft. Aber es ist beachtenswert, daß ohne die Unterstützung der Reaktionswärme die Reaktion nicht von alleine ablaufen könnte!

Beispiel 3: Stickstoffwasserstoffsäure (vorsicht! cal und kcal auseinanderhalten!) Bei der Reaktion **rein–rein**; Anzahl der mole = n ; $T = 298$ K; $p = 1$ bar.



$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{Reaktion}} &= \sum nH_{\text{nachher}} - \sum nH_{\text{vorher}} = \\
 &= 0 - 140,6 = -140,6 \quad \text{kcal} \quad \text{für angeg. Umsatz} \\
 \Delta S_{\text{Reaktion}} &= \sum nS_{\text{nachher}} - \sum nS_{\text{vorher}} = \\
 &= (137,4 + 31,2) - 113,4 = +55,2 \quad \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \text{für angeg. Umsatz} \\
 &= +0,0552 \quad \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\
 \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\
 &= -140,6 - 298 \times 0,0552 = \\
 &= -140,6 - 16,45 = -157,0 \quad \text{kcal} \quad \text{für angeg. Umsatz}
 \end{aligned}$$

Bezogen auf 1 mol N_3H muß der ΔG -Wert durch 2 dividiert werden, da beim aufgeführten Gesamtumsatz 2 mol N_3H zerfallen. Die **Freie Zerfallsenthalpie** beträgt dann $\Delta G = -\frac{157,0}{2} = -78,5$ kcal. Die **Freie Bildungsreaktion** (Gegenreaktion) beträgt dann $\Delta G = +\frac{157,0}{2} = +78,5$ kcal, was anzeigt, daß die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure nicht von alleine ablaufen kann, wohl aber der Zerfall.

Bei dieser Zerfallsreaktion ziehen das ΔS und ΔH ganz gehörig an einem Strick und vergrößern das „von selbst“ der Reaktion. Dies hängt mit der Zunahme der Molzahlen bei der Reaktion zusammen.

Die chemische Reaktion, wie bereits gesagt, unterscheidet sich also von unserem Ausgangsmodell des Ausdehnens eines idealen Gases (**App. 6**) durch zwei wesentliche Zusatzeffekte:

1. durch die starke potentielle Energiedifferenz zwischen den Ausgangsteilchen (vorher)
2. durch die Änderung der Molzahlen, also der beteiligten Teilchen.

Das verkompliziert natürlich die Darstellung des „von selbst“ anhand mathematischer Beschreibungen, führt aber bei exakten Rechenoperationen genau zu

den Zustandsfunktionen $G = H - TS$ bzw. $F = U - TS$ für eine Substanz, bzw. zu den reaktionsbegleitenden Differenzgrößen $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bzw. $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. Zunächst sollen aber weiterhin nur Umsetzungen zwischen reinen Substanzen zu reinen Substanzen betrachtet werden. Das vermeidet, daß man im mathematischen Bereich die Übersicht verliert.

2.7. Ein allgemeingültiges „von Selbst“, ...

... für chemische Reaktionen, das auch Mischphasen bei der Beschreibung mit einbezieht

Wie bereits betont, läßt der Wert von $\Delta G_{\text{Reaktion}}^*$ die Aussage zu, ob ein Prozeß von selbst ablaufen kann oder nicht, je nachdem, ob der Wert positiv oder negativ ist. Der Ausdruck $\Delta G_R^* = \Delta H_R^* - T\Delta S_R^*$ gilt aber nur, wenn ausschließlich reine Substanzen (durch * gekennzeichnet) beteiligt sind.

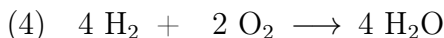
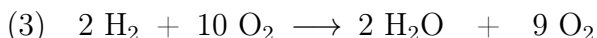
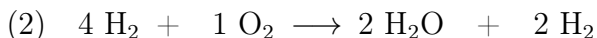
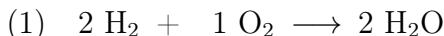
Nicht aber, wenn vorher oder nachher Mischphasen auftreten, denn ΔS ist ja konzentrationsabhängig und damit ebenfalls ΔG .

Die Differenzbildung von ΔH_R^* bleibt unberührt, da ja die Reaktionsenthalpie nicht von der Konzentration abhängt. ΔH_R^* behält seinen Wert, gleichgültig, ob die Reaktion H_2 und O_2 zwischen reinen oder Mischphasen abläuft.

2.7.1. Zwischenbemerkung

Zur Sicherstellung einer eindeutigen Beschreibung einer chemischen Reaktion anhand von Formeln ist bekanntlich die Angabe der eingesetzten und entstehenden Molmengen erforderlich. In der Literatur wird die Anzahl von Molen sehr gerne mit dem Buchstaben n bezeichnet, was auch in dieser Abhandlung so gehandhabt wird. Für tiefer gehende Überlegungen sollte man aber noch einen Feinunterschied treffen.

Beispiel:



Für den Chemiker bedeuten die Zahlen vor den Symbolen in erster Linie eine Anzahl von Molen. Damit läßt sich in der Regel analytisch und für's erste energetisch recht gut umgehen, soweit man sich auf *ganze Umsätze* mit reinen Substanzen beschränkt.

Wenn man aber z. B. im einzelnen verfolgen will, wie eine Reaktion nach und nach abläuft, also wie H_2 und O_2 weniger und H_2O mehr wird, dann muß man zur Information einen **Normumsatz** definieren. Dieser wird mit den kleinsten, ganzzahligen „Molzahlen“ angegeben, wie es meistens bei den Chemikern üblich ist [Wasserstoffreaktion (1)]. In der Fachsprache der Physiker werden sie als **stöchiometrische Äquivalenzzahlen** in der Regel mit dem Buchstaben ν (nü) bezeichnet. Damit können sie vielfach als reine Zahlen fungieren, die bei Berechnungen als Verhältnisse beliebig gebrochen werden können.

Der Chemiker kann allerdings in der Regel die stöchiometrischen **Äquivalenzzahlen** ν (nü) als Molzahlen n , bzw. als deren Molzahlverhältnis verwenden, wie in dieser Abhandlung (hier: $\nu = n$). Wer den Anschluß an die weitere chemische Thermodynamik des Reaktionsablaufes sucht, sollte die in den Beispielen verwendeten n durch die Symbole α_i , ν_i ersetzen. Dabei gibt α_i den Bruchteil an, in dem sich die Molzahlen während des Reaktionsablaufes verändern (größer/kleiner werden).

