

# **Vorlesung PC II (Thermodynamik)**

für Studenten der Bachelor-Studiengänge  
„Chemie“ und „Water Science“

C. Mayer

**Wintersemester 2010 / 2011**

**Vorlesung:** **Mittwoch, 10:00 bis 12:00, S03 V00 E33**  
**Übungen:** **Mittwoch, 12:00 bis 13:00, S03 V00 E33**

**Beginn der Vorlesung:** **Mittwoch, den 13. Oktober 2010, 10:15 Uhr**  
**Ende der Vorlesung:** **Mittwoch, den 02. Februar 2011**

Inhalt:

- 1 Thermodynamische Begriffe und Definitionen:
  - 1.1 Systeme
  - 1.2 Zustandfunktionen und Zustandsgleichungen
  - 1.3 Totales Differential
- 2 Zweiter Hauptsatz und Entropie
  - 2.1 Bedeutung der Entropie: spontane Prozesse
  - 2.2 Berechnung von Entropieänderungen
  - 2.3 Der Carnotsche Kreisprozess: Wärmekraftmaschinen
- 3 Dritter Hauptsatz
  - 3.1 Temperaturabhängigkeit der Entropie
  - 3.2 Erzeugung tiefer Temperaturen
- 4 Gleichgewichte in geschlossenen Systemen
  - 4.1 Freie Energie und Freie Enthalpie
  - 4.2 Fundamentalgleichungen
  - 4.3 Die Abhängigkeit der freien Enthalpie von T und P
  - 4.4 Das Chemische Potential
  - 4.5 Das Chemische Gleichgewicht
- 5 Phasengleichgewichte
  - 5.1 Reine Phasen
  - 5.2 Gemischte Phasen
  - 5.3 Die Gibbs'sche Phasenregel
- 6 Elektrolytgleichgewichte
  - 6.1 Elektrochemische Zellen und die Elektromotorische Kraft
  - 6.2 Nernstsche Gleichung

# 1 Thermodynamische Begriffe und Definitionen

## 1.1 Systeme

Aus der Sicht der Thermodynamik betrachtet man bei allen anstehenden Messungen, Versuchen oder theoretischen Betrachtungen stets eine mehr oder weniger scharf umrissene Gesamtheit von Stoffen. Diesen momentan interessierenden Ausschnitt des Universums nennt man ein **System**. Das kann der Inhalt eines Kolbens oder Reaktors sein, oder auch eine lebende Zelle, die Atmosphäre der Erde, ein Teich oder einige wenige Moleküle im Raum. Hat man sich einmal für ein System entschieden, so betrachtet man den Rest des Universums als **Umgebung**. Je nachdem, wie das System von der Umgebung abgetrennt ist, unterscheidet man drei Arten von Systemen:

- a) **Offene Systeme:** Hier werden sowohl Stoffe als auch mindestens eine Form der Energie zwischen System und Umgebung ausgetauscht.
- b) **Geschlossene Systeme:** Hier findet zwar ein Austausch von Energie statt, nicht aber ein Austausch von Stoffen.
- c) **Abgeschlossene Systeme:** Hier werden weder Stoffe noch Energie mit der Umgebung ausgetauscht.

Darüber hinaus gibt es noch weitere Charakteristika eines Systems, die thermodynamisch von Bedeutung sind. Eines der wichtigsten ist das thermodynamische **Gleichgewicht**: ein System kann sich in Bezug auf verschiedene Systemvariablen (chemische Umsetzungen, Temperatur, Druck etc.) im Gleichgewicht oder im Ungleichgewicht befinden. Weiterhin unterscheidet man zwischen **homogenen** und **inhomogenen** Systemen, je nachdem, ob im System Phasengrenzen vorliegen oder nicht. So betrachtet man eine Emulsion oder einen Nebel als inhomogenes System, eine Kochsalzlösung oder ein Gasgemisch dagegen als homogenes System.

## 1.2 Physikalische Beschreibung eines Systems: Zustandsfunktionen und Zustandsgleichungen

Um den Zustand eines Systems eindeutig und vollständig festzulegen, benötigt man sogenannte Zustandsvariablen (diese werden auch, da solche Zustandsvariablen fast immer Funktionen anderer Variablen sind, Zustandsfunktionen genannt). An erster Stelle stehen dabei die *Stoffmenge*, das *Volumen* und der *Druck*:

n Stoffmenge: Die Stoffmenge wird über die Teilchenzahl definiert:

Einheit der Stoffmenge: 1 Mol

Definition:

Ein Mol eines Stoffes enthält dieselbe Anzahl an Teilchen wie 0,012 kg reiner Kohlenstoff des Isotops  $^{12}\text{C}$  ( $\approx 6.02 \cdot 10^{23}$  Teilchen, Avogadro-Zahl).

Dabei muss eindeutig festgelegt sein, was unter einem Teilchen des Stoffes jeweils zu verstehen ist. Ist die Stoffmenge konstant, so spricht man von einem geschlossenen System.

V Volumen: Die Definition des Volumens erfolgt über die festgelegte Längeneinheit und den geometrischen Volumenbegriff:

Einheit des Volumens:  $1 \text{ m}^3$

Definition:

Ein Kubikmeter ( $\text{m}^3$ ) ist das Volumen eines würfelförmigen Raums mit einer Kantenlänge von einem Meter. Ist das Volumen konstant, so spricht man von einem isochoren Vorgang.

P Druck: Die Definition erfolgt über die Kraft, die ein Stoff auf jede Flächeneinheit eines ihn einschließenden Behälters ausübt.

Einheit des Drucks:  $1 \text{ Pascal} = 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 10^{-5} \text{ bar}$

Definition:

Ein Pascal ist der Druck, bei dem auf jeden Quadratmeter der Behälterwände eine Kraft von 1 Newton ausgeübt wird.

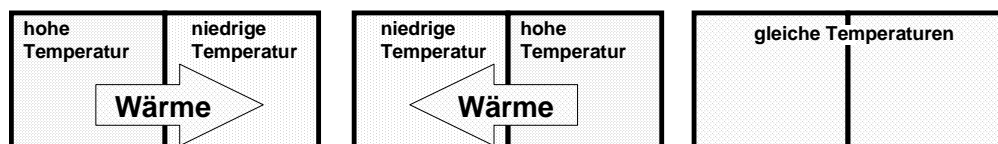
Ist der Druck konstant, so spricht man von einem isobaren Vorgang.

Die vielleicht wichtigste Zustandsgröße der Thermodynamik ist gleichzeitig diejenige, die sich am schwierigsten definieren lässt, die Temperatur. Die menschliche Wahrnehmung liefert zwar einen subjektiven Temperaturmaßstab („warm“, „kalt“), ermöglicht jedoch keine objektive Festlegung einer Temperaturskala. Man kann, abgeleitet aus dem allgemeinen Erfahrungsschatz, zunächst nur eine Methode zum Vergleich von Temperaturen festlegen. Entscheidend hierfür ist die Beobachtung, dass zwischen zwei Systemen mit unterschiedlicher Temperatur Wärme fließt. Dies äußert sich darin, dass die Temperatur des Mediums, aus dem Wärme abfließt, abnimmt, während gleichzeitig die Temperatur des Mediums, dem Wärme zufließt, zunimmt.

T Temperatur: Der Temperaturvergleich erfolgt über die Bestimmung der Richtung des Wärmeflusses.

Definition:

Stehen zwei Systeme  $S_1$  und  $S_2$  miteinander in thermischem Kontakt, so bestimmt die Temperaturdifferenz den Wärmefluss. Ist  $T_1$  größer als  $T_2$ , so fließt Wärme von  $S_1$  nach  $S_2$ . Ist  $T_1$  kleiner als  $T_2$ , so fließt Wärme von  $S_2$  nach  $S_1$ . Ist  $T_1$  gleich  $T_2$ , so kommt der Wärmefluss zum Stillstand. Man nennt diesen Zustand das Thermische Gleichgewicht.



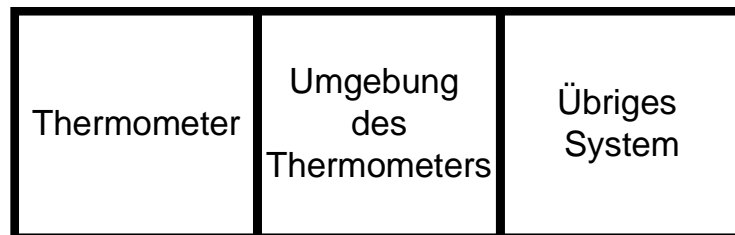
Ist die Temperatur konstant, so spricht man von einem isothermen Vorgang.

Die so festgelegte Form des Temperaturvergleichs führte zu grundsätzlichen Überlegungen zur Natur eines thermischen Gleichgewichts und schließlich zur Formulierung eines grundlegenden Naturgesetzes, des „Nullten Hauptsatzes“ der Thermodynamik:

***Nullter Hauptsatz der Thermodynamik:***

***Sind zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System, dann sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.***

Auf den ersten Blick scheint diese Aussage banal und ohne größere Konsequenz zu sein. Sie ermöglicht allerdings, bei genauerer Betrachtung, das Einbringen eines „fremden“ Systems, beispielsweise eines Thermometers, in ein zu untersuchendes System zum Zweck der Temperaturbestimmung. Nur unter der obengenannten Voraussetzung erhält man dann, nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen dem Thermometer, der Umgebung des Thermometers und dem übrigen zu untersuchenden System, schließlich eine Situation, bei der die Temperaturen aller beteiligten Komponenten identisch sind:



- 1) Gleichgewicht zwischen Thermometer und Umgebung des Thermometers
- 2) Gleichgewicht zwischen Umgebung des Thermometers und dem übrigen System

Aus 1) und 2) folgt gemäß dem Nullten Hauptsatz:

- 3) Gleichgewicht zwischen dem Thermometer und dem übrigen System

Aus 1) , 2) und 3) folgt gemäß der Definition des Temperaturvergleichs:

- 4) Die Temperatur des Thermometers ist gleich der Temperatur des übrigen Systems

Wie alle Hauptsätze der Thermodynamik ist auch der Nullte Hauptsatz nicht bewiesen, sondern beruht auf einer Vielzahl von Beobachtungen. Seine elementare Aussage bildet die Ausgangsbasis für das Verständnis fast aller Systemparameter, insbesondere der Temperatur. Erst auf dieser Grundlage kann man sich der nächsten Aufgabe zuwenden, der Messung der Temperatur und der Festlegung von Temperaturskalen.

## Temperaturskalen

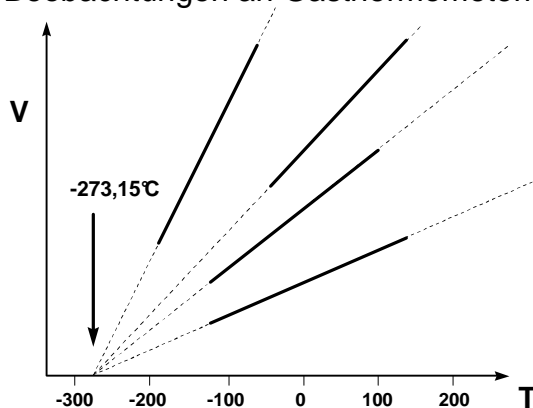
Die Festlegung einer Temperaturskala beginnt mit der Festlegung von Fixpunkten der Temperatur. Historische Beispiele:

- 1) Die tiefste Temperatur des Winters 1709 in Danzig: - 17,8 °C
- 2) Die Temperatur von schmelzendem Eis bei 760 Torr (760 Torr = 1 atm = 101 325 Pa): 0 °C
- 3) Koexistenztemperatur von Eis, Wasser und Wasserdampf: 0,01 °C
- 4) Die durchschnittliche Körpertemperatur eines gesunden Menschen: 37,8 °C
- 5) Die Siedetemperatur des Wassers bei 760 Torr (1 atm = 101 325 Pa): 100 °C

Die Punkte 1 und 4 bildeten die ursprüngliche Grundlage des Fahrenheit-Systems, die Punkte 2 und 5 die der Celsius-Skala. Bei beiden Systemen wurde der definierte Bereich zunächst in 100 gleiche Teile (Grade) aufgeteilt, dann extrapoliert. Beide Definitionen wurden später verfeinert (Celsius: 99,99 Grade C zwischen den Fixpunkten 3 und 5, Fahrenheit: 180 Grade F zwischen den Fixpunkten 1 und 5). Trotzdem mangelt es allen genannten Fixpunkten (außer 3) an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Der zweite Schritt, nach der Wahl der Fixpunkte, besteht in der Festlegung einer systemunabhängigen linearen Teilung. Eine lineare Teilung auf der Skala eines Quecksilberthermometers entspricht nicht unbedingt einer linearen Teilung auf der Skala eines Alkoholthermometers, da die Ausdehnung bei jedem Medium in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängt.

Um den beiden genannten Mängeln abzuhelpen, wurde eine so genannte absolute Temperaturskala definiert. Grundlage hierfür waren übereinstimmende Beobachtungen an Gasthermometern:



Bei wiederholten Messungen mit verschiedenen Gasthermometern, verschiedenen Gasen und Gasvolumina und bei verschiedenen Drücken stellt man fest, dass sich die Verlängerungen aller in den jeweiligen Diagrammen erhaltenen Linien in einem Punkt schneiden. Dieser Punkt entspricht auf der Volumenachse dem Wert  $V = 0$  und auf der Temperaturachse dem Wert  $T = -273,15\text{ °C}$ .

Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, dass der genannten Temperatur eine besondere physikalische Bedeutung zukommt und sie sich daher als Fixpunkt einer neuen Temperaturskala eignet. Weiterhin wurde festgestellt, dass zwar alle Gase in ihrem Ausdehnungsverhalten von dem idealen linearen Verlauf abweichen, dass aber unter bestimmten Umständen (wenig Wechsel-

wirkungen, niedriger Druck) ein gemeinsamer Verlauf angestrebt wird. Diese Erkenntnis diente zur Definition einer **absoluten Temperaturskala**:

- 1) Unterer Fixpunkt:  
Schnittpunkt der Volumenexpansionskurven „idealer“ Gase: 0 Kelvin
- 2) Oberer Fixpunkt:  
Koexistenztemperatur von Eis, Wasser und Wasserdampf: 273,16 Kelvin
- 3) Das Volumen eines „idealen“ Gases ist bei konstantem Druck proportional zur Temperatur und definiert die lineare Teilung der Temperaturskala

Gemäß dieser Definition ist jede beliebige Temperatur unter Nutzung eines „idealen“ Gasthermometers auf der absoluten Kelvin-Skala eindeutig festgelegt. Die Verwendung der Kelvin-Skala ist gegenüber der Nutzung klassischer Temperatursysteme bei der Beschreibung physikalischer Vorgänge eindeutig von Vorteil.

Innerhalb der Zustandsgrößen wird weiterhin zwischen *sogenannten intensiven Größen* und *extensiven Größen* unterschieden:

**Intensive Zustandsgrößen** sind von dem Umfang des Systems unabhängig. Greift man aus dem betrachteten System einen kleinen Ausschnitt heraus, so bleiben intensive Zustandsgrößen auch dort unverändert. Man kann diese Größen also messen, ohne das Gesamtsystem zu erfassen. Beispiele: Druck, Temperatur, Dichte.

**Extensive Zustandsgrößen** sind abhängig vom Umfang des Systems. Im Allgemeinen sind sie proportional zur Größe eines betrachteten Teilsystems. Um sie zu messen, ist es nötig, das Gesamtsystem zu erfassen. Beispiele: Masse, Volumen, Teilchenzahl.

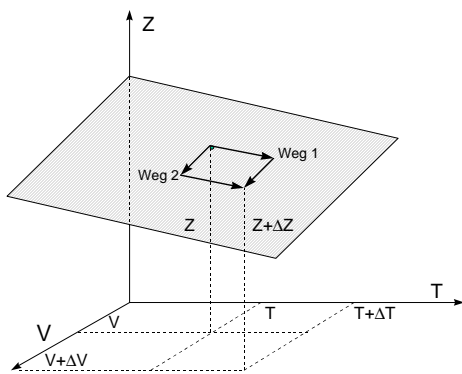
Extensive Parameter können in intensive überführt werden, indem man sie auf die Stoffmenge bezieht. Beispiele: das Molvolumen  $V_m = V/n$  oder die Konzentration  $c = n/V$  oder die Molmasse  $M = m/n$ .

### 1.3 Das Totale Differential

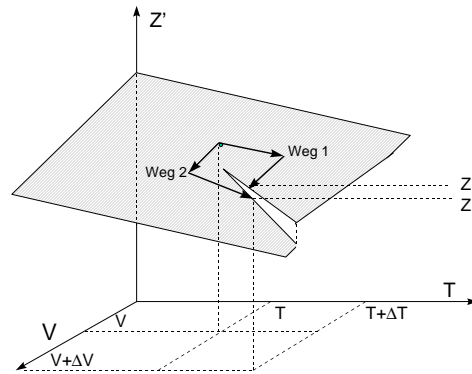
Zustandsfunktionen besitzen eine Reihe von gemeinsamen Eigenschaften:

- 1) Der Wert einer Zustandsfunktion  $Z(x, y)$  hängt nur von dem Wert der Variablen  $x$  und  $y$  ab, nicht von dem Weg, über den der entsprechende Zustand erreicht wurde. Beispiel: Eine Zustandsfunktion  $Z(V, T)$  unterscheidet sich von der Nicht-Zustandsfunktion  $Z'(V, T)$  dadurch, dass, von einem bestimmten Punkt ausgehend, eine Veränderung der Parameter  $T$  und  $V$  um  $\Delta T$  bzw.  $\Delta V$  in jedem Fall reproduzierbar zu einer identischen Veränderung in  $Z$  führt (s. folgende Abb. links). Bei der Nicht-Zustandsfunktion  $Z'$  ist diese Veränderung abhängig vom Weg in  $T$  und  $V$  (s. folgende Abb. rechts).

Zustandsfunktion:



Nicht-Zustandsfunktion:



2) Für die mathematische Formulierung der Zustandsfunktion gilt der...

...Schwarzsche Satz:

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial Z(x,y)}{\partial x}\right)}{\partial y} = \frac{\partial\left(\frac{\partial Z(x,y)}{\partial y}\right)}{\partial x}$$

das heißt, bei der Bildung der gemischten Ableitung ist es egal, ob zuerst nach x oder zuerst nach y abgeleitet wird.

3) Zustandsfunktionen besitzen ein *Totales Differential*. Es beschreibt die gesamte Änderung der Funktion Z, die durch einen gegebenen Satz dx / dy an Änderungen der Variablen bewirkt wird.

$$dZ = \frac{\partial Z(x,y)}{\partial x} dx + \frac{\partial Z(x,y)}{\partial y} dy$$

Dieses Totale Differential ist bei der Betrachtung von Veränderungen von Zustandsparametern auch in der Praxis von größter Bedeutung. Hängt eine beliebige Zustandsgröße Z beispielsweise von vier Parametern a, b, c und d ab, so erlaubt das Totale Differential jederzeit eine Voraussage für die Änderung von Z, sobald die Änderungen der Größen a, b, c und d bekannt sind. Das funktioniert auch dann, wenn die eigentliche Funktion Z(a,b,c,d) gar nicht durch eine einfache Formel beschrieben werden kann.

Ein praktisches Beispiel ist die geografische Höhe h in Abhängigkeit der Positionskoordinaten x und y. Die partiellen Differentiale von h nach x bzw. h nach y entsprechen dann denjenigen Steigungen, die man bei Fortbewegung in Richtung x bzw. in Richtung y wahrnehmen würde. Bewegt man sich in Richtung eines Vektors, der sich aus einer Kombination aus einem gegebenen dx mit einem gegebenen dy darstellen lässt, so errechnet sich die dann wahrgenommene Steigung aus einer gewichteten Überlagerung der jeweils durch dx bzw. dy bewirkten partiellen Höhenänderungen. Genau das wird durch das Totale Differential beschrieben.

