

Walter J. Moore

Physikalische Chemie

Vierte, durchgesehene und verbesserte Auflage
bearbeitet von

Dieter O. Hummel

unter Mitwirkung von

G. Trafara und K. Holland-Moritz



Walter de Gruyter
Berlin · New York 1986

Titel der Originalausgabe *Physical Chemistry*, Fourth Edition. © 1972 Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

Autor

Walter J. Moore

Professor of Physical Chemistry

University of Sydney, New South Wales, Australia

Erste deutschsprachige Ausgabe © de Gruyter, Berlin, 1973

Zweite deutschsprachige Ausgabe © de Gruyter, Berlin, 1976

Dritte deutschsprachige Ausgabe © de Gruyter, Berlin, 1983

Vierte deutschsprachige Ausgabe

Dieter O. Hummel, Dr. rer. nat.

Professor für Physikalische Chemie

Gundolf Trafara, Dr. rer. nat.

Kurt Holland-Moritz, Dr. rer. nat., Privatdozent

Institut für Physikalische Chemie

Universität Köln

Luxemburger Straße 116

5000 Köln 41

Das Buch enthält zahlreiche Abbildungen, Diagramme und Tabellen.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Moore, Walter J.:

Physikalische Chemie / Walter J. Moore.—

4. durchges. u. verb. Aufl. / bearb. von Dieter O. Hummel

unter Mitw. von G. Trafara u. K. Holland-

Moritz. — Berlin ; New York : de Gruyter, 1986.

Einheitssacht.: Physikal chemistry <dt.>

ISBN 3-11-010979-4

NE: Hummel, Dieter O. [Bearb.]

Copyright © 1973, 1976, 1983, 1986 by Walter de Gruyter & Co., vormalis G.J. Göschen'sche Verlagshandlung. J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp., Berlin 30. Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Printed in Germany.

Satz: Fotosatz W. Tutte, Salzweg-Passau; Druck: Grafik + Druck, München; Bindearbeiten: Lüderitz & Bauer Buchgewerbe GmbH, Berlin; Einbandentwurf: Rudolf Hübler, Berlin

Vorwort zur 4. deutschen Auflage

Daß dieses Lehrbuch nun in der vierten Auflage erscheinen kann, erfüllt mich mit Dankbarkeit gegenüber allen, die an ihm mitgewirkt und die es kritisch gelesen haben. Kollegen, Mitarbeiter und Studenten haben mir geholfen, Fehler zu finden, die auch in der vorhergehenden Auflage noch nicht ausgemerzt waren. (Wir hatten manchmal den Eindruck, sie entstünden durch Urzeugung.) Grundlegende Änderungen oder Überarbeitungen waren diesmal nicht nötig. Wertvolle Anregungen verdanke ich S. Ebel, Würzburg, R. Giovanoli, Bern, A. Hack, Düren und A. Solti, IPC Köln. Herzlicher Dank schließlich gebührt allen Studenten und Kollegen, die mit uns an diesem Buch arbeiteten.

Köln, im Herbst 1986

D. O. Hummel

Vorwort zur 3. deutschen Auflage

WALTER J. MOORE hat dieses Lehrbuch vor mehr als 30 Jahren geschrieben. Es erschien zuerst 1950 in den USA und wurde seither noch viermal aufgelegt. Die erste deutsche Auflage erschien 1973, dies ist nun die dritte. An der ursprünglichen Konzeption – wissenschaftliche Fragestellung, Experiment und theoretische Deutung für jeweils ein Phänomen in überschaubaren Abschnitten darzulegen – hat sich wenig geändert. Zur pädagogischen Absicht schrieb W. J. M. »... *In the preface to the first edition, I said that this book was not designed to be a collection of facts, but rather an introduction to ways of thinking about the world... I have tried to emphasize critical discussions of definitions, postulates, and logical operations. The concepts of physical chemistry today are transient states in the progress of science. The historical background in the book is intended to help the student reach this understanding, without which science becomes static and comparatively uninteresting.*«

Wie die englischen, so wurden auch die deutschen Auflagen von Mal zu Mal gänzlich durchgesehen und, wenn nötig, korrigiert und ergänzt. Der Umfang sollte jedoch nicht wesentlich zunehmen; so wurden entbehrliche Abbildungen und Textteile herausgenommen. Neu hinzugekommen sind die Abschnitte 4-4 (Barometerformel), 4-5 (BROWNSche Molekularbewegung, PERRINScher Versuch), 10-9 (Löslichkeitsprodukt), 17-19 (Angewandte Schwingungsspektroskopie), 23-14 (Glaszustand) und ein alphabetisches Autorenregister. Neu geschrieben oder wesentlich geändert und ergänzt wurden die Abschnitte 3-17 (LEGENDRE-Transformationen), 3-18 (Die MAXWELLSchen Beziehungen), das 16. Kapitel, die Abschnitte 2, 4, 8, 10, 14 ... 16 des 17. Kapitels und 23-15. Erweitert wurden die Tab. 2.8 und 8.2 und das Sachregister (Kennzeichnung von Tabellen und Abbildungen). Zusammengefügt wurden verstreute Textteile über Kolloide (23-1) und sehr schnelle Reaktionen (9-21).

Den IUPAC/IUPAP-Empfehlungen zur Symbolik sind wir gefolgt, auch wenn ein vertrautes durch ein unvertrautes Symbol zu ersetzen war (μ durch p für das elektrische Dipolmoment). Einheiten, die nicht ins SI passen, wurden in wenigen Abbildungen und Tabellen (aus Originalliteratur) geduldet, wenn eine Umrechnung nichts gebracht hätte.

Die für bestimmte Größen angegebenen Zahlenwerte stammen gelegentlich aus verschiedenen Quellen und pflegen dann etwas zu differieren. Dies mag hingenommen werden, wenn man das Wort von CHARLES SANDERS PIERCE* bedenkt: »... *Selbst die genauesten Vergleiche von Massen und Längen sind weniger genau als die Buchführung eines Bankkontos, und die Bestimmungen physikalischer Konstanten sind ungefähr zu vergleichen mit der Messung von Teppichen und Vorhängen durch einen Dekorateur.*«

* Aus K. R. POPPER, *Objektive Erkenntnis*, Hoffmann + Campe, 2. Aufl., Hamburg 1974, S. 237.

Der fast unerschöpflichen Geduld und dem Fleiß meiner Kollegen und Mitarbeiter G. TRAFARA und K. HOLLAND-MORITZ verdankt dieses Buch sehr viel. Dies gilt auch für den guten Rat vieler Kollegen und für die Aufmerksamkeit zahlreicher Studenten: HJ. BUHL, D. CHRISTEN, I. HOLLAND-MORITZ, W. HUBER, G. KORTÜM, G. LEGLER, K. PETRICK, G. QUARG, P. SCHLACK, R. SCHMALZ, G. SICKING, W. STACH, V. THORN, B. VOLLMERT, W. und B. ZEIL, J. ZEMANN, H. ZÜCHNER. Meinen Mitarbeiterinnen U. MORLOCK und H. ZIMMERMANN danke ich für die Erstellung des Sachregisters, R. WEBER und dem Verlag schließlich für viel Verständnis und Geduld.

Köln, im Herbst 1982

D. O. HUMMEL

Vorwort zur 2. deutschen Auflage

Drei Jahre sind seit dem Erscheinen der ersten deutschen Ausgabe des MOORE vergangen. Ich habe in dieser Zeit viel gute nützliche Kritik und in gleichem Maße Ermunterung und tatkräftige Hilfe erfahren. Dies ist, so hoffe ich, der nun vorliegenden 2. Auflage dieses Werkes zugutegekommen.

Text, mathematische Ableitungen, Berechnungen, Tabellen und Abbildungen wurden sorgfältig und kritisch durchgesehen. Vollständig überarbeitet wurden die Kapitel Symmetrie und Gruppentheorie (16) sowie Magnetismus und magnetische Resonanzspektroskopie (20). Neu eingefügt wurden Abschnitte über den Satz von CARATHEODORY, die elektrolytische Dissoziation des Wassers, Hydrolyse und Pufferlösungen, den DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt und über Brennstoffelemente. In wichtigen Teilen überarbeitet wurden die Abschnitte über Membranpotentiale, dielektrische Polarisierung, EINSTEIN-Koeffizienten, Molekelsymmetrie und Normalschwingungen, Ramanspektren sowie die Kapitel 21 (Der feste Zustand) und 24 (Einheiten und Umrechnungsfaktoren). Manche Abbildungen konnten verbessert (3.8, 3.13, 9.8, 21.3, 21.5 und 21.13) werden, einige schienen entbehrlich und wurden weggelassen. Schließlich wurde das Register wesentlich erweitert.

Nicht wenige dieser Veränderungen und, wie ich hoffe, Verbesserungen gehen auf den Rat von Kollegen zurück. Besonderen Dank schulde ich TH. ACKERMANN, J. DOHRMANN, M. DOLZ, E. HEILBRONNER, E. LANGE, E. LIPPERT, K. SCHÄFER, H. W. SICHTING, E. STEGER, V. THORN, R. WEBER, K. G. WEIL, M. ZEIDLER und H. ZÜCHNER.

Unter den Mitarbeitern dieses Instituts möchte ich zuvörderst J. BESTGEN, K. HOLLAND-MORITZ und G. TRAFARA nennen; ohne ihre stete und unermüdliche Hilfe wäre kein Zeitplan einzuhalten gewesen. H. MEISENHEIMER betreute die Kapitel Quantenmechanik und Chemische Bindung, G. ELLINGHORST Strahlenchemie und Makromolekeln, S. DUCKWITZ den Abschnitt Membranpotentiale. GINA MÖHRS half unermüdlich beim Korrekturlesen und bei der Erstellung des Registers.

Sprachlogik und allgemeiner Sprachgebrauch stimmen nicht immer überein; der nachsichtige Leser braucht mir nicht zu folgen, wenn ich mich in solchen Fällen oft auf die Seite der Logik schlage. Deutsche Hauptwörter, die auf -el (Plural: -eln) enden, stammen oft von einer lateinischen Verkleinerungsform -ulus oder -ula. Da ich mich an einen Kartoffel essenden Onkel schlecht gewöhnen kann, sehe ich ihn auch ungern mit Molekülen hantieren. Auch andere scheinbare Eigenheiten haben ihren Grund: Lösemittel, Taxie, null (kleingeschrieben).

So wird sich auch diese Ausgabe einem kritischen studentischen und professoralen Publikum stellen müssen. WALTER J. MOORE hat einen höchst einleuchtenden Grund dafür gefunden, warum auch Bücher den idealen Zustand nie erreichen können. *With all this help one may wonder why the book is still so far from an ideal state. The answer must have something to do with the fact that we are not working closer to absolute zero. A concise summary of thermodynamics has been given: (1)*

The First Law says you can't win; the best you can do is break even. (2) The Second Law says you can break even only at absolute zero. (3) The Third Law says you can never reach absolute zero. (Vorwort zur 4. englischen Ausgabe).

Ich möchte gerne – soweit es meine eigenen Bemühungen betrifft – anmerken: Nullus est liber tam malus, ut non aliqua parte prosit. (PLINIUS der Ältere.)
Schließlich möchte ich nicht versäumen, den Leser auf die in Vorbereitung befindliche Aufgabensammlung* zu diesem Lehrbuch aufmerksam zu machen.

Köln, im Frühjahr 1976

DIETER O. HUMMEL

* Aufgaben zur Physikalischen Chemie mit Rechenweg und Lösungen. Walter de Gruyter, 1979.

Introduction – Second German Edition

I am glad to welcome the second German edition of *Physikalische Chemie* and hope that it will continue to prove useful to German students in Physical Chemistry. The subject is now in an unusually rapid state of change but, more than ever, we can see the wide ranging applications of our science to many other fields. In particular, the applications of physical chemistry to biology are becoming more important. "Molecular Biophysics" is in many ways an applied physical chemistry. A student who wishes to make progress in the application of physical science to living systems must be willing to make the effort to learn basic physical chemistry. The kind of physical chemistry that is especially useful in the life sciences is often that which deals with large scale systems, including electrochemistry, surface chemistry, and the study of irreversible thermodynamics. On the other hand, the newer subjects of quantum and statistical mechanics, which have come into physical chemistry increasingly during the last 20 years, have by no means become less interesting or important. Diligent and unrelenting efforts by theoretical chemists have made possible calculations on more and more complex systems. Thus it is not surprising today to see a quantum mechanician engaged in the study of protein conformations.

Physical chemistry is not an easy subject and a student must be prepared to work hard to gain the necessary mastery of the fundamentals, before he can apply them to specific problems. I believe that the collaboration of Professor Hummel has produced a book which can provide the serious student with the necessary tools for future work. Students and teachers who have suggestions and criticisms to make in regard to the book should not hesitate to communicate them to the authors, who will do their best to incorporate improvements in successive editions.

Sydney, Spring 1976

W. J. MOORE

Professor of Physical Chemistry

Walter J. Moore · Dieter O. Hummel
Physikalische Chemie

Tatsächlich ist der Fortschritt der Naturwissenschaften wie ein alter Wüstenpfad übersät mit den ausgebleichten Gerippen fallengelassener Theorien, die einstmals ewiges Leben zu besitzen schienen.

ARTHUR KOESTLER

WALTER J. MOORE ist Professor für Chemie an der University of Sydney, New South Wales, Australien. Er schrieb die erste Fassung seines Buches an der Catholic University in Washington, D. C. 1952 folgte er einem Ruf an die Indiana University, wo er sich zuerst mit Festkörperchemie befaßte und von 1964 bis 1973 über die Biochemie und Biophysik des Zentralnervensystems arbeitete. Er war Gastprofessor in Harvard, Paris und Rio de Janeiro. Im Jahre 1965 erhielt er den Norris Award für Lehre und Ausbildung in Chemie von der North Eastern Section der American Chemical Society.

Vorwort zur 1. deutschen Auflage

Der »Moore« erfreut sich auch in deutschsprachigen Ländern beträchtlicher Beliebtheit, und so schien eine Übertragung ins Deutsche gerechtfertigt. Diese geschah zunächst nach der 3. englischen Auflage zum eigenen Gebrauch. Dem freundlichen Entgegenkommen des Autors und des englischen Verlags verdanke ich nicht nur den frühzeitigen Hinweis auf das Entstehen einer eingehend bearbeiteten und erweiterten (4.) englischen Fassung, sondern auch die Zustimmung zu freizügiger Arbeit bei der Erstellung der deutschen Fassung. Hiervon habe ich bei der Bearbeitung einiger Kapitel gerne Gebrauch gemacht in der Hoffnung, das Manuskript da und dort um einige mir wichtig erscheinende Gegenstände bereichert, vielleicht gelegentlich auch leichter eingängig gemacht zu haben. Hierbei bin ich mir wohl bewußt, daß es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist, bei einer Übertragung die Qualität des Originals zu bewahren. Wohl die stärkste Überarbeitung erfuhren die Kapitel 9, 13 (durch J. BESTGEN), 17 und 18 (im englischen Original 17) und 23. Neu hinzugekommen sind Kapitel über Strahlenchemie (19), magnetische Eigenschaften (20, durch G. SIELAFF und J. BESTGEN) sowie ein Auszug aus dem Internationalen Maßsystem (24). Auf die Wiedergabe der zu jedem Kapitel gehörenden Rechen- und Denkaufgaben wurde zunächst verzichtet; sie seien einem besonderen Band vorbehalten, in dem auch der Weg zu den Lösungen gezeigt werden soll.