Allgemeingültig wird bei einer Reaktion die Aussage $\Delta G_R = \Delta H_R^* - T\Delta S_R$, wenn man ΔS mit dem Standardwert einschließlich seiner Abhängigkeit von der Konzentration einsetzt. Jede reagierende Substanz bekommt jetzt zum Wert zur Standardentropie ΔS^* zusätzlich noch einen Konzentrationsterm.

2.7.2. Die Bildung von ΔG_R (Mischphasen einbezogen) soll als Beispiel an einer Modell-Reaktion dargestellt werden

ΔG_R = Freie **Reaktionsenthalpie**

Betrachten wir die Reaktion:



Wie bereits dargelegt muß unterschieden werden, ob die Reaktion zwischen reinen Substanzen oder in Mischphasen abläuft, wenn man allgemeine quantitative Aussagen über umgesetzte Energien und die Möglichkeit des Reaktionsablaufes machen will. Möglichkeiten der Aussagen zwischen reinen zu reinen Substanzen sind in Abschnitt 2.6 (Seite 62) dargelegt worden. Es sei aber besonders darauf hingewiesen, daß der Reaktionsablauf dabei ausgeblendet wird. Sowie man nämlich die vorgegebene Reaktion in einem einzelnen Gefäß ablaufen läßt, nimmt die Menge CH_4 und H_2O ständig ab und die Menge CO_2 und H_2 ständig zu. Der Reaktionsablauf im angegebenen Gefäß wird demnach eine Mischphasenreaktion. **Dieser Ablauf soll hier nicht mathematisch beschrieben werden.** Dazu siehe Lehrbücher der chemischen Thermodynamik.

Alle Reaktionen laufen aber nicht bis zu einem Endumsatz von 100 % ab, sondern bleiben bei einem Gleichgewicht stehen. In dem Reaktionsgefäß werden sich nach Reaktionsstillstand gleichzeitig CH_4 , H_2O , CO_2 und H_2 in unterschiedlichen Konzentrationen finden. Insofern sind in dem folgenden Schema die mit x_i angegebenen Konzentrationen Gleichgewichtskonzentrationen nach dem Reaktionsablauf. Eine abgelaufene chemische Reaktion im Zustand des Gleichgewichts kennzeichnet der Chemiker sehr häufig mit einem Doppelpfeil. Eigentlich müßte dann die Beschreibung der Reaktion folgendermaßen angegeben werden:



Zu einer *mathematischen, gängigen Formulierung* kommt man durch folgende, tabellarisch dargelegten Schritte der Reaktions-Tabelle auf Seite 73. Sie ist mit den energetischen Daten der dargestellte Reaktion im Gleichgewicht versehen.

- Die jeweiligen Substanzen, auf die sich die Werte beziehen sollen, werden mit **1 2 3 4** gekennzeichnet.
- Die jeweils dazugehörige Anzahl der Mole seien $(n_1)(n_2)(n_3)(n_4)$
- Die jeweils dazugehörigen Konzentrationen seien $(x_1)(x_2)(x_3)(x_4)$
- Die Werte der reinen Substanzen (Bezugswerte bei Normbedingungen) werden mit einem * versehen.

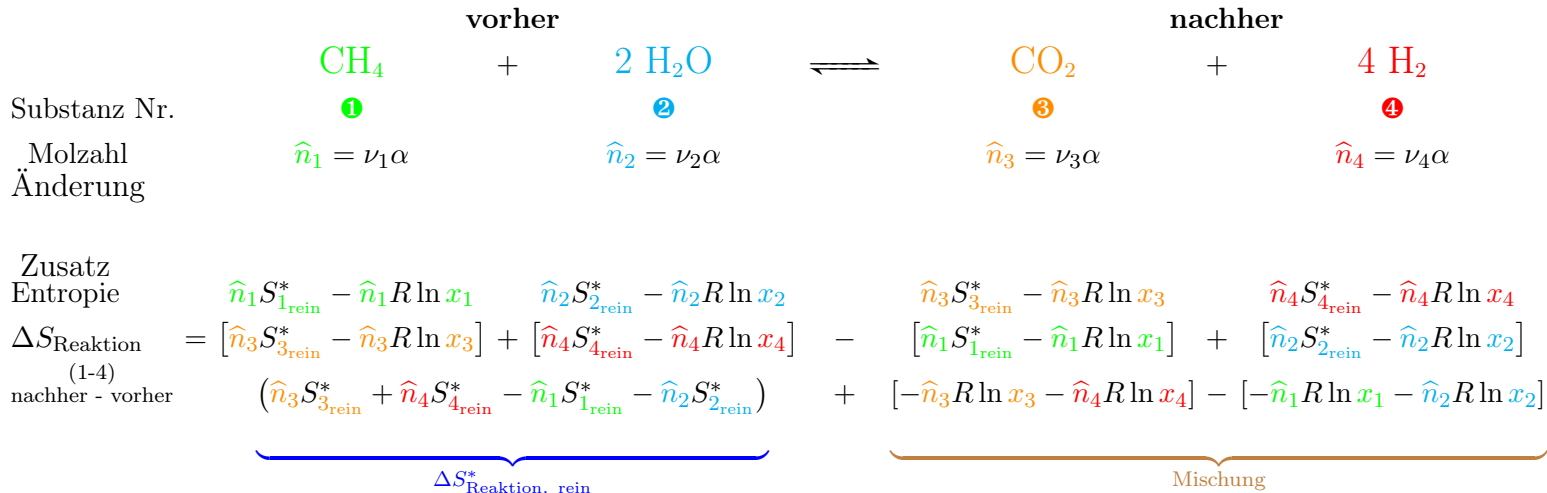
Während die Werte für ΔH^* unabhängig von der Konzentration sind, gilt für die Entropien

$$\begin{aligned} S_1 &= n_1 S_{1,\text{rein}}^* - n_1 R \ln x_1 \\ S_2 &= n_2 S_{2,\text{rein}}^* - n_2 R \ln x_2 \\ S_3 &= n_3 S_{3,\text{rein}}^* - n_3 R \ln x_3 \\ S_4 &= n_4 S_{4,\text{rein}}^* - n_4 R \ln x_4 \end{aligned}$$