## Einschub zu den mathematischen Grundlagen: Höhere Ableitungen von Funktionen mehrerer Variablen, der Schwarzsche Satz und das Totale Differential:

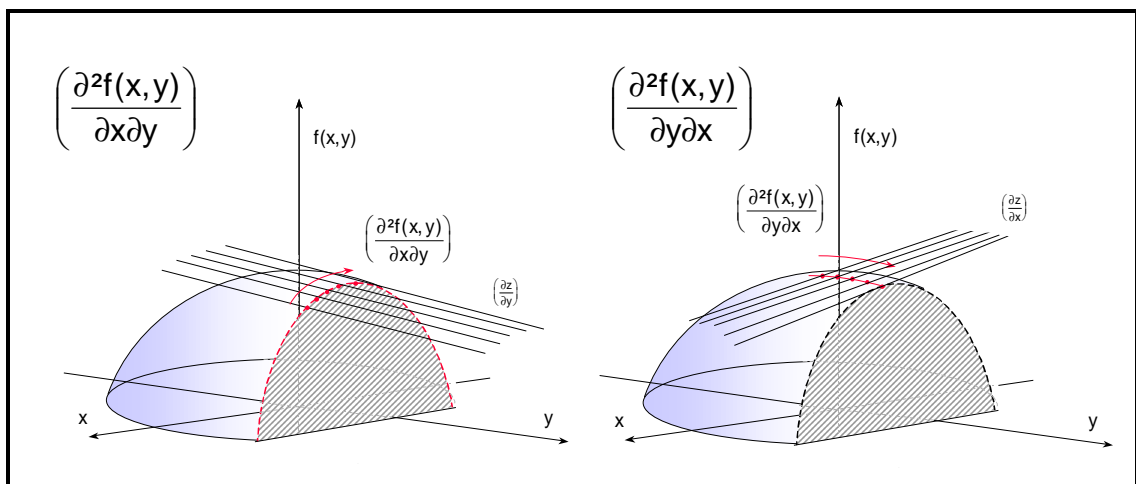
Wie bei den Funktionen einer Variablen lässt sich auch die partielle Ableitung von Funktionen mehrerer Variablen erneut ableiten. Man erhält beispielsweise bei der zweifachen partiellen Ableitung einer Funktion zweier Variablen einen Satz aus zwei reinen und zwei gemischten höheren Ableitungen:

<p>rein/ pure</p> $f_{xx} = \left( \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x^2} \right) = \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y}{\partial x} \right)_y$ $f_{yy} = \left( \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y^2} \right) = \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x}{\partial y} \right)_x$
<p>gemischt/ mixed</p> $f_{xy} = \left( \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x} \right) = \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y}{\partial y} \right)_x$ $f_{yx} = \left( \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} \right) = \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x}{\partial x} \right)_y$

Beispiel: Diffusionsgleichung  $\left( \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \right)_t$

### Anschauliche Bedeutung der höheren partiellen Ableitungen

Während die Bedeutung der reinen höheren Ableitungen jener der höheren Ableitungen von Funktionen einer Variablen entspricht ("die Abhängigkeit der Abhängigkeit der Funktion von x bei Variation der Variablen x"), so kommt den höheren gemischten Ableitungen eine davon abweichende Aussage zu ("die Änderung der Steigung der Funktion bezüglich x bei Variation der Variablen y"), die auch grafisch dargestellt werden kann:





### Der Schwarzsche Satz:

Für thermodynamische Zustandsfunktionen gilt, dass alle gemischten Ableitungen nach sämtlichen Variablen identisch sind:

$$\left( \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x} \right) = \left( \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} \right)$$

### Das Totale Differential:

Das partielle Differential beantwortet zwar die Frage nach der isolierten Abhängigkeit einer Funktion mehrerer Variablen von einer einzelnen Variablen, nicht aber die Frage nach der Abhängigkeit von allen Variablen insgesamt. Um die Frage nach der Abhängigkeit vom gesamten Variablenfeld zu beantworten, wird das **Totale Differential**  $d f(x,y,z,\dots)$  definiert. Wie bei den anderen Formen des Differentials gibt es auch hier verschiedene Ansätze zur Darstellung:

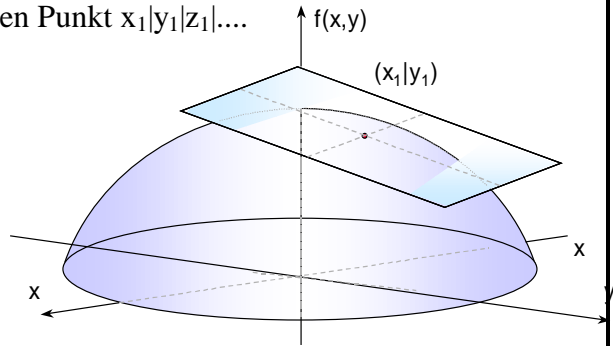
anschaulich

Definition: Das Totale Differential  $d f(x,y,z,\dots)$  einer Funktion  $f(x,y,z,\dots)$  beschreibt die zu erwartende Änderung des Funktionswerts bei einer gegebenen Kombination von Änderungen  $dx, dy, dz, \dots$  der Variablen  $x, y, z, \dots$

grafisch

Definition: Das Totale Differential  $d f(x,y,z,\dots)$  einer Funktion  $f(x,y,z,\dots)$  beschreibt die Lage einer Tangentialebene an der grafischen Repräsentation der Funktion  $f(x,y,z,\dots)$  an einem beliebigen gegebenen Punkt  $x_1|y_1|z_1|\dots$

Beispiel  
für  $f(x,y)$ :



analytisch

Definition: 
$$d f(x,y,z,\dots) = \left( \frac{\partial f(x,y,z,\dots)}{\partial x} \right)_{y,z,\dots} dx + \left( \frac{\partial f(x,y,z,\dots)}{\partial y} \right)_{x,z,\dots} dy + \dots$$

Beispiel: Volumen einer Luftblase nach dem idealen Gasgesetz

$$V(n,T,P) = \frac{nRT}{P} = \frac{\text{Teilchenzahl} \cdot \text{Gaskonst.} \cdot \text{Temperatur}}{\text{Druck}}$$

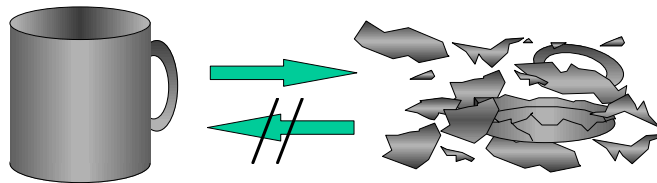
$$\begin{aligned} dV &= \left( \frac{\partial V(n,T,P)}{\partial n} \right)_{T,P} dn + \left( \frac{\partial V(n,T,P)}{\partial T} \right)_{n,P} dT + \left( \frac{\partial V(n,T,P)}{\partial P} \right)_{n,T} dP \\ &= \frac{RT}{P} dn + \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP \end{aligned}$$

## 2 Der Zweite Hauptsatz und die Entropie

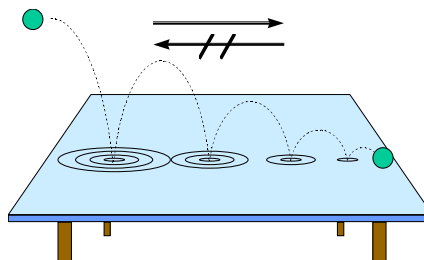
### 2.1 Die Bedeutung der Entropie: spontane Prozesse

Es gibt in der alltäglichen Praxis viele Prozesse, die spontan in einer Richtung ablaufen, sich aber nicht umkehren lassen. Einige Beispiele seien hier genannt:

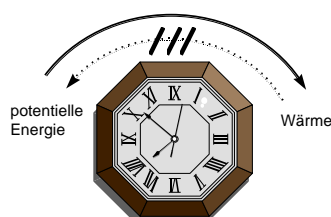
- 1) Ein Wärmefluss strebt immer einem Temperatenausgleich zu. Nie kommt es spontan zu einer Auftrennung in zwei Teilbereiche unterschiedlicher Temperatur.
- 2) Ein Gas strömt stets aus einem Behälter in ein Vakuum hinein. Nie kommt es dagegen zur spontanen Bildung eines Vakuums durch Ausströmen eines Gases in einen zweiten angeschlossenen Behälter.
- 3) Eine Kaffeetasse zerbricht beim Aufschlag in viele unzusammenhängende Scherben. Die spontane Bildung einer Kaffeetasse aus den Scherben wird nicht beobachtet.



- 4) Eine Kugel fällt auf eine Tischplatte, springt dabei mehrere Male auf und bleibt schließlich ruhig liegen. In diesem Fall hat sich die kinetische Energie der Kugel in Wärmeenergie verwandelt. Nach dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik könnte sich die dabei freigewordene Wärme spontan wieder in kinetische Energie verwandeln, wobei die ruhende Kugel plötzlich aufspringen würde. Ein solcher Vorgang wird nicht beobachtet.



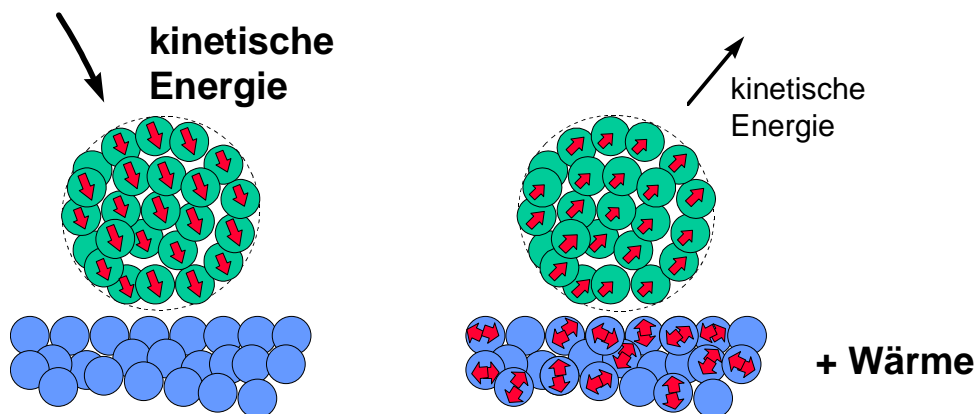
- 5) Eine Uhr mit mechanischem Uhrwerk wird aufgezogen und läuft ab. Dabei wird die potentielle Energie der gespannten Uhrfeder allmählich in Wärme umgesetzt. Der umgekehrte Vorgang, also ein spontanes Rückwärtslaufen des Uhrwerks unter Wärmeentzug aus der Umgebung und Anspannen der Feder findet nicht statt.



Alle genannten Beispiele besitzen zwei Gemeinsamkeiten:

- Stets findet in einem abgeschlossenen System ein **spontaner, zeitlich gerichteter und nicht umkehrbarer** Prozess statt.
- Stets verläuft dieser spontane Prozess unter **Zunahme von Unordnung**.

Letzteres, die Zunahme der Unordnung ist beispielsweise im Fall 3 (die zerbrochene Tasse) offensichtlich, in Fall 4 dagegen nicht unbedingt. Wo findet bei der Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme die Bildung von Unordnung statt? Bei näherer Betrachtung ist die Entstehung von Chaos offensichtlich: jeder Aufprall der Kugel auf die Oberfläche führt zur Impulsübertragung auf die im Gitter der Oberfläche befindlichen Teilchen. Diese können keine geregelte, gemeinsame Bewegung ausführen, da sie, im Gegensatz zur Kugel, örtlich fixiert sind. Der Impuls führt daher zu gewöhnlich unregelmäßigen Schwingungsvorgängen im Gitter, also zu nichts anderem als einer Temperaturerhöhung des Oberflächenmaterials (s. Abbildung).



Offensichtlich ist die kinetische und die potentielle Energie als „geordnete“, die thermische Energie dagegen als „ungeordnete“ Energieform zu betrachten. Damit lässt sich ein aus der ursprünglichen Formulierung des Zweiten Hauptsatzes verallgemeinertes Naturgesetz formulieren:

**Mit fortschreitender Zeit tendieren alle abgeschlossenen Systeme zu einer Erhöhung der Unordnung:**

→→→→	Zeit	→→→→
→→→→	Unordnung	→→→→

Die Zeit ist dabei als physikalische Größe leicht messbar. Problematisch erscheint die Quantifizierung des Begriffs „Unordnung“, der nur ungenau umschrieben ist. Hierfür ist die Definition eines neuen Parameters notwendig. Dieser Parameter wird **Entropie** genannt und mit dem Kürzel **S** bezeichnet. Es gilt:

**Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung in einem System**

vollständig geordnetes System:	S	=	0	[Einheit ?]
ungeordnetes System:	S	>	0	[Einheit ?]

Für die thermodynamische Definition und die Einheit der Entropie wird zunächst eine Plausibilitätsbetrachtung angestellt:

Aus mehreren der genannten Beispiele geht hervor, dass Wärme die Unordnung eines Systems und damit dessen Entropie erhöht. Also könnte man postulieren, dass die Entropieänderung proportional zur Wärmemenge sein müsste:

$$dS \propto dq$$

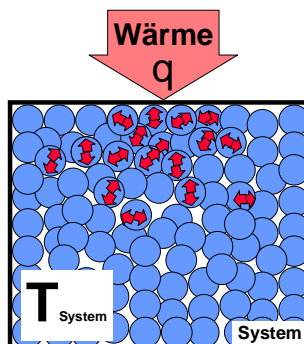
Liegt in dem betrachteten System bereits ein hohes Maß an Unordnung (d.h. eine hohe Temperatur  $T$ ) vor, so ist die Zunahme der Entropie pro Wärmeeinheit vermutlich relativ gering. Umgekehrt wirkt sich die gleiche Wärmeeinheit bei einem extrem geordneten kalten System auf dessen Entropie sehr viel dramatischer aus. Man könnte diesen Zusammenhang formulieren als:

$$dS \propto 1/T$$

Die aus den genannten Zusammenhängen hervorgehende einfachste Definition der Entropie lautet:

$$dS = dq / T \quad \text{Einheit: } J/K$$

oder: Die Entropieeinheit  $1 J/K$  entspricht genau dem Maß an Unordnung, das eine einfließende Wärmemenge von einem Joule anrichtet, wenn das System die Temperatur  $1$  Kelvin besitzt.

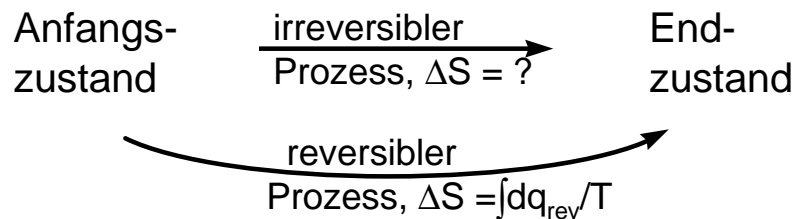


Voraussetzung für diese Definition ist natürlich, dass nicht gleichzeitig auf andere Weise Unordnung entsteht. Dies lässt sich durch die Forderung nach Reversibilität des betrachteten Vorgangs festschreiben, was man durch den Index „rev“ der Wärme markiert. Wärme ist der einzige entropisch relevante Faktor, der sich umkehren lässt. Die exakte **thermodynamische Definition der Entropie** lautet daher:

$$dS = dq_{\text{rev}} / T$$

Die Entropie beschreibt die in einem System bestehende Unordnung, also einen Zustand des Systems. Es liegt deshalb nahe, in der Entropie eine Zustandsfunktion zu sehen (der Beweis folgt in Kapitel 2.3). Diese Tatsache wird genutzt, wenn eine nicht oder nicht nur durch Wärmeeinwirkung hervorgerufene (also irreversibel entstandene) Entropieänderung berechnet werden soll. In diesem Fall ist die Gleichung  $dS = dq/T$  nicht direkt anwendbar, da  $dq$  nicht mit  $dq_{\text{rev}}$  identisch ist. Da aber  $S$  eine Zustandsfunktion darstellt, ist es

völlig gleichgültig, auf welchem Wege man vom Anfangszustand zum Endzustand des Prozesses gelangt. Die Entropie ist hier also zu berechnen, indem man irgendeinen reversiblen Prozess sucht, der den Anfangs- in den Endzustand überführt:



Unter Nutzung des Entropiebegriffs lässt sich die Aussage des Zweiten Hauptsatzes mit Berücksichtigung der aus den genannten Beispielen gewonnenen Erkenntnisse folgendermaßen zusammenfassen (Clausius 1854):

**In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie im Verlauf eines nicht umkehrbaren (irreversiblen) Prozesses grundsätzlich zu.**

Ergänzend lässt sich feststellen:

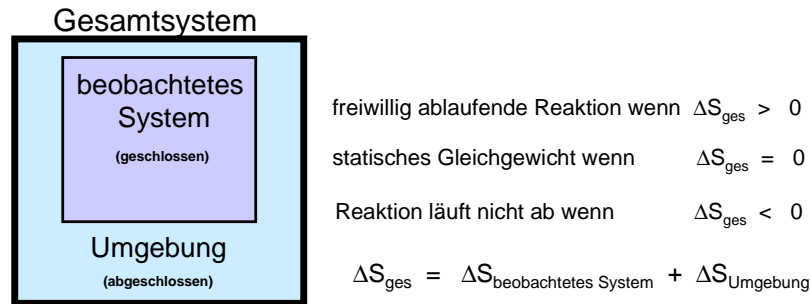
**In einem abgeschlossenen System bleibt die (Gesamt-) Entropie im Verlauf eines umkehrbaren (reversiblen) Prozesses konstant.**

**Prozesse, die zur Verminderung der (Gesamt-) Entropie eines abgeschlossenen Systems führen, sind nicht möglich!**

Diese Aussagen bilden zusammen die **thermodynamische Formulierung des Zweiten Hauptsatzes**:

**Irreversibler Prozess**  $\Leftrightarrow \Delta S_{\text{ges}} > 0$  (Clausius'sche Ungleichung)  
**Reversibler Prozess**  $\Leftrightarrow \Delta S_{\text{ges}} = 0$

Wie die Doppelpfeile in der schematischen Schreibweise andeuten, sind auch die Umkehrungen der genannten Formulierungen richtig. Eine wichtige Konsequenz dieser Aussagen ist die Tatsache, dass die Triebkraft sämtlicher (chemischer, physikalischer, oder sonstwie gearteter) Prozesse, die freiwillig (=irreversibel) ablaufen, einzig und allein in der Zunahme der Entropie des Universums besteht. So ist beispielsweise die Frage, ob eine chemische Reaktion abläuft oder nicht, nur durch die Frage nach einer eventuellen Entropiezunahme zu beantworten. Diese Frage muss bezogen auf ein abgeschlossenes Gesamtsystem gestellt werden, nicht nur für ein eventuell die Reaktion umgebendes, geschlossenes Teilsystem:



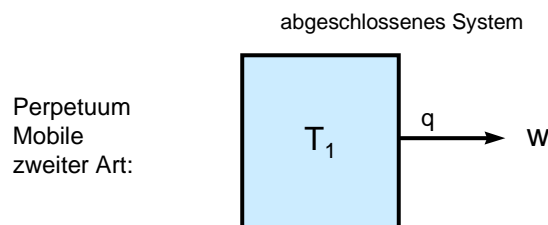
Die Entropie des beobachteten Teilsystems kann bei einem spontan ablaufenden Prozess durchaus abnehmen, solange diese Abnahme durch eine entsprechend große Zunahme der Entropie der Umgebung überkompensiert wird. In diesem Fall muss eine Art „Entropieopfer“ gebracht werden.

## 2.2 Berechnung von Entropieänderungen

Im Folgenden soll zunächst einmal der Zusammenhang zwischen der Clausius'schen Formulierung des zweiten Hauptsatzes und dem Verbot des Perpetuum mobile zweiter Art herausgearbeitet werden. Anschließend werden Entropieänderungen berechnet, die mit verschiedenen reversiblen und irreversiblen Prozessen in abgeschlossenen Systemen verbunden sind.

### Perpetuum mobile zweiter Art

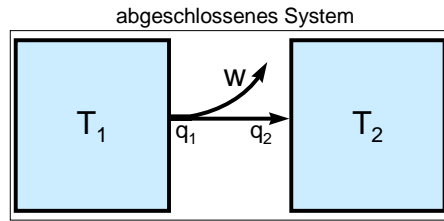
Ein Perpetuum mobile zweiter Art besteht aus einer Maschine, die Wärme aus einem einzelnen Wärmebad ( $T_1$ ) direkt in Arbeit umwandelt:



Vorausgesetzt, dass es sich um einen kontinuierlich wiederholbaren Prozess handelt, also dass die Arbeit  $w$  nicht dazu verwendet wird, die Entropie eines anderen Systems zu erhöhen, gilt nun für die Änderung der Gesamtentropie:

$$dS_{\text{ges}} = -\frac{|dq|}{T_1} < 0 \quad !!$$

Der Prozess würde so zu einer Verminderung der Gesamtentropie führen und verstößt damit gegen die thermodynamische Formulierung des zweiten Hauptsatzes. Wie lässt sich dieser Mangel beheben? Die Entropieabnahme durch die Wärmeabfuhr aus dem betrachteten System müsste durch eine entsprechende Wärmezufuhr in ein anzuschließendes Teilsystem kompensiert, oder besser, überkompensiert werden:



Die gesamte Entropieänderung errechnet sich dann nach:

$$\begin{aligned} dS_{\text{ges}} &= dS_1 + dS_2 \\ &= -\frac{|dq_1|}{T_1} + \frac{|dq_2|}{T_2} \end{aligned}$$

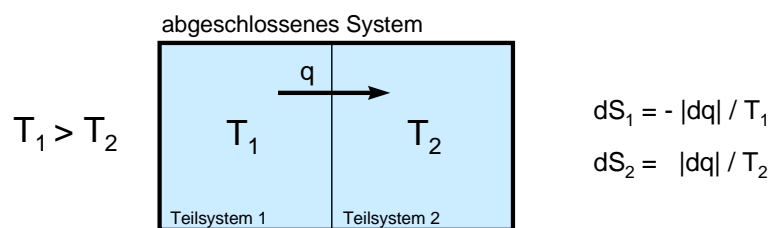
Damit der Prozess die Forderung des Zweiten Hauptsatzes erfüllt, muss der zweite Summand betraglich größer sein als der erste. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ( $dU = 0$ ) muss weiterhin gelten:

$$dw = dq_1 - dq_2$$

Das bedeutet, dass der Temperaturunterschied zwischen den Teilsystemen letztlich darüber entscheidet, welches Quantum Arbeit abgeschöpft werden kann.