Viele wohlgesinnte Menschen haben zu dieser deutschen Auflage beigetragen. Zunächst möchte ich JOCHEN BESTGEN nennen, der bei der wiederholten Überarbeitung des Manuskripts und hernach beim Korrekturlesen ein überreiches Maß an Zeit und Mühe aufgewandt hat. Wertvolle Ratschläge verdanke ich CHRISTEL SCHNEIDER (4., 9. und 23. Kapitel), E. W. FISCHER, L. JAENICKE, E. LANGE, D. BRÜCK, K. HOLLAND-MORITZ, G. SIELAFF und G. TRAFARA. E. ZEHENDER hat Wesentliches zum Abschnitt über Elektronenbeugung beigetragen. Viel Geduld haben CHRISTEL BÖRSCH und HILDE DERENBACH beim Schreiben des Manuskripts sowie BARBARA RUMPF und KARIN HÜBEL vom Verlag Walter de Gruyter gezeigt. Es sei gestattet, auch die große Sorgfalt und die Langmut des Setzers zu rühmen. Einige Fehler im englischen Text konnten wir finden und verbessern. Andere mögen uns entgangen sein, und sicherlich haben wir selbst welche gemacht. Hinweise und Kommentare würde ich – wie W. J. MOORE – mit Dankbarkeit entgegennehmen. Der geneigte Leser wird das Vergnügen des Autors an Prolegomena – das ich teile – mit Humor hinnehmen. Einige Mottos wurden ausgetauscht, einige kamen hinzu. Ich hoffe, daß es dem strapazierten Studenten nach dem Durcharbeiten dieses Buches nicht zumute ist wie dem Fuchs in LASSWITZENS *Fausttragödie* (dieses Zitat verdanke ich H. KRACKE):

*Ich bin von alledem so consterniert,
als würde mir ein Kreis im Kopf quadriert.*

DIETER HUMMEL

Inhalt

Liste der wichtigsten Symbole	XXV
-------------------------------------	-----

1 Physikochemische Systeme

1. Was ist Wissenschaft?	2
2. Das Lehr- und Forschungsgebiet der Physikalischen Chemie	3
3. Mechanik: Die Kraft	4
4. Mechanische Arbeit	5
5. Mechanische Energie	7
6. Gleichgewicht	9
7. Die thermischen Eigenschaften der Materie	11
8. Die Temperatur als mechanische Eigenschaft	13
9. »Springfeder der Luft«, das BOYLESche Gesetz	14
10. Das Gesetz von GAY-LUSSAC	16
11. Definition des Mols	18
12. Zustandsgleichung eines idealen Gases	19
13. Zustandsgleichung und PVT-Beziehungen	20
14. Das PVT-Verhalten realer Gase	24
15. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände	25
16. Zustandsgleichungen für reale Gase	27
17. Der kritische Bereich	28
18. Die VAN-DER-WAALSSche Gleichung und die Verflüssigung von Gasen	29
19. Andere Zustandsgleichungen	31
20. Mischungen idealer Gase	32
21. Mischungen nichtidealer Gase	34
22. Wärme und Wärmekapazität	35
23. Arbeit bei Veränderung des Volumens (Volumenarbeit)	36
24. Allgemeiner Begriff der Arbeit	39
25. Reversible Vorgänge	39

2 Chemische Energetik; der I. Hauptsatz der Thermodynamik

1. Die Geschichte des I. Hauptsatzes	41
2. Die JOULESchen Arbeiten	43
3. Die Formulierung des I. Hauptsatzes	45
4. Die Natur der inneren Energie	46
5. Adiabatische und isotherme Vorgänge	47
6. Eine mechanische Definition der Wärme	47
7. Eigenschaften vollständiger Differentiale	49
8. Die Enthalpie	50
9. Wärmekapazitäten, ausgedrückt durch U oder H	51
10. Das JOULESche Experiment	52
11. Das JOULE-THOMSONSche Experiment	53
12. Anwendung des I. Hauptsatzes auf ideale Gase	55
13. Rechenbeispiele für ideale Gase	59
14. Thermochemie, Reaktionswärmen	61

15. Bildungswärmen	64
16. Experimentelle Thermochemie	66
17. Wärmeleitungs kalorimeter	69
18. Lösungs- und Verdünnungswärmen	71
19. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie	74
20. Bindungsenthalpien	77
21. Die chemische Affinität	83

3 Entropie und freie Energie; der II. Hauptsatz der Thermodynamik

1. Der CARNOTSche Kreisprozeß	85
2. Der II. Hauptsatz der Thermodynamik	88
3. Die thermodynamische Temperaturskala	89
4. Die CARNOTSche Maschine mit idealem Gas als arbeitendes Medium	92
5. Die Entropie	92
6. Die Kombination des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik	95
7. Die Ungleichung von CLAUSIUS	96
8. Entropieänderungen in einem idealen Gas	97
9. Entropieänderungen bei Phasenumwandlungen	98
10. Entropieänderungen in isolierten Systemen	100
11. Entropie und Gleichgewicht	103
12. Gleichgewichtsbedingungen für geschlossene Systeme	106
13. Die freie Energie, Gleichgewicht bei konstantem T und V	106
14. Die freie Enthalpie, Gleichgewicht bei konstantem T und P	107
15. Isotherme Änderungen von A und G , maximale Arbeit	108
16. Thermodynamische Potentiale	110
17. LEGENDRE-Transformationen	111
18. Die MAXWELLSchen Beziehungen	114
19. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie	114b
20. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Entropie	117
21. Anwendungen für thermodynamische Zustandsgleichungen	119
22. Die Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur	120
23. Das NERNSTSche Wärmethorem	125
24. Erläuterungen des III. Hauptsatzes der Thermodynamik	126
25. Die Bestimmung absoluter Entropien nach dem III. Hauptsatz	128

4 Die kinetische Theorie

1. Atome	131
2. Molekeln	132
3. Die kinetische Theorie der Wärme	134
4. Die Barometerformel	135
5. Die BROWNSche Bewegung, Bestimmung der AVOGADRO-Konstante nach PERRIN	136
6. Der Gasdruck	138
7. Gasmischungen und Partialdrücke	141
8. Kinetische Energie und Temperatur	142
9. Skalare Molekelgeschwindigkeiten	143
10. Molekulare Effusion	144
11. Reale Gase, die VAN-DEW-VAALSsche Gleichung	146
12. Zwischenmolekulare Kräfte, die Zustandsgleichung	147

13. Vektorielle Molekelgeschwindigkeiten	150
14. Wandstöße von Gasmolekeln	152
15. Verteilung der Molekelgeschwindigkeiten	154
16. Eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung	159
17. Geschwindigkeitsverteilung in zwei Dimensionen	162
18. Geschwindigkeitsverteilung in drei Dimensionen	163
19. Experimentelle Bestimmung von Molekelgeschwindigkeiten	166
20. Die Gleichverteilung der Energie	167
21. Rotation und Schwingungen zweiatomiger Molekeln	168
22. Innere Freiheitsgrade polyatomiger Molekeln	171
23. Gleichverteilungssatz und Wärmekapazitäten	173
24. Zusammenstöße zwischen Molekeln	174
25. Strenge Ableitung der Stoßhäufigkeit	176
26. Die Viskosität eines Gases	179
27. Kinetische Theorie der Gasviskosität	182
28. Molekeldurchmesser und zwischenmolekulare Wechselwirkungskonstanten	185
29. Wärmeleitfähigkeit	187
30. Diffusion	188
31. Lösungen der Diffusionsgleichung	191

5 Statistische Mechanik

1. Die statistische Methode	195
2. Entropie und Unordnung	196
3. Entropie und Information	200
4. Die STIRLING-Formel für $N!$	202
5. LUDWIG BOLTZMANN	203
6. Definitionen für den Zustand eines Systems	204
7. Gesamtheiten	207
8. LAGRANGE-Multiplikatoren	210
9. Das BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz	212
10. Statistische Thermodynamik	219
11. Die Entropie in der statistischen Mechanik	223
12. Der III. Hauptsatz in der statistischen Mechanik	225
13. Berechnung von Z für unabhängige Teilchen	228
14. Zustandssumme der Translation	231
15. Zustandssummen für innere Molekularbewegungen (Rotationen und Schwingungen)	233
16. Die klassische Zustandssumme	236

6 Phasengleichgewichte

1. Phasen	238
2. Komponenten	239
3. Freiheiten	241
4. Allgemeine Theorie des Gleichgewichts: Das chemische Potential	243
5. Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen Phasen	244
6. Das Phasengesetz	246
7. Das Phasendiagramm für Einkomponentensysteme	248
8. Thermodynamische Analyse eines PT -Diagramms, Ableitung der Gleichung von CLAUDIUS-CLAPEYRON	250

9. Umwandlungen zweiter Art; Helium-I und Helium-II	253
10. Dampfdruck und äußerer Druck	255
11. Statistische Theorie der Phasenumwandlungen	257
12. Umwandlungen in Festkörpern: Der Schwefel	262
13. Untersuchungen bei hohen Drücken	263

7 Lösungen

1. Konzentrationsmaße	269
2. Partielle molare Größen: Partielles Molvolumen	271
3. Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten	274
4. Die Bestimmung partieller molarer Größen	275
5. Die ideale Lösung: Das RAOULTS che Gesetz	278
6. Thermodynamik idealer Lösungen	281
7. Die Löslichkeit von Gasen und Flüssigkeiten: Das HENRY sche Gesetz	283
8. Mechanismus der Anästhesie	284
9. Zweikomponentensysteme	286
10. Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung eines Systems	287
11. Abhängigkeit der Siede- und Kondensationstemperatur von der Zusammensetzung	289
12. Fraktionierte Destillation	290
13. Flüssige Lösungen von Festkörpern	291
14. Der osmotische Druck	296
15. Osmotischer Druck und Dampfdruck	299
16. Abweichungen vom Idealverhalten	300
17. Siedepunktkurven	302
18. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten, partielle Mischbarkeit	304
19. Thermodynamische Bedingung für eine Phasentrennung	306
20. Thermodynamik nichtidealer Lösungen	307
21. Gleichgewichte zwischen flüssiger und zwei festen Phasen: Einfache eutektische Diagramme	309
22. Verbindungsbildung	311
23. Feste Lösungen	314
24. Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm	316
25. Statistische Mechanik von Lösungen	318
26. Das Modell von BRAGG-WILLIAMS	322

8 Chemische Affinität

1. Das dynamische Gleichgewicht	326
2. Freie Enthalpie und chemische Affinität	328
3. Standardwerte für freie Reaktionsenthalpien: Normalaffinitäten	330
4. Freie Enthalpie und Gleichgewicht bei Reaktionen idealer Gase	334
5. Die in Konzentrationen ausgedrückte Gleichgewichtskonstante	336
6. Die Messung von Gasgleichgewichten	337
7. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	339
8. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	342
9. Das Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN	345
10. Gleichgewichtskonstanten aus Entropien (nach dem III. Hauptsatz) und Reaktionsenthalpien	346

11. Statistische Thermodynamik der Gleichgewichtskonstanten	347
12. Beispiel einer statistischen Berechnung von K_p	350
13. Gleichgewichte in nichtidealen Systemen: Fugazität und Aktivität	351
14. Nichtideale Gase: Fugazität und Standardzustand	352
15. Verwendung der Fugazität in Gleichgewichtsberechnungen	356
16. Standardzustände für Komponenten in Lösungen	358
17. Bestimmung der Aktivitäten eines Solvens und eines nichtflüchtigen Solvendums aus dem Dampfdruck einer Lösung	360
18. Gleichgewichtskonstanten in Lösungen	364
19. Thermodynamik biochemischer Reaktionen	366
20. Die freie Bildungsenthalpie biochemischer Stoffe in wäßriger Lösung	368
21. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in Lösungen	372
22. Der Einfluß des Drucks auf die Aktivität von Stoffen in kondensiertem Zustand	374
23. Chemische Gleichgewichte in heterogenen Systemen mit fester Phase	375
<i>9 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen</i>	
1. Die Geschwindigkeit einer chemischen Veränderung	377
2. Experimentelle Methoden der chemischen Kinetik	379
3. Reaktionsordnung	382
4. Reaktionsmolekularität	385
5. Reaktionsmechanismen	387
6. Gleichungen für Reaktionen erster Ordnung	389
7. Gleichungen für Reaktionen zweiter Ordnung	390
8. Gleichungen für Reaktionen dritter Ordnung	392
9. Die Bestimmung der Reaktionsordnung	393
10. Umkehrbare Reaktionen	396
11. Das Prinzip des »Detailed Balancing«	398
12. Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten	400
13. Aufeinanderfolgende Reaktionen	403
14. Parallelreaktionen	405
15. Kettenreaktionen mit niedermolekularen Produkten	407
16. Erzeugung von Radikalen, Radikalketten	411
17. Kettenverzweigung, Explosionen	414
18. Detonationen, Stoßwellen	417
19. Kettenreaktionen mit makromolekularen Produkten: Polymerisationen	418
20. Dreierstöße	420
21. Messung sehr schneller Reaktionen: Chemische Relaxation, Blitzlicht- und Pulsradiolyse	421
22. Reaktionen in Fließsystemen	429
23. Der stationäre Zustand in Fließsystemen, Dissipationsvorgänge	432
24. Ungleichgewichtsthermodynamik	436
25. Die ONSAGERSche Methode	439
26. Entropieerzeugung in Ungleichgewichtssystemen	442
27. Stationäre Zustände	443
28. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie	444
29. Stoßtheorie der Gasreaktionen	446
30. Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsquerschnitte	450
31. Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten aus der Stoßtheorie	452

32. Experimentelle Nachprüfung der einfachen Stoßtheorie (Modell starrer Kugeln)	454
33. Die Reaktion zwischen H-Atomen und H ₂ -Molekeln	457
34. Die Energiefläche für das System H + H ₂	460
35. Die Theorie des aktivierten Komplexes	465
36. Thermodynamisch formulierte Theorie des Übergangszustandes	470
37. Chemische Dynamik, Monte-Carlo-Methoden	473
38. Reaktionen in Molekularstrahlen	475
39. Theorie der unimolekularen Reaktionen	478
40. Reaktionen in Lösung	484
41. Nichtkatalysierte Reaktionen in heterogenen Systemen, Grenzflächenprozesse	487
42. Reaktionen an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase, Kinetik der diffusionskontrollierten Auflösung	488
43. Reaktionen an der Grenzfläche zwischen fester und Gasphase	491
44. Katalyse	493
45. Homogenkatalyse	494
46. Enzymatische Katalyse	496
47. Kinetik der enzymatischen Reaktionen	497
48. Hemmung der enzymatischen Wirkung	502
49. Die Acetylcholinesterase als typisches Beispiel für eine Enzymreaktion	503

10 Elektrochemie I: Ionen

1. Elektrizität	506
2. Die FARADAYSchen Gesetze und das elektrochemische Äquivalent	508
3. Coulometer	510
4. Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit	510
5. Molare Leitfähigkeit	512
6. Die ARRHENIUSsche Theorie der elektrolytischen Dissoziation	515
7. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers	517
8. Hydrolyse von Salzen, Pufferlösungen	519
9. Löslichkeitskonstante und Löslichkeitsprodukt	521
10. Die Solvatisierung von Ionen	522
11. Überführungszahlen und Beweglichkeiten	524
12. Messung von Überführungszahlen nach HITORF	525
13. Die Bestimmung von Überführungszahlen aus der Verschiebung von Grenzflächen . .	526
14. Ergebnisse von Überführungsversuchen	528
15. Beweglichkeiten des solvatisierten Protons und des Hydroxylions	529
16. Diffusion und Ionenbeweglichkeit	531
17. Unzulänglichkeiten der ARRHENIUSschen Theorie bei starken Elektrolyten	533
18. Aktivitäten und Standardzustände	534
19. Ionenaktivitäten	535
20. Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten aus der Gefrierpunktserniedrigung	537
21. Die Ionenstärke	538
22. Experimentell bestimmte Aktivitätskoeffizienten	539
23. Einige Grundprinzipien der Elektrostatik	541
24. Die DEBYE-HÜCKEL-Theorie	545
25. Die POISSON-BOLTZMANN-Gleichung	546
26. Das Grenzgesetz von DEBYE-HÜCKEL	551

27. Theorie der Leitfähigkeit	555
28. Ionenassoziation	556
29. Einfluß hoher Feldstärken und hoher Wechselfrequenzen auf die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	560
30. Kinetik der Ionenreaktionen	562
31. Der Einfluß von Salzen auf die Kinetik von Ionenreaktionen	564
32. Säure-Base-Katalyse (acidalkalische Katalyse)	567
33. Allgemeine Gesichtspunkte der Säure-Base-Katalyse	569

11 Grenzflächen

1. Oberflächen- oder Grenzflächenspannung	573
2. Die Gleichung von YOUNG und LAPLACE	574
3. Mechanische Arbeit in einem Kapillarsystem	575
4. Kapillareffekte	576
5. Erhöhter Dampfdruck kleiner Tröpfchen, die KELVINSche Gleichung	579
6. Die Oberflächenspannung von Lösungen	581
7. Thermodynamik von Grenzflächen; die GIBBSsche Adsorptionsisotherme	583
8. Relative Adsorptionen	585
9. Unlösliche Oberflächenfilme	587
10. Struktur von Oberflächenfilmen	589
11. Dynamische Eigenschaften von Grenzflächen	592
12. Adsorption von Gasen an Festkörpern	594
13. Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme	597
14. Adsorption an uneinheitlichen Oberflächen	599
15. Grenzflächenkatalyse (heterogene Katalyse)	601
16. Aktivierte Adsorption	603
17. Statistische Mechanik der Adsorption	604
18. Elektrokapillareffekte	611
19. Struktur der elektrischen Doppelschicht	613
20. Elektrokinetische Effekte	617

12 Elektrochemie II: Elektroden und Elektrodenreaktionen

1. Definitionen für Potentiale	621
2. Die Differenz der elektrischen Potentiale (Spannung) einer galvanischen Zelle	624
3. Die elektromotorische Kraft (EMK) und ihre Messung	625
4. Die Polarität einer Elektrode	628
5. Reversible Zellen	629
6. Freie Energie und reversible EMK	630
7. Entropie und Enthalpie von Zellenreaktionen	631
8. Verschiedene Arten von Halbzellen (Elektroden)	632
9. Einteilung elektrochemischer Zellen	634
10. Die Normalspannung (Standard-EMK) von Zellen	635
11. Normalpotentiale (Standard-Elektrodenpotentiale)	637
12. Berechnung der EMK einer Zelle	640
13. Berechnung von Löslichkeitsprodukten	641
14. Standardwerte der Entropie und der freien Enthalpie von Ionen in wäßriger Lösung	642
15. Elektrodenkonzentrationszellen	644
16. Elektrolytkonzentrationszellen	645