Bei der Differenzbildung muß unbedingt eingehalten werden:

nachher – vorher

Um Verwechslungen zu vermeiden, bezeichnet der Physiker die in der Tabelle verwendete „Molzahl-Änderung \hat{n} “ im Gleichgewicht mit $\alpha \cdot \nu$ (alpha · nü) als stöchiometrische Äquivalenzzahlen der Komponente i . Alpha α kann dabei ein beliebiger Bruchteil der Einheitsreaktion sein. Für eine exakte Darlegung darf hier nur ein kleiner Bruchteil α der Einheitsreaktion betrachtet werden. Dabei fällt α in der Rechnung heraus und es resultieren nur mehr die dem Chemiker bekannten „Umsatzzahlen“ ν_i .



$$\textcircled{4a} \quad \Delta S_{\text{Reaktion}} = \Delta S_{\text{Reaktion, rein}}^* - R [\hat{n}_3 \ln x_3 + \hat{n}_4 \ln x_4 - \hat{n}_1 \ln x_1 - \hat{n}_2 \ln x_2]$$

$$\begin{aligned} \textcircled{5} \quad \Delta G_{\text{Reaktion}} &= \Delta H_R^* - T \Delta S_{\text{Reaktion}} = \\ &= \Delta H_R^* - T \left(\Delta S_{\text{Reaktion, rein}}^* - R [\hat{n}_3 \ln x_3 + \hat{n}_4 \ln x_4 - \hat{n}_1 \ln x_1 - \hat{n}_2 \ln x_2] \right) \\ &= \Delta H_R^* - T \Delta S_{\text{Reaktion, rein}}^* + TR [\hat{n}_3 \ln x_3 + \hat{n}_4 \ln x_4 - \hat{n}_1 \ln x_1 - \hat{n}_2 \ln x_2] \end{aligned}$$

$$\textcircled{6} \quad \Delta G_R \text{ Reaktion} = \Delta G_{R,\text{rein}}^* + RT [\hat{n}_3 \ln x_3 + \hat{n}_4 \ln x_4 - \hat{n}_1 \ln x_1 - \hat{n}_2 \ln x_2]$$

$$\textcircled{7} \quad \Delta G_{\text{Reaktion}} = \Delta G_{R,\text{rein}}^* + RT \ln \frac{x_3^{\hat{n}_3} \cdot x_4^{\hat{n}_4}}{x_1^{\hat{n}_1} \cdot x_2^{\hat{n}_2}} \quad \text{wenn } \Delta G_{\text{Reaktion}} = 0, \text{ dann kein „von Selbst“, folglich Gleichgewicht der Reaktion}$$

$$\textcircled{9} \quad \text{Gleichgewicht: } 0 = \Delta G_{R,\text{rein}}^* + RT \ln \frac{x_3^{\hat{n}_3} \cdot x_4^{\hat{n}_4}}{x_1^{\hat{n}_1} \cdot x_2^{\hat{n}_2}} \quad \text{oder} \quad \Delta G_{R,\text{rein}}^* = -RT \ln \frac{x_3^{\hat{n}_3} \cdot x_4^{\hat{n}_4}}{x_1^{\hat{n}_1} \cdot x_2^{\hat{n}_2}} = -RT \ln K$$

- ① Im chemischen Reaktionssymbol werden den Substanzen sowohl *vorher* als auch *nachher* die entsprechenden Entropien mit dem Konzentrationsterm $-nR \ln x$ zugeordnet. Die einzelnen Enthalpiewerte H^* der reinen Substanzen sind aus Gründen der Übersicht nicht mit aufgeführt, weil sie in einem der nächsten Schritte in den Größen ΔG_{rein}^* enthalten sind.
- ② Differenzbildung (nachher–vorher) der Entropien mit deren Konzentrationstermen.
- ③ Abtrennung der Werte S_{rein}^* der reinen Substanzen von den Konzentrationstermen. Die Werte der Konzentrationsterme spielen eine besondere Rolle während eines **Reaktionsablaufes**. Während in unserem Modell-Beispiel die Molzahlen von CH_4 und H_2O ständig abnehmen, nehmen die Molzahlen von CO_2 und H_2 ständig zu. In einem abgeschlossenen Gefäß ändern sich demnach während der Reaktion alle Konzentrationen ständig. Sie können in der Summe zu einem erheblichen Betrag der Reaktions-Entropie beitragen.
- ④ Die Summe der Beträge der reinen Substanzen S_{rein}^* ergeben den Wert der **Reaktionsentropie (rein)** $\Delta S_{R,\text{rein}}^*$. Also bei der Betrachtung von nur reinen Substanzen als Ausgangsstoffe und nur reinen Substanzen als Endstoffe, **ohne Mischeffekte**.
- ⑤ Die Reaktionsgrößen der reinen Substanzen $\Delta H_{R,\text{rein}}^*$ und $\Delta S_{R,\text{rein}}^*$ lassen sich durch die Größe $\Delta G_{R,\text{rein}}^*$ zusammenfassen (Freie Reaktionsenthalpie, rein).
- ⑥ Somit wird die Freie Enthalpie der gesamten Reaktion ΔG_R (Mischphasen eingeschlossen) zu der Summe von $\Delta G_{R,\text{rein}}^*$ und den mit T (bzw. RT) multiplizierten Konzentrationstermen der Entropien der einzelnen beteiligten Substanzen.
- ⑦ Die Summe der logarithmischen Größen wird nach den Regeln des Logarithmierens in ein Produkt verwandelt.
- ⑧ Formal könnte man nun die Konzentrationen so wählen, daß der gesamte Konzentrationsterm $RT \ln K$ größer oder kleiner wird, als der Wert der Freien Reaktions-Enthalpie für reine Stoffe $\Delta G_{R,\text{rein}}^*$. Wird dadurch die Freie Reaktions-Enthalpie der gesamten Reaktion ΔG_R negativ, wird die Reaktion von alleine ablaufen; wird sie positiv, wird sie nicht von selbst ablaufen.
- ⑨ Im chemischen Gleichgewicht einer Reaktion wird das „Von Selbst“ der Freien Reaktionsenthalpie der reinen Substanzen $\Delta G_{R,\text{rein}}^*$ durch die Verhältnisse der Konzentrationen der einzelnen teilnehmenden Substanzen energetisch kompensiert. Jeder Chemiker kennt diesen Zusammenhang als *Massenwirkungsgesetz*. Das Massenwirkungsgesetz ist also eine Energiebilanz der Reaktion „Nachher – Vorher“, unter Einbeziehung der Veränderung der Konzentrationen.

Bei praktischer Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$\Delta G_{\text{rein}}^* = -RT \ln \frac{x_3^{n_3} \cdot x_4^{n_4}}{x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2}} = -RT \ln K \quad (2.3)$$

taucht immer wieder die Frage auf, welche Konzentration x eingesetzt werden soll, wenn feste Substanzen am Gleichgewicht beteiligt sind. In der Regel handelt es sich dann um **reine feste Substanzen**.