### Temperaturausgleich zwischen zwei Teilsystemen

Zwischen zwei geschlossenen Teilsystemen mit unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  (wobei  $T_1 > T_2$ ), die zusammen ein abgeschlossenes Gesamtsystem bilden, finde ein Temperaturausgleich statt. Der Vorgang ist offensichtlich irreversibel und verläuft spontan (s. Beispiel 1 in Kapitel 2.1):



Wie groß ist die Entropieänderung des Gesamtsystems? Es gilt:

$$\begin{aligned} dS_{\text{ges}} &= dS_1 + dS_2 \\ &= -\frac{|dq|}{T_1} + \frac{|dq|}{T_2} \\ &= \frac{|dq|(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} \end{aligned}$$

Mit  $T_1 > T_2$  ist der genannte Betrag immer positiv. Damit ist die Forderung des zweiten Hauptsatzes nach einer positiven Änderung der Gesamtentropie erfüllt.

## Reversible, isotherme Expansion eines idealen Gases

Bei der reversiblen isothermen Expansion eines idealen Gases ist zu beachten, dass das zunächst betrachtete System (das ideale Gas) kein abgeschlossenes System darstellt. Um die Einhaltung des zweiten Hauptsatzes zu überprüfen, muss ein übergeordnetes, abgeschlossenes System eingeführt werden. Aus der Tatsache, dass es sich insgesamt um einen reversiblen Vorgang handelt, folgt automatisch, dass sich die Entropie  $S_{\text{ges}}$  dieses übergeordneten Gesamtsystems nicht ändert. Es gilt:

$$dS_{\text{ges}} = 0$$

Die Entropieänderung des Gases berechnet sich nach:

$$dS_{\text{Gas}} = \frac{|dq_{\text{rev}}|}{T} = \frac{|dq|}{T}$$

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \int_1^2 \frac{|dq|}{T}$$

Da die Temperatur konstant ist, muss auch die Innere Energie des idealen Gases unveränderlich bleiben. Damit folgt aus  $dU = dw + dq = 0$ , dass  $|dq| = |dw|$ . Somit gilt (mit  $dV > 0$ ):

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \int_1^2 \frac{|dw|}{T}$$

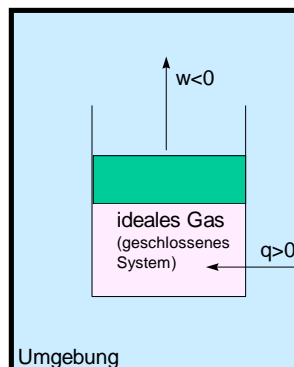
$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$$

$$= nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Das Gas erfährt somit bei einer Expansion ( $V_2 > V_1$ ) eine positive Entropieänderung. Die Änderung der Entropie der Umgebung ist dementsprechend betragsmäßig gleich, aber negativ. Insgesamt ergibt sich damit folgendes Bild:

Gesamtsystem  
(abgeschlossen)

- isotherm
- reversibel



$$\Delta S_{\text{Gas}} = nR \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta S_{\text{Umg}} = -nR \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta S_{\text{ges}} = 0$$



## Irreversible, isotherme Expansion eines idealen Gases

Betrachtet wird ein irreversibler Vorgang, bei dem das Gas im Verlauf der Ausdehnung keinerlei Arbeit leistet. Auch hier gilt die thermodynamische Definition der Entropieänderung, also der Ausdruck  $dS = dq_{\text{rev}}/T$ . Allerdings ist in diesem Fall  $dq_{\text{rev}}$  nicht bekannt. Da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, genügt es, die Entropieänderung eines beliebigen reversiblen Prozesses zu berechnen, der mit dem irreversiblen Prozess den Anfangs- und den Endpunkt gemeinsam hat. Ein solcher Prozess ist die zuvor besprochene reversible isotherme Expansion. Für die Entropieänderung des Gases gilt also:

$$dS_{\text{Gas}} = \frac{|dq_{\text{rev}}|}{T} \quad \Delta S_{\text{Gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

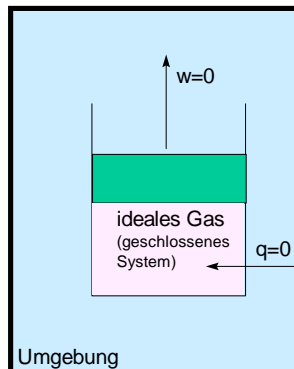
Da in diesem Fall der irreversiblen Expansion vom Gas keine Arbeit geleistet wird, darf gemäß dem Ersten Hauptsatz auch keine Wärme in das Gas einfließen, wenn dessen Temperatur konstant sein soll. Folglich fließt von der Umgebung auch keinerlei Wärme ab. Sie bleibt, auch hinsichtlich ihrer Entropie, unverändert:  $dS_{\text{Umg}} = 0$ . Die Entropie  $S_{\text{ges}}$  des Gesamtsystems ändert sich damit genauso wie die des Gases, d.h. sie steigt um den Betrag:

$$dS_{\text{ges}} = \frac{|dq_{\text{rev}}|}{T} \quad \Delta S_{\text{ges}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Man erhält damit folgende Situation:

Gesamtsystem  
(abgeschlossen)

- isotherm
- irreversibel



$$\Delta S_{\text{Gas}} = nR \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta S_{\text{Umg}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{ges}} = nR \ln(V_2/V_1)$$

## Reversible, adiabatische Expansion eines idealen Gases

Im Verlauf einer adiabatischen Expansion fließt keine Wärme in das betrachtete Gas ein ( $q = 0$ ). Da der Prozess weiterhin reversibel sein soll, ist damit  $q = q_{\text{rev}}$ . Es gilt also:

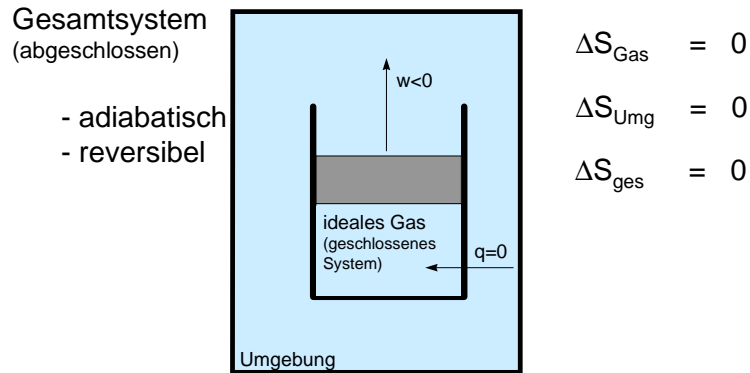
$$dS_{\text{Gas}} = \frac{|dq_{\text{rev}}|}{T} = \frac{|dq|}{T} = 0$$

Da die Umgebung keine Wärme abführt, ist außerdem:

$$dS_{\text{Umg}} = 0 \quad \text{und damit:} \quad dS_{\text{ges}} = 0.$$

Die Situation stellt sich also wie folgt dar:

### Reversible adiabatische Expansion



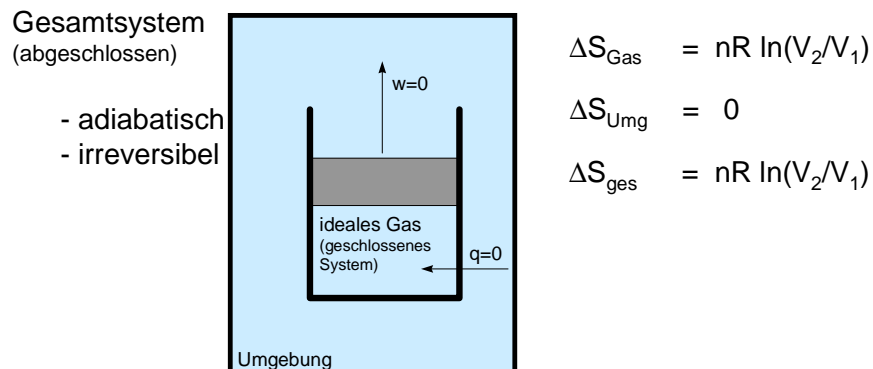
Obwohl das Gas seinen Zustand wesentlich verändert, tritt keinerlei Entropieänderung ein. Dieses zunächst überraschende Ergebnis erklärt sich dadurch, dass im adiabatisch reversiblen Fall die Entropieerhöhung durch die Volumenexpansion und die Entropieverminderung durch das Sinken der Temperatur einander genau kompensieren.

### Irreversible, adiabatische Expansion eines idealen Gases

Das Gas soll im Verlauf dieses Prozesses keine Arbeit leisten ( $dw = 0$ ). Wie im vorangegangenen Beispiel fließt keine Wärme in das Gas ein, da der Prozess adiabatisch geführt wird ( $dq = 0$ ). Der Erste Hauptsatz schreibt unter diesen Bedingungen vor, dass die Innere Energie konstant bleibt ( $dU = 0$ ). Bei einem idealen Gas bedeutet dies, dass sich die Temperatur nicht ändert. Die irreversible, adiabatische Expansion ist damit bezüglich aller Zustandsparameter identisch mit der irreversiblen, isothermen Expansion.

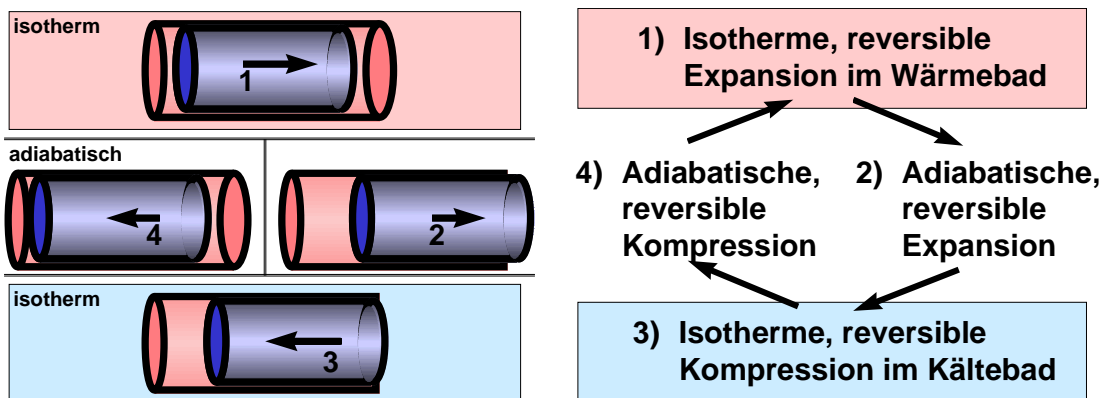
Das Ergebnis lässt sich also völlig analog darstellen:

### Irreversible adiabatische Expansion

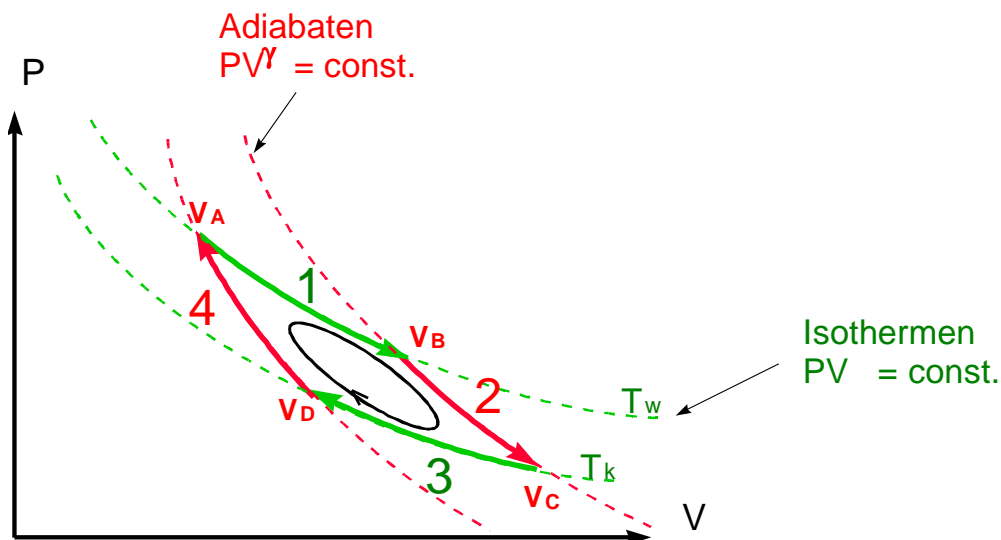


## 2.3 Der Carnotsche Kreisprozess

Der zweite Hauptsatz und damit der Begriff der Entropie sind direkt mit den technischen Möglichkeiten zur Umwandlung von Wärme in Arbeit verknüpft. Die Theorie der Wärmekraftmaschine, die sich letztlich auf eine Betrachtung der Entropieänderungen stützt, wurde von Sadi Carnot erarbeitet („Reflexions sur la Puissance Motrice du Feu“, 1824), lange bevor der Begriff der Entropie eingeführt war (Clausius, 1850). Carnot beschäftigte sich mit der grundsätzlichen Darstellung der Funktion einer verallgemeinerten Wärmekraftmaschine in einem PV-Diagramm. Die von ihm erdachte Carnot-Maschine arbeitet mit einem idealen Gas, zyklisch und völlig reversibel. Der Vorgang beinhaltet vier Einzelschritte:



In einem PV-Diagramm erhält man unter den gegebenen Voraussetzungen folgendes Bild:



Carnot war bei der Betrachtung der Wärmekraftmaschine daran gelegen, einen reversiblen, zyklischen Prozess in einem PV-Diagramm möglichst einfach zu beschreiben. Seine Wahl fiel dabei auf eine einfache Kombination von je zwei isothermen und adiabatischen Prozessen, weil dabei sowohl die Änderungen der wichtigsten Zustandsparameter  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $U$  und  $S$  als auch die ausgetauschten Beträge an Wärme und Arbeit rechnerisch am leichtesten zugänglich sind. Die Zustandsgrößen des in der Maschine eingeschlossenen idealen Gases sollen nun im Einzelnen betrachtet werden:

**Schritt 1: Reversible, isotherme Expansion**

Druck:	$P_A$	$\rightarrow$	$P_B$	
Volumen:	$V_A$	$\rightarrow$	$V_B$	
Temperatur:	$T_w$		(konstant)	
Innere Energie:	$U_w$		(konstant, da ideales Gas bei $T = \text{const.}$ )	
Arbeit:	$dw$	$=$	$-PdV$	
	$w_1$	$=$	$\int_{V_A}^{V_B} -PdV = -nRT_w \ln \frac{V_B}{V_A}$	$< 0$
Wärme:	$q_1$	$=$	$\Delta U_1 - w_1 = nRT_w \ln \frac{V_B}{V_A}$	$> 0$
Entropie:	$\Delta S_1$	$=$	$nR \ln \frac{V_B}{V_A}$	$> 0$

**Schritt 2: Reversible, adiabatische Expansion**

Druck:	$P_B$	$\rightarrow$	$P_C$	
Volumen:	$V_B$	$\rightarrow$	$V_C$	
Temperatur:	$T_w$	$\rightarrow$	$T_k$	
Innere Energie:	$U_w$	$\rightarrow$	$U_k$	(mit $\Delta U = w$ , da $q = 0$ )
Arbeit:	$dw$	$=$	$-PdV = dU$	
	$w_2$	$=$	$\Delta U_2 = \int_{T_w}^{T_k} C_V dT$	$< 0$
Wärme:	$q_2$	$=$	$0$	
Entropie:	$\Delta S_2$	$=$	$0$	

**Schritt 3: Reversible, isotherme Kompression**

Druck:	$P_C$	$\rightarrow$	$P_D$	
Volumen:	$V_C$	$\rightarrow$	$V_D$	
Temperatur:	$T_k$		(konstant)	
Innere Energie:	$U_k$		(konstant, da ideales Gas und $T = \text{const.}$ )	
Arbeit:	$dw$	$=$	$-PdV$	
	$w_3$	$=$	$\int_{V_C}^{V_D} -PdV = -nRT_k \ln \frac{V_D}{V_C}$	$> 0$
Wärme:	$q_3$	$=$	$\Delta U_3 - w_3 = nRT_k \ln \frac{V_D}{V_C}$	$< 0$
Entropie:	$\Delta S_3$	$=$	$nR \ln \frac{V_D}{V_C}$	$< 0$

**Schritt 4: Reversible, adiabatische Kompression**

Druck:	$P_D$	$\rightarrow$	$P_A$	
Volumen:	$V_D$	$\rightarrow$	$V_A$	
Temperatur:	$T_k$	$\rightarrow$	$T_w$	
Innere Energie:	$U_k$	$\rightarrow$	$U_w$	(mit $\Delta U = w$ , da $q = 0$ )
Arbeit:				
	$dw$	$=$	$-PdV$	$=$
				$dU$
	$w_4$	$=$	$\Delta U_4$	$=$
				$\int_{T_k}^{T_w} C_V dT > 0$
Wärme:				
	$q_4$	$=$	$0$	
Entropie:				
	$\Delta S_4$	$=$	$0$	

Carnot war nun insbesondere daran interessiert, etwas über den Wirkungsgrad dieser hypothetischen Maschine aussagen zu können. **Der Wirkungsgrad** (häufig mit  $\eta$  oder  $\varepsilon$  bezeichnet) **ist dabei definiert als Quotient aus der insgesamt nach außen geleisteten Arbeit ( $-w_{\text{ges}}$ ) und der vom System aufgenommenen Primärenergie (Wärme  $q_1$ ):**

$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{-W_{\text{ges}}}{q_1}$$

Dieser Term lässt sich unter Zusammenfassung der für die Schritte 1 bis 4 gefundenen Daten errechnen. Man erhält:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{Carnot}} &= \frac{-W_{\text{ges}}}{q_1} = \frac{-(w_1 + w_2 + w_3 + w_4)}{q_1} \\ &= \frac{nRT_w \ln \frac{V_B}{V_A} - \int_{T_w}^{T_k} C_V dT + nRT_k \ln \frac{V_D}{V_C} - \int_{T_k}^{T_w} C_V dT}{nRT_w \ln \frac{V_B}{V_A}} \\ &= \frac{T_w \ln \frac{V_B}{V_A} + T_k \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_w \ln \frac{V_B}{V_A}} \end{aligned}$$

Um diesen Ausdruck zu vereinfachen, wird die Adiabatengleichung zu Hilfe genommen:

$$\begin{aligned} PV^\gamma &= \text{const.} \\ \frac{nRT}{V} V^\gamma &= \text{const.} \\ nRTV^{\gamma-1} &= \text{const.} \\ TV^{\gamma-1} &= \text{const.} \end{aligned}$$

Für die im Carnot-Prozess relevanten Adiabaten gilt also:

$$\begin{aligned} T_w V_B^{\gamma-1} &= T_k V_C^{\gamma-1} &\Rightarrow & \frac{T_w}{T_k} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} \\ T_k V_D^{\gamma-1} &= T_w V_A^{\gamma-1} &\Rightarrow & \frac{T_w}{T_k} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} \end{aligned}$$

Aus den beiden rechten Gleichungen folgt direkt, dass

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A} \quad \text{bzw.} \quad \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

Mit dieser Beziehung lässt sich für den Wirkungsgrad schreiben:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_w \ln \frac{V_B}{V_A} - T_k \ln \frac{V_D}{V_A}}{T_w \ln \frac{V_B}{V_A}} \quad \text{oder:} \quad \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_w - T_k}{T_w}$$

Dieses Ergebnis, das zunächst nur für die Carnot-Maschine Gültigkeit besitzt, besagt Folgendes: Der Wirkungsgrad ist umso größer, je kleiner  $T_k$  bzw. je größer  $T_w$  ist. Für die Grenzfälle  $T_k \rightarrow 0$  und  $T_w \rightarrow \infty$  tendiert der Wirkungsgrad jeweils gegen den Wert eins. Darüber kann der Wirkungsgrad niemals steigen (mit  $\eta > 1$  wäre auch der erste Hauptsatz der Thermodynamik verletzt).