17. Nichtosmotisches Membrangleichgewicht	647
18. Osmotische Membrangleichgewichte	649
19. Membranpotentiale bei stationären Zuständen	651
20. Nervenleitfähigkeit	656
21. Elektrodenkinetik	660
22. Polarisaton	661
23. Diffusionsüberspannung	662
24. Diffusion ohne stationären Zustand: Polarographie	664
25. Durchtrittsüberspannung	669
26. Kinetik der Entladung von Wasserstoffionen	673
27. Brennstoffzellen	675

13 Teilchen und Wellen

1. Einfache harmonische Bewegung	679
2. Die Wellenbewegung	681
3. Stehende Wellen	683
4. Interferenz und Beugung	688
5. Strahlung eines schwarzen Körpers	689
6. Das Energiequantum	692
7. Das PLANCKSche Strahlungsgesetz	693
8. Der photoelektrische Effekt	694
9. Atomspektroskopie	696
10. Die Deutung von Spektren	699
11. Die Arbeit von BOHR über Atomspektren	700
12. Das BOHRsche Modell am Beispiel des Wasserstoffatoms; Ionisationspotentiale	702
13. Teilchen und Wellen	707
14. Elektronenbeugung	710
15. Die HEISENBERGSche Unschärferelation	711
16. Die Nullpunktenergie	716
17. Wellenmechanik, die SCHRÖDINGER-Gleichung	717
18. Interpretation der ψ -Funktionen	719
19. Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung; das freie Teilchen	720
20. Lösung der Wellengleichung: Das Teilchen im Kasten	721
21. Durchdringung eines Potentialwalls	726

14 Quantenmechanik und Atomstruktur

1. Postulate der Quantenmechanik	732
2. Diskussion der Operatoren	733
3. Erweiterung auf drei Dimensionen	735
4. Der harmonische Oszillator	736
5. Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators	742
6. Zustandssumme und Thermodynamik des harmonischen Oszillators	743
7. Der starre, zweiatomige Rotator	746
8. Zustandssumme und Thermodynamik des zweiatomigen, starren Rotators	749
9. Das Wasserstoffatom	750
10. Der Drehimpuls	753
11. Drehimpuls und magnetisches Moment	756

12. Die Quantenzahlen	757
13. Die radialen Wellenfunktionen	759
14. Winkelabhängigkeit der Wasserstofforbitale	762
15. Der Elektronenspin	767
16. Spinpostulate	769
17. Das PAULISCHE Ausschließungsprinzip (Pauliverbot)	770
18. Spin-Bahn-Wechselwirkung	772
19. Das Spektrum des Heliums	774
20. Vektormodell des Atoms	778
21. Atomorbitale und Energieniveaus: Die Variationsmethode	782
22. Das Heliumatom	784
23. Schwerere Atome, das selbstkonsistente Feld	786
24. Energieniveaus der Atome, das Periodensystem	790
25. Die Störungstheorie	793
26. Störung eines entarteten Zustandes	795

15 Die chemische Bindung

1. Die Valenztheorie	796
2. Ionische Bindung und Ionenbeziehung	798
3. Das Wasserstoff-Molekelion	800
4. Einfache Variationstheorie des H_2^+ -Molekelions	803
5. Die kovalente Bindung im H_2	807
6. Die Valenz-Bindungs-Methode	812
7. Der Einfluß des Elektronenspins	813
8. Ergebnisse der Methode von HEITLER und LONDON	814
9. Vergleich der MO- und der VB-Methode	816
10. Chemie und Mechanik	817
11. Molekelorbitale für homonukleare zweiatomige Molekeln	819
12. Das Korrelationsdiagramm	823
13. Heteronukleare zweiatomige Molekeln	826
14. Elektronegativität	828
15. Dipolmomente	830
16. Dielektrische Polarisation	831
17. Die induzierte Polarisation (Verschiebungspolarisation)	834
18. Die Bestimmung von Dipolmomenten	835
19. Dipolmomente und Molekelstruktur	839
20. Polyatomige Molekeln	841
21. Bindungsabstände, Bindungswinkel und Elektronendichten	847
22. Elektronenbeugung an Gasen	848
23. Deutung der Elektronenbeugungsdiagramme	853
24. Delokalisierte Molekelorbitale: Das Benzol	854
25. Die Ligandenfeldtheorie	858
26. Andere Symmetrien	861
27. Elektronenüberschußverbindungen	863
28. Die Wasserstoffbrückenbindung	864

16 Symmetrie und Gruppentheorie

1. Symmetrioperationen und Symmetrieelemente	867
2. Kurze Einführung in die gruppentheoretischen Grundlagen	869

3. Molekulare Punktgruppen	872
4. Mathematische Beschreibung von Symmetrioperationen	877
<i>17 Molekelspektroskopie</i>	
1. Molekelspektren	885
2. Lichtabsorption	888
3. Quantenmechanik der Lichtabsorption	890
4. Die Einsteinkoeffizienten	893
5. Rotationsniveaus, Spektren im fernen Infrarot	896
6. Bestimmung von Kernabständen aus Rotationspektren	899
7. Rotationspektren polyatomiger Molekeln	900
8. Mikrowellenspektroskopie	903
9. Innere Rotationen	907
10. Rotations-schwingungspektren und Schwingungsniveaus	909
11. Rotations-schwingungspektren zweiatomiger Molekeln	911
12. Schwingungsspektrum des Kohlendioxids	914
13. Laser	916
14. Normalschwingungen (normal modes)	918
15. Molekelsymmetrie und Normalschwingungen	924
16. Ramanspektren	927
17. Die Berechnung von Molekelkonstanten aus spektroskopischen Daten	934
18. Elektronische Bandenspektren	935
19. Angewandte Schwingungsspektroskopie	939
<i>18 Photochemie</i>	
1. Definitionen und Mechanismen	948
2. Grundlagen der Photochemie	950
3. Aufteilung der Anregungsenergie in einer Molekel	952
4. Lumineszenz	955
5. Photochemisch ausgelöste Kettenreaktionen	957
6. Photolyse in Flüssigkeiten	959
7. Energieübertragung in kondensierten Systemen	960
8. Photosynthese in Pflanzen (Assimilation)	961
<i>19 Strahlenchemie</i>	
1. Einführung	966
2. Arten der Wechselwirkung zwischen ionisierender Strahlung und Materie	967
3. Physikalisch-chemische und chemische Folgeprozesse	970
4. Strahlenchemische Ausbeute und Dosimetrie	971
5. Wasser und wäßrige Lösungen	972
6. Organische Stoffe	975
7. Kettenreaktionen	978
<i>20 Magnetismus und magnetische Resonanzspektroskopie</i>	
1. Magnetismus und Elektrizität in Materie	980
2. Phänomenologie des Dia- und Paramagnetismus	983

3. Atomtheoretische Deutung des Dia- und Paramagnetismus	984
4. Kernmomente	987
5. Paramagnetismus der Kerne	988
6. Verhalten eines Kerns im Magnetfeld	989
7. Übergang zum makroskopischen System	991
8. Relaxation und Linienbreite	996
9. Resonanzspektroskopie	998
10. Elektronenspinresonanz (ESR)	1000
11. Kernspinresonanz	1003
12. Hochoflösende Kernspinresonanz	1004
13. Chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung	1006
14. Austauschphänomene	1017
15. Mikrostrukturanalyse von Polymeren	1020
<i>21 Der feste Zustand</i>	
1. Wachstum und Form der Kristalle	1025
2. Kristallebenen und ihre Orientierung	1028
3. Kristallsysteme	1029
4. Geometrische Gitter und Kristallstrukturen	1030
5. Symmetrieeigenschaften	1031
6. Raumgruppen	1034
7. Kristallographie durch Röntgenbeugungsdiagramme	1036
8. Die BRAGGSche Methode	1037
9. Beweis der BRAGGSchen Beziehungen und ihrer Grundannahme	1039
10. FOURIER-Transformationen und reziproke Gitter	1040
11. Kristallstruktur des NaCl und KCl	1043
12. Die Pulvermethode	1050
13. Die Methode des rotierenden Kristalls	1052
14. Die Bestimmung von Kristallstrukturen	1054
15. FOURIERSynthese einer Kristallstruktur	1058
16. Neutronenbeugung	1061
17. Dichteste Kugelpackungen	1064
18. Bindung in Kristallen	1066
19. Das Bindungsmodell	1067
20. Elektronengasttheorie der Metalle	1072
21. Quantenstatistik	1073
22. Die Gitterenergie der Metalle	1075
23. Wellenfunktionen für Elektronen in Festkörpern	1078
24. Halbleiter	1081
25. Dotierung von Halbleitern	1082
26. Nichtstöchiometrische Verbindungen	1084
27. Punktdefekte	1085
28. Lineare Defekte: Versetzungen	1087
29. Auf Versetzungen zurückzuführende Effekte	1089
30. Ionenkristalle	1093
31. Gitterenergie von Ionenkristallen	1096
32. Der BORN-HABERSche Kreisprozeß	1100
33. Statistische Thermodynamik der Kristalle: Das EINSTEINSche Modell	1101
34. Das DEBYESche Modell	1103

22 *Zwischenmolekulare Kräfte und der flüssige Zustand*

1. Ordnung und Unordnung im flüssigen Zustand	1108
2. Röntgenbeugung von Flüssigkeiten	1109
3. Flüssige Kristalle	1113
4. Gläser	1116
5. Der Schmelzvorgang	1117
6. Kohäsionskräfte in Flüssigkeiten, der Binnendruck	1117
7. Zwischenmolekulare Kräfte	1120
8. Zustandsgleichung und zwischenmolekulare Kräfte	1122
9. Theorie der Flüssigkeiten	1125
10. Fließeigenschaften von Flüssigkeiten	1130

23 *Kolloidchemie, Makromolekeln*

1. Kolloide	1136
2. Kolloidale Verteilungen	1139
3. Geschichtliche Entwicklung der Makromolekularchemie	1141
4. Polymere, Makromolekeln und Polyreaktionen	1144
5. Konfiguration und Konformation	1146
6. Die Makromolekel in Lösung	1151
7. Mittelwerte des Molekulargewichts	1154
8. Der osmotische Druck von Polymerlösungen	1156
9. Das RAYLEIGHsche Gesetz der Lichtstreuung	1158
10. Lichtstreuung durch Makromolekeln	1159
11. Sedimentationsmethoden: Die Ultrazentrifuge	1163
12. Viskosität von Polymerlösungen	1170
13. Gummielastizität	1174
14. Glaszustand	1177
15. Kristallinität	1180

24 *Anhang*

1. Internationale physikalische Einheiten (Auszug)	1188
2. Physikalische Konstanten in <i>SI</i> -Einheiten	1190
3. Definierte Konstanten	1190
4. Energieumrechnungsfaktoren	1191
5. Umrechnungsfaktoren für Energie/mol oder Energie/Molekel	1191
Sachregister	1193
Namenregister	1229

Liste der wichtigsten Symbole (s. a. S. 1188 ff., *SI*)

Symbole für physikalische Größen und Konstanten wurden *kursiv*, solche für Einheiten und Spezies (v. a. chemische Symbole) gerade gesetzt. Ebenfalls gerade gesetzt sind die Symbole für Orbitale und Punktgruppen, nicht jedoch die für Symmetrieeoperationen. Halbfett gesetzt sind Vektoren und Punktgruppen.

<i>a</i>	molarer Absorptionskoeffizient, Aktivität, VAN-DER-WAALSSche Konstante	<i>d</i>	Atomorbital, vollständiges Differential
<i>a</i> ₀	erster BOHRscher Radius des H-Atoms (atomare Längeneinheit)	<i>đ</i>	unvollständiges Differential
<i>a</i>	Beschleunigung	<i>d</i>	Abstand, Durchmesser
<i>A</i>	Amplitude, DEBYE-HÜCKEL-Konstante, HELMHOLTZsche freie Energie (freie Energie), präexponentieller Faktor (Häufigkeitsfaktor), Übergangswahrscheinlichkeit (nach EINSTEIN)	<i>D</i>	molekulares, diedrisches Hybridorbital, Termsymbol
<i>A</i> ₀	Atomformfaktor	<i>D</i>	Diffusionskoeffizient, Zentrifugalverzerrungskonstante
<i>A</i> _H	Kopplungskonstante	<i>D</i> ₀	Dissoziationsenthalpie (chem.)
<i>A</i>	Fläche	<i>D</i> _{sp}	Dissoziationsenergie (spektroskopisch)
<i>A</i>	Affinität	<i>D</i>	dielektrische Verschiebung
<i>b</i>	NAPIERScher Absorptionskoeffizient, Covolumen	<i>e</i>	Basis des natürlichen Logarithmus
<i>B</i>	Rotationskonstante (s ⁻¹), Stoppfaktor (BETHE), Übergangswahrscheinlichkeit (nach EINSTEIN), natürlicher Logarithmus der Zustandssumme einer kanonischen Gesamtheit (ln Z)	<i>e</i>	Elementarladung
<i>B̃</i>	Rotationskonstante (cm ⁻¹)	<i>E</i>	Energie, elektromotorische Kraft, Identität
<i>B</i>	magnetische Induktion	<i>E</i>	elektrische Feldstärke
<i>c</i>	Geschwindigkeit (Betrag), Lichtgeschwindigkeit, Molarität, Zahl der Komponenten in einem System	<i>f</i>	Atomorbital Funktion
<i>c</i> '	Molarität je cm ³	<i>f</i>	Fugazität, Kraftkonstante, Reibungskoeffizient, Zahl der Freiheiten eines Systems
<i>C</i>	Drehung (um Symmetrieachse), elektrische Kapazität, Konzentration (Teilchen oder Masse je Volumeneinheit), Wärmekapazität	<i>f</i> _{<i>j</i>}	Atomstreufaktor
		<i>F</i>	Termsymbol
		<i>F̂</i>	HERMITE-Operator
		<i>F(hkl)</i>	Strukturamplitude (Kristall)
		<i>F</i>	Kraft
		<i>F</i>	Betrag der Kraft, FARADAYSche Konstante
		<i>g</i>	Entartungsgrad, Erdbeschleunigung
		<i>G</i>	Gewicht, GIBBSsche freie Energie (freie Enthalpie), strahlenchemische Ausbeute
		<i>h</i>	PLANCKsches Wirkungsquantum
		<i>ħ</i>	<u>PLANCKsches Wirkungsquantum</u>
			2π

\bar{h}^2	mittleres Abstandsquadrat der Kettenenden (freie Makromolekel)	\bar{l}	mittlere Länge eines Kettensegments (freie Makromolekel)
H	Enthalpie	l	Bahndrehimpuls
\hat{H}	HAMILTON-Operator	L	AVOGADROSCHES (LOSCHMIDTSCHES) Zahl,
H	magnetische Feldstärke		Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl,
\mathcal{H}	HERMITESCHES Polynom		LAGUERRE-Polynom,
i	Stromdichte,		Löslichkeitsprodukt,
	VAN'T HOFFSCHER Faktor		phänomenologischer Koeffizient
i_0	Austauschstromdichte	L	Gesamt(bahn)drehimpuls
I	Fluß je Flächeneinheit,	\hat{L}	Operator für den Gesamt(bahn)-drehimpuls (LAPLACE-Operator)
	Information,	\mathcal{L}	Länge einer Fadenmolekel
	Intensität,	L	Drehimpuls
	Ionenstärke,	m	Masse,
	Ionisierungspotential,		Molalität
	Kernspinquantenzahl,	m'	Volumenmolalität
	Stromstärke,	m_i	magnetische Quantenzahl
	Trägheitsmoment	m_s	Spinquantenzahl
\bar{I}	Mittelwert der Ionisierungsenergie (Absorption energiereicher Strahlung)	M	magnetisches Moment,
I_0	Austauschstromstärke		Molmasse
I	Kernspin	M_I	Orientierungsquantenzahl
j	Wärmeäquivalent	M	Magnetisierung
j	Stromdichte	\mathcal{M}	MADELUNG-KONSTANTE
J	COULOMBSCHES Integral,	n	Brechungsindex,
	Fluß,		Hauptquantenzahl, Molzahl
	innere Quantenzahl (für $L + S$),	N	Teilchenzahl
	Rotationsquantenzahl,	\mathcal{N}	Zahl von Systemen in einer (mikro)kanonischen Gesamtheit
	Spin-Spin-Kopplungskonstante	p	Atomorbital,
J	totaler (Gesamt-) Drehimpuls (durch Vektoraddition von L und S)	p	Wahrscheinlichkeit
k	BOLTZMANNSCHE KONSTANTE, Geschwindigkeitskonstante	p	Betrag des elektrischen Dipolmoments,
k_c	KOHLRAUSCHSCHE KONSTANTE		Impulskoordinate,
k_H	HENRYSCHES KONSTANTE		Oberflächendruck,
k_γ	Verhältnis von Fugazitäts- (Aktivitäts-)koeffizienten		Zahl der Phasen in einem System
K	Austausch(Resonanz-)integral, COULOMBSCHES KONSTANTE	p_H	negativer dekadischer Exponent der Wasserstoffionenaktivität
	Gleichgewichtskonstante, Quantenzahl für die innere Rotation, mechanische Spannung	p_K	negativer dekadischer Exponent einer Gleichgewichtskonstanten
K_f	kryoskopische Konstante	p	elektrisches Dipolmoment, Impuls
K_m	Viskositätsmolekulargewichtskonstante	P	Termsymbol
K_M	MICHAELIS-KONSTANTE	P	Auftrittswahrscheinlichkeit (für Polymersequenzen),
K_v	ebullioskopische Konstante		Druck (Betrag),
K_w	Ionenprodukt des Wassers		Polymerisationsgrad
l	Länge, Nebenquantenzahl	\bar{P}	mittlerer Polymerisationsgrad
		P_M	Molpolarisation