Betrachten wir als Beispiel das Gleichgewicht $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ in wässriger Lösung. Soweit wir das feste, undissoziierte AgCl als unlöslich betrachten, kann sich die Standard-Entropie S_{rein}^* (bzw. Freie Standard-Enthalpie G_{rein}^*) von AgCl nicht ändern ($p, T = \text{konst.}$). Insofern liefert das feste AgCl keinen Konzentrations-Beitrag im System. Und damit auch keinen Beitrag zu den logarithmischen Konzentrations-Größen $-nR \ln x$, **so daß im MWG kein Beitrag als Konzentrations-Größe auftreten kann!** Man muß bedenken, daß die Größe S_{rein}^* des AgCl bereits in der Größe G_{rein}^* steckt.

Allgemein: Feste Substanzen erhalten im MWG nicht die Werte $x = 1$ (warum auch?), sondern sie werden ins Konzentrations-System des MWG nicht mit aufgenommen, weil sie keine Konzentrationsabhängigkeit der Entropie $-nR \ln x$ besitzen!!

Besonders deutlich wird dieser Sachverhalt bei der thermischen Zersetzung von CaCO_3 :



Die Werte ΔG_{rein}^* der einzelnen festen, reinen Substanzen CaCO_3 und CaO sind im $\Delta G_{\text{Reaktion, rein}}^*$ enthalten. Lediglich CO_2 kann seine Konzentration ändern, die dann anhand des Druckes definiert werden kann.

Der Gleichgewichtsausdruck ($p, T = \text{konst.}$)

$$\Delta G_{\text{rein}}^* = -RT \ln \frac{x_3^{n_3} \cdot x_4^{n_4}}{x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2}} = -RT \ln K \quad (2.4)$$

wird dann zu

$$\Delta G_{\text{Reaktion, rein}}^* = -RT \ln K = -RT \ln x_{\text{CO}_2} \sim -RT \ln p_{\text{CO}_2} \quad (2.5)$$

Somit ist die Gleichgewichtskonstante für die angegebene Reaktion:

$$K = x_{\text{CO}_2} \sim p_{\text{CO}_2} \quad (2.6)$$

2.8. Zusammenfassender Denkpfad

1. Ausgangspunkt: Isotherme, reversible Ausdehnung eines idealen Gases
2. max. geleistete Arbeit \equiv zugeführte („angesaugte“) Wärmemenge $Q_{\text{rev, isoth}}$
3. maximale geleistete Arbeit ($-W!$) über Volumenarbeit (Ausdehnung) berechenbar
$$W_{\text{rev, isoth}} = -RT \ln V_2 - RT \ln V_1$$
4. daher das Logarithmusspiel $\ln V_2 - \ln V_1$ in allen Varianten
5. $\frac{Q_{\text{rev, isoth}}}{T} = \Delta S$ repräsentiert ein „von selbst“
6. Entropie S wird zur Zustandsgröße ernannt
7. Entropie S erbt den logarithmischen Ausdruck der Arbeit als Abhängigkeit vom Volumen (Druck, Konzentration)
8. dadurch wird die Entropie konzentrationsabhängig
9. die Entropie ist eine extensive Größe
10. die Entropie einer Mischung ist größer als die Summe ihrer reinen, mengenbezogenen Komponenten
11. die Enthalpiedifferenz ΔH erhält beim „von selbst“ eine gleichberechtigte Mitbestimmung
12. in der Beziehung der freien Enthalpie $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ für reine Substanzen wird die Abhängigkeit der Entropie von der Konzentration mit einbezogen
13. damit wird $\Delta G_{\text{Reaktion, Mischung}} = \Delta H^* - T\Delta S_{(\text{logarithmische Konzentrationsglieder})}$
14. wenn $\Delta G_{\text{Reaktion, Mischung}} = 0$, dann kein „von selbst“ mehr, Gleichgewicht
15. mathematischer Ausdruck dafür: **Massenwirkungsgesetz**

3. Von der Freien Enthalpie zum Chemischen Potential

In den vorhergehenden Kapiteln ist ein Weg aufgezeigt worden, um formal mit Hilfe mathematischer Formulierungen ein „**Von Selbst**“ einer chemischen Reaktion zu beschreiben. (Zugrunde gelegt waren ideale Verhältnisse).

Die mit den thermodynamischen Daten Entropie S und Enthalpie H unterlegte Reaktion (Reaktionstabelle Seite 73) hat zur mathematischen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes geführt. Der Trick dabei war, die logarithmischen Terme der Entropien von den Größen der reinen Substanzen zu trennen, um den Einfluß der Konzentrationsänderungen gegenüber der Größe der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{Reaktion, rein}}^*$ zu erhalten.

Im Gegensatz zur Entropie S ist die Freie Enthalpie $G = H - TS$ eine Energiegröße für jede einzelne Substanz. Wie wir bereits anhand der Formulierung des MWG festgestellt haben, wird die Größe G einer Substanz durch die logarithmische Konzentrationsabhängigkeit der Entropie mit bestimmt. Damit wird das Geschehen „Von Selbst“ in einer chemischen Reaktion beeinflusst. Die Zuordnung dieses logarithmischen Anteils zur Freien Enthalpie G einer einzelnen Substanz wird daher interessant. Denn dadurch wird übersichtlich, wie stark der „energetische Schub“ in einer Reaktion von einer einzelnen Substanz ausgeht. Um das darzulegen, gehen wir von der Formulierung © in der Reaktionstabelle (Seite 73) aus:

$$\Delta G_{\text{Reaktion}} = \Delta G_{\text{Reaktion, rein}}^* + RT [n_3 \ln x_3 + n_4 \ln x_4 - n_1 \ln x_1 - n_2 \ln x_2] \quad (3.1)$$

Lassen wir zunächst zur Übersicht alle Mengenangaben (Molzahlen n_1 usw.) außer Betracht, setzen also quasi alle $n = 1$ und trennen $\Delta G_{\text{Reaktion, rein}}^*$ in die Freien Enthalpien G_{rein}^* ($= G^*$) der verschiedenen einzelnen Substanzen. Das ist quantitativ nicht exakt, stört aber die *Grundüberlegung* nicht. Dann wird

$$\Delta G_{\text{Reaktion}} = G_3^* + G_4^* - G_1^* - G_2^* + RT [\ln x_3 + \ln x_4 - \ln x_1 - \ln x_2] \quad (3.2)$$

Somit können wir jedem Standard G^* einer reinen Substanz (in der Literatur häufig bezeichnet als ΔG^*) durch eine Umgruppierung eine Konzentrations-

Abhängigkeit zuordnen.

$$\Delta G_{\text{Reaktion}} = G_3^* + RT \ln x_3 + G_4^* + RT \ln x_4 - (G_1^* + RT \ln x_1) - (G_2^* + RT \ln x_2) \quad (3.3)$$

Nun wird das „Von selbst“ der gesamten Reaktion $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ durch eine Addition bzw. Subtraktion von Energiegrößen ($G_{\text{rein}}^* + RT \ln x$) beschrieben.