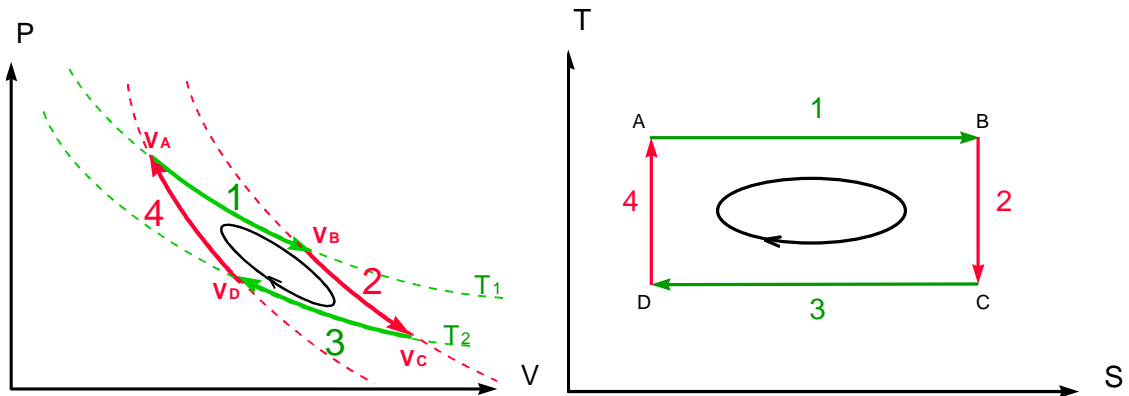
Neben der Berechnung des Wirkungsgrades ist auch die Betrachtung der Entropieänderungen interessant. Summiert man die Einzelbeiträge aller Einzelschritte auf, so erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{ges}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 \\ &= nR \ln \frac{V_B}{V_A} + 0 + nR \ln \frac{V_D}{V_C} + 0 \end{aligned}$$

unter Berücksichtigung der Adiabatengleichung (s.o.) gilt:

$$\Delta S_{\text{ges}} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} - nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 0$$

Das heißt, nach Ablauf eines vollständigen Zyklus der Carnot-Maschine haben sich sämtliche Änderungen der Entropie kompensiert. Diese treten im Einzelnen nur bei den isothermen Teilschritten auf. Die isotherme Expansion (Schritt 1) führt zu einer Entropieerhöhung, die isotherme Kompression (Schritt 3) zu einer betraglich exakt gleichen Entropieverminderung. Grafisch lässt sich der Ablauf durch ein neben das PV-Diagramm gestelltes TS-Diagramm verdeutlichen:

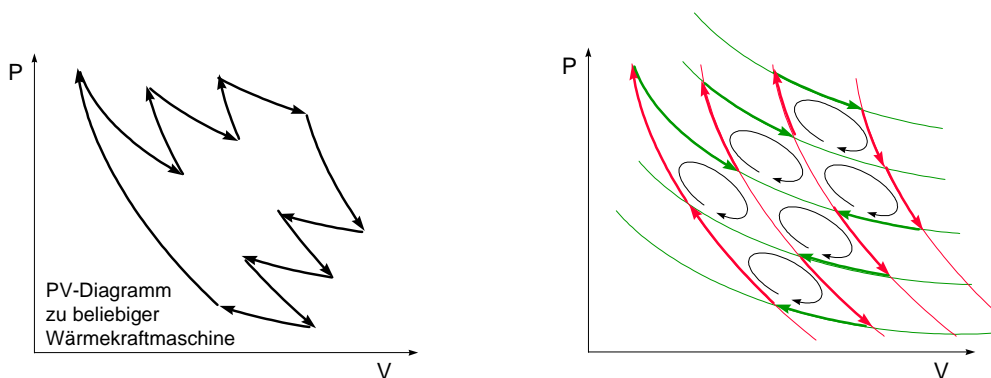


Dabei entspricht die vom im PV-Diagramm eingeschlossene Fläche der insgesamt geleisteten Arbeit  $w_1+w_2+w_3+w_4$ , die im TS-Diagramm eingeschlossene Fläche der dabei ausgetauschten Wärme  $q_1 + q_3$ .

Die Tatsache, dass die Entropieänderung bei einem kompletten Durchlauf des Prozesses verschwindet, ist eine notwendige Bedingung dafür, dass die Entropie eine Zustandsfunktion darstellt. Ließe sich zeigen, dass diese Bedingung für beliebige reversible Kreisprozesse erfüllt ist, so wäre diese Tatsache, die bisher nur stillschweigend vorausgesetzt wurde, bewiesen (s. folgendes Kapitel).

### Wirkungsgrade von allgemeinen Wärmekraftmaschinen

Die große Leistung von Sadi Carnot bestand darin, erkannt zu haben, dass seine ursprünglich auf die Carnot-Maschine bezogenen Ergebnisse auf alle Arten von Wärmekraftmaschinen zu verallgemeinern sind. Der grundsätzliche Denkansatz ist dabei folgender: Jede Zustandsänderung, die ein beliebiges Medium einer reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschine durchläuft, muss irgendeinem zyklischen Weg in einem PV-Diagramm folgen (s. z.B. Abb. links).



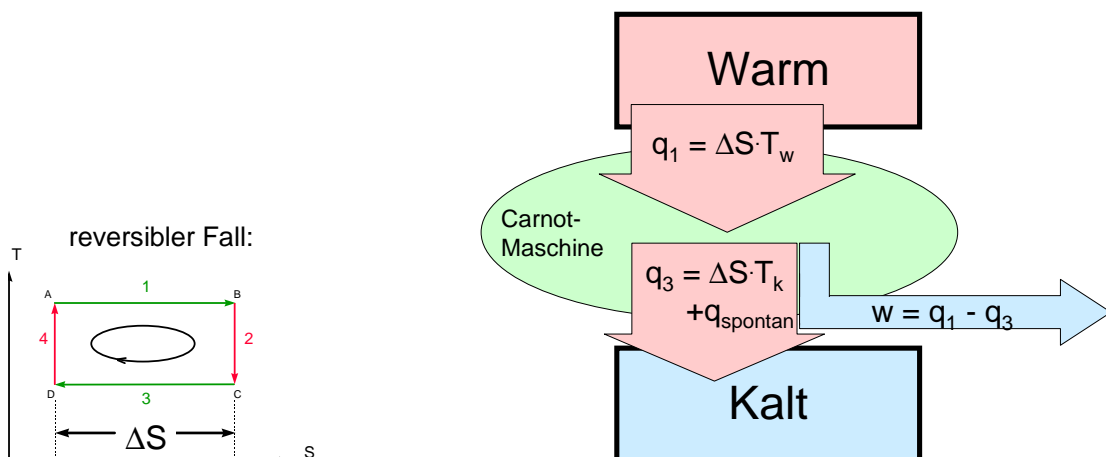
Andererseits lässt sich jeder beliebige zyklische Weg im PV-Diagramm durch einen Satz von gekoppelten Carnot-Prozessen so „ausfüllen“, dass sich diese im Inneren des geschlossenen Gebildes paarweise berühren und außen den Umriss des zyklischen Weges exakt nachzeichnen (Abb. rechts). Da an den

Berührungsstellen zwischen einzelnen Carnot-Prozessen deren Ablauf entgegengesetzt, die betraglichen Änderungen aller Zustandsgrößen jedoch identisch sind, heben sich dort sämtliche Beiträge von  $w$ ,  $q$  und  $S$  gegenseitig auf. Addiert man also alle Werte für  $\Delta w$ ,  $\Delta q$  und  $\Delta S$  der einzelnen Carnot-Schritte, so erhält man genau die Werte, die dem Ablauf des äußeren Umrisses entsprechen. Alle Befunde, die für den Carnot-Prozess bezüglich Wirkungsgrad und Entropieänderung gefunden wurden, gelten auch für eine Summe von Carnot-Prozessen und somit für jeden beliebigen reversiblen Prozess im PV-Diagramm.

Damit wird der **maximale Wirkungsgrad  $\eta_{\max}$  für alle Wärmekraftmaschinen** durch die Carnotsche Formulierung festgelegt:

$$\eta_{\max} = \frac{T_w - T_k}{T_w}$$

Ein größerer Wirkungsgrad als  $\eta_{\max}$  kann definitiv mit keiner Konstruktion erreicht werden. Um diesen Maximalwert zu erreichen, muss die betrachtete Wärmekraftmaschine, wie die Carnot-Maschine auch, reversibel betrieben werden. Dann, und nur dann, kann  $\eta_{\max}$  ausgeschöpft werden. Das bedeutet aber auch, dass in diesem Fall die Maschine nicht spontan arbeitet, da die Entropie konstant wäre. In der Praxis muss daher ein gewisser Wärmebetrag ( $q_{\text{spontan}}$ ) „geopfert“ werden, um Entropie zu erzeugen und damit einen spontanen Ablauf zu gewährleisten. Der Wirkungsgrad wird dadurch natürlich verkleinert. Die Situation stellt sich damit (am Beispiel der Carnot-Maschine) schematisch folgendermaßen dar:



Die bereits bei der Carnot-Maschine angestellten Grenzwertbetrachtungen gelten für jede beliebige Wärmekraftmaschine. Ihr Wirkungsgrad tendiert gegen eins, wenn die obere Temperatur beliebig groß und/oder die untere Temperatur beliebig klein gewählt wird.

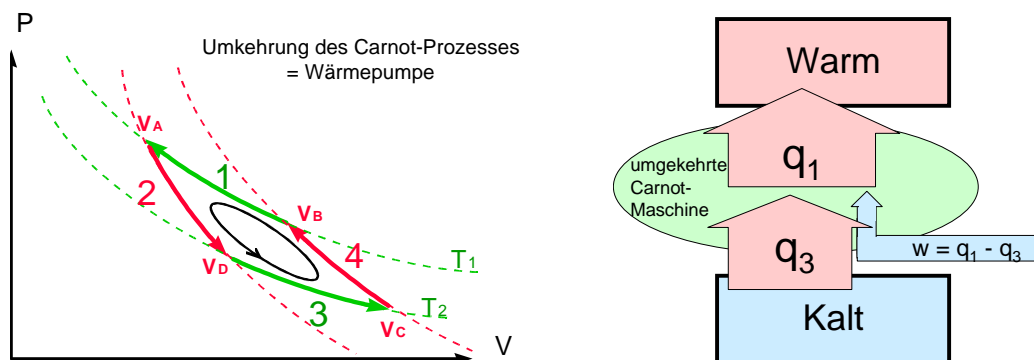
Die Verallgemeinerung der Carnot-Maschine auf alle reversiblen Prozesse ermöglicht auch den abschließenden Nachweis, dass es sich bei der Entropie um eine Zustandsfunktion handelt. Wie bei der Carnot-Maschine selbst ist auch bei einem beliebigen zyklischen (und damit reversiblen) Durchlaufen eines Weges



im PV-Diagramm die Entropie von Anfangs- und Endpunkt identisch. Damit ist jedem Punkt im PV-Diagramm genau ein Entropiewert zuzuordnen, das Kennzeichen einer Zustandsfunktion.

Die Formulierung des maximalen Wirkungsgrads einer Wärmekraftmaschine bietet die Möglichkeit, sie zur Festlegung der absoluten Temperaturskala zu nutzen (s. Kapitel 2.2). Legt man einen Fixpunkt fest (z.B.  $T_w$  oder  $T_k$  als Tripelpunkt des Wassers), so kann man über die Beziehung  $\eta_{\max} = (T_w - T_k)/T_w$  eine zweite Temperatur ( $T_k$  oder  $T_w$ ) über den maximalen Wirkungsgrad bestimmen. Diese Methode wurde von William Thomson (Lord Kelvin) genutzt um die **thermodynamische Temperaturskala** einzuführen.

Der Zyklus einer Wärmekraftmaschine (beispielsweise der einer Carnot-Maschine) kann auch in umgekehrter Richtung durchlaufen werden. Dabei wird, unter Aufwenden von Arbeit, Wärme von einem kalten Wärmebad in ein warmes transportiert:



Eine nach diesem Prinzip arbeitende Maschine wird als **Wärmepumpe** bezeichnet. Sie kann genutzt werden, um tiefe Temperaturen  $T_k$  zu erreichen (Kühlmaschine), oder um die Temperatur  $T_w$  in einem warmen Raum auf Kosten der Umgebung weiter zu erhöhen (Wärmepumpe zur Heizung von Wohnräumen). Auch solche Aggregate besitzen Kenngrößen, die ihre Effektivitäten benennen. In diesen Fällen spricht man, da sie größere Werte als eins annehmen können, nicht von Wirkungsgraden (für die streng gilt:  $\eta \leq 1$ ), sondern von Leistungskoeffizienten  $c$  (oder von dem "cop", dem „Coefficient of Performance“).

Für Kühlmaschinen kann der Maximalwert von  $c$  analog zum Wirkungsgrad  $\eta$  abgeleitet werden:

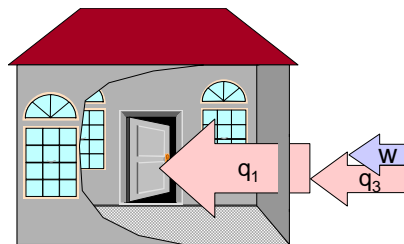
$$c_{\max} = \frac{|q_3|}{|w|} = \frac{T_k}{T_w - T_k}$$

Der maximal erreichbare Leistungskoeffizient einer Kühlmaschine ist also umso höher, je geringer der Temperaturunterschied  $T_w - T_k$  ist.

Entsprechend erhält man für eine als Heizung verwendete Wärmepumpe den Ausdruck:

$$c_{\max} = \frac{|q_1|}{|w|} = \frac{T_w}{T_w - T_k}$$

Auch eine als Heizung verwendete Wärmepumpe arbeitet umso effektiver, je geringer der Temperaturunterschied zwischen den beiden Medien wird. Sie erreicht dabei sehr leicht maximale Leistungskoeffizienten, die ein Vielfaches von eins betragen. Bei Temperaturbedingungen von 20°C (innen) und 5°C (außen) erhält man beispielsweise einen theoretischen Maximalwert von  $c_{\max} = 19,5$ . Die technisch tatsächlich unter diesen Bedingungen erreichbaren Leistungskoeffizienten liegen weit darunter (etwa bei 2 bis 3), trotzdem wird dem Innenraum dabei eine Wärmemenge zugeführt, die immerhin dem Doppelten der verbrauchten (beispielsweise elektrischen) Energie entspricht.



Damit können solche Wärmepumpen als Raumheizung durchaus mit anderen Systemen konkurrieren.

### 3 Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

#### 3.1 Temperaturabhängigkeit der Entropie

Versucht man, mit physikalischen Methoden immer tiefere Temperaturen zu erreichen, so stellt man fest, dass der dazu nötige Aufwand umso größer wird, je näher man dem absoluten Nullpunkt der Temperatur kommt ( $T = -273,15^\circ\text{C}$  bzw. 0 K). Da es trotz vieler Versuche nie gelang, diesen absoluten Nullpunkt zu erreichen oder gar zu unterschreiten, wurde postuliert, dass er einen natürlichen, unerreichbaren Grenzwert darstellt. Diese Erfahrung wurde zur Grundlage der empirischen Formulierung des Dritten Hauptsatzes der Thermodynamik (W. Nernst, 1912):

**Es ist unmöglich, den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen.**

Bei der thermodynamischen Betrachtung des Problems wurde schnell klar, dass wieder die Entropie die entscheidende Rolle spielt, wenn es um eine präzise Begründung für dieses Phänomen geht. Allein aufgrund der Definition der Entropieänderung als  $dq/T$  wird klar, dass diese für Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts eine besondere Bedeutung bekommt..

Im Folgenden soll die Entropieänderung, für eine Substanz im Verlauf eines großen Temperaturintervalls bis hin zum absoluten Nullpunkt formuliert werden. Entzieht man einer Substanz reversibel Wärme, so lässt sich die damit verbundene Entropieänderung formulieren als:

$$dS = \frac{dq}{T}$$

Wird dieser Vorgang bei konstantem Druck ausgeführt, so gilt mit  $dq = dH$ :

$$dS = \frac{dH}{T}$$

Finden dabei keine Phasenumwandlungen statt, so ist die Änderung der Enthalpie über die Wärmekapazität  $C_P(T) = dH/dT$  zu beschreiben. Dann gilt  $dH = C_P(T) dT$  und somit:

$$dS = \frac{C_P(T) dT}{T}$$

Damit erhält man für die gesamte Entropieänderung von  $T_1$  nach  $T_2$ , wenn in diesem Temperaturbereich keine Phasenumwandlungen stattfinden:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} dT$$

Am Ort von Phasenumwandlungen sieht die Situation anders aus. Die Wärmekapazität ist hier nicht definiert (sie wäre unendlich groß). Die hier fließende Wärme wird bei der Phasenumwandlungstemperatur  $T_{tr}$  durch die Phasenumwandlungsenthalpie  $\Delta_{tr}H$  bestimmt, für die entsprechende Entropieänderung ergibt sich der Betrag:

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}}$$

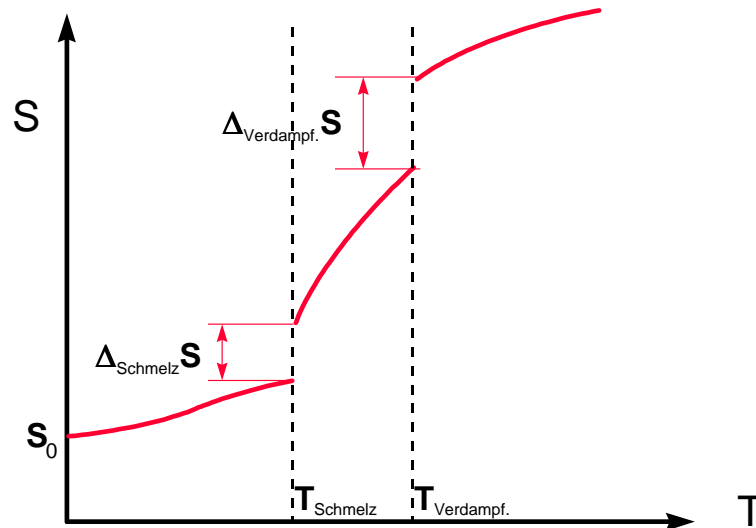
Die Entropieänderung  $\Delta_{tr}S$  wird sinnigerweise als **Phasenumwandlungs-entropie** bezeichnet. Die abkühlungsbedingte Entropieänderung einer Substanz lässt sich also allgemein formulieren als:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{tr1}} \frac{C_P(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{tr1}H}{T_{tr1}} + \int_{T_{tr1}}^{T_{tr2}} \frac{C_P(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{tr2}H}{T_{tr2}} + \int_{T_{tr2}}^{T_{tr3}} \frac{C_P(T)}{T} dT + \dots$$

Auf diese Weise lässt sich die Entropieänderung einer Substanz in einem Temperaturfenster zwischen der Umgebungstemperatur und dem absoluten Nullpunkt berechnen. Die mit dem Aufheizen und Abkühlen verbundenen Entropieänderungen sind betraglich gleich, besitzen aber unterschiedliche Vorzeichen. Bei zwei Phasenumwandlungen (Schmelzen und Verdampfen) erhält man beispielsweise für das Aufheizen zwischen 0 K und T:

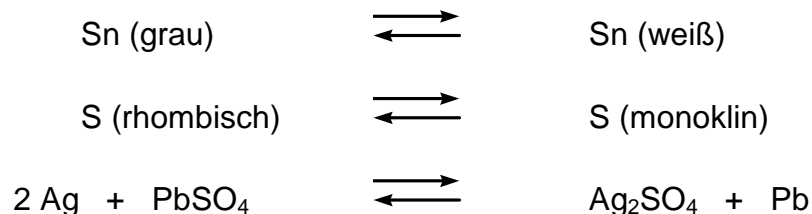
$$\Delta S = \int_0^{T_{\text{Schmelz}}} \frac{C_P(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{Schmelz}} H}{T_{\text{Schmelz}}} + \int_{T_{\text{Schmelz}}}^{T_{\text{Verdampf}}} \frac{C_P(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{Verdampf}} H}{T_{\text{Verdampf}}} + \int_{T_{\text{Verdampf}}}^T \frac{C_P(T)}{T} dT$$

was sich in einer Auftragung von S gegen T folgendermaßen darstellen lässt:

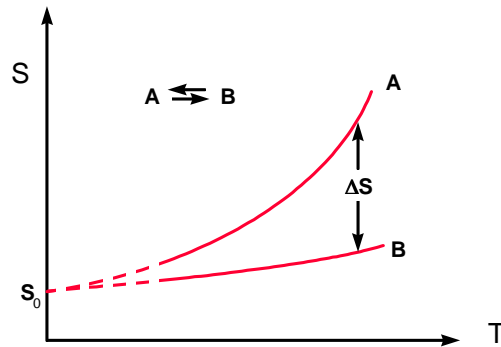


Wäre die Größe  $S_0$  bekannt, so könnte man neben der relativen Änderung der Entropie auch deren Absolutbetrag bestimmen. Da bisher der Absolutwert einer Entropie nicht einmal definiert ist, müssen hierzu noch grundsätzliche Überlegungen angestellt werden. Diese beruhen insbesondere auf experimentellen Beobachtungen von T.W. Richards (um 1900).