$P(\theta)$	Teilchenstreuungsfaktor (Lichtstreuung)	T	molekulares, trigonales Hybridorbital
\mathbf{P}	dielektrische Polarisierung	T	Temperatur (Kelvin)
q	Ortskoordinaten, Wärmemenge	u	Ionenbeweglichkeit
\dot{q}	Wärmefluß	u	Geschwindigkeit
Q	elektrische Ladung, Konfigurationsintegral, Zahl von Platzpaaren (statistische Mechanik)	U	innere Energie, potentielle Energie, Störung
r	Strecke	v	Reaktionsgeschwindigkeit, Differenz zwischen idealem und realem Molvolumen, Volumen (eines einzelnen Teilchens)
$\overline{r^2}$	mittleres Quadrat des Trägheitsradius (Polymerknäuel)	v	Geschwindigkeit
R	Abstand, Radius, elektrischer Widerstand, Gaskonstante	V	Volumen
R_0	RAYLEIGH-Verhältnis (Lichtstreuung)	ψ	elektrostatisches Potential
\mathcal{R}	RYDBERG-Konstante	w	Arbeit
s	Atomorbital	w	Geschwindigkeit
s	Sedimentationskonstante, Symmetriezahl, Zahl der Freiheitsgrade	W	Anzahl von Zuständen, Trefferwahrscheinlichkeit (Stoßtheorie)
s	Elektronenspin	x	Auslenkung
\hat{s}	Operator für den Eigendrehimpuls (Spin)	X	Molenbruch, generalisierte »Kraft« (z. B. Gradient des chemischen Potentials)
S	Termsymbol	z	Kompressibilitätsfaktor, Ladungszahl, Stoßhäufigkeit (einzelnes Teilchen), Zustandssumme (einzelnes Teilchen)
S	Entropie, Gesamtspin-Quantenzahl	Z	Ordnungszahl, Stoßhäufigkeit (gesamtes System), Zustandssumme (einer kanonischen Gesamtheit)
S	Gesamtspin		
\mathcal{S}	Grenzfläche		
t	molekulares Tetraederorbital		
t	Überföhrungszahl, Zeit		
α	Ausdehnungskoeffizient, Dissoziationsgrad, Polarisierbarkeit	δ	chemische Verschiebung, Deformationsschwingung, Dicke (NERNSTSche Schicht), virtuelle Veränderung
β	Kompressibilität, thermischer Diffusionskoeffizient, Abkürzung für $(kT)^{-1}$	δ	Molekelorbital
γ	C_P/C_V , Aktivitätskoeffizient, Fugazitätskoeffizient, Gravitationskonstante, Grenzflächenspannung, magnetogyrisches Verhältnis	∂	partielles Differential
Γ	Fugazität bei P/Fugazität bei 1 atm, GIBBSsche Adsorption (Grenz- flächenkonzentration), irreduzible Darstellung	Δ	Termsymbol für Bindungselektronen
		ϵ	Energie je Freiheitsgrad eines einzelnen Teilchens ($\frac{1}{2} kT$), Dielektrizitätskonstante, Einzelpotential
		ζ	Grenzflächenpotential
		η	Polarisation einer elektrochemischen Zelle, Viskositätskoeffizient, Wirkungsgrad

η_D	Konzentrations-(Diffusions-)über- spannung		Molekelorbital, Spiegelung, Stoßquerschnitt
θ	Bruchteil der von Molekeln bedeckten Oberfläche, empirische Temperatur, Winkel, insbesondere BRAGGScher Glanzwinkel	σ_r σ_Q	Reaktionsquerschnitt Wirkungsquerschnitt für den Lösch- vorgang
Θ	Winkelfunktion	Σ	Termsymbol für Bindungselektronen
κ	spezifische Leitfähigkeit, Transmissionskoeffizient, Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	τ	chemische Relaxationszeit, Halbwertszeit, Turbidität
λ	mittlere freie Weglänge, Störparameter, Wellenlänge	T	Austrittspotential
Λ	Äquivalentleitfähigkeit	φ	Fluidität (η^{-1}), Phasenverschiebung, Volumenbruchteil eines gelösten Stoffes, Winkel
μ	chemisches Potential, JOULE-THOMSON-Koeffizient, magnetische Permeabilität reduzierte Masse	Φ	inneres (GALVANI-)Potential elektrostatistisches Potential, Quantenausbeute, quantenmechanische Zustands- funktion (Impuls, Zeit)
μ_B	BOHR'Sches Magneton	Φ_L	Lumineszenzausbeute
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential	χ	Oberflächenpotential, paramagnetische Suszeptibilität
μ	magnetisches Moment, Kerndipolmoment	ψ	Wellenfunktion (Wahrscheinlich- keitsamplitude), VOLTA-Potential
ν	Frequenz, stöchiometrischer Koeffizient, Streckschwingung	Ψ	quantenmechanische Zustands- funktion (Ort, Zeit), komplexe Wellenfunktion
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	ξ	Laufzahl
π	Molekelorbital	ω	Raumwinkel, Separationskonstante, Winkelgeschwindigkeit
Π	osmotischer Druck,		
Π	Termsymbol für Bindungselektronen,		
ρ	Dichte, Ladungsdichte, spezifischer Widerstand		
σ	Flächenladung (Kondensator), Leitfähigkeit,		
∇	Nabla-Operator	\sim	proportional
\mp	Komplex	\approx	ungefähr gleich
\wedge	Operator	\equiv	bedeutet, entspricht
\bullet	reiner Stoff (Standardzustand)	\approx	entspricht ungefähr
\circ	Standardzustand	\equiv	definitionsgemäß gleich
*	aktivierte Stelle (Oberfläche), angeregte Spezies	\equiv	identisch mit

1. Kapitel

Physikochemische Systeme

Wie möcht denn der sehng, ob i rot sehng kann, wenn i doch aa net siehch, ob er rotsehng kann, – und wenn vielleicht i rot sehng kann, aber er net, und er meint, i siehch's net, weil er's aa net siehcht, oder weil des, was er siehcht, gar net amal rot is?

KARL VALENTIN

Auf unserem Planeten Erde haben die Mechanismen der Evolution komplizierte Netzwerke von Nervenzellen in höheren Organismen geschaffen, die wir *Gehirn* nennen. Dieses Organ ruft elektrische Phänomene in Raum und Zeit hervor, die wir *Bewußtsein*, *Willenskraft* und *Gedächtnis* nennen. Das Gehirn in einem höheren Primaten, dem *Homo sapiens*, schuf ein Medium zur gegenseitigen *Verständigung* und zum Sammeln von *Informationen*, das wir Sprache nennen. Einige menschliche Gehirne waren beständig bestrebt, die Eingangssignale aus ihrer Umwelt zu analysieren. Eine Art der Analyse, die wir *Wissenschaft* nennen, erwies sich als besonders erfolgreich bei der Deutung, Korrelation, Abwandlung und Kontrolle der von den Sinnesorganen wahrgenommenen Reize.

Die Sprache eignete sich zwar sehr gut für Mitteilungen, die sich mit dem Inhalt von Sinneswahrnehmungen befaßten; sie erlaubte dem Gehirn jedoch nicht, über sich selbst oder über seine Beziehung zur Welt zu sprechen, ohne in Paradoxien oder Widersprüche zu verfallen. So gibt es zwar unzählige Bücher, gefüllt mit den Ergebnissen der Wissenschaft und unzählige Menschen, die sich mit Wissenschaft beschäftigen. Endlich haben wir selbst die welterschütternden Auswirkungen der Wissenschaft erlebt. Dennoch ist es nicht möglich, in Worten befriedigend zu erklären, was Wissenschaft eigentlich sei, oder gar den Mechanismus zu erklären, der durch Forschung zur Wissenschaft führt. Dieses Dilemma ist wohl am treffendsten von HEGEL charakterisiert worden: »*Man soll das Erkenntnisvermögen erkennen, ehe man erkennt. Wie man erkennen will, ohne zu erkennen, vor der Wahrheit das Wahre erfassen will, ist nicht zu sagen. Es ist die Geschichte, die vom Scholastikus erzählt wird, der nicht ins Wasser gehen wollte, als bis er schwimmen könne.*«

1. Was ist Wissenschaft?

Eines dieser Denkmodelle heißt *Konventionalismus*. Hiernach schuf oder erfand das menschliche Gehirn bestimmte logische Strukturen, die man *Naturgesetze* nennt, und entwickelte sodann besondere Methoden, die man *Experimente* nennt, mit denen sich die Sinneswahrnehmungen so auswählen lassen, daß sie in das von den Naturgesetzen geschaffene Bild passen. Nach Ansicht der Konventionalisten ist der Wissenschaftler einem schaffenden Künstler zu vergleichen, der sich statt der Farbe oder des Marmors der unorganisierten Signale einer chaotischen Welt bedient. Wichtige Vertreter dieser Philosophie der Wissenschaften waren POINCARÉ, DUHEM und EDDINGTON*.

Ein zweites philosophisches System, der *Induktivismus*, betrachtet als Grundprozedur der Wissenschaft die Sammlung und Klassifizierung der Sinneswahrnehmungen in der Weise, daß *beobachtbare Tatsachen* entstehen. Aus diesen Fakten kann der Wissenschaftler durch die Methode der *induktiven Logik* allgemeine Schlüsse ziehen, die man Naturgesetze nennt. In seinem Werk *Novum organum* (1620) bezeichnete FRANCIS BACON diese Methode als einzig angemessene wissenschaftliche Methode; seine starke Betonung beobachtbarer Tatsachen war zu jener Zeit ein wichtiges philosophisches Antidotum gegen die mittelalterliche Neigung, sich auf eine formale Logik mit all ihren Beschränktheiten zu stützen. Die Baconische Definition der wissenschaftlichen Methode entspricht wohl am ehesten dem, was sich ein Laie unter wissenschaftlicher Tätigkeit vorstellt, und in der Tat haben auch kompetente Philosophen unserer Zeit, vor allem RUSSELL und REICHENBACH**, den Induktivismus in seinen wesentlichsten Elementen unterstützt.

Eine dritte Philosophie der Wissenschaft, der *Deduktivismus*, hebt die primäre Bedeutung der Theorie hervor. Was hierunter zu verstehen ist, hat POPPER*** folgendermaßen formuliert: Theorien sind Netze, in denen wir das fangen, was wir »die Welt« nennen; mit ihnen machen wir die Welt unserem Verstand zugänglich, erklären und meistern sie. Dabei bemühen wir uns, die Maschen des Netzes feiner und feiner zu machen.

Nach der Auffassung der Deduktivisten gibt es keine beweiskräftige induktive Logik, da man allgemeine Feststellungen niemals aus irgendwelchen besonderen Ereignissen beweisen kann. Umgekehrt läßt sich eine allgemeine Behauptung durch eine einzige konträre Beobachtung am Einzelfall widerlegen. Eine wissenschaftliche Theorie läßt sich daher grundsätzlich nicht beweisen, sehr wohl hingegen widerlegen, – sofern sie auf falschen Voraussetzungen beruht. Das Kriterium hierfür ist das Experiment.

Die hier kurz skizzierten philosophischen Modelle geben nur einen kleinen Aus-

* HENRI POINCARÉ, *Science and Hypothesis*, Dover Publications, New York 1952;

PIERRE DUHEM, *The System of the World*, Librairie Scientifique Hermann et Cie., Paris 1954;

ARTHUR STANLEY EDDINGTON, *The Philosophy of Physical Science*, Univ. of Michigan Press, Ann Arbor, Mich., 1958.

** BERTRAND RUSSELL, *Human Knowledge, Its Scope and Limits*, Simon and Schuster, New York 1948;

HANS REICHENBACH, *The Rise of Scientific Philosophy*, Univ. of California Press, Berkeley 1963.

*** KARL R. POPPER, *The Logic of Scientific Discovery*, Harper Torchbooks, New York 1965.

schnitt aus der Vielzahl der Bemühungen, die wissenschaftliche Methode sprachlich zu fassen. Wir selbst wenden uns nun jenem Teil der Wissenschaft zu, der *Physikalische Chemie* genannt wird. Bei diesem Studium wollen wir wenigstens dann und wann innehalten und uns fragen, welcher philosophischen Schule wir angehören.

2. Das Lehr- und Forschungsgebiet der Physikalischen Chemie

Die Physikalische Chemie ist eine noch verhältnismäßig junge Wissenschaft. Sie ist 100 bis 150 Jahre alt, je nachdem, ob man GAY-LUSSAC und AVOGADRO, oder CARNOT oder JOULE, oder erst VAN'T HOFF und seine Zeitgenossen an ihren Anfang stellen will. Nicht ganz einfach ist die Abgrenzung des Lehrgebietes der Physikalischen Chemie. Wie ihr Name sagt, hat sie sich auf dem Grenzgebiet der Chemie und Physik angesiedelt. Ihre Aufgabe ist es, die physikalischen Gesetze der Chemie zu finden und zu erläutern und damit die beiden klassischen Forschungsrichtungen zu verknüpfen. Ins Gebiet der Physik hinein ragen z. B. Atomistik, Quantentheorie, kinetische Theorie der Gase, statistische Mechanik und Wellenmechanik. Der Chemie benachbart sind Thermochemie, Elektrochemie, Photo- und Strahlenchemie. Kernstücke der Physikalischen Chemie sind nach wie vor Thermodynamik und Kinetik.

Es scheint zwei gleichermaßen logische Wege zum Studium eines Zweiges der Wissenschaften wie der Physikalischen Chemie zu geben. Beim synthetischen Weg beginnen wir z. B. mit der Struktur und dem Verhalten der Materie im Zustand ihrer feinsten Verteilung und schreiten allmählich von Elektronen zu Atomen und Molekeln bis zu höheren Aggregatzuständen und chemischen Reaktionen fort. Umgekehrt können wir einen analytischen Weg beschreiten und mit Materie – chemischen Elementen oder Verbindungen – beginnen, wie wir sie im Laboratorium vorfinden. Von da aus gehen wir den Weg zu so feinen Unterteilungen der Materie, als wir sie zur Erklärung unserer experimentellen Ergebnisse benötigen. Diese letztere Methode entspricht eher der historischen Entwicklung; allerdings ist bei einem so weitläufigen Gebiet, dessen verschiedene Zweige sich unterschiedlich rasch entwickelten, eine strenge Anlehnung an die geschichtliche Entwicklung nicht möglich.

Zwei Hauptprobleme haben die Physikochemiker lange Zeit beschäftigt: die Lage des chemischen Gleichgewichts (der wichtigste Gegenstand der chemischen Thermodynamik) und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (das Gebiet der chemischen Kinetik). Diese Probleme sind letztlich mit den Wechselwirkungen der Molekeln verknüpft; ihre Lösung sollte in der Mechanik der Molekeln und der Molekelaggregate enthalten sein. Das Problem der Molekelstruktur ist daher ein wichtiger Teil der Physikalischen Chemie. Die statistische Mechanik endlich ist die Disziplin, die es uns erlaubt, unsere Kenntnisse über die Molekelstruktur auf den Gebieten des Gleichgewichts und der Kinetik fruchtbar werden zu lassen. Wir beginnen mit der Thermodynamik, welche sich der Begriffe und Konzepte der makroskopischen Welt bedient. Dabei folgen wir der historischen Entwick-

lung des Gegenstandes vornehmlich deshalb, weil sich über die Natur einer Sache mehr erfahren läßt, wenn man bei der Konstruktion zuschaut als wenn man das fertige und polierte Produkt betrachtet.

3. Mechanik: Die Kraft

Die Bezeichnung *Thermodynamik* leitet sich ab von der *Dynamik*; diese stellt den Teil der *Mechanik* dar, der sich mit bewegter Materie befaßt. Die Wissenschaft der Mechanik beruht vor allem auf den Arbeiten von ISAAC NEWTON (1643–1727). Die Diskussion der Gesetze der Mechanik beginnt meist mit der Formulierung der folgenden Grundgleichung (Axiom):

$$\mathbf{F} := m\mathbf{a} \quad [1.1]$$

Hierin ist

$$\mathbf{a} := d\mathbf{v}/dt$$

Diese Gleichung drückt die Proportionalität zwischen einer vektoriellen Größe \mathbf{F} , nämlich die auf einen Gegenstand wirkende *Kraft*, und der *Beschleunigung* \mathbf{a} des Körpers aus. Der Vektor \mathbf{a} liegt in derselben Richtung wie der Vektor der Kraft. Der Proportionalitätsfaktor in dieser Gleichung ist die *Masse* m . (Ein Vektor hat sowohl eine bestimmte Richtung als auch eine bestimmte Größe. Wenn bei einer Betrachtung alle Vektoren dieselbe Richtung haben, soll im folgenden auf die vektorielle Schreibweise – halbfett – verzichtet werden.) [1.1] kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{F} = \frac{d(m\mathbf{v})}{dt} \quad [1.2]$$

Das Produkt aus Masse und Geschwindigkeit \mathbf{v} nennt man den *Impuls*; dieser ist eine vektorielle Größe.