Diese Energiegrößen eignen sich ganz allgemein auch sehr bequem für die Beschreibung chemischer Abläufe in Mischphasen und vieles andere mehr, speziell für die Betrachtung von Gleichgewichten. Daher hat die Energiegröße ($G_{\text{rein}}^* + RT \ln x$) den eigenen Namen **Chemisches Potential** erhalten. In der thermodynamischen Literatur wird sie in der Regel mit dem griechischen Buchstaben μ (mü) bezeichnet:

$$\mu = G_{\text{rein}}^* + RT \ln x \quad (3.4)$$

Für eine reine Substanz ist die Konzentration (Molenbruch) $x = 1$, d. h. $\ln 1 = 0$. In folge dessen wird das chemische Potential μ dann mit der Freien Enthalpie der reinen Substanz G_{rein}^* identisch und wird als chemisches Potential μ_{rein}^* der reinen Substanz, in der Handhabung austauschbar mit G_{rein}^* verwendet. Die übliche Schreibweise des chemischen Potentials ist dann:

$$\mu = \mu_{\text{rein}}^* + RT \ln x \quad (3.5)$$

Die Aussagekraft des chemischen Potentials $\Delta\mu_{\text{Reaktion}}$, angewandt auf eine chemische Reaktion, ist völlig analog der Freien Enthalpie G_{Reaktion} . Wird $\Delta\mu_R$ negativ, läuft die Reaktion von selbst. Ist sie positiv, dann läuft sie nicht von selbst. Ist sie Null, dann herrscht Gleichgewicht (z. B. Reaktion der Reaktionstabelle (Seite 73):

$$\Delta\mu_R = n_3\mu_3 + n_4\mu_4 - n_1\mu_1 - n_2\mu_2 = 0 \quad (3.6)$$

Wie bereits mehrmals erwähnt, ist das eingeführte chemische Potential μ eine *Energiegröße* und wird in der Regel in den Einheiten kcal (kJ) angegeben. Siehe dazu Diagramm 2.1 (Seite 58).

Der Molenbruch ist immer kleiner als 1, also $x < 1$. Der logarithmische Term $RT \ln x$ ist demnach immer negativ und verringert den Wert von μ_{rein}^* . Der Wert des chemischen Potentials einer Substanz, die „**Schubenergie**“ $\mu = \mu_{\text{rein}}^* + RT \ln x$ wird also immer kleiner, je kleiner die Konzentration in der Mischphase wird. Wird die Konzentration so klein, daß $RT \ln x$ den Betrag μ_{rein}^* kompensiert, dann ist die „**Schubenergie**“ dieser Substanz Null! Man denke daran:

$$\ln \frac{1}{10} = -2,3 \quad (3.7)$$

$$\ln \frac{1}{100} = -4,6 \quad \text{usw.} \dots \quad (3.8)$$

Wenn die Substanz bei einer chemischen Reaktion zu den Ausgangssubstanzen zählt, wirkt dem „Von Selbst“ $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ eine kleine Konzentration entgegen. Zählt die Substanz zu den Endprodukten, dann verstärkt eine größer werdende Konzentration das „Von Selbst“ $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ der Gegen-Reaktion.

3.1. Bildliche Verdeutlichung

Energiegrößen werden sehr gerne modellmäßig als Höhen dargestellt. Die Analogie liegt in der Erfahrung der potentiellen Energie von Gegenständen im Kraftfeld der Erde. Diese Analogie läßt sich auf die chemischen Potentiale von Substanzen übertragen, die an einer chemischen Reaktion teilnehmen. Ähnlich, wie sich mehrere, zunächst getrennte, verschieden hoch mit Wasser gefüllte Behälter, nach der Öffnung deren Verbindung, kommunizierend auf eine Höhe einstellen, so kann man sich „das kommunizierende Einstellen der chemischen Potentiale“ bei einer chemischen Reaktion in Mischphasen vorstellen.

Allerdings sollte man noch bedenken, daß kommunizierende Behälter, die mit Flüssigkeiten verschiedener Dichten gefüllt sind, sich nicht mit gleicher Höhe zum Gleichgewicht einstellen. Die Höhe wird über die Dichte von der Masse bestimmt, so daß über die „energetische Schubkraft“ die Höhe allein keine eindeutige Auskunft gibt. Das soll die Skizze 3.1 (Seite 80) verdeutlichen.

Vier Röhren mit dem *Querschnitt* 1 cm^2 seien jeweils mit einer anderen Flüssigkeit verschiedener Dichte gefüllt: Quecksilber, Wasser, Kochsalzlösung 26 Gew.-%, und Öl. Die Röhren sind in Art von U-Röhren miteinander verbunden. Aber so, daß die Flüssigkeiten durch verschiebbare Kolben kräftemäßig aufeinander wirken können, ohne in den benachbarten Schenkel zu gelangen, wie bei normalen U-Röhren. Damit sich die Füllhöhe in den Röhren je nach Kolbenbewegung kräftemäßig einstellen kann, sind die Röhren mit einem Puffer-Vorratsgefäß versehen. Der „Kolbenhub“ wird über die Größe des Kolbens und des Querschnitts der Verbindungsleitung apparativ so vorgegeben, daß die Menge der gepumpten Flüssigkeiten zur Differenzbildung der Höhen spielend gewährleistet ist.