Richards beobachtete Systeme, bei denen jeweils zwei Zustände bei konstanter Temperatur miteinander im Gleichgewicht stehen, also isotherme Zustandsänderungen  $A \rightleftharpoons B$  wie z.B.:



Er bestimmte dabei die Entropieänderungen im Verlauf solcher Umwandlungen und stellte fest, dass diese umso kleiner wurden, je niedriger er die Temperatur wählte. Eine Auftragung einer solchen Reaktionsentropie  $\Delta_r S$  gegen die Temperatur ergab etwa folgenden Verlauf:



Nernst zog aus dieser Beobachtung den Schluss, dass die Reaktionsentropien isothermer Prozesse bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen Null tendieren. Er formulierte damit das **Nernst'sche Wärmetheorem**, das als die erste thermodynamische Formulierung des Dritten Hauptsatzes gilt:

**Die mit einem isothermen Prozess verbundene Entropieänderung strebt gegen Null, wenn man sich dem absoluten Nullpunkt nähert.**

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta_r S = 0$$

Später fand man heraus, dass dieses Theorem nur für Prozesse gilt, die sich in einem stabilen Gleichgewichtszustand befinden. Max Planck ging einige Jahre später (1912) noch einen Schritt weiter. Er postulierte, dass Entropieunterschiede nicht zwischen Reaktionspartnern eines chemischen Gleichgewichts, sondern zwischen allen Stoffen verschwinden. Das bedeutet, dass am absoluten Nullpunkt jedes System die gleiche absolute Entropie besitzt. Er definierte darüber hinaus diesen Punkt als den Nullpunkt der Entropieskala. So lautet die **Planck'sche Formulierung des Dritten Hauptsatzes**:

**Die Entropie einer chemisch homogenen Substanz strebt gegen Null, wenn man sich dem absoluten Nullpunkt nähert.**

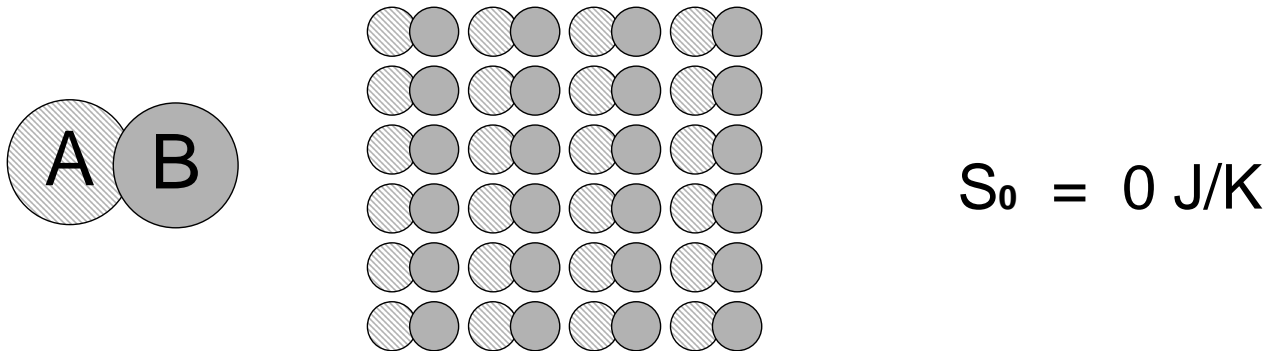
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Diese Formulierung kann als allgemeingültige thermodynamische Formulierung des Dritten Hauptsatzes gelten, wenn man zwei Bedingungen hinzufügt:

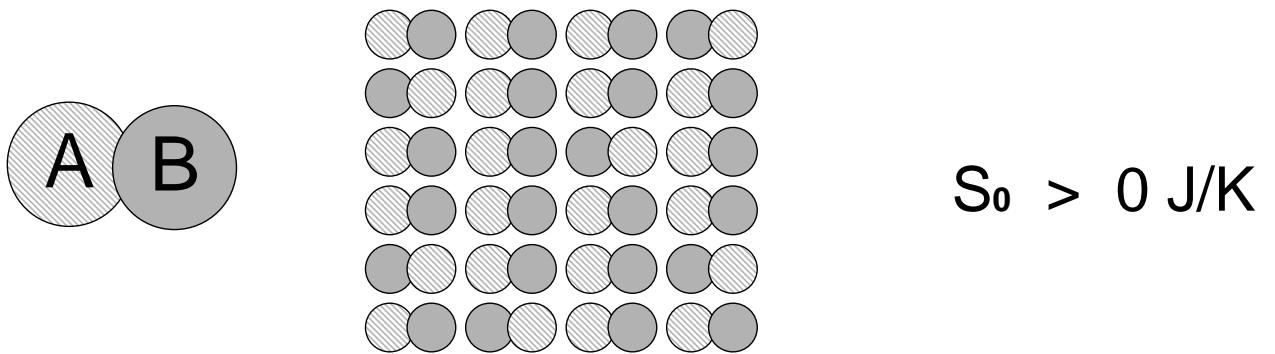
- Die Substanz muss bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt ideal kristallisieren, d.h. ihre Atome oder Moleküle müssen ideal geordnet vorliegen.
- Der Nullpunktsentropie der ideal kristallisierten Elemente muss der Wert Null zugeordnet werden. Das bedeutet, dass die trotz idealer Kristallstruktur noch vorhandene Unordnung der Elementarteilchen (z.B. Elektronenspins) vernachlässigt wird.

Aus der Planck'schen Formulierung des Dritten Hauptsatzes ( $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ ) folgt automatisch die Nernst'sche Formulierung ( $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta_r S = 0$ ), nicht aber umgekehrt. Aus der Planck'schen Aussage resultiert weiterhin, dass absolute Entropien berechnet werden können. Besitzt eine Substanz bei niedrigen Temperaturen einen eindeutigen, maximal geordneten kristallinen Zustand, so kann

man ihr am absoluten Nullpunkt die Entropie Null zuordnen, wie im folgenden Beispiel einer Substanz AB:

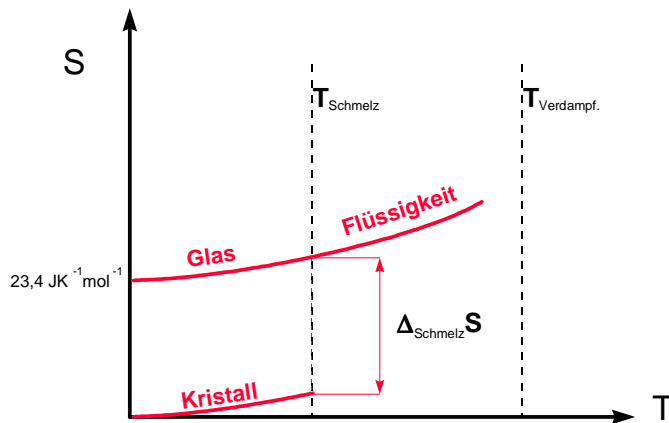


Verbleibt dagegen auch bei niedrigsten Temperaturen ein gewisses Maß an Unordnung, z.B. eine energetisch gleichwertige Umkehrung der Orientierung eines Moleküls im Kristallgitter, so erhält man eine positive Nullpunktsentropie:



Ein Beispiel für den letztgenannten Fall bildet Kohlenmonoxid, in dessen Kristallgitter der Einbau des Moleküls CO offensichtlich gleichermaßen in beiden Orientierungen möglich ist. Die daraus resultierende Nullpunktsentropie des Kohlenmonoxids beträgt  $4,2 \text{ J/(K Mol)}$ . Ähnliche Erscheinungen sind auch bei NO,  $\text{N}_2\text{O}$  und bei Wasser zu beobachten, in diesen Fällen liegen die Nullpunktsentropien zwischen  $3$  und  $6 \text{ J/(K Mol)}$ .

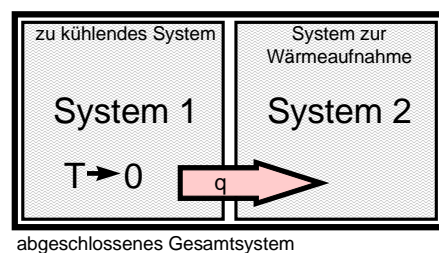
Häufig wird, insbesondere beim raschen Abkühlen einer Substanz, die Unordnung des flüssigen Phasenzustandes „eingefroren“. Eine unregelmäßige Struktur bleibt aus kinetischen Gründen erhalten, obwohl die geordnete Struktur energetisch günstiger wäre. Typische Vertreter solcher Zustände sind Gläser, beispielsweise glasartig erstarrtes Glycerin (Abb.).



Angesichts der nun sehr unterschiedlichen Formulierungen des Dritten Hauptsatzes („Der absolute Nullpunkt ist unerreichbar“ bzw.  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ ) stellt sich die Frage, welcher Zusammenhang zwischen dem Erreichen des absoluten Nullpunkts und dem Wert der Nullpunktsentropie besteht. Im Folgenden wird deshalb näher auf die Methodik zum Erreichen tiefer Temperaturen eingegangen.

### 3.2 Erzeugung tiefer Temperaturen

Möchte man eine Probe auf sehr tiefe Temperaturen bringen, so bedeutet dies, dass der Probe Wärme entzogen und diese gleichzeitig in ein anderes Medium abgeführt werden muss. Die Situation kann also folgendermaßen dargestellt werden:



Damit der Vorgang gemäß dem Zweiten Hauptsatz durchführbar ist, muss die Entropie, die in System 1 durch die Abfuhr von Wärme verringert wird, im System 2 mindestens im gleichen Maße erzeugt werden. Nach der Clausius'schen Ungleichung gilt:

$$\Delta S_{\text{ges}} \geq 0 \quad \text{und} \quad |\Delta S_1| \leq |\Delta S_2|$$

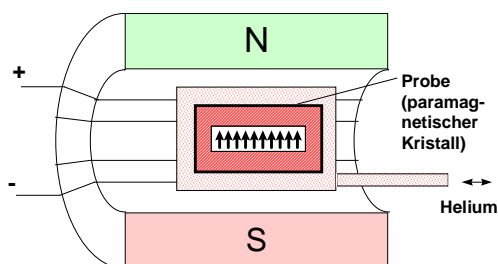
Für die Erzeugung von Entropie in System 2 bieten sich folgende Alternativen an:

- Die Erhöhung der Entropie des Systems 2 könnte direkt durch die zugeführte Wärme geschehen, was allerdings voraussetzen würde, dass das System 2 die niedrigere Temperatur besitzt. Da man aber gerade in System 1 die niedrigere Temperatur erreichen möchte, scheidet diese Variante aus.

- b) Die Entropie- bzw. Wärmezufuhr in System 2 könnte durch Hinzufügen von Arbeit vergrößert werden (die letztlich in Wärme umgewandelt würde), was den Wert von  $|\Delta S_2|$  auch bei höheren Temperaturen im System 2 ansteigen ließe. Diese Variante entspräche dem Prinzip der umgekehrten Carnot-Maschine. Theoretisch wäre dieses Prinzip anwendbar, auch wenn der Wirkungsgrad einer solchen Wärmepumpe mit  $T_1 \rightarrow 0$  stark nachlässt. In der Praxis scheitert die Wärmepumpe daran, dass die bekannten Kühlmaschinen auf gasförmige Medien angewiesen sind, die bei Temperaturen derart nahe dem absoluten Nullpunkt nicht mehr zur Verfügung stehen (selbst Helium ist hier flüssig).
- c) Die Entropie in System 2 könnte durch einen irreversiblen Prozess erzeugt werden. Dieser müsste über irgendeinen Mechanismus mit der Wärmeabfuhr aus System 1 gekoppelt sein, um dann letztere entropisch „anzutreiben“.

Am vielversprechendsten erscheint der unter Punkt c genannte Ansatz. Ein Beispiel hierfür wäre die adiabatische Expansion eines realen Gases mit anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (Joule-Thomson-Effekt) oder das Verdampfen einer flüssigen Substanz (Verdunstungskälte). Die Triebkraft dieses Vorgangs liegt im Entropiegewinn durch die Ausdehnung des gasförmigen Mediums. Die steigende potentielle Energie bei wachsendem Teilchenabstand verursacht eine reduzierte thermische Energie und somit eine Abkühlung. Tatsächlich kann so unter Verwendung von Helium eine Temperatur von 0,7 K erreicht werden. Darunter wird ein Verfahren praktiziert, das auf einem entsprechenden Effekt in einem Festkörper beruht, die so genannte **adiabatische Entmagnetisierung**.

Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist eine Substanz, die Elementarteilchen mit eigenen magnetischen Momenten besitzt, welche sich in einem äußeren Magnetfeld ausrichten (z.B. ungepaarte Elektronen bei paramagnetischen Substanzen wie Gadoliniumsulfat oder Manganchlorid). Die Versuchsanordnung besteht aus einer in einen Heliumstrom getauchten Probe, die sich zwischen den Polen eines Elektromagneten befindet:

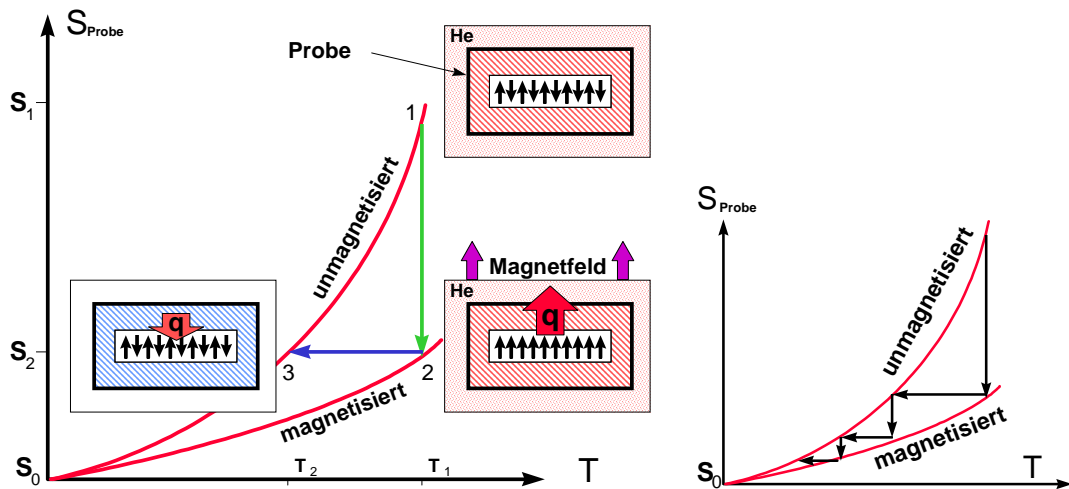


Der eigentliche Kühlvorgang besteht aus folgenden Einzelschritten:

- 1) **Ausgangszustand:** Die Probe befindet sich in einem Strom aus flüssigem Helium bei etwa 1 K, der Magnet ist abgeschaltet, die magnetischen Momente der Elementarteilchen sind regellos verteilt.
- 2) **Isotherme Magnetisierung:** Das Magnetfeld wird eingeschaltet und die magnetischen Momente ordnen sich parallel zum Magnetfeld. Da das System weiterhin in Kontakt mit dem flüssigen Helium steht, hat sich die Temperatur im Vergleich zu 1) nicht geändert, wohl aber die Entropie der Probe (sie sinkt bei gleichzeitiger Wärmeabfuhr an das Helium).

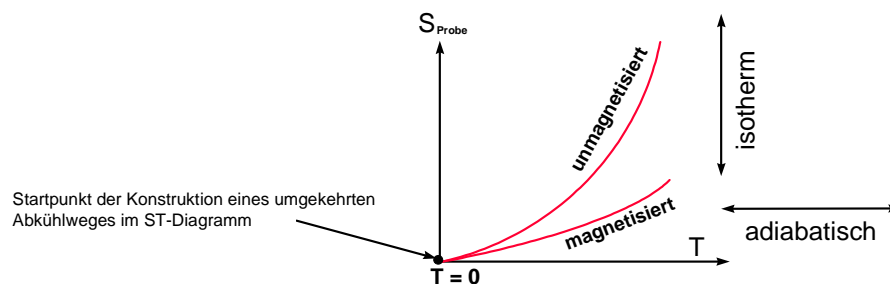


- 3) **Adiabatische Entmagnetisierung:** Das Helium wird entfernt, so dass der folgende Schritt adiabatisch verläuft. Das Magnetfeld wird abgeschaltet, wobei die magnetischen Momente spontan (unter Entropiegewinn) ihre unregelmäßige Anordnung zurückgewinnen. Dabei wird ihnen von der umgebenden Substanz (unter Entropieverlust) Wärme zugeführt. Insgesamt ist die Entropieänderung der Probe nahe Null, die Temperatur der Probe hat sich verringert (Abb. links).



Der Vorgang kann mehrfach wiederholt werden, so dass die Temperatur schrittweise weiter absinkt (Abb. rechts). Dabei wird die Probenmenge stufenweise vermindert und flüssiges Helium eingesetzt, das bei dem jeweils vorhergehenden Schritt abgekühlt wurde. Der Temperaturrekord, der über ein derartiges Verfahren erreicht wurde, liegt bei  $10^{-10}$  Kelvin (Helsinki 2008).

Trotz allem ist auf diese oder ähnliche Weise der absolute Nullpunkt nicht erreichbar. Gäbe es einen der Abbildung entsprechenden Zickzackkurs im ST-Diagramm, der wirklich zum absoluten Nullpunkt führen würde, so müsste sich dieser umgekehrt von  $T=0$  aus geometrisch konstruieren lassen. Da gemäß der Formulierungen des Dritten Hauptsatzes nach Nernst und Planck alle Entropieunterschiede am absoluten Nullpunkt verschwinden, sähe die Startbedingung etwa folgendermaßen aus:



Da wegen  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta_r S = 0$  keine Möglichkeit für einen isothermen Prozess und wegen der mit steigender Temperatur ansteigenden Entropie keine Möglichkeit für einen adiabatischen Prozess besteht, kann dieser erste Schritt (bzw. der

letzte Schritt bei der Abkühlung zum absoluten Nullpunkt) nicht formuliert werden.

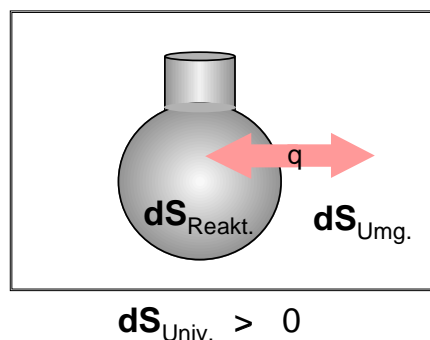
## 4 Gleichgewichte in geschlossenen Systemen

### 4.1 Freie Energie und Freie Enthalpie

Die drei Hauptsätze der Thermodynamik stellen strenggenommen rein physikalische Gesetzmäßigkeiten dar. Es stellt sich die Frage, welche Relevanz für den Bereich der Chemie besteht. Im Fall des Dritten Hauptsatzes ist der Bezug zur Chemie, abgesehen von echter Tieftemperaturchemie, am geringsten. Der Erste Hauptsatz ist als Erhaltungssatz der Energie von tiefgreifender Bedeutung, in seiner Aussage für chemische Abläufe allerdings recht trivial und in seiner Anwendung denkbar unkompliziert. Anders dagegen der Zweite Hauptsatz: Er besitzt entscheidende Bedeutung für die Beschreibung von chemischen Reaktionen und Gleichgewichtszuständen. Auf seiner grundlegenden Aussage, der Tendenz zur Erhöhung der Gesamtentropie in abgeschlossenen Systemen, beruht letztlich die Triebkraft für alle chemischen Prozesse. Im allgemeinsten Fall kann man als übergeordnetes abgeschlossenes System das gesamte Universum betrachten und formulieren:

$$dS_{\text{Universum}} \geq 0$$

Auf dieser Basis lassen sich alle spontan ablaufenden chemischen Reaktionen ( $dS > 0$ ) und Gleichgewichtszustände ( $dS = 0$ ) interpretieren. Der Ablauf einer chemischen Reaktion stellt sich thermodynamisch betrachtet folgendermaßen dar:



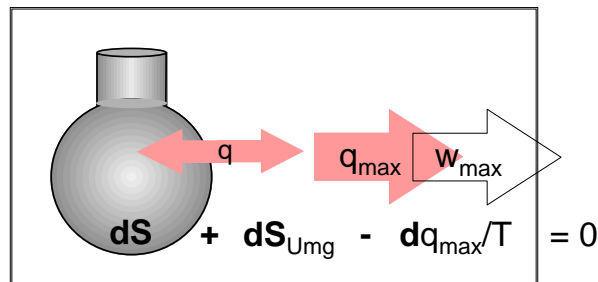
Die Änderung der Entropie des Universums, die mit dem Verlauf der Reaktion verbunden ist, besteht aus der Entropieänderung der Reaktionsmischung (im Folgenden einfach als  $dS$  bezeichnet) und der durch Wärmeaustausch bedingten Entropieänderung der Umgebung  $dS_{\text{Umg.}}$ . Sie lässt sich damit schreiben als:

$$dS_{\text{Universum}} = dS + dS_{\text{Umg.}} \geq 0$$

oder, mit  $dS = dq/T$  für den reversiblen, wärmeflussbedingten Anteil der Entropieänderung und unter Berücksichtigung der Vorzeichenumkehr von  $q$ :

$$dS_{\text{Universum}} = dS - dq/T \geq 0$$

Wieder bezieht sich  $dS_{\text{Universum}} > 0$  auf eine spontan ablaufende Reaktion und  $dS_{\text{Universum}} = 0$  auf den Gleichgewichtszustand. Die **Triebkraft** einer chemischen Reaktion misst sich daran, welche Menge an „nutzbarer Energie“ der Reaktion zu entnehmen wäre, ohne sie zu stoppen. Die nutzbare Energie einer chemischen Reaktion entspricht aber genau **der Wärme  $q_{\text{max}}$ , die man theoretisch der Reaktion entziehen und in Arbeit umwandeln könnte**, ohne durch die damit verbundene Entropieverminderung den zweiten Hauptsatz zu verletzen (s. Abbildung).