Das NEWTONSche Gravitationsgesetz lautet:

$$\mathbf{F} = \frac{\gamma m_1 m_2}{r_{12}^2} \cdot \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$$

Hiernach herrscht zwischen zwei Massen m_1 und m_2 eine Anziehungskraft, die proportional dem Massenprodukt und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung r ist. Wenn die Gravitationsmasse und die träge Masse in [1.1] identisch sind, dann ist die Proportionalitätskonstante

$$\gamma = 6,670 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}$$

Die Gewichtskraft G eines Körpers ist die Kraft, mit der dieser von der Erde angezogen wird. Sie ändert sich geringfügig mit der geographischen Lage, da die Erde keine vollkommene Kugel ist. Zudem kann die effektive Masse (Dichte unter dem Beobachtungspunkt) etwas schwanken. Es ist:

$$G = mg$$

Hierin ist g die Beschleunigung beim freien Fall im Vakuum. Für g kann meist ein Mittelwert von $9,81 \text{ m s}^{-2}$ eingesetzt werden. In der Praxis mißt man die Masse eines Körpers durch den Vergleich seines Gewichts mit dem eines bekannten Standards (Waage); es ist

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{G_1}{G_2}$$

4. Mechanische Arbeit

Wenn sich der Angriffspunkt einer Kraft F bewegt, wird Arbeit verrichtet. Verschiebt sich der Angriffspunkt *in Richtung der Kraft* um eine Entfernung dr , dann verrichtet die Kraft F einen Arbeitsbetrag von

$$dw := Fdr \quad [1.3]$$

Wenn sich die Angriffsstelle der Kraft nicht in derselben Richtung bewegt wie die Kraft selbst, sondern in einem Winkel θ zu dieser, dann haben wir die in Abb. 1.1 gezeigte Situation. Der Betrag der Kraftkomponente in Richtung der Bewegung ist $F \cos \theta$; für das Arbeitsdifferential gilt dann:

$$dw = F \cos \theta dr \quad [1.4]$$

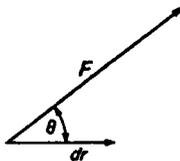


Abb. 1.1 Definition eines Arbeitsdifferentials.

$$dw = F dr \cos \theta$$

Für ein kartesisches Achsensystem x, y, z mit den Kraftkomponenten F_x, F_y und F_z gilt:

$$dw = F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad [1.5]$$

Wenn eine Kraft in Richtung und Größe gleich bleibt, läßt sich [1.3] integrieren:

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F dr = F(r_1 - r_0)$$

Als Beispiel betrachten wir die Kraft, die auf einen Körper der Masse m im Gravitationsfeld der Erde wirkt. Für Abstände, die klein sind im Vergleich zum Durchmesser der Erde, gilt:

$$F = mg$$

Um einen Körper aus dem Gravitationsfeld der Erde zu heben, müssen wir eine äußere Kraft der Größe mg anwenden. Wenn wir eine Masse von einem Kilogramm um einen Meter heben, wird die folgende Arbeit verrichtet:

$$\begin{aligned} w = mgr_1 &= (1)(9,80665)(1) \text{ kg m s}^{-2} \text{ m} \\ &= 9,80665 \text{ N} \cdot \text{m} = 9,80665 \text{ J} \end{aligned}$$

Ein Anwendungsbeispiel für [1.3] bei nichtkonstanter Kraft ist das Dehnen einer elastischen Spiralfeder. In Übereinstimmung mit dem Gesetz von HOOKE (1660), *ut tensio sic vis*, ist die rücktreibende Kraft direkt proportional der Dehnung:

$$F = -fr \quad [1.6]$$

Hierin bedeutet f die *Kraftkonstante* der Feder. Die bei der Dehnung der Feder um die Strecke dr verrichtete Arbeit dw ist dann:

$$dw = fr dr$$

Durch eine Konvention wurde festgelegt, daß die an der Feder verrichtete Arbeit das positive Vorzeichen erhält.

Wenn die Feder um einen Betrag r_1 gedehnt wird, gilt:

$$w = \int_0^{r_1} fr dr = \frac{f}{2} r_1^2 \quad [1.7a]$$

Für die bei einer Dehnung in beliebiger Richtung des Raumes verrichtete Arbeit gilt gemäß [1.5]:

$$w = \int_a^b (F_x dx + F_y dy + F_z dz) \quad [1.7b]$$

Die Kraftkomponenten können sich entlang der Kurve, die der Massenpunkt beschreibt, von Stelle zu Stelle ändern. Sie sind Funktionen der Raumkoordinaten x, y, z :

$$F_x(x, y, z), \quad F_y(x, y, z) \quad \text{und} \quad F_z(x, y, z)$$

Es ist evident, daß der Wert des *Kurvenintegrals* vom genauen Weg zwischen den zwei Grenzen a und b abhängt.

5. Mechanische Energie

RENÉ DESCARTES erklärte 1644, daß Gott bei der Schöpfung der Welt dem Universum einen bestimmten Betrag an Bewegung in der Form wirbelnder Flüssigkeiten (vortices) mitteilte, und diese Bewegung solle ewig anhalten und weder größer noch kleiner werden. Nach dem Tode von DESCARTES tobte noch fast ein Jahrhundert lang eine Kontroverse zwischen seinen Schülern und denen von LEIBNIZ über die Frage der Erhaltung von Bewegung. Und wie es oft geschieht: Das Fehlen präziser Definitionen der verwendeten Ausdrücke verhinderte eine Übereinstimmung der Geister. Damals bezeichnete das Wort *Bewegung* üblicherweise das, was wir heute *Impuls* nennen. In der Tat wird der in eine bestimmte Richtung gehende Impuls bei Zusammenstößen zwischen elastischen Körpern erhalten.

HUYGENS entdeckte 1669, daß bei allen Zusammenstößen zwischen elastischen Körpern die Summe der Produkte aus der Masse und dem Quadrat der Geschwindigkeit der jeweils beteiligten Körper (Σmv^2) konstant bleibt. LEIBNIZ nannte das Produkt mv^2 *vis viva*, die Lebendige Kraft. JEAN BERNOULLI fragte sich um 1735, was mit der *vis viva* bei inelastischen Kollisionen geschehe. Er kam zu dem Schluß, daß ein Teil davon als eine Art von *vis mortua* verlorengehe. Bei allen mechanischen Systemen, die ohne Reibung arbeiten, blieb die Summe von *vis viva* und *vis mortua* konstant. Diese Idee wurde 1742 auch von EMILIE DU CHÂTELET, der Geliebten Voltaires, klar ausgedrückt. Sie sagte, es sei zwar schwierig, den Weg der *vis viva* bei einer inelastischen Kollision zu verfolgen, dennoch müsse sie in irgendeiner Weise erhalten bleiben.

Der erste, der das Wort *Energie* verwendete, war offenbar D'ALEMBERT in der französischen »Encyclopédie« von 1785: *In einem bewegten Körper steckt eine Anstrengung oder Energie, die in einem ruhenden Körper durchaus nicht enthalten ist.* 1787 nannte THOMAS YOUNG die *vis viva* die »wirkliche Energie« und die *vis mortua* die *potentielle Energie*. Der Ausdruck *kinetische Energie* für $\frac{1}{2} mv^2$ wurde viel später durch WILLIAM THOMSON eingeführt.

Wir können diesen Gedanken eine mathematische Formulierung geben; hierbei beginnen wir mit [1.3]. Wir lassen auf einen Körper in der Lage r_0 eine Kraft $F(r)$ wirken, die nur von der Lage des Körpers abhängt. In Abwesenheit irgendwelcher anderen Kräfte besteht die an dem Körper verrichtete Arbeit in einer endlichen Versetzung des Körpers von r_0 nach r_1 :

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F(r) dr \quad [1.8]$$

Das Wegintegral kann in ein Zeitintegral verwandelt werden:

$$w = \int_{t_0}^{t_1} F(r) \frac{dr}{dt} dt = \int_{t_0}^{t_1} F(r) v dt$$

Durch Einführung des NEWTONSchen Kraftgesetzes [1.1] erhalten wir:

$$w = \int_{t_0}^{t_1} m \frac{dv}{dt} v dt = m \int_{v_0}^{v_1} v dv$$

Die Integration liefert

$$w = \frac{1}{2} m v_1^2 - \frac{1}{2} m v_0^2 \quad [1.9]$$

Die kinetische Energie ist definiert durch $E_{\text{kin}} := \frac{1}{2} m v^2$. (Im folgenden wird anstelle von E_{kin} nur E verwendet.) Es ist daher:

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F(r) dr = E_1 - E_0 \quad [1.10]$$

Die an dem Körper verrichtete Arbeit ist gleich der Differenz zwischen den kinetischen Energien im End- und im Anfangszustand.

Da die Kraft in [1.10] nur eine Funktion von r ist, definiert das Integral eine andere Funktion von r , die wir folgendermaßen schreiben können:

$$\begin{aligned} F(r) dr &:= -dU(r) \\ F(r) &= -\frac{dU(r)}{dr} \end{aligned} \quad [1.11]$$

Aus [1.10] wird nun:

$$\int_{r_0}^{r_1} F(r) dr = U(r_0) - U(r_1) = E_1 - E_0$$

oder

$$U_0 + E_0 = U_1 + E_1 \quad [1.12]$$

Die neue Funktion $U(r)$ bedeutet die *potentielle Energie*. Die Summe der potentiellen und der kinetischen Energie, $U + E$, ist die *gesamte mechanische Energie* des Körpers, und diese Summe bleibt offensichtlich konstant. Gleichung [1.12] hat die typische Form eines *Erhaltungssatzes*; sie ist ein Ausdruck des mechanischen Prinzips der *Erhaltung der Energie*. So wird z. B. der Zuwachs an kinetischer Energie eines im Vakuum fallenden Körpers genau ausgeglichen durch einen entsprechenden Verlust an potentieller Energie.

Wenn eine Kraft sowohl von der Geschwindigkeit als auch von der Lage eines Körpers abhängt, ist die Situation etwas komplizierter. Dies wäre z. B. der Fall, wenn der Körper nicht im Vakuum, sondern in einem viskosen Medium wie Luft oder Wasser fiel. Je höher die Geschwindigkeit des fallenden Körpers ist, desto größer ist auch der Reibungs- oder Zähigkeitswiderstand, der der Schwerkraft

entgegenwirkt. Wir können nun nicht länger schreiben $F(r) = -dU/dr$, und wir können auch nicht erwarten, daß eine Gleichung wie [1.12] noch erfüllt wird, da die mechanische Energie nicht mehr erhalten bleibt. Von Anbeginn der Menschheitsgeschichte war es bekannt, daß die »Vernichtung« von Energie durch Reibung von der Entwicklung eines Etwas begleitet ist, das man *Wärme* nennt. Wir werden später sehen, wie es möglich wurde, die Wärme bei der Betrachtung der verschiedenen Möglichkeiten der Energieverwandlung zu berücksichtigen und auf diese Weise ein neues und allgemeineres Prinzip der Erhaltung der Energie zu gewinnen.

Es sei noch erwähnt, daß man für einen (im Koordinatensystem) ruhenden Körper angeben kann, er habe keine kinetische Energie mehr ($E_{\text{kin}} = 0$); andererseits gibt es jedoch keinen natürlich definierten Nullpunkt der potentiellen Energie. Wir können nur Differenzen der potentiellen Energie messen. Für bestimmte Fälle definiert man jedoch einen Nullpunkt der potentiellen Energie durch Konvention. Ein Beispiel ist die Wahl von $U(r) = 0$ für die potentielle Energie der Gravitation, wenn zwei Körper unendlich weit voneinander entfernt sind.

6. Gleichgewicht

Der Chemiker experimentiert gewöhnlich nicht mit individuellen Teilchen irgendwelcher Art, sondern mit komplexeren *Systemen*, die feste Stoffe, Flüssigkeiten und Gase enthalten können. Ein System ist ein Teil der Welt, der vom Rest der Welt durch definierte Grenzen abgetrennt ist. Die Welt außerhalb dieser Grenzen nennen wir die *Umgebung* des Systems. Wenn die Grenzen von der Art sind, daß kei-

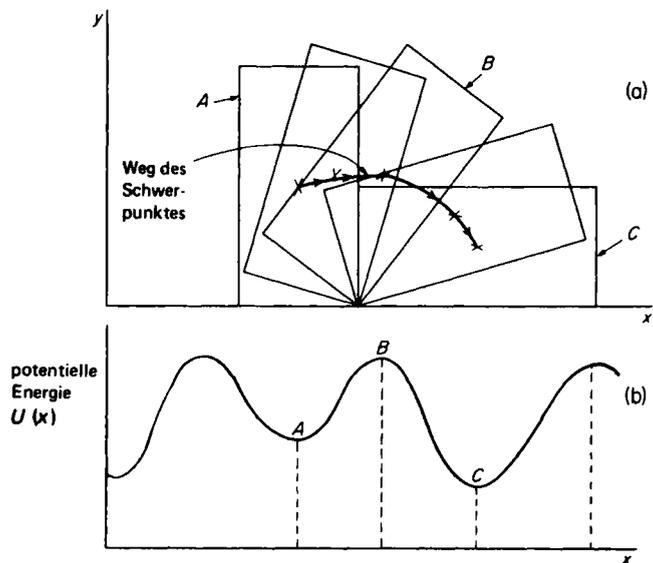


Abb. 1.2 Schematische Darstellung des mechanischen Gleichgewichts.

nerlei Wechselwirkung zwischen der Umgebung und dem System selbst stattfinden kann, dann sprechen wir von einem *isolierten System*.

Wir sagen, daß wir mit den Experimenten, die wir an einem bestimmten System durchführen, seine *Eigenschaften* messen; diese wiederum sind die Attribute, die uns eine Beschreibung des Systems mit aller nötigen Vollständigkeit ermöglichen. Diese vollständige Beschreibung nennt man die Definition des *Zustandes* eines Systems.

Hier begegnet uns die Vorstellung der Vorhersagbarkeit. Haben wir einmal die Eigenschaften eines Systems gemessen, dann erwarten wir auch, das Verhalten eines zweiten Systems mit denselben Eigenschaften aus unserer Kenntnis des Verhaltens des ursprünglichen Systems vorhersagen zu können. Im allgemeinen ist dies nur möglich, wenn das System einen Zustand erreicht hat, den wir als Gleichgewicht bezeichnen. Man sagt, ein System habe diesen *Gleichgewichtszustand* erreicht, wenn es keine weitere Neigung mehr zeigt, seine Eigenschaften mit der Zeit zu verändern. Die Gleichgewichtsbedingungen eines Systems sind reproduzierbar und lassen sich durch bestimmte Eigenschaften definieren, die wir *Zustandseigenschaften* (*Zustandsfunktionen*) nennen. Diese hängen definitionsgemäß nicht von der Vorgeschichte des Systems vor Erreichung des Gleichgewichtszustandes ab*.

Ein einfaches mechanisches Bild soll das Konzept des Gleichgewichts erklären. Abb. 1.2a zeigt drei verschiedene Gleichgewichtslagen einer Schachtel, die auf einem Tisch liegt. In den Positionen *A* und *C* liegt der Schwerpunkt niedriger als in Lagen, die man durch leichtes Kippen der Schachtel erhält. Stellt man also, ausgehend von den Lagen *A* oder *C*, die Schachtel ein wenig auf die Kante, dann neigt sie dazu, spontan in ihre ursprüngliche Stellung zurückzukehren. Die potentielle Gravitationsenergie der Schachtel in den Positionen *A* oder *C* befindet sich in einem Minimum, und beide Lagen stellen ein stabiles Gleichgewicht dar. Dennoch ist *C* offenbar stabiler als *A*; hinreichend starkes Kippen der Schachtel aus Position *A* wird ein Umfallen nach *C* hervorrufen. Man sagt daher, die Schachtel befinde sich bei *A* in einem metastabilen Gleichgewicht.

Position *B* ist ebenfalls eine Gleichgewichtslage, aber eine labile. Dies wird jeder bestätigen können, der einmal versucht hat, auf zwei Beinen eines Stuhls zu balancieren. Der Schwerpunkt der Schachtel in Position *B* liegt höher als in jeder anderen, durch Kippen auf der Kante erreichbaren Lage. Auch die kleinste Kippbewegung wird die Schachtel entweder in die Position *A* oder in die Position *C* fallen lassen. Die potentielle Energie nimmt bei der Annäherung eines Systems an ein labiles Gleichgewicht ein Maximum an, und solch eine Position kann nur realisiert werden, wenn alle störenden Kräfte ferngehalten werden.