Vorher

Nachher

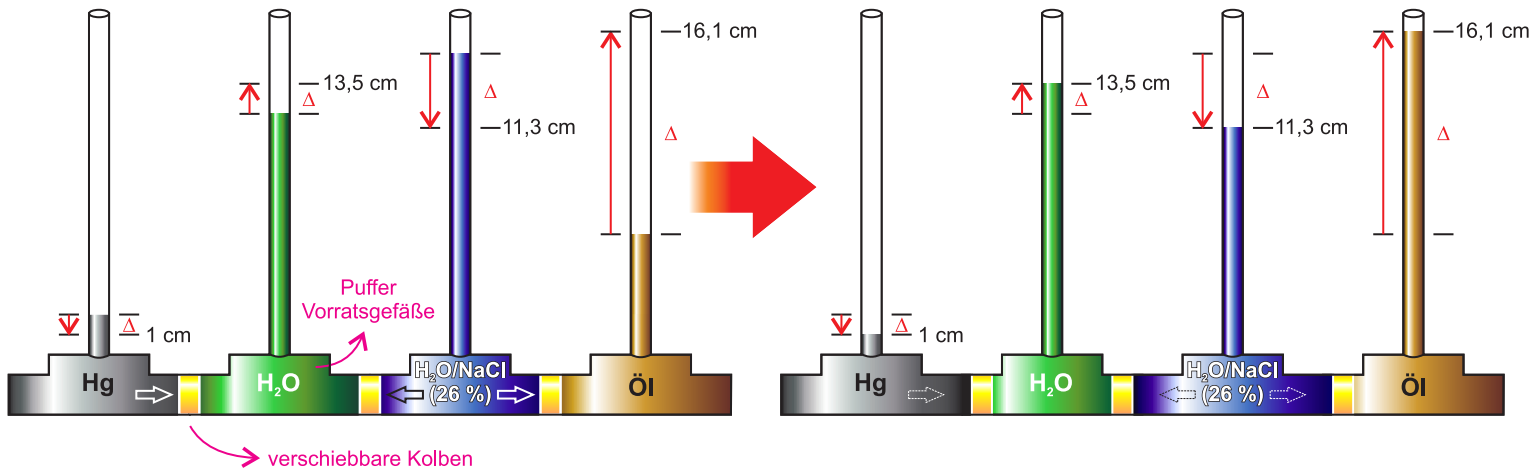


Abb. 3.1.: Kommunizierende Röhren.

Vorher: Kolben arretiert; Füllhöhe der Röhren beliebig; kein Gleichgewicht.

Nachher: Stand der Flüssigkeitssäulen nach Einstellung eines Gleichgewichts, nachdem die Arretierung der Kolben aufgehoben worden ist.

	Hg	H ₂ O	H ₂ O/NaCl (26 %)	Öl
Dichten [g/cm ³] :	13,5	1,0	1,2	0,84
Verhältnis der Höhen [cm] :	1,0	13,5	11,3	16,1

Sind die Kolben im „**Zeitpunkt vorher**“ arretiert, können die Flüssigkeiten in beliebiger Höhe eingefüllt werden. Öffnet man dann die Arretierung, dann werden sich die Höhen je nach Druck verändern und im „**Zeitpunkt nachher**“ zu einem Gleichgewicht eingestellt haben. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich die Betrachtung nicht damit beschäftigt, **wie sich das Gleichgewicht (die Veränderung der Höhen) mit der Zeit einstellt**. Das ist ein eigenes Kapitel, das hier ausgeklammert werden soll. Maßgebend sind in diesem Zusammenhang nur die Daten „vorher und nachher“.

In der Skizze 3.1 (Seite 80) sind Gleichgewichtswerte der Höhen „**nachher**“ anhand der Verhältnisse der Dichten eingezeichnet. Die Werte „**vorher**“ sind nur symbolisch, willkürlich als Info-Hilfe gewählt. Das Gleichgewicht im Modell „**nachher**“ würde sich aus den willkürlichen Daten „**vorher**“ nur einstellen, wenn man die Höhe_{nachher} von Hg bei 1 cm $\sim 13,5 \text{ g/cm}^2$ festhalten würde. Um die Füllhöhen mit den Dichten der Flüssigkeiten am einfachsten koordinieren zu können, ist der Querschnitt der Röhren mit 1 cm² gewählt worden, wie bereits erwähnt.

Betrachten wir nun das chemische Potential **vor und nach dem Ablauf** einer *chemischen Reaktion* ebenfalls im Modell (nicht den Ablauf während der Reaktion! Das ist ein anderes Kapitel.). Die nachstehende Modellskizze 3.2 (Seite 82) soll den Einsatz des chemischen Potentials demonstrieren. Sie ist mit *willkürlichen* Modellzahlen versehen, um das Prinzip aufzuzeigen. Wie bereits erwähnt, soll die Skizze den Zustand *vor* und *nach* einer beliebigen chemischen Reaktion darstellen, an der Mischphasen beteiligt sind.

Die Substanzen ❶, ❷, ❸ und ❹ sind als „Energiesäulen“ dargestellt. Die chemischen Potentiale der reinen Substanzen μ_{rein}^* sind durch **rote Pfeile** gekennzeichnet. Wie wir gesehen haben, werden die chemischen Potentiale mit zunehmender Verdünnung (abnehmender Konzentration) um einen jeweiligen Betrag $RT \ln x$ geringer. Dieser Betrag wird durch den **blauen Säulenteil** symbolisiert.

Nehmen wir an, die Substanzen ❶ und ❷ befinden sich als Mischphase vor der Reaktion in einem Topf **A** mit hohen Konzentrationen ($RT \ln x = \text{klein}$). Ein zweiter Topf **B** enthält die Substanzen ❸ und ❹ als Mischphase mit sehr niedrigen Konzentrationen ($RT \ln x = \text{groß}$). Die entsprechenden Beträge der jeweiligen chemischen Potentiale der Substanzen sind durch **grüne Pfeile** dargestellt.