Die maximale theoretisch erzeugbare Arbeit, die unter den gegebenen Voraussetzungen zu erhalten wäre, steht in direkter Beziehung zu dem bereits formulierten Betrag von  $dS_{\text{Universum}}$ :

$$dw_{\text{max}}/T = -dq_{\text{max}}/T = -(dS + dS_{\text{Umg}}) = -dS_{\text{Universum}}$$

oder  $dw_{\text{max}} = -dq_{\text{max}} = -T dS_{\text{Universum}}$

**Die Größe  $(-T dS_{\text{Universum}})$  stellt damit ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion dar** und ist in der Chemie von zentraler Bedeutung. Aus der Definition von  $dS_{\text{Universum}}$  folgt:

$$-T dS_{\text{Universum}} = -T dS + dq \leq 0$$

Weiterhin gilt bei konstanter Temperatur und...

...bei konstantem Volumen:

$$dq = dU$$

$$-T dS_{\text{Universum}} = dU - T dS$$

$$(\text{und, mit } SdT = 0) = dU - TdS - SdT$$

$$= d(U - TS) \leq 0$$

$$= dF$$

...bei konstantem Druck:

$$dq = dH$$

$$-T dS_{\text{Universum}} = dH - T dS$$

$$(\text{mit } SdT = 0) = dH - TdS - SdT$$

$$= d(H - TS) \leq 0$$

$$= dG$$

**Freie Energie  $F = U - TS$**   
(häufig auch mit dem Kürzel "A" statt "F" bezeichnet)

**Freie Enthalpie  $G = H - TS$**

Die Ausdrücke Freie Energie  $F$  und Freie Enthalpie  $G$  haben jeweils bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck die gleiche Bedeutung wie die Schlüsselgröße  $-TdS_{\text{Universum}}$ , sie charakterisieren damit unter den gewählten Bedingungen die Triebkraft einer chemischen Reaktion. Damit folgen aus der thermodynamischen Formulierung des zweiten Hauptsatzes folgende Aussagen:

1) Eine Reaktion läuft dann und nur dann freiwillig ab, wenn die damit verbundene Änderung der Freien Energie (bei konstantem Volumen) bzw. der Freien Enthalpie (bei konstantem Druck) einen negativen Wert besitzt:

$$dF < 0 \quad \text{bzw.} \quad dG < 0$$

⇒ spontane Reaktion

2) Eine Reaktion läuft so lange ab, bis die Freie Energie (bei konstantem Volumen) oder die Freie Enthalpie (bei konstantem Druck) einen Minimalwert erreicht haben:

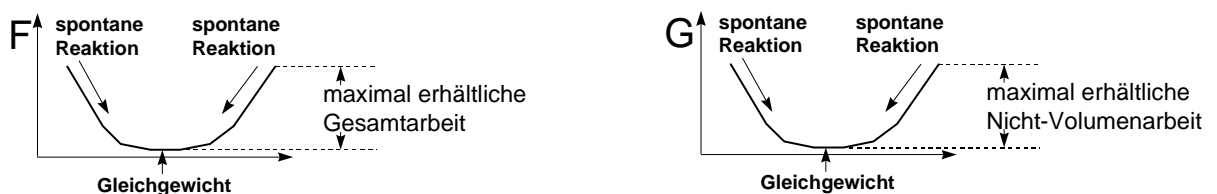
$$dF = 0 \quad \text{bzw.} \quad dG = 0$$

⇒ Gleichgewicht

3) Die maximale Arbeit, die aus einer chemischen Reaktion bezogen werden kann, entspricht bei konstantem Volumen der Änderung der Freien Energie. Die maximale Nicht-Volumenarbeit, die aus einer chemischen Reaktion bezogen werden kann, entspricht bei konstantem Druck der Änderung der Freien Enthalpie:

$$W_{\text{max}} = \Delta F \quad \text{bzw.} \quad W_{\text{max}} - W_{\text{Vol}} = \Delta G$$

**Zusammenfassung:**



Wie Energien und Enthalpien sind auch Freie Energien und Freie Enthalpien umfassend tabelliert. Freie Enthalpien sind wegen der größeren Bedeutung isobarer Reaktionsbedingungen auch von größerem Interesse. Um Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta_r G$  zu berechnen, wird (analog zu  $\Delta_r H$ ) von Freien Standard-Bildungsenthalpien ausgegangen. Unter Nutzung der Beziehung  $G = H - TS$  können aus Reaktionsenthalpien und Freien Reaktionsenthalpien die Reaktionsentropien berechnet werden.

Aufgrund der Definitionen von  $F$  und  $G$  ist ersichtlich, dass es sich jeweils um **Zustandsfunktionen** handelt, denn alle beteiligten Größen  $U$ ,  $H$ ,  $S$  und  $T$  sind ebenfalls Zustandsfunktionen.

Neben den Zustandsgrößen Innere Energie und Enthalpie sind somit zwei weitere Zustandsgrößen bekannt, die als „energetische“ Größe aufgefasst werden können. Alle vier Parameter stehen miteinander in Beziehung, zusammengefasst lauten ihre Definitionen:

$$\begin{aligned} dU &= dq + dw \\ dH &= dU + d(PV) = dq + dw + PdV + VdP \\ dF &= dU - d(TS) = dq + dw - SdT - TdS \\ dG &= dH - d(TS) = dq + dw + PdV + VdP - SdT - TdS \end{aligned}$$

Aus der Formulierung  $G = H - TS$  könnte man ableiten, dass die freie Enthalpie aus einem „Energieterm“ („ $H$ “) und einem „Entropieterm“ („ $-TS$ “) besteht. In Wirklichkeit repräsentiert auch  $H$  einen „Entropieterm“, nämlich das Produkt aus Temperatur und der Entropiezunahme der Umgebung. Trotzdem wird das genannte Bild häufig herangezogen, um den Verlauf chemischer Reaktionen zu interpretieren. Man nennt Reaktionen, deren Triebkraft hauptsächlich auf dem Term „ $-TS$ “ beruht, „entropiegetrieben“. Der Einfluss des „Entropieterms“ wird durch die Temperatur bestimmt. Beispiele:

- Die Verdunstung einer Flüssigkeit: Der Übergang von der flüssigen Phase zur Gasphase vergrößert in starkem Maße das den Teilchen zur Verfügung stehende Volumen. Die dadurch bedingte Entropiezunahme treibt die Reaktion.
- Polykondensation von Polyestern oder Polyamiden: Die bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassermoleküle sorgen für einen großen positiven Entropiebeitrag.
- Bildung von Chelatkomplexen in wässriger Phase: Die bei dem Vorgang der Chelatbildung freigesetzten Wassermoleküle der Hydrathülle verursachen eine Entropiezunahme.

Tatsächlich ist die Entropiezunahme die Triebkraft *aller* spontan ablaufenden Reaktionen, nur wird diese in vielen Fällen durch die Erwärmung der Umgebung verursacht. Die unter a) bis c) genannten Reaktionen sollten also richtiger als „von der Entropieänderung des Reaktionsgemisches getrieben“ bezeichnet werden.

## 4.2 Die Fundamentalgleichungen

Nach dem ersten Hauptsatz gilt folgender, bereits geläufiger Zusammenhang:

$$dU = dq + dw$$

Für *reversible* Prozesse gilt  $dw = -PdV$  und, gemäß dem zweiten Hauptsatz,  $dS = dq/T$ ; also folgt:

$$dU_{\text{rev}} = TdS - PdV$$

Diese Formulierung ist damit zunächst auf reversible Vorgänge beschränkt. Aber: gilt sie für einen reversiblen Weg von 1 nach 2 (s. Abb.), dann muss sie auch für jeden beliebigen irreversiblen Weg von 1 nach 2 gelten, denn  $U(S,V)$  ist als Zustandsfunktion unabhängig vom zurückgelegten Weg:



Es gilt also grundsätzlich für alle Systeme das Gesetz

$$dU = TdS - PdV$$

Diese Gleichung wird, ihrer großen Bedeutung wegen, **Fundamentalgleichung** genannt. Die Innere Energie  $U$  lässt sich statt in  $S$  und  $V$  auch als Funktion vieler anderer Zustandsgrößen darstellen. In keinem anderen Fall könnte man dann jedoch einen ähnlichen Zusammenhang formulieren wie dies in Form der Fundamentalgleichung mit  $S$  und  $V$  möglich ist. Man nennt deshalb  $S$  und  $V$  die **natürlichen Variablen** der Inneren Energie. Das dazugehörige totale Differential

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

führt mit der Fundamentalgleichung  $dU = T dS - P dV$

über Koeffizientenvergleich zu:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Auf diese Weise werden völlig neue thermodynamische Zusammenhänge gewonnen, die für sich gesehen wenig anschaulich sind, aber trotzdem eine wichtige Rolle spielen können. So stellt beispielsweise die linke Gleichung eine weitere thermodynamische Definition der Temperatur dar.

Es liegt nun nahe, für die verwandten Zustandsgrößen  $H$ ,  $F$  und  $G$  nach ähnlichen Zusammenhängen zu suchen. Die Ansätze dazu entsprechen der beschriebenen Herleitung für die Innere Energie.

Fundamentalgleichung für die **Enthalpie**:

Es gilt nach der Definition der Enthalpie und unter Nutzung der Fundamentalgleichung der Inneren Energie

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

Fundamentalgleichung für die **Freie Energie**:

Man erhält mit der Definition der Freien Energie und unter Nutzung der Fundamentalgleichung der Inneren Energie

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV$$

Und schließlich die Fundamentalgleichung für die **Freie Enthalpie**:

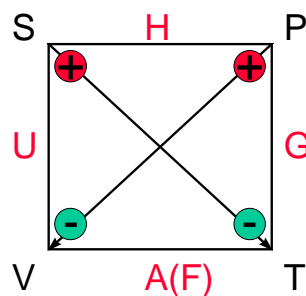
Über die Definition der Freien Enthalpie und unter Nutzung der Fundamentalgleichung der Enthalpie erhält man

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP$$

An sich sind diese Herleitungen nicht unbedingt aufwendig; trotzdem kursiert ein Merkschema, das die zugeordneten natürlichen Variablen und die Fundamentalgleichungen relativ einprägsam zusammenfasst:



Die vier Funktionen U, H, F (bzw. A) und G stehen dabei auf den Seiten des Quadrats, jeweils in direkter Nachbarschaft dazu die entsprechenden natürlichen Variablen (z.B. S und V für U). Die Vorfaktoren der in den Fundamentalgleichungen als Differentialausdrücke verwendeten natürlichen Variablen stehen jeweils diagonal gegenüber (z.B. T für dS und P für dV). Die Differentialausdrücke, deren Variablen im Diagramm mit „⊕“, markiert sind (dS und dP) werden stets mit positivem Vorzeichen, die anderen (dV und dT) mit negativem Vorzeichen versehen (z.B. +TdS und -PdV). Im englischsprachigen Raum kennt man für dieses Schema die Eselsbrücke „SHiP UG VAT“, was zugegebe-

nermaßen nicht besonders viel Sinn macht, sich aber vielleicht gerade deswegen gut einprägen lässt.

### 4.3 Die Abhängigkeit der Freien Enthalpie von Temperatur und Druck

Die Frage nach der Temperatur- und Druckabhängigkeit von G wird direkt durch die Fundamentalgleichung für die Freie Enthalpie beantwortet:

$$dG = -SdT + VdP$$

Für die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck gilt daher zunächst die bereits bekannte Formulierung:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Da die Entropie stets einen positiven Wert besitzt, muss die Temperaturabhängigkeit zwangsläufig negativ sein, d.h. die Freie Enthalpie nimmt bei konstantem Druck mit der Temperatur ab. Aus diesem Ergebnis folgt auch, dass die Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie durch die Reaktionsentropie beschrieben wird:

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T}\right)_P = -\Delta_R S$$

**Das wiederum bedeutet, dass eine Reaktion mit steigender Temperatur dann an Triebkraft gewinnt, wenn die dazugehörige Reaktionsentropie positiv ist (und umgekehrt).** Häufig ist die mit einer chemischen Reaktion verbundene Entropieänderung nicht bekannt. Hierzu stellten W.J. Gibbs und H. von Helmholtz ausgehend von einer Größe G/T folgende Überlegung an:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P &= \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P T - G}{T^2} \\ &= \frac{-ST - G}{T^2} \\ &= \frac{-ST - (H - TS)}{T^2} \end{aligned}$$

und schließlich: 
$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{-H}{T^2}$$

oder, angewandt auf chemische Reaktionen:



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

Diese **Gibbs-Helmholtz-Gleichung** ermöglicht somit eine direkte Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Triebkraft der Reaktion aus der Wärmetönung (die im Allgemeinen bekannt oder leicht messbar ist). Ist die Reaktion exotherm ( $\Delta_R H < 0$ ), so steigt mit steigender Temperatur auch der Quotient  $\Delta_R G/T$  an. Folglich muss  $\Delta_R G$  zunehmen, wodurch die Reaktion an Triebkraft verliert. Für eine endotherme Reaktion gilt mit gewissen Einschränkungen (bei sehr kleinen Änderungen von  $\Delta_R G$  könnte der Einfluss der Temperatur im Nenner überwiegen und  $d\Delta_R G/dT$  könnte trotz positivem  $\Delta_R H$  ebenfalls positiv sein) die umgekehrte Schlussfolgerung. Dieser Zusammenhang ist die Grundlage des aus der Chemie bekannten **Gesetzes des kleinsten Zwangs** bei Variation der Temperatur.

Ein entsprechendes Gesetz ist auch bezüglich der Druckabhängigkeit bekannt. Um dies thermodynamisch zu untermauern, wird zunächst die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie zugrunde gelegt:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Das bedeutet, dass die Freie Enthalpie mit steigendem Druck grundsätzlich ( $V$  ist immer positiv) ansteigt. Daraus lässt sich für chemische Reaktionen leicht ableiten:

$$\left( \frac{\partial \Delta_R G}{\partial P} \right)_T = \Delta_R V$$

Im Gegensatz zu  $\Delta_R S$  ist diese Größe in der Praxis entweder zu vernachlässigen (z.B. bei ausschließlich festen bzw. flüssigen Reaktionspartnern) oder leicht messbar. Eine der Gibbs-Helmholtz-Gleichung entsprechende Berechnungsmethode für die Druckabhängigkeit ist also nicht notwendig. Die Konsequenzen dieses Zusammenhangs treten insbesondere dann zutage, wenn gasförmige Komponenten abreagieren oder entstehen: Steigt dabei das Volumen des Reaktionsgemisches ( $\Delta_R V > 0$ ), so nimmt die Triebkraft der Reaktion bei steigendem Druck ab. Sinkt das Volumen ( $\Delta_R V < 0$ ), so steigt die Triebkraft der Reaktion bei steigendem Druck an. Dies entspricht wieder exakt der Aussage des Gesetzes des kleinsten Zwangs.

Gleichgültig, ob die Temperatur oder der Druck verändert wird: eine chemische Reaktion zeigt in der Regel die Tendenz, einem äußeren Zwang auszuweichen, indem sie stets den Reaktionsablauf bevorzugt, bei dem die ursprünglichen Gegebenheiten bezüglich  $T$  und  $P$  angestrebt werden.

Ein solches Verhalten scheint in gewissem Sinne naturgegeben. Die anschauliche Betrachtung sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass der eigentliche Grund für dieses „Ausweichen“ des Systems wieder in einer Maximierung der Entropie zu sehen ist.

## 4.4 Das Chemische Potential

Die bisher betrachteten Abhängigkeiten der Freien Enthalpie beziehen sich auf rein physikalische Größen, nämlich auf die Temperatur und den Druck. Zur Betrachtung einer chemischen Reaktion muss ein Parameter eingebracht werden, der die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches beschreibt. Unter den Möglichkeiten, die sich hierfür anbieten, ist die Nutzung der Molzahl  $n$  sicherlich die praktikabelste. Dieser Parameter wurde bereits bei der Formulierung des idealen Gasgesetzes erwähnt, trat danach jedoch in den Hintergrund, da zwischenzeitlich nur reine Systeme betrachtet wurden.

Um die Zusammensetzung eines Gemisches zu beschreiben, werden Molzahlen eingeführt, die sich auf die einzelnen Komponenten (1, 2, 3, ... k) in jeweils einem Phasenzustand beziehen. Dann gilt:

$$n_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^k n_i$$

Mit der Einführung dieser Parameter wird die Freie Enthalpie auch eine Funktion der Größen  $n_i$ :

$$G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$$

Damit erweitert sich folgerichtig auch das Totale Differential von  $G$  zu:

$$\begin{aligned} dG &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots, n_k} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 + \dots \\ &= -S dT + V dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots, n_k} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 + \dots \end{aligned}$$

Somit hätte man die komplette Beschreibung aller Abhängigkeiten der Freien Enthalpie, die nun auch die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches berücksichtigt. Etwas unbefriedigend dabei ist, dass zwar die partiellen Differentiale nach  $T$  und  $P$ , nicht jedoch die nach den Molzahlen  $n$  durch andere physikalische Größen zu ersetzen sind. Die partielle Ableitung der Freien Enthalpie nach der Molzahl  $n_i$  einer Komponente  $i$  ist eine Größe, die stark stoffspezifisch ist. **Sie beschreibt den Beitrag der jeweiligen Komponente  $i$  zu der gesamten Freien Enthalpie**, und ist insbesondere in der Chemie von großer Bedeutung. Sie wird deswegen **Chemisches Potential** genannt und üblicherweise mit dem Kürzel  $\mu_i$  bezeichnet:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{k \neq i}}$$

Damit ist eine angenehme Vereinfachung des totalen Differentials von  $G$  möglich, es lautet nun:

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Die Größen  $\mu_i$  erscheinen etwas unanschaulich, besitzen jedoch eine konkrete Bedeutung. Komponenten, die (im positiven oder negativen Sinne) stark zur gesamten freien Enthalpie beitragen, besitzen ein betragsmäßig großes (positives oder negatives) chemisches Potential und umgekehrt. Bei Komponenten mit positiven Beiträgen zum chemischen Potential besitzt das Reaktionsgemisch die Tendenz, den Anteil der Komponente abzubauen. Dagegen werden Komponenten mit negativen Beiträgen zum chemischen Potential in einer gegebenen Reaktionsmischung bevorzugt angereichert.

#### 4.5 Das Chemische Gleichgewicht

Ausschlaggebende Bedeutung besitzt das chemische Potential bei der Betrachtung von chemischen Gleichgewichten. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt:

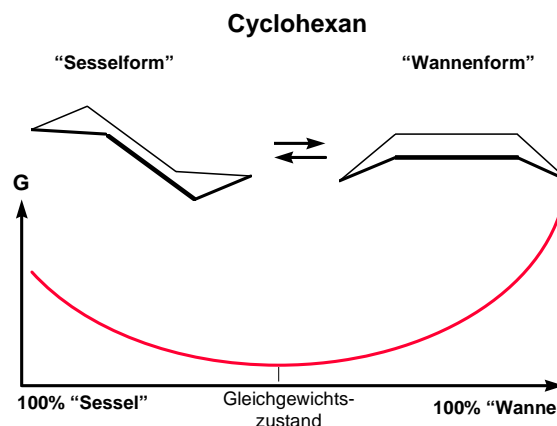
$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Gleichzeitig repräsentiert ein eingestelltes, stabiles Gleichgewicht den Fall eines statischen Zustands mit  $dS_{\text{Universum}} = 0$ , damit gilt auch:

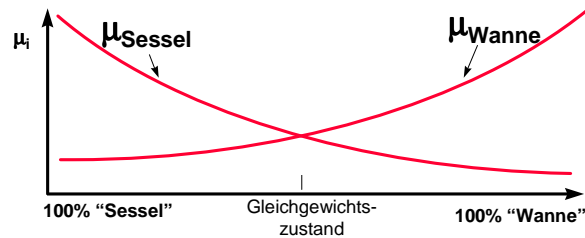
$$dG = 0$$

Daraus resultiert, dass bei Einstellung des Gleichgewichts ein Zustand vorliegt, bei dem sich die Beträge von  $\mu_i dn_i$  gegenseitig genau kompensieren. Gleichzeitig stellt dieser Punkt das Minimum von  $G(n_i)$  dar, da dieser Zustand von jedem anderen Punkt aus spontan angestrebt wird.