Diese Beziehung kann man in eine etwas mathematischere Form bringen, indem man die potentielle Energie des Systems als Funktion der horizontalen Lage des Schwerpunkts abträgt (Abb. 1.2b). Stabile Gleichgewichtslagen sind durch Minima in der Kurve gekennzeichnet, zum labilen Gleichgewicht gehört das Maxi-

* Ein erheblich schwierigeres und manchmal unlösbares Problem ist die Angabe des Zustandes eines Systems, das sich nicht im Gleichgewicht befindet. Hierzu müssen wir für das System in der Regel eine größere Zahl von Variablen definieren.

mum B der Kurve. In jedem System wechseln stabile und labile Gleichgewichtslagen in dieser Weise ab. Für eine Gleichgewichtslage ist die erste Ableitung der Funktion (die Steigung der Kurve) gleich null; wir können also die Gleichgewichtsbedingung folgendermaßen schreiben:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$$

Die Untersuchung der zweiten Ableitung zeigt, ob das Gleichgewicht stabil oder labil ist:

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} > 0 \quad \text{stabil}$$

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} < 0 \quad \text{labil}$$

Diese Gleichgewichtsbetrachtungen wurden an einem sehr einfachen mechanischen Modell angestellt. Es ist jedoch möglich, auch für kompliziertere physikochemische Systeme, die wir noch studieren wollen, ähnliche Prinzipien zu finden. Solche Systeme können zusätzlich zu den rein mechanischen Änderungen noch Temperatur- und Zustandsänderungen erleiden oder auch chemischen Reaktionen unterliegen. Aufgabe der Thermodynamik ist es, Funktionen zu ersinnen, die in diesen allgemeineren Systemen die Rolle übernehmen, die die potentielle Energie in der Mechanik spielt.

7. Die thermischen Eigenschaften der Materie

Um den Zustand einer Substanz genau festzulegen, die wir im Laboratorium untersucht haben, müssen wir die Zahlenwerte bestimmter gemessener Eigenschaften angeben. Da es Gleichungen gibt, die Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften deutlich machen, ist es für eine genaue Definierung des Zustandes einer Substanz nicht notwendig, die Werte für alle möglichen Eigenschaften anzugeben. Wenn wir z. B. ein Gas oder eine Flüssigkeit als Versuchssubstanz wählen und äußere Kraftfelder (Gravitations- und elektromagnetische Felder) vernachlässigen, dann benötigt man für die genaue Beschreibung des Zustandes nur einige wenige Größen. (Eigenschaften und Zustand von Festkörpern lassen sich wesentlich schwieriger definieren; sie können z. B. in komplizierter Weise von der Richtung abhängen.) Für den Augenblick wollen wir das Problem auf reine Stoffe beschränken, für die wir die Zusammensetzung als konstant ansehen können. Meist legen wir die Masse m der Substanz fest. Um den Zustand unseres Systems, hier ein Gas oder eine Flüssigkeit, zu definieren, könnten wir eine große Zahl von Stoffeigenschaften messen. Wir werden unsere Aufmerksamkeit jedoch auf die

drei thermodynamischen Variablen konzentrieren: den Druck P , das Volumen V und die Temperatur θ . Legen wir zwei von diesen in beliebiger Paarung fest, dann zeigt uns das Experiment, daß damit auch der Wert für die dritte Variable festgelegt ist. Dies bedeutet das Vorhandensein einer strengen Wechselbeziehung zwischen diesen Variablen. In anderen Worten: Von den drei Zustandsgrößen P , V und θ sind nur zwei unabhängig variierbar. Es sei besonders hervorgehoben, daß wir den Zustand einer Substanz vollständig durch die zwei mechanischen Variablen P und V beschreiben und auf die Verwendung der thermischen Variablen θ verzichten können.

Bei der Verwendung des Druckes P als einer Variablen zur Beschreibung des Zustandes einer Substanz ist etwas Vorsicht am Platze. Dies sei am Beispiel eines zylindrischen Gefäßes geschildert, das ein Fluidum (Flüssigkeit oder Gas) enthält, das nach oben hin durch einen reibungslos beweglichen, völlig dicht schließenden Stempel abgedeckt wird (Abb. 1.3). Wir können den Druck auf das Fluidum im Gleichgewicht berechnen, indem wir die auf den Stempel wirkende Kraft durch dessen Fläche dividieren ($P = F/A$). Die durch das Gewicht dargestellte Kraft F schließt auch die Kraft mit ein, die von der Erdatmosphäre ausgeübt wird.

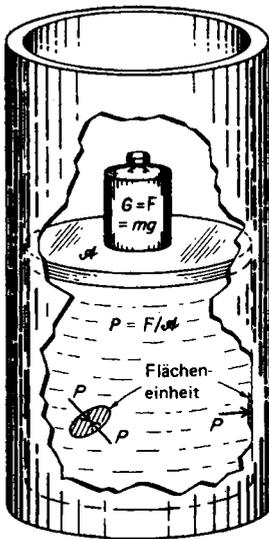


Abb. 1.3 Definition des Drucks in einem Fluidum im Gleichgewicht (unter Vernachlässigung des Gravitationsfeldes im System).

Bei dieser Untersuchung haben wir das Eigengewicht des Fluidums vernachlässigt. Würden wir dieses berücksichtigen, dann müßte eine zusätzliche Kraft je Flächeneinheit angegeben werden, die mit der Tiefe der Meßstelle im Gefäß zunimmt und die jeweils gleich dem Gewicht der Säule aus Fluidum über der betrachteten Fläche ist. In den nun folgenden Untersuchungen soll dieser Einfluß des Gewichtes vernachlässigt werden; wir wollen also den Druck auf ein bestimmtes Flüssigkeits- oder Gasvolumen für das gesamte System als konstant ansehen.

Wenn Flüssigkeit oder Gas sich nicht im Gleichgewicht befinden, können wir nur noch einen äußeren Druck P_{ex} auf dem Stempel definieren; dieser ist aber eindeutig nicht eine Zustandseigenschaft des Systems selbst. Solange sich das Gleichgewicht nicht eingestellt hat, kann der Druck von Meßstelle zu Meßstelle im System verschieden sein, wir können also seinen Zustand nicht durch einen bestimmten Druck P definieren.

Man kann die Eigenschaften eines Systems als *extensiv* oder *intensiv* klassifizieren. *Extensive Eigenschaften sind additiv*; ihr Wert für das gesamte System ist gleich der Summe der Einzelwerte für individuelle Teile des Systems. Beispiele sind das Volumen und die Masse. *Intensive Eigenschaften sind nicht additiv*. Beispiele hierfür sind die Temperatur und der Druck. Die Temperatur irgendeines kleinen Teiles eines Systems, das sich im Gleichgewicht befindet, ist dieselbe wie die des Gesamtsystems.

Der Begriff der Temperatur entwickelte sich aus Sinneswahrnehmungen der Hitze und Kälte. Man hat gefunden, daß diese Wahrnehmungen mit den Ablesungen auf Flüssigkeitsthermometern in Verbindung gebracht werden können. Der französische Arzt JEAN REY benützte 1631 eine Glaskugel mit eingesetzter Kapillare, die teilweise mit Wasser gefüllt war, als Fieberthermometer. FERDINAND II., Großherzog von Toskanien, Landesfürst GALILEIS und Gründer der Accademia del Cimento de Firenze, erfand 1641 ein »Thermoskop«. Dieses bestand aus einem Glasbehälter mit verjüngter Steigsäule und einer Alkoholfüllung. Auf einer gleichmäßig geteilten Skala wurden als »Fixpunkte« die Volumina bei »strengster Winterkälte« und »größter Sommerhitze« angegeben. Genauere Fixpunkte führte 1688 DALENCÉ ein, der den Schmelzpunkt des Schnees mit -10° und den Schmelzpunkt der Butter mit $+10^\circ$ bezeichnete. Schon 1694 benützte RENALDI den Siedepunkt des Wassers als den oberen Fixpunkt und den Schmelzpunkt des Eises als den unteren. Um die Angaben dieser Fixpunkte wirklich genau zu machen, müssen wir hinzufügen, daß der Luftdruck eine Atmosphäre betragen soll und daß das mit Eis in Gleichgewicht stehende Wasser mit Luft gesättigt sei. Der Schwede ELVIUS empfahl 1710 zum ersten Mal, diesen beiden Fixpunkten die Werte 0° und 100° beizugeben. Diese definieren die 100° -Skala, die man nach einem schwedischen Astronomen, der ein ähnliches System benützte, offiziell die CELSIUS-Einteilung nennt.

8. Die Temperatur als mechanische Eigenschaft

Die subjektiven Signale »warm« oder »kalt« unseres Wärmesinnes sind für die Definition einer empirischen Temperatur sicher nicht geeignet. Aus Erfahrung wissen wir, daß bestimmte Eigenschaften von Systemen von einer Zustandsgröße abhängen, die wir »Temperatur« nennen. Wir bringen zwei zunächst isolierte Systeme durch eine bestimmte, für Materie undurchlässige Wand in Kontakt. Wenn diese Wand Zustandsänderungen, etwa Volumenänderungen, in den bei-

den Systemen erlaubt, nennen wir sie *diathermisch* (thermisch leitend). Finden nach einiger Zeit keine Zustandsänderungen in den Systemen mehr statt, dann ist ein Zustand erreicht, den wir als *thermisches Gleichgewicht* bezeichnen.

Ob ein System im inneren oder ob zwei Systeme untereinander im thermischen Gleichgewicht sind, läßt sich somit experimentell feststellen. Aus Messungen dieser Art kann ein wichtiger, allgemeiner Satz abgeleitet werden:

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

(CARATHEODORY 1909, Nullter Hauptsatz der Thermodynamik)

Nun müssen wir ein *Thermometer* definieren und konstruieren. Dies sei ein – relativ zum Bezugssystem – sehr kleines, von diathermischen Wänden umgebenes System (1), dessen Zustand durch die Größen P und V definierbar sei. Mit Hilfe dieser Zustandsgrößen definieren wir nun eine weitere Zustandsgröße, die empirische Temperatur θ . Wenn wir unser Thermometer mit einem zweiten System ins thermische Gleichgewicht gebracht haben, dann ist der Gleichgewichtswert $\theta_1(P_1, V_1)$ ein Maß für die Temperatur dieses zweiten Körpers:

$$\theta_2 := \theta_1(P_1, V_1) \quad [1.13]$$

Es ist zu beachten, daß die auf diese Weise definierte und gemessene Temperatur ausschließlich durch mechanische Eigenschaften, nämlich Druck und Volumen, definiert ist. Wir haben also unsere Sinneswahrnehmungen der Hitze und Kälte verlassen und uns auf das Konzept der Temperatur als einer mechanischen Größe zurückgezogen.

Ein einfaches Beispiel für [1.13] ist ein Flüssigkeitsthermometer, in welchem P_1 konstant gehalten wird und das Volumen V_1 als Maß für die Temperatur dient. Alternativ können auch elektrische, magnetische oder optische Eigenschaften zur Festlegung der Temperaturskala verwendet werden, da man in jedem Falle die Eigenschaft θ_1 eines Körpers ausdrücken kann als eine Funktion seines Zustandes, festgelegt durch die Wahl von P_1 und V_1 .

9. »Springfeder der Luft«, das BOYLESche Gesetz

Das Quecksilberbarometer wurde 1643 von EVANGELISTA TORRICELLI erfunden, einem Mathematiker, der mit GALILEO GALILEI in Florenz studierte. Die Höhe der Quecksilbersäule unter dem Druck der Atmosphäre kann sich von Tag zu Tag um mehrere Zentimeter ändern. Man hat jedoch einen Standardatmosphärendruck definiert, der einer Höhe der Quecksilbersäule von 0,7600 m bei 0°C, in Seehöhe und unter einer geographischen Breite von 45° entspricht. Im internationalen Maßsystem (S_I) ist dies ein Druck von 101325 N m^{-2} (Pa). Bei Arbeiten auf dem Hochdruckgebiet wird meist das Kilobar benützt; es ist $1 \text{ kb} = 10^8 \text{ N m}^{-2}$.

ROBERT BOYLE und seine Zeitgenossen bezeichneten den Gasdruck oft als »spring

of the air«. Sie wußten, daß sich ein bestimmtes abgeschlossenes Gasvolumen mechanisch wie eine elastische Feder verhält. Komprimiert man ein beliebiges Gas in einem Zylinder mit einem Stempel, dann springt der Stempel zurück, sobald man die Kraft entfernt. BOYLE versuchte, die Elastizität der Luft durch die zu seiner Zeit populäre Korpuskulartheorie zu erklären. *Man stelle sich, sagte er, die Luft als einen Haufen kleiner Körperchen vor, von denen eines über dem anderen liegt, wie etwa bei einem Wollehaufen. Dieser besteht ja aus vielen dünnen und biegsamen Haaren, von denen jedes, wie eine kleine Springsfeder, die Neigung hat, sich auszudehnen.* BOYLE vermutete also, daß sich die Teilchen der Luft in unmittelbarem Kontakt befänden und daß diese bei der Kompression der Luft auch zusammengedrückt würden. Dieser Schluß ist bekanntlich falsch.

1660 beschrieb BOYLE in seinem Buch »New Experiments, Physico-Mechanical, Touching the Spring of the Air, and its Effects« die Beobachtungen mit einer neuen Vakuumpumpe, die er konstruiert hatte. Er beobachtete, daß die Quecksilbersäule eines TORRICELLISchen Barometers fiel, wenn er die Luft, die das Barometer umgab, herauspumpte. Dieses Experiment schien ihm schlüssig zu beweisen, daß die Quecksilbersäule durch den Luftdruck gehalten wurde. Dennoch erschienen gleich darauf zwei Angriffe auf die BOYLESche Arbeit, der eine von THOMAS HOBBS, dem berühmten politischen Philosophen und Autor des »Leviathan«, der andere durch einen verschworenen Anhänger des Aristoteles, FRANCISCUS LINUS. HOBBS begründete seine Kritik mit der »philosophischen Unmöglichkeit eines Vakuums«. (*»Ein Vakuum ist nichts, und ein Nichts kann nicht existieren.«*)

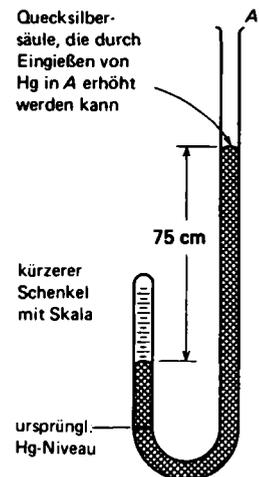


Abb. 1.4 Das Boylesche U-Rohr. Es wird gezeigt, daß sich das Volumen eines Gases auf die Hälfte verringert, wenn der Druck auf das Doppelte erhöht wird.

LINUS machte geltend, daß die Quecksilbersäule gewissermaßen durch einen unsichtbaren Faden hochgehalten würde, der seinerseits am oberen Ende der Röhre befestigt sei. Diese Theorie scheinere recht vernünftig, sagte er, da jedermann leicht den Zug des Fadens fühlen könne, wenn er das obere Ende des Barometerrohres mit seinem Finger verschließe.

Als Antwort auf diese Einwendungen beschrieb BOYLE in einem Anhang der zweiten Ausgabe seines Buches, publiziert im Jahre 1662, ein wichtiges neues Experiment. Er benützte im wesentlichen den Apparat, der in Abb. 1.4 gezeigt ist. Durch Einfüllen von Quecksilber in das offene Ende des U-Rohrs konnte der Gasdruck im geschlossenen Ende erhöht werden. BOYLE beobachtete, daß das Volumen des eingeschlossenen Gases im gleichen Maße abnahm, wie der Druck zunahm. Während dieser Experimente war die Temperatur des Gases nahezu konstant. Modern ausgedrückt, würden wir die BOYLESchen Ergebnisse daher folgendermaßen formulieren:

Das Volumen einer gegebenen Gasmenge ist umgekehrt proportional dem Gasdruck.

In mathematischen Ausdrücken heißt dies: $P \sim 1/V$ oder $P = \text{const}/V$. Wir können also schreiben:

$$PV = \text{const} \text{ (bei konstanter Temperatur)} \quad [1.14]$$

Diese Gleichung ist bekannt als das BOYLESche Gesetz. Es wird bei mäßigen Drücken von vielen Gasen recht genau befolgt.

10. Das Gesetz von GAY-LUSSAC

Die ersten eingehenden Experimente über die Änderung des Volumens eines Gases mit der Temperatur bei konstantem Druck wurden von JOSEPH GAY-LUSSAC zwischen 1802 und 1808 veröffentlicht. Dieser arbeitete mit »permanenten« Gasen wie Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff und fand für alle diese Gase die gleiche lineare Zunahme des Volumens mit der Temperatur.

Seine Ergebnisse können folgendermaßen in eine mathematische Form gebracht werden. Zunächst definieren wir eine Gastemperaturskala durch die Annahme, daß das Volumen V aller Gase linear mit der Temperatur θ ansteige. Wenn V_0 das Volumen einer Gasmenge bei 0°C ist, dann gilt:

$$V = V_0(1 + \alpha_0 \theta) \quad [1.15]$$

Den Koeffizienten α_0 nennt man die *thermische Expansivität* oder den *thermischen Ausdehnungskoeffizienten**. GAY-LUSSAC fand für α_0 einen Wert von $1/267$. Den genaueren Wert von $1/273$ fand REGNAULT 1847 mit einer verbesserten Versuchsanordnung.

* In Abschnitt I-13 wird ein etwas verschiedener thermischer Ausdehnungskoeffizient α definiert.

Die Beziehung [1.15] nennt man das Gesetz von GAY-LUSSAC. Es gibt an, daß sich ein Gas bei konstantem Druck um $1/273$ seines Volumens bei 0°C ausdehnt, wenn es um 1°C erwärmt wird.