Im Topf **A** addieren sich die chemischen Potentiale zu

$$\mu_1 + \mu_2 = 5 + 6 = 11 \quad (3.9)$$

Im Topf **B** addieren sich die chemischen Potentiale zu

$$\mu_3 + \mu_4 = 1 + 2 = 3 \quad (3.10)$$

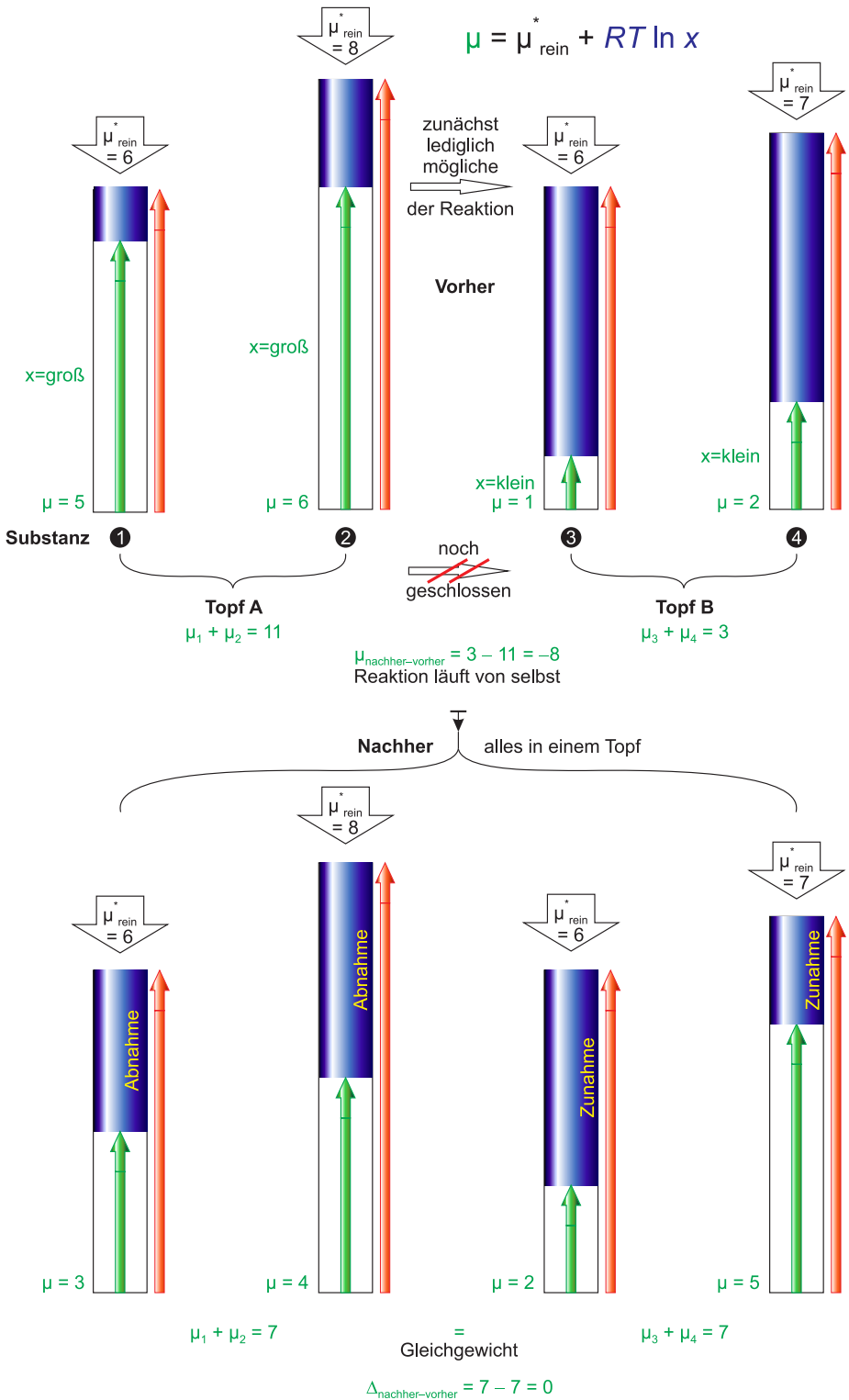


Abb. 3.2.: Die Bedeutung der Konzentration für die chemischen Potentiale. Modellreaktion (mit Modellwerten).

Die Differenz der Potentiale nachher – vorher beträgt dann $3 - 11 = -8$. Das signalisiert, daß eine Reaktion beim Zusammengeben aller 4 Substanzen von selbst ablaufen kann. Während des Ablaufes der Reaktion wird die Konzentration der Substanzen ❶ und ❷ immer geringer, dadurch sinkt deren chemisches Potential. Dagegen bewirken die immer mehr entstehenden Substanzen ❸ und ❹ eine Zunahme deren Konzentrationen und damit eine Zunahme der entsprechenden chemischen Potentiale. Schließlich gleichen sich die chemischen Potentiale aus, analog unserem Beispiel der kommunizierenden Röhren mit Flüssigkeiten verschiedener Dichte. Das bedeutet ein chemisches Gleichgewicht.

In der Modellskizze ist der Ausgleich der chemischen Potentiale anhand der einzelnen, grün dargestellten Beträge μ zu ersehen:

$$\begin{array}{rcccl} & \text{vorher} & & \text{nachher} & \\ \mu_1 + \mu_2 & = & \mu_3 + \mu_4 & & \\ 3 + 4 & = & 2 + 5 & & \end{array}$$

Das chemische Gleichgewicht wird in der Regel anhand der chemischen Potentiale so formuliert, daß die Differenz nachher – vorher Null wird:

$$\mu_3 + \mu_4 - (\mu_1 + \mu_2) = 0 \quad (3.11)$$

Das chemische Potential ist nicht nur zur Beschreibung von chemischen Reaktionen nützlich, sondern *zur Beschreibung von allen möglichen physikalisch-chemischen Gleichgewichten*.

Beispiele

Diffusion: Sie läuft so lange, bis die chemischen Potentiale der Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen gleich sind.

Phasengleichgewicht: Es ändern sich z. B. die beiden Phasen Dampf und Flüssigkeit so lange, bis beide Phasen das gleiche chemische Potential erreicht haben, usw.

Lösungsgleichgewicht: Eine Substanz wird sich so lange lösen, bis die Lösung und die zu lösende Substanz das gleiche chemische Potential erreicht haben. Die mathematische Berechnung kann allerdings recht kompliziert werden, wenn man von der bisherigen Vorstellung und Betrachtung des idealen Gases oder anderer idealer Systeme zu realen Systemen übergeht. Dabei müssen dann die Wechselwirkungskräfte zwischen den Materieteilchen berücksichtigt werden. Außerdem muß man in vielen Fällen die Abhängigkeit des chemischen Potentials

von Druck und Temperatur beachten. Das sind vertiefende Aufgaben der chemischen Thermodynamik.

3.2. Denkfad als Rückblick auf die Entwicklung des chemischen Potentials

Der in dieser Abhandlung ausgewählte Denkfad von der Entropie S zum chemischen Potential μ ist ohne Kommentar in Tab. 3.1 (Seite 85) zusammengestellt. Er soll die Gedanken von der reinen Substanz hin zu den Mischphasen lenken.