Um dies anschaulicher darzustellen, betrachten wir ein einfaches Gleichgewicht des Typs  $A \rightleftharpoons B$ , zum Beispiel das Gleichgewicht zwischen „Sessel-“ und „Wannenform“ des Cyclohexans in der Gasphase:



Dazu sei ein Verlauf der chemischen Potentiale postuliert, der etwa folgende Gestalt besitzt:



Befindet man sich an einem Punkt außerhalb des Gleichgewichtszustands (beispielsweise bei 100% „Sessel“), so ist das chemische Potential der Sesselform offensichtlich höher als das der „Wanne“. Jedes Molekül, das aus der Sesselform in die Wannenförmung übergeht, sorgt dann für eine Verminderung der gesamten Freien Enthalpie. Es resultiert ein spontaner Ablauf der Reaktion. Dabei ändern sich die chemischen Potentiale von „Wanne“ und „Sessel“ bis zu einem Punkt, wo diese gleich sind:

$$\mu_{\text{Sessel}} = \mu_{\text{Wanne}}$$

Mit  $dG_{P,T=\text{const.}} = \mu_{\text{Sessel}} dn_{\text{Sessel}} + \mu_{\text{Wanne}} dn_{\text{Wanne}}$

und  $dn_{\text{Sessel}} = - dn_{\text{Wanne}}$

folgt:  $dG = \mu_{\text{Sessel}} (dn_{\text{Sessel}} + dn_{\text{Wanne}}) = 0$

An diesem Punkt kann also ein Molekül „Sessel“ in ein Molekül „Wanne“ übergehen, ohne dass sich  $G$  verändert. Somit ist hier der statische Zustand eines Gleichgewichts erreicht, der dem Minimum der Enthalpiekurve entspricht. Das heißt, das Minimum der Enthalpiekurve ( $dG = 0$ ) fällt genau auf den Schnittpunkt der beiden Potentialkurven ( $\mu_{\text{Sessel}} = \mu_{\text{Wanne}}$ ).

Die Frage ist nun, warum und in welcher Weise sich das chemische Potential der beteiligten Komponenten mit ihrer Konzentration ändert. Betrachtet man den Punkt des Prozesses, an dem nur die reine Sesselform vorliegt, so gilt:

$$dG = -S dT + V dP + \mu_{\text{Sessel}} dn_{\text{Sessel}}$$

beziehungsweise, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck:

$$dG = \mu_{\text{Sessel}} dn_{\text{Sessel}}$$

Die Freie Enthalpie einer Menge von  $n$  Mol an reiner Sesselform errechnet sich aus deren molarer Freier Enthalpie  $G_{\text{Sessel}}^m$  nach:

$$G = G_{\text{Sessel}}^m n_{\text{Sessel}}$$

Durch Ableiten nach der Teilchenzahl  $n_{\text{Sessel}}$  erhält man dann:

$$dG/dn_{\text{Sessel}} = G^m_{\text{Sessel}}$$

Das heißt, dass für eine reine Substanz das chemische Potential gleich der molaren freien Enthalpie ist. Dann folgt für die reine Komponente, die man der Einfachheit halber zunächst in der Gasphase betrachtet:

$$\left( \frac{\partial \mu_{\text{Sessel}}}{\partial P_{\text{Sessel}}} \right)_T = \left( \frac{\partial G^m_{\text{Sessel}}}{\partial P_{\text{Sessel}}} \right)_T = V^m_{\text{Sessel}}$$

mit  $P_{\text{Sessel}}$  als Partialdruck des Cyclohexans in der Sesselform. Dieser Ausdruck gibt nun an, wie sich das chemische Potential verändert, wenn der Partialdruck des sesselförmigen Cyclohexans bzw. sein Mengenanteil sinkt. Das chemische Potential der Sesselform lässt sich dann an einem beliebigen Punkt des Reaktionsverlaufs berechnen:

$$\begin{aligned} d\mu_{\text{Sessel}} &= V^m_{\text{Sessel}} dP_{\text{Sessel}} \\ \mu_{\text{Sessel}} - \mu^0_{\text{Sessel}} &= \int_{P_0}^{P_{\text{Sessel}}} V^m_{\text{Sessel}} dP_{\text{Sessel}} \end{aligned}$$

mit  $\mu^0_{\text{Sessel}}$  als dem chemischen Potential des Ausgangszustands mit  $P_0$ . Unter Ansatz des idealen Gasgesetzes ( $PV_m = RT$ ) ergibt die Integration:

$$\mu_{\text{Sessel}} - \mu^0_{\text{Sessel}} = RT \ln \left( \frac{P_{\text{Sessel}}}{P_0} \right)$$

Definiert man den relativen Partialdruck  $\underline{P}_{\text{Sessel}}$  über die Relation  $P_{\text{Sessel}}/P_0$  als dimensionslose Größe, so erhält man schließlich:

$$\mu_{\text{Sessel}} = \mu^0_{\text{Sessel}} + RT \ln \underline{P}_{\text{Sessel}}$$

oder allgemein:

$$\mu_i = \mu^0_i + RT \ln \underline{P}_i$$

Diese Gleichung gibt die Abhängigkeit des chemischen Potentials einer Komponente von deren relativem Partialdruck an; sie gilt jedoch strenggenommen nur für die gasförmige Phase. Die experimentelle Erfahrung zeigt allerdings, dass für verdünnte Lösungen in guter Näherung eine entsprechende Formulierung unter Verwendung der relativen Konzentration  $\underline{c}$  anwendbar ist:

$$\mu_i \approx \mu^0_i + RT \ln \underline{c}_i$$

wobei sich  $\mu^0$  dann auf die Konzentration 1 Mol/l bezieht. Man kann diese Beziehung exakt formulieren, wenn man statt der Konzentration die so genannte (relative) **Aktivität  $\underline{a}$**  einführt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Der Wert der Aktivität wird dem der Konzentration umso ähnlicher, je verdünnter die Lösung ist:

$$\lim_{c \rightarrow 0} a = c$$

Mit Hilfe der soeben hergeleiteten Ausdrücke für die chemischen Potentiale in Abhängigkeit von Partialdruck und Aktivität bzw. Konzentration lässt sich nun die abschließende Gleichgewichtsbedingung formulieren. Aus dem Zusammenhang

$$\mu_{\text{Sessel}} = \mu_{\text{Wanne}}$$

folgt damit:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Sessel}}^0 + RT \ln p_{\text{Sessel}} &= \mu_{\text{Wanne}}^0 + RT \ln p_{\text{Wanne}} \\ \mu_{\text{Sessel}}^0 - \mu_{\text{Wanne}}^0 &= RT \ln p_{\text{Wanne}} - RT \ln p_{\text{Sessel}} \\ \mu_{\text{Sessel}}^0 - \mu_{\text{Wanne}}^0 &= RT \ln \left( \frac{p_{\text{Wanne}}}{p_{\text{Sessel}}} \right) \end{aligned}$$

Die Forderung nach Verwendung von dimensionslosen Relativgrößen für die Partialdrucke kann hier entfallen, da ein Quotient aus zwei dieser Größen gebildet wird. Auf der linken Seite der letzten Gleichung steht die Differenz der chemischen Potentiale, wenn jeweils die reinen Komponenten Sessel bzw. Wanne betrachtet werden. Diese ist identisch mit der Differenz der molaren Freien Enthalpien beider Zustände unter den gewählten Standardbedingungen:

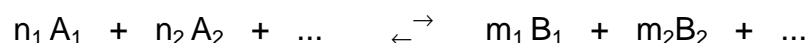
$$\mu_{\text{Sessel}}^0 - \mu_{\text{Wanne}}^0 = G_{\text{Sessel}}^0 - G_{\text{Wanne}}^0 = -\Delta_r G_{\text{Sessel} \rightarrow \text{Wanne}}^0$$

Folglich gilt:

$$\Delta_r G_{\text{Sessel} \rightarrow \text{Wanne}}^0 = -RT \ln \left( \frac{p_{\text{Wanne}}}{p_{\text{Sessel}}} \right)$$

Diese Gleichung, an dem Beispiel der Konformationsänderung des Cyclohexans exemplarisch abgeleitet, ist der zentrale Zusammenhang zur Beschreibung chemischer Gleichgewichte. Der Quotient der Partialdrucke besitzt bei festgelegter Temperatur einen konstanten Wert, der die Lage des Gleichgewichts beschreibt.

Dieses Ergebnis gilt entsprechend für alle Gleichgewichtsreaktionen des Typs  $A \rightleftharpoons B$ . Im Fall einer allgemeinen Reaktion



ist zu berücksichtigen, dass die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten A und B bei der Bilanzierung jeweils mit ihren stöchiometrischen Fakto-

ren  $n$  und  $m$  multipliziert werden müssen. Am Punkt des Gleichgewichts gilt dort:

$$n_1 \mu_{A1} + n_2 \mu_{A2} + \dots = m_1 \mu_{B1} + m_2 \mu_{B2} + \dots$$

oder:

$$n_1 (\mu_{A1}^0 + RT \ln \underline{P}_{A1}) + n_2 (\mu_{A2}^0 + RT \ln \underline{P}_{A2}) + \dots = m_1 (\mu_{B1}^0 + RT \ln \underline{P}_{B1}) + m_2 (\mu_{B2}^0 + RT \ln \underline{P}_{B2}) + \dots$$

Alle chemischen Potentiale mit dem Index „0“ lassen sich samt ihrer Vorfaktoren wieder unter Bildung der Freien Reaktionsenthalpie zusammenfassen und es gilt:

$$-\Delta_r G^0 = RT (-n_1 \ln \underline{P}_{A1} - n_2 \ln \underline{P}_{A2} - \dots + m_1 \ln \underline{P}_{B1} + m_2 \ln \underline{P}_{B2} + \dots)$$

und damit die **allgemeine Beziehung zwischen der Freien Reaktionsenthalpie und den Partialdrücken der Reaktionspartner im Gleichgewicht**:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \left( \frac{\underline{P}_{B1}^{m1} \cdot \underline{P}_{B2}^{m2} \cdot \dots}{\underline{P}_{A1}^{n1} \cdot \underline{P}_{A2}^{n2} \cdot \dots} \right)$$

Der Quotient der Partialdrücke ist damit unter gewählten Temperatur- und Druckbedingungen konstant und wird als **Gleichgewichtskonstante K** bezeichnet:

$$K = \left( \frac{\underline{P}_{B1}^{m1} \cdot \underline{P}_{B2}^{m2} \cdot \dots}{\underline{P}_{A1}^{n1} \cdot \underline{P}_{A2}^{n2} \cdot \dots} \right)$$

Wie erwähnt, können die Partialdrücke durch die Aktivitäten, oder, in mehr oder weniger guter Näherung, durch Konzentrationen ersetzt werden:

$$K = \left( \frac{\underline{a}_{B1}^{m1} \cdot \underline{a}_{B2}^{m2} \cdot \dots}{\underline{a}_{A1}^{n1} \cdot \underline{a}_{A2}^{n2} \cdot \dots} \right)$$

$$K \approx \left( \frac{\underline{c}_{B1}^{m1} \cdot \underline{c}_{B2}^{m2} \cdot \dots}{\underline{c}_{A1}^{n1} \cdot \underline{c}_{A2}^{n2} \cdot \dots} \right)$$

jeweils mit  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ .

Die Gleichgewichtskonstante enthält stets die Edukte im Nenner, die Produkte im Zähler. Die Tatsache, dass bei eingestelltem chemischem Gleichgewicht eine feste Relation zwischen den Anteilen der Reaktionspartner vorliegt, ist in der Chemie von weitreichender Bedeutung. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist allerdings, je nach Reaktion, mehr oder weniger stark temperatur- und druckab-

hängig, was sich notwendigerweise aus der Abhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie von T und P ergibt. Mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\left( \frac{\partial(\Delta_r G^0 / T)}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2}$$

ergibt sich (wegen  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ ) für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante die **van't Hoff'sche Beziehung**:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Bei Erwärmung des Reaktionsgemisches verschiebt sich somit für exotherme Reaktionen ( $\Delta_r H^0 < 0$ ) das Gleichgewicht zu den Edukten (K wird kleiner), für endotherme Reaktionen zu den Produkten (K wird größer). Dieser Zusammenhang stellt die Grundlage für das **Gesetz des kleinsten Zwangs** unter **Variation der Temperatur** dar.

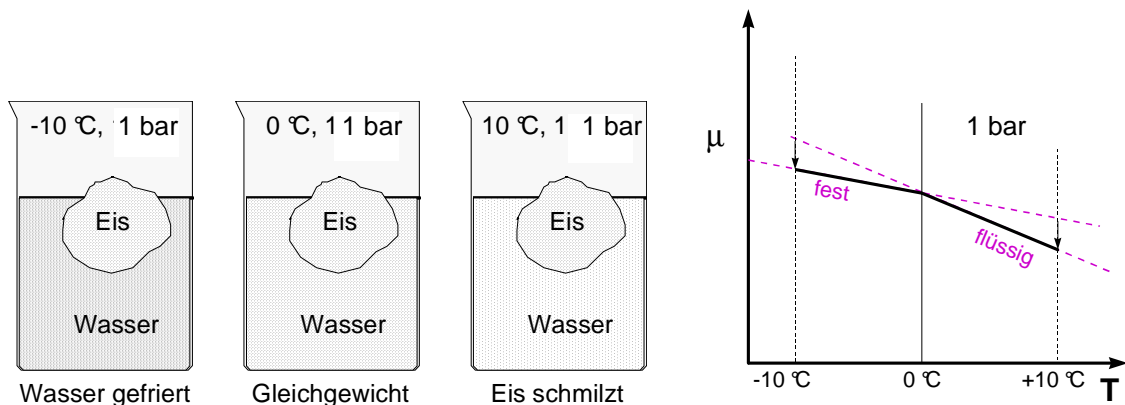
Ähnliches gilt für die Druckabhängigkeit der Lage eines chemischen Gleichgewichts. Allerdings führt ein entsprechender Ansatz zu dem Ergebnis, dass bei konstanter Temperatur die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante vom Druck verschwindet ( $\Delta_r G^0$  gilt für den festgelegten Standarddruck und ist damit wohl von der Temperatur, nicht aber vom Druck abhängig). Dies ist eigentlich zu erwarten, da im Unterschied zur Temperaturabhängigkeit die Druckabhängigkeit bereits in der Definition der Gleichgewichtskonstante berücksichtigt ist. Betrachtet man beispielsweise eine Reaktion des Typs  $A+B \rightleftharpoons C$ , wobei alle Reaktionsteilnehmer gasförmig vorliegen (z.B. die Reaktion von 2 NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), so gilt die Gleichgewichtskonstante  $K = P_C / (P_A \cdot P_B)$ . Verdoppelt man den Gesamtdruck durch Kompression des Reaktionsgemisches, so verändert sich der Quotient der Partialdrücke zunächst zu  $2P_C / (2P_A \cdot 2P_B)$ . Er wird damit halb so groß wie nach der Gleichgewichtsbedingung gefordert. Dies wird unter erneutem Anstreben des Gleichgewichts dadurch kompensiert, dass sich die Partialdrücke der Edukte (im Nenner) verringern, wobei der Partialdruck des Produkts (im Zähler) ansteigt. Aus jeweils zwei Molen Gas der Edukte (A und B) wird dabei je ein Mol C gebildet. Die Reaktion verläuft damit in diejenige Richtung, die zum teilweisen Abbau des von außen erzwungenen Druckanstiegs führt. Somit gilt auch im Fall der **Druckvariation** das **Gesetz des kleinsten Zwangs**, wonach das Reaktionsgleichgewicht stets dazu tendiert, die von außen auferlegte Veränderung zu kompensieren.

## 5 Phasengleichgewichte

### 5.1 Reine Phasen



Die für die chemischen Gleichgewichte abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten sind direkt auf alle denkbaren physikalischen Gleichgewichtszustände übertragbar. Auch hier sind die chemischen Potentiale der Komponenten in ihren jeweiligen Phasenzuständen die entscheidenden Größen, obwohl es sich nun nicht mehr um chemische Prozesse im eigentlichen Sinne handelt. Analog zu den chemischen Reaktionen verlaufen alle Phasenübergänge stets in diejenige Richtung, die zu einer Minimierung der chemischen Potentiale führt. Das Minimum der Gesamtheit der chemischen Potentiale (und damit der Freien Enthalpie des Systems) ist gleichbedeutend mit dem Phasengleichgewicht. Beispiel: Der Phasenübergang zwischen Eis und Wasser bei Normaldruck von 1 bar:

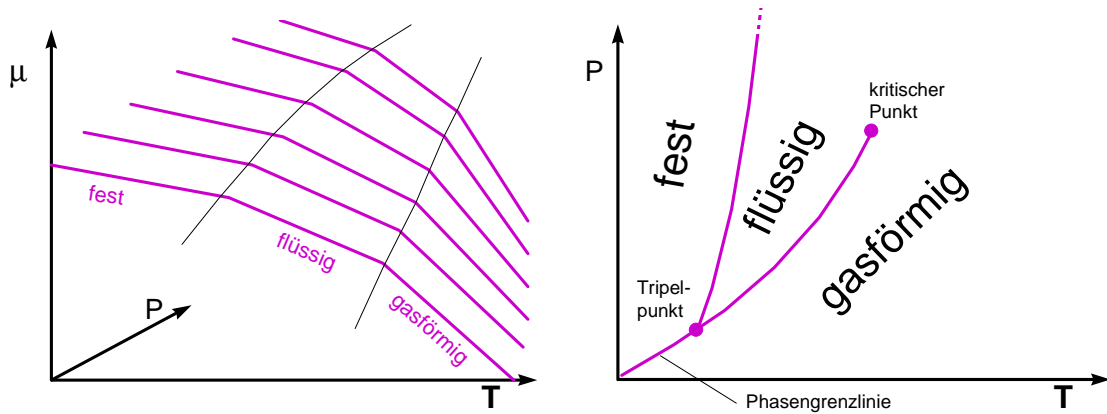


Bei einer Temperatur von  $-10^{\circ}\text{C}$  ist das chemische Potential von flüssigem Wasser höher als das von Eis. Jedes Molekül Wasser, das von der flüssigen in die feste Phase übergeht, verringert damit die Freie Enthalpie des Gesamtsystems. Das Gefrieren des Wassers ist somit unter diesen Umständen ein spontaner Vorgang. Bei einer Temperatur von  $+10^{\circ}\text{C}$  kehrt sich die Situation um: Das flüssige Wasser besitzt das niedrigere chemische Potential, der Schmelzvorgang verläuft spontan. Dazwischen, am Schnittpunkt der Linien für den festen und den flüssigen Zustand, existiert bei  $0^{\circ}\text{C}$  ein Punkt, wo jeglicher spontane Ablauf zum Stillstand kommt. An dieser Stelle gilt  $dG = 0$ , es besteht ein Phasengleichgewicht.

Allgemein lässt sich festhalten:

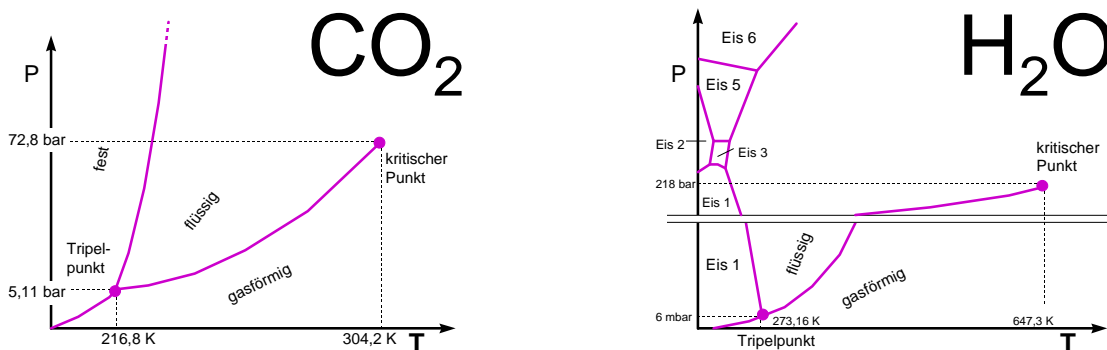
**Im Phasengleichgewicht besitzt eine chemische Substanz in allen vorliegenden Phasen das gleiche chemische Potential.**

Die chemischen Potentiale sind nun, wie bereits gezeigt, auch druckabhängig. Damit ist auch zu erwarten, dass sich unter Veränderung des Drucks die Positionen der Phasengleichgewichte auf der Temperaturachse verschieben (folgende Abb. links). Verbindet man die Schnittpunkte fest/flüssig bzw. flüssig/gasförmig miteinander, so erhält man in der Projektion auf die PT-Ebene das sogenannte **Phasendiagramm** als **PT-Diagramm** (Abb. rechts).