Sorgfältige Messungen ergaben, daß *reale Gase* die Gesetze von BOYLE und GAY-LUSSAC nicht streng erfüllen. Die Abweichungen sind am kleinsten, wenn das untersuchte Gas eine hohe Temperatur und einen niederen Druck hat. Die Abweichungen sind zudem von Gas zu Gas verschieden; so gehorcht Helium z. B. recht genau, Kohlendioxid jedoch nicht. Hier erweist es sich schon als nützlich, die Vorstellung des *idealen Gases* einzuführen; ein solches Gas folgt diesen Gesetzen exakt. Eigenschaften eines idealen Gases können wir oft durch Extrapolation der Meßergebnisse an realen Gasen auf den Gasdruck null bestimmen.

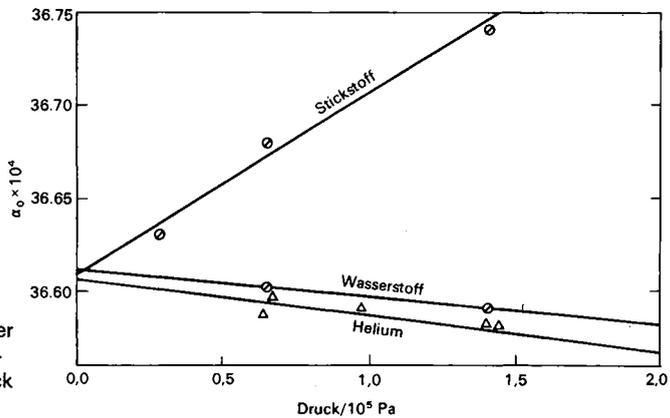


Abb. 1.5 Extrapolation der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf den Druck null

Abb. 1.5 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung von α_0 bei verschiedenen Gasen mit abnehmendem Druck. Hierbei ist zu beachten, daß die Ordinate stark gedehnt wurde; die Abweichungen überschreiten nicht einen Wert von 0,5%. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist der durch Extrapolation auf den Druck null gefundene Wert für alle diese Gase gleich. Aus den besten Messungen erhalten wir für ideale Gase:

$$\alpha_0 = 36,610 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\alpha_0} := T_0 = (273,15 \pm 0,02)^\circ\text{C}$$

Das Gesetz von GAY-LUSSAC für ein ideales Gas erhält hiermit die folgende Form:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{T_0} \right) \tag{1.16}$$

Wir können nun eine neue und sehr bequeme Skala für eine *absolute Temperatur* T definieren. Die Einheit der Temperatur auf dieser Skala nennt man ein »Kelvin«,

K. Es ist also: $T = \theta + T_0$ und

$$V = V_0 \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right), \quad V = \frac{V_0 T}{T_0} \quad [1.17]$$

Aus genauen Untersuchungen im Bereich sehr tiefer Temperaturen zwischen nahe 0 K und 20 K wurde es klar, daß die Festlegung einer Temperaturskala durch zwei Fixpunkte schwere Nachteile mit sich bringt. Trotz großer Anstrengungen erwies es sich nämlich als unmöglich, den Schmelzpunkt des Eises genauer als innerhalb einer Fehlergrenze von einigen hundertstel Grad zu bestimmen; die gefundenen Werte liegen zwischen 273,13 K und 273,17 K.

Die 10. Konferenz des internationalen Komitees über Gewichte und Maße in Paris entschied daher 1954, eine Temperaturskala mit nur einem Fixpunkt und mit willkürlicher Wahl einer universellen Konstante für die Temperatur bei diesem Punkt zu definieren. Dieser Punkt wurde gewählt als der *Tripelpunkt des Wassers*; dies ist die Temperatur, bei der flüssiges Wasser, Eis und Wasserdampf in einem Gleichgewicht stehen (Abb. 6.12, S. 267). Die Konferenz wählte eine Temperatur von 273,16 K für diesen Punkt. Die Schmelztemperatur des Wassers ergab sich hieraus zu 273,15 K. Der Vorteil dieser Definition liegt darin, daß sie die große Unsicherheit über die Messungen bei tiefen Temperaturen beseitigte. Nehmen wir einmal an, eine bestimmte Untersuchung würde bei 5,13 K durchgeführt. Je nach dem in verschiedenen Laboratorien bevorzugten Wert für den Schmelzpunkt des Wassers würde diese Temperatur nach dem alten System irgendwo zwischen 5,13 K und 5,17 K liegen, also eine Unsicherheit von fast 1% mit sich bringen. Nach dem neuen System wäre der mitgeteilte Wert unwiderruflich und eindeutig, da er sich auf den festgelegten Fixpunkt bezieht. Selbstverständlich ist nach dem neuen System die Siedetemperatur des Wassers nicht mehr eine durch Konvention festgelegte Temperatur, sondern lediglich ein anderer experimenteller Wert, den man mit der maximal möglichen Genauigkeit bestimmen muß.

11. Definition des Mols

In Übereinstimmung mit den Empfehlungen der »International Union of Pure and Applied Chemistry« (*IUPAC*) betrachten wir die *Stoffmenge* n als eine der grundlegenden physikochemischen Größen. Die *SI*-Einheit der Stoffmenge ist das Mol. Dies ist die Stoffmenge eines Systems, welches ebenso viele elementare Einheiten enthält, wie es Kohlenstoffatome in 0,012 kg ^{12}C gibt. Die Art der elementaren Einheit muß dann noch angegeben werden: Atom, Molekel, Ion, Elektron, Photon oder eine bestimmte Gruppe, die aus solchen Einheiten besteht.

Beispiele:

1 mol Hg_2Cl_2 hat eine Masse von 0,47209 kg.

1 mol Hg hat eine Masse von 0,20059 kg.

1 mol $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$ hat eine Masse von 0,06446 kg.

1 mol $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$ hat eine Masse von 0,08288 kg.

1 mol e^- hat eine Masse von $5,4860 \cdot 10^{-7}$ kg.

1 mol Luft mit einem Gehalt von 78,09 mol-% N_2 , 20,95 mol-% O_2 , 0,93 mol-% Ar und 0,03 mol-% CO_2 hat eine Masse von 0,029864 kg.

12. Zustandsgleichung eines idealen Gases*

Jeweils zwei der drei Variablen P , V und T genügen, um den Zustand einer gegebenen Gasmenge anzugeben und den Zahlenwert der dritten Variablen festzulegen. In [1.14] haben wir einen Ausdruck für die Änderung von P mit V bei konstanter Temperatur T ; andererseits haben wir in [1.17] einen Ausdruck für die Änderung von V mit T bei einem konstanten Druck P . Es ist für eine gegebene Menge:

$$PV = \text{const} \text{ (bei konstantem } T \text{) und}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const} \text{ (bei konstantem } P \text{).}$$

Wir können diese beiden Beziehungen leicht zu einer neuen kombinieren:

$$\frac{PV}{T} = \text{const} \quad [1.18]$$

Es ist augenscheinlich, daß dieser Ausdruck die beiden anderen Beziehungen als besondere Fälle enthält.

Das nächste Problem ist die Bestimmung der Konstanten in [1.18]. Die Gleichung besagt, daß das Produkt PV , dividiert durch T , für einen beliebigen Zustand einer Gasmenge stets denselben Wert hat. Wenn wir also die Zahlenwerte für die drei Variablen für einen bestimmten Zustand des Gases kennen, dann können wir den Wert für die Konstante berechnen. Als Bezugszustand wählen wir den eines idealen Gases bei einem Druck von $1,01325 \cdot 10^5$ Pa und einer Temperatur von 273,15 K. Unter diesen Bedingungen beträgt das Volumen eines Mols $0,022414 \text{ m}^3$. Nach dem AVOGADROSCHEN Prinzip (S. 133) haben alle idealen Gase dieses Molvolumen. Für eine Gasmenge von n Molen können wir zur Bestimmung der Konstanten in [1.18] schreiben:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{(1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa})(n)(0,022414 \text{ m}^3)}{273,15 \text{ K}} := nR = 8,3145 n \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

* Das Wort »Gas« ist eine Erfindung des Chemikers VAN HELMONT von Brüssel – abgeleitet von $\chi\alpha\alpha\sigma$, Durcheinander, Unordnung.

Die Konstante R nennt man die *Universelle Gaskonstante*; sie bezieht sich auf ein Mol. Meist wird [1.18] in der folgenden Form geschrieben:

$$PV = nRT \quad [1.19]$$

[1.19] nennt man die *Zustandsgleichung idealer Gase*; sie ist eine der nützlichsten Beziehungen in der physikalischen Chemie und enthält die drei Gasgesetze von BOYLE, GAY-LUSSAC und AVOGADRO. PV hat die Dimension einer Energie. Tab. 1.1 zeigt Werte von R in verschiedenen Einheiten.

Einheiten	R
$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ (SI)	8,3145
$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	1,98717
$\text{m}^3 \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$8,2057 \cdot 10^{-5}$
$\text{cm}^3 \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	82,057
$\text{l atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	0,0820575

Tab. 1.1 Werte der universellen Gaskonstante R in verschiedenen Einheiten.

[1.19] erlaubt uns die Berechnung der Molmasse M eines Gases aus Messungen seiner Dichte. Die Masse m eines Gases läßt sich durch Wägen eines gasgefüllten Kolbens mit dem Volumen V bestimmen. Die Dichte ist dann $\rho = m/V$; für die Anzahl der Mole gilt $n = m/M$. Aus [1.19] ergibt sich daher:

$$M = RT\rho/P$$

13. Zustandsgleichung und PVT -Beziehungen

Wenn wir P und V als unabhängige Variable wählen, ist die Temperatur einer vorgegebenen Menge n einer reinen Substanz irgendeine Funktion von P und V . Setzt man $V_m = V/n$, dann ist:

$$T = f(P, V_m) \quad [1.20]$$

Diese Gleichung definiert für irgendeinen festgelegten Wert von T eine *Isotherme* der betrachteten Substanz. Der Zustand einer Substanz, die sich im thermischen Gleichgewicht befindet, kann durch die Angabe zweier der drei Variablen P , V und T festgelegt werden. Den Wert für die dritte Größe findet man dann durch Lösung von [1.20]. Diese Gleichung ist eine allgemeine Form der *Zustandsgleichung*. Wenn man keine bestimmte Variable hervorheben möchte, dann läßt sie sich in der folgenden Form schreiben:

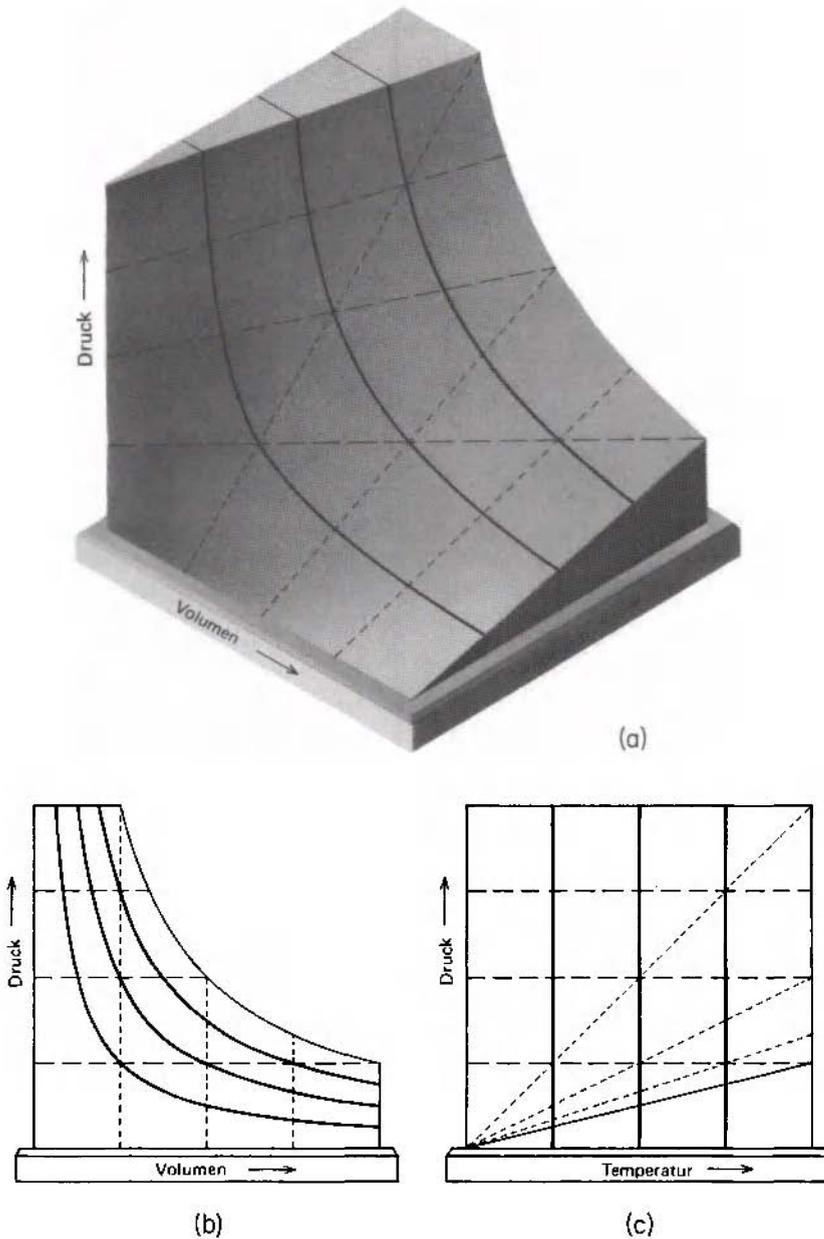


Abb. 1.6 Graphische Darstellung des Verhaltens eines idealen Gases.

(a) PVT-Oberfläche. Die durchgezogenen Linien sind Isothermen, die langgestrichelten Isobaren, die kurzgestrichelten Isochoren. (b) Projektion der PVT-Oberfläche auf eine PV-Ebene: Isothermen. (c) Projektion der PVT-Oberfläche auf die PT-Ebene: Isochoren.

Nach F.W. Sears, *An Introduction to Thermodynamics*, Addison-Wesley, Cambridge, Mass. 1950.

$$g(P, V_m, T) = 0; \quad \text{z. B. } (PV - nRT) = 0$$

Der Zustand eines Gases im Gleichgewicht kann geometrisch durch einen Punkt auf einer dreidimensionalen Oberfläche repräsentiert werden; diese Oberfläche wird durch die Variablen P , V und T beschrieben. Abb. 1.6a zeigt solch eine PVT -Oberfläche für ein ideales Gas, Abb. 1.6b die Projektion der Isothermen, die Punkte konstanter Temperatur verbinden, auf die PV -Ebene. Die Projektion der Linien konstanten Volumens auf die PT -Ebene nennt man *Isochoren* oder isometrische Linien (Abb. 1.6c). Diese würden bei einem nichtidealen Gas natürlich keine geraden Linien darstellen. Die Linien konstanten Druckes nennt man *Isobaren*.

Die Steigung $(\partial V/\partial T)_P$ einer Isobaren ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit des Volumens einer Gasmasse bei dem gewählten konstanten Druck. Dieser Ausdruck ist ein partielles Differential, da V eine Funktion der zwei Variablen T und P ist. Die Änderung von V mit T in Bruchteilen des vorgegebenen Volumens nennt man den *thermischen Ausdehnungskoeffizienten* α :

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad [1.21]$$

α hat die Dimension einer reziproken Temperatur; die Einheit ist K^{-1} .

In ähnlicher Weise gibt die Steigung einer Isothermen die Änderung des Volumens mit dem Druck bei konstanter Temperatur wieder. Die *Kompressibilität* β einer Substanz ist folgendermaßen definiert:

$$\beta := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad [1.22]$$

Das negative Vorzeichen ergibt sich aus der Tatsache, daß sich bei zunehmendem Druck das Volumen verringert; der Ausdruck $(\partial V/\partial P)_T$ wird also negativ. Die Größe β hat die Dimension eines reziproken Druckes.

Da das Volumen eine Funktion sowohl von T als auch von P ist, können wir eine differentielle Änderung des Volumens folgendermaßen schreiben:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad [1.23]$$

Diese Gleichung wird durch Abb. 1.7 erläutert, die einen Ausschnitt aus der PVT -Fläche mit V als vertikaler Achse zeigt. Der Ausschnitt $abcd$ stellt ein unendlich kleines Flächenelement dar, das durch Ebenen parallel zur VT - und VP -Ebene aus der Gesamfläche herausgeschnitten wird. Wir wollen nun annehmen, daß wir mit einem Gaszustand beginnen, der durch den Punkt a gekennzeichnet ist, also von den Zustandsvariablen V_a , P_a und T_a bestimmt wird. Weiterhin wollen wir sowohl P als auch T um infinitesimale Beträge ändern, nach $P + dP$ und $T + dT$. Der neue Zustand des Systems wird durch den Punkt c dargestellt. Die

Änderung von V beträgt dann:

$$dV = V_c - V_a = (V_b - V_a) + (V_c - V_b)$$

Der Ausdruck $V_b - V_a$ bedeutet die Änderung von V , wenn P konstant gehalten wird und sich nur die Temperatur ändert. Die Steigung der Kurve ab beträgt daher

$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ (P = \text{const})}} \frac{V_b - V_a}{T_b - T_a} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Die infinitesimale Änderung $V_b - V_a$ ist dann $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$. In derselben Weise kann man sehen, daß $V_c - V_b = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$ ist.