Erinnerung

Im chemischen Potential für die Substanz i

$$\mu_i = \mu_{i\text{rein}}^* + RT \ln x_i = G_{i\text{rein}}^* + RT \ln x_i \quad (3.12)$$

stellt $G_{i\text{rein}}^*$ bei Normbedingungen (20 °C; 1 bar) eine Konstante dar. Die Gesamtgröße von μ_i hängt demnach von der Konzentration, bzw. von der entstehenden oder verschwindenden Konzentration x_i ab. Der Physiker bezeichnet daher das chemische Potential μ_i als eine Funktion von den Molzahlen n_i , wobei alle anderen Größen von Substanzen im Gemisch konstant bleiben müssen. Wenn j die weiteren Komponenten im Gemisch sind, p = Druck und T = Temperatur, dann schreibt der Physiker:

$$\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \quad n_j, p, T \quad (3.13)$$

Damit wird ausgedrückt, wie sich G_i mit jeder geringen Änderung von n_i ebenfalls ändert. Solch ein Ausdruck (differentielle Abhängigkeit von n) wird als „**partielle molare Größe**“ bezeichnet.

Wer sich von der bisher angesprochenen Gedankenwelt angesprochen fühlt oder sich ein wenig hat begeistern lassen, möge zu einem Lehrbuch der chemischen Thermodynamik greifen. Er wird ein faszinierendes Gedankengebäude vorfinden, das allerdings vielfach in mathematische Beschreibungsweise gekleidet ist. Davor sollte man sich aber nicht fürchten!

1.	Substanz Nr.	(1)								
2.	Kennzeichnung	CH ₄								
3.	Anzahl der Mole									
	(hier $n = 1$ bzw. $\nu = 1$)									
4.	Entropie (rein)	S_1^*								
5.	Entropie (Mischung)	S_1								
6.	Aufteilung	S_1^*	−	$R \ln x_1$						
	rein & Konzentration									
7.	Enthalpie (rein)	H_1^*								
8.	Freie Enthalpie	G_1	=	$H_1^* - T S_{1 \text{ Misch}}$						
	(in Mischung)	Misch								
9.	Aufteilung	G_1	=	$H_1^* - T(S_{1 \text{ rein}}^* - R \ln x_1)$						
	rein & Konzentration	Misch								
		G_1	=	$\underbrace{H_1^* - T S_{1 \text{ rein}}^*}_{\text{Misch}} + RT \ln x_1$						
		Misch								
10.		G_1	=	$G_{1 \text{ rein}}^* + RT \ln x_1$						
		Misch								
11.	genannt:	μ_1	=	$\mu_{1 \text{ rein}}^* + RT \ln x_1$						
	Chemisches Potential									
	im Gemisch für 1 mol									

Zustandsfunktionen

Tab. 3.1.: Denkpfad. Zusammenbau des chemischen Potentials;
Ausgangsüberlegung: ideales Gas

Index

- Äquivalenzzahlen, 71
- Abkühlen, 11
- adiabatisch, 36
- Ampere, 15
- Arbeit, 14, 22, 25, 42
- Beschleunigung, 14
- Bildungsenthalpien, 66
- Bindungsenergie, 7
- Capacity, 15
- Chemisches Potential, 77, 78
- Coulomb, 15
- Denkpfad, 76, 84
- Dichte, 60
- Dichten, 80
- differentielle Größen, 35
- Differenzgrößen, 18
- Diffusion:, 83
- Drehmoment, 36
- Druck, 12, 14, 47, 60
- Elektrische Größen, 15
- Elementarladung, 15
- Energie, 15
- Energieinhalt, 8
- Energiemenge, 8
- Enthalpie, 39, 60, 65
- Entropie, 43, 45, 60, 65
- Erwärmen, 11
- Exkurs, 14, 15
- extensive Größen, 60
- Farad, 15
- Freie Energie, 60
- Freie Enthalpie, 60, 62, 66, 77
- freie Reaktionsenergie, 66
- freie Reaktionsenthalpie, 66
- Gesamtentropie, 49, 57
- Geschwindigkeit, 14
- Hebelarm, 36
- Ideale Lösung, 16
- Ideales Gas, 5, 41
- Impuls, 14
- Innere Energie, 7, 9, 60
- intensive Größen, 60
- irreversibel, 30, 59
- isotherm, 36, 41, 59
- Joule, iv, 14, 15
- Kalorie, iv
- Kapazität, 15
- Kilogramm, 14
- Kinetik, 3
- kinetische Energie, 8, 9, 39
- kommunizierende Röhren, 79
- Konzentration, 25
- Kortüm, 51, 58, 66
- Kraft, 14, 36
- Kraftwirkungsfeld, 3
- Lösungsgleichgewicht:, 83
- Ladung, 15
- Leistung, 14

- Logarithmus, 74
- Masse, 14
- Massenwirkungsgesetz, 1, 74, 76
- Meter, 14
- Mischphasen, 70, 74
- Mischungsentropie, 53, 57
- Mischungswärme, 10
- Molenbruch, 25
- Molzahl, 60
- Newton, 14
- Normumsatz, 71
- Ohm, 15
- Partialdruck, 27, 51
- Partialvolumen, 28, 51
- partielle molare Größe, 84
- Pascal, 14
- Phase, 13
- Phasengleichgewicht:, 83
- Phasenumwandlung, 7
- Phasenumwandlungswärme, 10
- Physikalische Größen, 14
- potentielle Energie, 3, 7, 39
- Prozess, 18, 40
- Quantum, 15
- Röhren, 79
- Reaktions-Enthalpie, 39
- Reaktionsenergie, 64
- Reaktionsenthalpie, 64
- Reaktionsentropie, 58, 62, 64
- Reaktionswärme, 10
- Reale Lösung, 16
- Reales Gas, 5
- reduzierte Wärmemenge, 42
- Resistance, 15
- reversibel, 41
- reversibler Prozess, 36
- Schubenergie, 78
- Sekunde, 14
- SI-Einheiten, 15
- Spannung, 15
- spezifische Wärme, 60
- stöch. Äquivalenzzahlen, 71
- Stoffmengenkonzentration, 25
- Stromstärke, 15
- Temperatur, 5, 47, 60
- Thermodynamik, 3
- Thermostatik, 3
- Tischtennisschlägereffekt, 18
- Translationsenergie, 6
- Urgere, 15
- Volt, 15
- Volumen, 47, 60
- Von Selbst, 40, 74, 77
- Wärme, 8, 9, 21
- Wärmeübertragung, 8
- Wärmeinhalt, 8
- Wärmekapazität, 8, 9
- Wärmemenge, 8
- Watt, 14
- Weg, 14
- Widerstand, 15
- Wiederholung, 46, 76, 84
- Zeit, 14
- Zusammenfassung, 46, 76, 84
- Zusammenstoß, 17
- Zustandsfunktion, 66, 85
- Zustandsgröße, 45, 47