Im Phasendiagramm repräsentieren die Flächen zwischen den Linien die einzelnen Phasenzustände (z.B. fest, flüssig, gasförmig). Die Linien markieren diejenigen Kombinationen von P und T, bei denen stabile Phasengleichgewichte möglich sind (Koexistenzlinien). Außerdem enthält ein Phasendiagramm gewöhnlich mindestens zwei besonders ausgezeichnete Punkte: den **Tripelpunkt**, an dem die drei wichtigsten Phasenzustände fest/flüssig/gasförmig miteinander im Gleichgewicht stehen, und den **Kritischen Punkt**, der das Ende eines definierten Übergangs zwischen flüssiger und gasförmiger Phase markiert (s. Kapitel 3.3.2).

Beispiele für Phasendiagramme: Kohlendioxid und Wasser



Beschreibt man ein Phasendiagramm nicht mit den dafür üblichen Zustandsparametern P und T, sondern mittels P und V, so erhält man das in guter Näherung über die van-der-Waals-Funktion beschriebene **PV-Diagramm** (s. auch 3.3.2).

Die Phasengrenzlinien im PT-Diagramm lassen sich auch mathematisch exakt berechnen, was präzise Voraussagen bezüglich des Siede- und Schmelzverhaltens ermöglicht. Auf einer solchen Linie, also am Ort eines Phasengleichgewichts zwischen den Phasen 1 und 2, schneiden sich die Funktionsflächen ihrer chemischen Potentiale. Damit müssen zwei Voraussetzungen gelten:

$$\mu_1 = \mu_2$$

und

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

Das totale Differential des chemischen Potentials einer reinen Phase ist identisch mit dem der molaren Freien Enthalpie. Es folgt daher unter der Voraussetzung, dass sich die Phasen nicht mischen, in guter Näherung:

$$\begin{aligned}
 V^m_1 dP - S^m_1 dT &= V^m_2 dP - S^m_2 dT \\
 \text{und} \quad (V^m_1 - V^m_2) dP &= (S^m_1 - S^m_2) dT \\
 \Delta V^m dP &= \Delta S^m dT \\
 \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta S^m}{\Delta V^m}
 \end{aligned}$$

In Worten: die Steigung einer Phasengrenzlinie im PT-Diagramm ist gleich dem Quotienten aus der molaren Phasenumwandlungsentropie und der Änderung des Molvolumens. Dieser Zusammenhang gilt als das Gesetz von **Clausius-Clapeyron** für allgemeine Phasenumwandlungen. Angewandt auf einen Siedevorgang erhält man:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Verd}} S}{\Delta_{\text{Verd}} V}$$

Die Verdampfung ist ein reversibler Vorgang. Damit ist die molare Verdampfungsentropie gegeben durch  $\Delta_{\text{Verd}} S = \Delta_{\text{Verd}} H/T$ . Man erhält:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Verd}} H}{T \cdot \Delta_{\text{Verd}} V}$$

Bei der Betrachtung der Änderung des Molvolumens ist zu berücksichtigen, dass das Molvolumen einer Flüssigkeit im Allgemeinen etwa tausendmal kleiner ist als das eines Gases. Man kann daher bei der Differenzbildung den Volumenbeitrag der Flüssigkeit vernachlässigen und erhält:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Verd}} H}{T \cdot V^m_{\text{Gas}}}$$

nach dem idealen Gasgesetz folgt in guter Näherung für den **Verdampfungsvorgang**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta_{\text{Verd}} H}{RT_{\text{Verd}}^2}$$

Diese Gleichung gilt als das Clausius-Clapeyronsche Gesetz für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks. Entsprechend erhält man für den **Schmelzvorgang** den Zusammenhang:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Schmlz}} S}{\Delta_{\text{Schmlz}} V} = \frac{\Delta_{\text{Schmlz}} H}{T_{\text{Schmlz}} \cdot \Delta_{\text{Schmlz}} V}$$

Eine Vereinfachung unter Ansatz der Idealen Gasgleichung ist hier natürlich nicht möglich, da keine Gase beteiligt sind. Da im Allgemeinen die Volumenzunahme beim Schmelzvorgang wesentlich kleiner ist als bei der Verdampfung, ist folglich die zum Schmelzprozess gehörige Steigung  $dP/dT$  wesentlich größer.

Betrachtet man abschließend die **Sublimation**, so erhält man konsequenterweise:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Subl}} S}{\Delta_{\text{Subl}} V} = \frac{P \cdot \Delta_{\text{Subl}} H}{RT_{\text{Subl}}^2}$$

Sämtliche Koexistenzlinien im Phasendiagramm sind unter Verwendung der drei genannten Clausius-Clapeyronschen Beziehungen mathematisch beschreibbar.

## 5.2 Gemischte Phasen

Bisher wurden nur chemisch reine Phasen betrachtet. Wie verändert sich das Phasenverhalten eines Stoffes, wenn man weitere Komponenten, also chemisch unterscheidbare Stoffe hinzufügt? Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf ein System, das einige vereinfachende Voraussetzungen erfüllt:

- 1) Betrachtet wird ein Lösemittel, das genau drei Phasenzustände (fest, flüssig, gasförmig) einnehmen kann.
- 2) In der flüssigen Phase dieses Lösemittels sei eine Fremdschubstanz A gelöst; die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen des Lösemittels und des gelösten Stoffes seien vernachlässigbar.
- 3) Der gelöste Stoff A kann weder in das Gitter des festen Lösemittels eingebaut werden, noch kann er in die gasförmige Phase des Lösemittels gelangen. Es kann sich somit ausschließlich in der flüssigen Phase des Lösemittels aufhalten.

Für das chemische Potential des flüssigen Lösemittels  $\mu_{fl}$  bedeutet die Gegenwart des gelösten Stoffes A eine Veränderung, die durch die Verminderung seiner Konzentration bewirkt wird. Das Lösemittel wird durch den gelösten Stoff quasi verdünnt. Der ursprüngliche Wert des chemischen Potentials des reinen Lösemittels  $\mu_{fl}^*$  verändert sich dadurch zu:

$$\mu_{fl} = \mu_{fl}^* + RT \ln \underline{P}_{fl}$$

Der Partialdruck der reinen flüssigen Phase des Lösemittels wird im idealen Fall gegenüber dem Ausgangsdruck in dem Maße vermindert, in dem molare Anteile des Lösemittels durch die des gelösten Stoffes ersetzt werden. Der dimensionslose Relativdruck  $\underline{P}_{fl}$  ist damit gleichbedeutend mit dem **Molen-**

**bruch**  $x_{fl}$  der flüssigen Phase des Lösemittels (Raoult'sches Gesetz). Daher lässt sich ebenso gut schreiben:

$$\mu_{fl} = \mu_{fl}^* + RT \ln x_{fl}$$

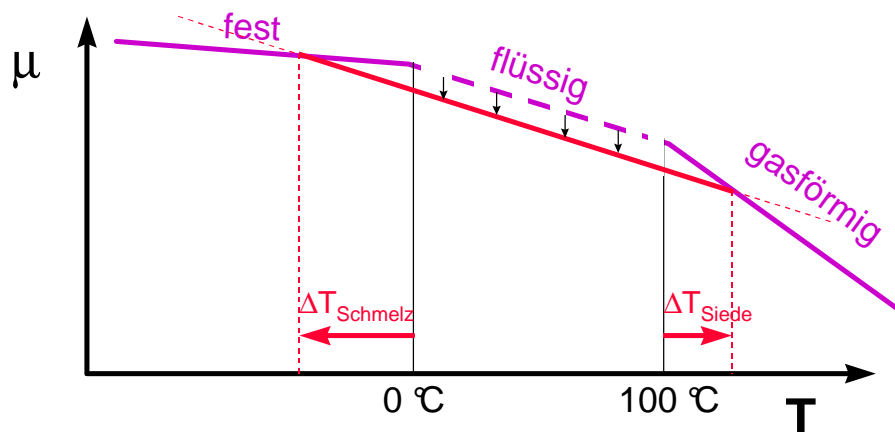
Definitionsgemäß müssen sich die Molenbrüche des Lösemittels und des gelösten Stoffes zum Wert 1 ergänzen. Es gilt also:

$$\mu_{fl} = \mu_{fl}^* + RT \ln (1-x_A)$$

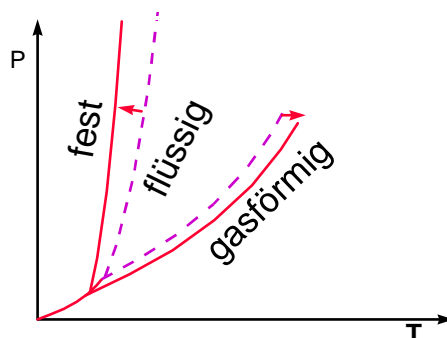
Betrachtet man den Term  $(1-x_A)$  als Ausschnitt aus einer Taylorreihe des Typs  $e^x = 1+x/1!+x^2/2!+x^3/3!+\dots$ , so kann man für  $\ln (1-x_A)$  bei kleinen Werten von  $x_A$  in guter Näherung die Größe  $(-x_A)$  einsetzen. Dann erhält man:

$$\mu_{fl} \approx \mu_{fl}^* + RT (-x_A)$$

Das bedeutet, dass das chemische Potential des flüssigen Lösemittels durch Zugabe eines gelösten Stoffes über den gesamten Temperaturbereich hinweg vermindert wird. Da aufgrund der gegebenen Voraussetzungen die chemischen Potentiale der festen und der gasförmigen Phase unbeeinflusst bleiben, hat dies Auswirkungen auf verschiedene markante Punkte im Verlauf des  $\mu$ -T-Diagramms (Abb.):



Diese Verschiebung erfolgt im Allgemeinen nicht genau parallel, d.h., die Steigung des Verlaufs von  $\mu(T)$  ist zumeist ebenfalls betroffen. Die Konsequenz dieser Veränderungen ist, dass sich die Fläche der flüssigen Phase im Phasendiagramm nach allen Seiten ausdehnt (Abb.).



Offensichtlich wird bei gegebenem Druck durch Zugabe des gelösten Stoffes die Schmelztemperatur erniedrigt und der Siedepunkt erhöht. Die veränderten Schmelz- und Siedepunkte sind durch den Ansatz des Phasengleichgewichts ( $\mu_1 = \mu_2$ ) errechenbar. Man erhält für die **Verschiebung des Schmelzpunkts** von  $T^*$  nach  $T$  (ohne Ableitung):

$$\Delta T \quad \cong \quad - \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{Schmlz}} H} \cdot x_A$$

Auf diese Weise lässt sich berechnen, wie groß die erwartete Schmelzpunkts-erniedrigung ist, die durch eine gegebene Menge an gelöstem Stoff bewirkt wird. Voraussetzung ist, dass sowohl die Einwaage als auch die Molmasse (und damit der Molenbruch) des gelösten Stoffes bekannt sind. Umgekehrt kann man durch Messung der Schmelzpunktserniedrigung bei bekannter Einwaage eines Stoffes dessen Molmasse ermitteln. Dieses Verfahren der Molmassenbestimmung wird unter der Bezeichnung *Kryoskopie* eingesetzt.

Die **Verschiebung des Siedepunkts** wird völlig analog berechnet. Aus dem Ansatz

$$\mu_{\text{gas}} \quad = \quad \mu_{\text{fl}}$$

folgt (ohne Ableitung):

$$\Delta T \quad = \quad \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{Verd}} H} \cdot x_A$$

Auch diese experimentelle Größe lässt sich zur Bestimmung der Molmasse heranziehen. Man spricht in diesem Fall von der so genannten *Ebullioskopie*.

Beide Phänomene lassen sich auch als Konsequenz des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik interpretieren. Die Prozesse „Verdampfen“ und „Gefrieren“ bedeuten stets, dass Lösemittelmoleküle von dem gelösten Stoff getrennt werden müssen. Dies führt zwangsläufig zu einer Erhöhung der Gesamtordnung des Systems. Die Gegenwart des gelösten Stoffes raubt damit sowohl dem Prozess „Verdampfen“ als auch dem Prozess „Gefrieren“ ein gewisses Maß an Triebkraft, das durch entsprechendes Überschreiten der Normalbedingungen bezüglich der Temperatur kompensiert werden muss.

### 5.3 Die Gibbs'sche Phasenregel

Fragt man bei einem System nach der Zahl der frei variierbaren Zustandsgrößen, also nach der Zahl der Freiheitsgrade, so hängt die Antwort davon ab, in welchem Phasenzustand sich das System befindet. So kann man beispielsweise in der Gasphase (bei festgelegter Stoffmenge) Temperatur und Druck frei wählen, wodurch dann automatisch das Volumen festgelegt wird. Gleiches gilt für die feste und die flüssige Phase. Das System hat innerhalb eines Phasenzustands also zwei Freiheitsgrade. Setzt man allerdings voraus, dass sich das System in einem Gleichgewicht zwischen zwei Phasen befindet (z.B.

auf der Verdampfungslinie), so besitzt es nur einen Freiheitsgrad. Am Tripelpunkt schließlich, bei einem Gleichgewicht zwischen drei Phasen, sind keine Freiheitsgrade mehr vorhanden.

Zwischen der Zahl der Phasen  $P$  und der Zahl der Freiheitsgrade  $F$  gibt es also folgende einfache Beziehung:

$$F = 3 - P$$

Berücksichtigt man weiter, dass auch mehr als eine Komponente auftreten kann (Zahl der Komponenten  $C > 1$ ), so erhöht sich die Zahl der Freiheitsgrade um jede zusätzliche Komponente, deren Konzentration ja frei wählbar ist, um den Wert eins. Man erhält damit:

$$F = 3 - P + (C - 1)$$

oder

$$F = C - P + 2$$

Nach dieser allgemeingültigen Formel, der so genannten Gibbs'schen Phasenregel, lässt sich die Zahl der Freiheitsgrade in jedem beliebigen System bestimmen. Sie erlaubt insbesondere bei sehr komplizierten Mischungen mit einer unbekanntem Anzahl an Phasenzuständen über eine einfache Betrachtung Rückschlüsse auf deren Phasenverhalten.

## 6 Elektrolytgleichgewichte

### 6.1 Elektrochemische Zellen und Elektromotorische Kraft

Bei der Einführung der freien Enthalpie in Kapitel 3.3 wurde festgehalten, dass die negative Änderung der freien Enthalpie, die mit einem Vorgang verbunden ist, mit der maximalen Nicht-Volumenarbeit gleichgesetzt werden kann. Eine sehr wichtige Art von Nicht-Volumenarbeit ist die Elektrische Arbeit  $w_{el}$ , die sich zum Beispiel bei der Verschiebung von Ionen in einem elektrischen Feld ergibt. Diese elektrische Arbeit errechnet sich aus dem Produkt aus Ladung und Potentialdifferenz. Es gilt:

$$w_{el} = n F E$$

Dabei steht  $n$  für die (dimensionslose) Zahl der ausgetauschten Ladungen pro Formelumsatz,  $E$  für die angelegte Spannung (in Volt) und  $F$  für die Faraday-Konstante. Letztere bemisst die Gesamtladung von einem Mol einer einfach geladenen Ionensorte und beträgt gemäß der CODATA-2006-Empfehlung

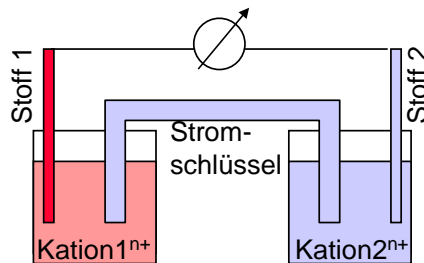
$$F = 96\,485,3399 \pm 0,0024 \text{ Coulomb / Mol}$$

In der Praxis wird meistens der Wert  $F = 96485 \text{ Coulomb / Mol}$  verwendet. Die Einheit „Coulomb“ für die elektrische Ladung wird generell mit „C“ abgekürzt. Es gilt:

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1 \text{ J/V}$$

Die letztgenannte Einheit bedeutet eigentlich „Arbeit pro Spannung“. Man kann also sagen, dass 1 Coulomb diejenige Ladung bedeutet, die bei der Verschiebung gegen eine Potentialdifferenz von einem Volt eine Arbeit von einem Joule erfordert.

Angenommen, eine chemische (Redox-) Reaktion zwischen zwei Elektroden, an der zwei verschiedene  $n$ -fach positiv geladene Kationen 1 und 2 beteiligt sind, führe zu einer Ladungstrennung, die sich in einer Spannung  $E$  äußert. Dabei sei der Stoff 1 derjenige, der bei der Reaktion oxidiert wird und damit den negativen Pol bildet. Eine typische experimentelle Anordnung dieser Art ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben. Unter diesen Voraussetzungen spricht man von einer elektrochemischen Zelle, die elektrische Spannung  $E$  zwischen den Elektroden bezeichnet man in diesem Zusammenhang als **Elektromotorische Kraft**.



Die Arbeit  $w_{\text{el}}$ , die zum Aufbau der Ladungstrennung erforderlich war, kommt aus der chemischen Reaktion selbst. Als Nicht-Volumenarbeit muss sie damit betraglich der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta_r G$  entsprechen. Diese Beziehung ist die Grundlage zur Berechnung der Elektromotorischen Kraft.

## 6.2 Nernstsche Gleichung

Unter Standardbedingungen (die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  beider Ionensorten besitzen beide den Wert 1 Mol/L) erhält man unter Ansatz von  $w_{\text{el}} = n F E^0$  und  $w_{\text{el}} = -\Delta_r G^0$  die Gleichung:

$$n F E^0 = -\Delta_r G^0$$

Der Wert der Spannung  $E^0$  wird dann als Normalpotential der Zelle bezeichnet. Weichen die Konzentrationen der Ionensorten von der Standardkonzentration 1 Mol/L ab, so ergibt sich eine Abweichung, die sich analog zur Herleitung der Gleichgewichtskonstante nach folgender Gleichung bemisst:

$$n F E = -\Delta_r G^0 - RT \ln \left( \frac{c_1}{c_2} \right)$$

oder

$$n F E = n F E^0 - RT \ln \left( \frac{c_1}{c_2} \right)$$



Daraus ergibt sich schließlich die **Nernstsche Gleichung** für die Berechnung der Elektromotorischen Kraft als:

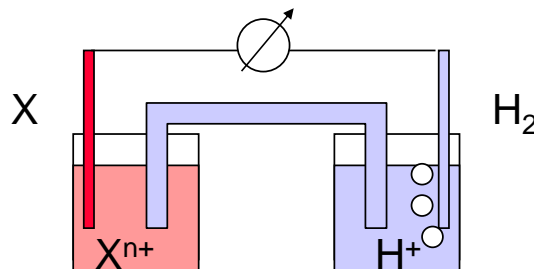
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{c_1}{c_2} \right)$$

Die Spannung der Zelle kann also dadurch erhöht werden, dass man entweder die Ionenkonzentration desjenigen Partners, der oxidiert wird (Stoff 1), verkleinert, oder die Konzentration desjenigen Partners, der reduziert wird (Stoff 2), vergrößert.

Durch Einsetzen der Konstanten R und F, Ansatz von  $T = 298 \text{ K}$  als Raumtemperatur und unter Berücksichtigung des Faktors zwischen natürlichem Logarithmus und dekadischem Logarithmus erhält man daraus die praxismgerechte Form der Nernstschen Gleichung:

$$E \approx E^0 - (1/n) (0,059 \text{ V}) \log_{10} \left( \frac{c_1}{c_2} \right)$$

Misst man die Normalpotentiale  $E^0$  verschiedener Kationensorten gegen eine so genannte Normalwasserstoffelektrode,



so erhält man die bekannte Spannungsreihe der Kationen, die die Stärke der Reduktionsfähigkeit der entsprechenden ungeladenen Stoffe (meistens Metalle) wiedergibt:

(alle Werte gegen $\text{H}_2$ gemessen und in Volt)							
Starke Reduktionsmittel	Li	Lithium	- 2.96	Schwache Reduktionsmittel	Cd	Cadmium	- 0.40
	K	Kalium	- 2.92		Co	Cobalt	- 0.28
	Ca	Calcium	- 2.76		Ni	Nickel	- 0.23
	Na	Natrium	- 2.71		Sn	Zinn	- 0.16
	Mg	Magnesium	- 2.34		Pb	Blei	- 0.12
	Al	Aluminium	- 1.33		$\text{H}_2$	Wasserstoff	0
	Mn	Mangan	- 1.10		Cu	Kupfer	0.34
	Zn	Zink	- 0.76		Ag	Silber	0.79
	Cr	Chrom	- 0.51		Hg	Quecksilber	0.85
	Fe	Eisen	- 0.44		Au	Gold	1.36
				Pt	Platin	1.60	