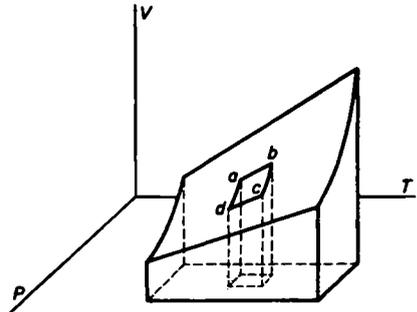


Abb. 1.7 Erläuterung der partiellen

Ableitungen $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ am Beispiel der Oberfläche $V(P, T)$.

Hieraus ergibt sich die gesamte Änderung von V als die Summe dieser beiden Teiländerungen, wie in [1.23] gezeigt ist. Wie aus Abb. 1.7 ersichtlich ist, macht es keinen Unterschied, welche Teiländerung zuerst betrachtet wird.

Mit [1.23] können wir eine interessante Beziehung zwischen den partiellen Differentialkoeffizienten herleiten. Es ist:

$$dP = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} dV - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} dT$$

Durch eine Analogiebetrachtung erhält man aus [1.23] auch die folgende allgemeine Beziehung:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT$$

Die Koeffizienten von dT müssen gleich sein; es gilt daher:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad [1.24]$$

Die Änderung von P mit T für eine beliebige Substanz können wir daher leicht berechnen, wenn wir die Werte für α und β kennen. Ein recht üblicher Laboratoriumsunfall, nämlich das Bersten eines Quecksilberthermometers durch Überhitzen, liefert ein interessantes Beispiel. Nehmen wir an, bei 50°C würde die Quecksilbersäule anstoßen. Welcher Druck würde sich im Thermometer entwickeln, wenn wir es auf 52°C weiter erhitzen? Für Quecksilber ist $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\beta = 3,85 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$. Es ist also $(\partial P/\partial T)_v = \alpha/\beta = 46,8 \text{ bar K}^{-1}$. Für $\Delta T = 2 \text{ K}$ ist $P = 93,5 \text{ bar}$. Dieses Ergebnis spiegelt die Tatsache wider, daß Flüssigkeiten sehr wenig kompressibel sind; beim Versuch einer Kompression entstehen also rasch hohe Drücke. Dadurch wird verständlich, daß auch eine geringfügige Überhitzung eines Thermometers gewöhnlich zu dessen Zerstörung führt.

14. Das PVT-Verhalten realer Gase

Das PVT-Verhalten von Stoffen in allen Aggregatzuständen (Gase, Flüssigkeiten und Festkörper) ließe sich am besten in Form von Zustandsgleichungen der allgemeinen Form [1.20] beschreiben. Ein beträchtlicher Fortschritt in der Entwicklung dieser Zustandsgleichungen hat sich bis jetzt jedoch nur für Gase ergeben. Diese Beziehungen erhält man nicht nur durch die Korrelation empirischer PVT-Werte, sondern auch aus theoretischen Betrachtungen der Atom- und Molekelstruktur. Diese Theorien sind für Gase am weitesten fortgeschritten; neuere Entwicklungen in der Theorie der Flüssigkeiten und Festkörper versprechen jedoch, daß in Zukunft geeignete Gleichungen auch für Stoffe im flüssigen oder festen Zustand zur Verfügung stehen werden.

Die Gleichung für ideale Gase, $PV = nRT$, beschreibt das PVT-Verhalten realer Gase nur näherungsweise. Ein gebräuchlicher Weg, die Abweichung von der Idealität zu zeigen, ist eine Modifizierung der Gasgleichung in folgender Weise:

$$PV = znRT \tag{1.25}$$

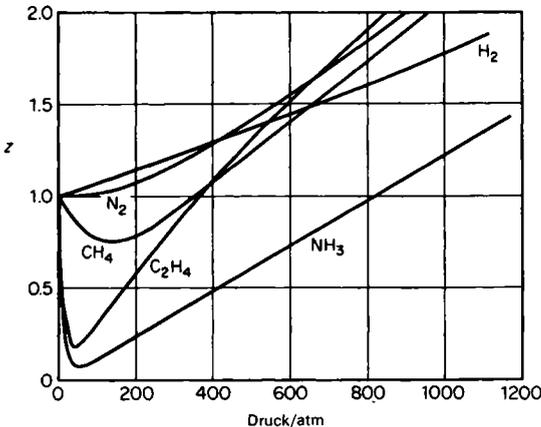


Abb. 1.8 Kompressibilitätsfaktor $z = PV/nRT$.

Den Faktor z nennt man *Kompressibilitätsfaktor*. Er berechnet sich zu PV/nRT . Für ein ideales Gas ist $z = 1$; bei jeder Abweichung von der Idealität ist $z \neq 1$. Das Ausmaß dieser Abweichungen von der Idealität hängt von der Temperatur und vom Druck ab; z ist also eine Funktion von T und P .

Abb. 1.8 zeigt die Druckabhängigkeit des Kompressibilitätsfaktors für eine Anzahl von Gasen; die Werte wurden aus den Volumina der Substanzen bei verschiedenen Drücken bestimmt. ($T \approx 280$ K. Die Werte für NH_3 und C_2H_4 bei höheren Drücken gelten für die flüssigen Stoffe; vgl. Tab. 1.2.)

15. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände

Eine Flüssigkeit stehe mit ihrem Dampf im Gleichgewicht. Den Gleichgewichtsdruck nennen wir den *Dampfdruck der Flüssigkeit* bei der jeweiligen Temperatur. Die Flüssigkeit ist dichter als der Dampf; wenn wir sie zusammen mit der Dampfphase in einem durchsichtigen Röhrchen eingeschlossen haben, dann können wir einen Meniskus zwischen den beiden Phasen sehen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dichte der Flüssigkeit ab, während die Dichte der Dampfphase zunimmt; gleichzeitig nimmt natürlich auch der Dampfdruck zu. Endlich erreichen wir eine Temperatur, bei der die beiden Dichten gleich werden und der Meniskus zwischen den beiden Phasen verschwindet: Flüssigkeit und Gas sind identisch geworden.

Die Temperatur, bei der der Meniskus verschwindet, nennen wir die *kritische Temperatur* T_c der Substanz. Den Dampfdruck bei der Temperatur T_c nennen wir den *kritischen Druck* P_c . Das Volumen, das ein Mol einer Substanz unter kritischen Bedingungen einnimmt, also z. B. kurz vor dem Verschwinden der Phasengrenzfläche, nennt man das *kritische Volumen* V_c . Tab. 1.2 zeigt die kritischen Konstanten für eine Anzahl von Substanzen.

Das Verhältnis beliebiger PVT -Meßdaten zu den kritischen Werten nennt man

Formel	T_c	P_c	P_c	V_c	$\frac{P_c V_c}{RT_c}$	a	b
	K	atm	10^5 Pa	10^{-6} m ³ mol ⁻¹		10^{-2} m ⁶ Pa mol ⁻²	10^{-6} m ³ mol ⁻¹
He	5,3	2,26	2,29	61,6	0,320	0,345	23,7
H ₂	33,3	12,8	13,0	69,7	0,326	2,47	26,6
N ₂	126,1	33,5	33,9	90,0	0,291	14,1	39,1
CO	134,0	34,6	35,1	90,0	0,283	15,1	39,9
O ₂	154,3	49,7	50,4	74,4	0,292	13,8	31,8
C ₂ H ₄	282,9	50,9	51,6	127,5	0,280	45,3	57,1
CO ₂	304,2	72,8	73,8	94,2	0,275	36,4	42,7
NH ₃	405,6	112,2	113,7	72,0	0,243	42,2	37,1
H ₂ O	647,2	217,7	220,6	55,44	0,228	55,3	30,5
Hg	1735,0	1036,0	1049,6	40,1	0,292	82,0	17,0

Tab. 1.2 Kritische Daten und VAN-DER-WAALS-Konstanten (S. 27 ff.).

die »reduzierten« Werte: *reduzierter Druck*, *reduziertes Volumen* und *reduzierte Temperatur*. Die Definitionsgleichungen sind:

$$P_r := \frac{P}{P_c}; \quad V_r := \frac{V}{V_c}; \quad T_r := \frac{T}{T_c} \quad [1.26]$$

Die Verwendung dieser reduzierten Größen bietet beträchtliche Vorteile. VAN DER WAALS zeigte 1881, daß alle Gase in recht guter Näherung derselben Zustandsgleichung gehorchen, wenn man anstelle der üblichen Variablen P , V und T die reduzierten Größen P_r , V_r und T_r einsetzt. Es gilt also $V_r = f(P_r, T_r)$. Wenn zwei verschiedene Gase die gleichen Werte für zwei reduzierte Variable zeigen, haben sie auch annähernd gleiche Werte für die dritte. Diese Regel nennt man nach VAN-DER-WAALS das »Gesetz der korrespondierenden Zustände«.

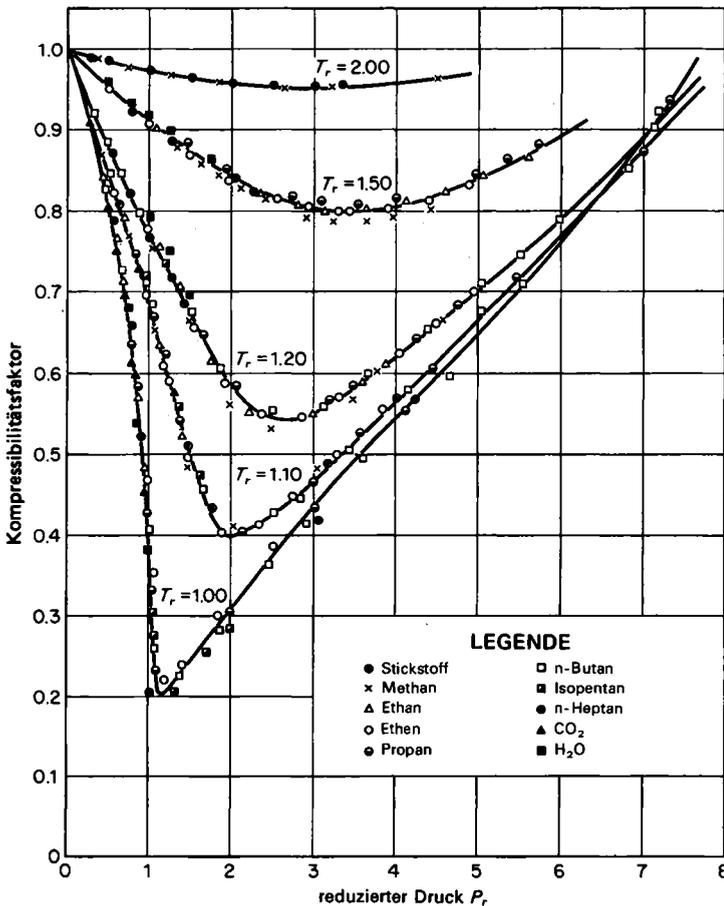


Abb. 1.9 Der Kompressibilitätsfaktor z als Funktion der reduzierten Größen.
[Gouq-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 803.]

Wenn dieses »Gesetz« zuträfe, dann hätte das *kritische Verhältnis* $P_c V_c / RT_c$ für alle Gase denselben Wert. Aus Tab. 1.2 können wir entnehmen, daß dieses Verhältnis für die üblichen Gase in Wirklichkeit einen Wert zwischen 0,2 und 0,33 besitzt.

Für die Untersuchung von Gasen bei hohen Drücken wurden Kurvenscharen für die Änderung des Kompressibilitätsfaktors z [1.25] mit P und T bestimmt. Es zeigte sich, daß z eine universelle Funktion von P_r und T_r ist:

$$z = f(P_r, T_r) \quad [1.27]$$

Abb. 1.9 erläutert diese Regel für eine Anzahl verschiedener Gase, wobei $z = PV/nRT$ für verschiedene reduzierte Temperaturen gegen den reduzierten Druck abgetragen ist. Die Werte für die verschiedenen Gase liegen jeweils innerhalb von etwa 1% auf einer Isothermen, selbst bei Drücken, die das Mehrfache des kritischen Druckes betragen.

Das Gesetz der korrespondierenden Zustände bedeutet eine beträchtliche Vereinfachung der Behandlung nichtidealer Gase. Das – bei Formulierung in reduzierten Größen – gleichartige Verhalten von Gasen sollte jedoch nicht die Tatsache verdunkeln, daß die für die jeweilige Natur der Molekeln charakteristischen kritischen Daten implizit schon in den reduzierten Größen stecken. Eine solche »ideale« Verallgemeinerung wie $PV = nRT$ ist natürlich nicht mehr möglich, wenn man das Verhalten der Gase sehr genau oder über einen weiten Bereich der Drücke und Temperaturen studiert.

16. Zustandsgleichungen für reale Gase

Wenn man die Zustandsgleichung mit reduzierten Größen schreibt, also etwa $f(P_r, V_r) = T_r$, dann enthält sie offenbar mindestens zwei unabhängige Konstanten, die für das jeweilige Gas charakteristisch sind, z. B. P_c und V_c . Viele halbempirische Zustandsgleichungen können die PVT -Werte genauer angeben, als dies die ideale Gasgleichung tut. Einige der besten unter diesen enthalten noch zwei zusätzliche Konstanten. Dies sind z. B. die

$$\text{VAN-DER-WAALSSsche Gleichung: } \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad [1.28]$$

$$\text{und die Gleichung von BERTHELOT: } \left(P + \frac{n^2 A}{TV^2} \right) (V - nB) = nRT \quad [1.29]$$

Die VAN-DER-WAALSSsche Gleichung (Ableitung s. 4–11) repräsentiert recht gut die PVT -Werte von Gasen im Bereich mäßiger Abweichungen von der Idealität. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung der Werte für das Produkt PV in Joule für ein Mol CO_2 bei 313 K; es sind dabei für verschiedene Drücke jeweils die beobachteten und berechneten Werte gegenübergestellt. Die Größe $V_m = V/n$ bedeutet dabei das Molvolumen.

$P/10^{-5}$ Pa	1,013	10,13	50,66	101,3	202,7	506,6	1114,6
PV_m , beob./kJ	2,591	2,482	1,925	0,702	1,064	2,229	4,053
PV_m , ber./kJ	2,594	2,504	2,001	0,901	1,429	3,009	5,492

Die Konstanten a und b wurden empirisch durch Anpassung der Gleichung an die experimentellen PVT -Werte oder aus den kritischen Konstanten ermittelt. Einige Werte für die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten a und b finden sich auch in Tab. 1.2. Die BERTHELOTSche Gleichung ist für Drücke, die 1 atm nicht wesentlich übersteigen, besser geeignet als die von VAN DER WAALS und wird daher in diesem Bereich bevorzugt.

17. Der kritische Bereich

Das Verhalten eines Gases in der Umgebung seines kritischen Bereiches wurde zuerst von THOMAS ANDREWS 1869 in einer klassischen Reihe von Messungen an Kohlendioxid studiert. Neuere Ergebnisse stammen von A. MICHELS; die von ihm bestimmten PV -Isothermen im Bereich der kritischen Temperatur von $31,01^\circ\text{C}$ sind in Abb. 1.10 gezeigt.

Wir betrachten zunächst die Isotherme bei $30,4^\circ\text{C}$, also unterhalb von T_c . Beim Komprimieren des Dampfes folgt die PV -Kurve zunächst der Linie AB . Am Punkt B scheidet sich flüssige Phase aus; im Rohr bildet sich ein Meniskus. Weitere Volumenverringerng ist ohne Drucksteigerung möglich, bis der Punkt C erreicht ist; hier hat sich die gesamte Dampfphase als Flüssigkeit niedergeschlagen. Die Kurve CD ist die Isotherme des flüssigen Kohlendioxids; ihre Steilheit zeigt die geringe Kompressibilität der Flüssigkeit an.

Bestimmt man nun die Isothermen bei zunehmend höheren Temperaturen, dann rücken die Punkte der Diskontinuität B und C allmählich aufeinander zu, bis sie bei $31,01^\circ\text{C}$ zusammenfallen und keine Bildung einer zweiten Phase mehr zu beobachten ist (Isotherme bei der kritischen Temperatur des Kohlendioxids). Auch die Isothermen oberhalb dieser Temperatur deuten keine Bildung einer zweiten Phase mehr an, wie hoch der angewandte Druck auch sein möge. Oberhalb der kritischen Temperatur herrscht *Kontinuität der Zustände*. Dies kann demonstriert werden, indem man zunächst der Isochore von E nach F , dann der Isothermen von F nach G und zum Schluß wiederum einer Isochoren von G nach H folgt. Der Dampf wird zunächst beim Punkt E bei einer Temperatur unterhalb von T_c bei konstantem Volumen bis F erwärmt, also über die kritische Temperatur. Er wird anschließend entlang der Isothermen FG komprimiert und endlich wieder bei konstantem Volumen entlang GH abgekühlt. Am Punkt H , unterhalb von T_c , existiert das Kohlendioxid als eine Flüssigkeit, obwohl an keinem Punkt entlang dieses Weges zwei Phasen, also Flüssigkeit und Dampf, nebeneinander existieren. Man muß daraus schließen, daß die Umwandlung vom Dampf in die Flüssigkeit allmählich und kontinuierlich geschieht.

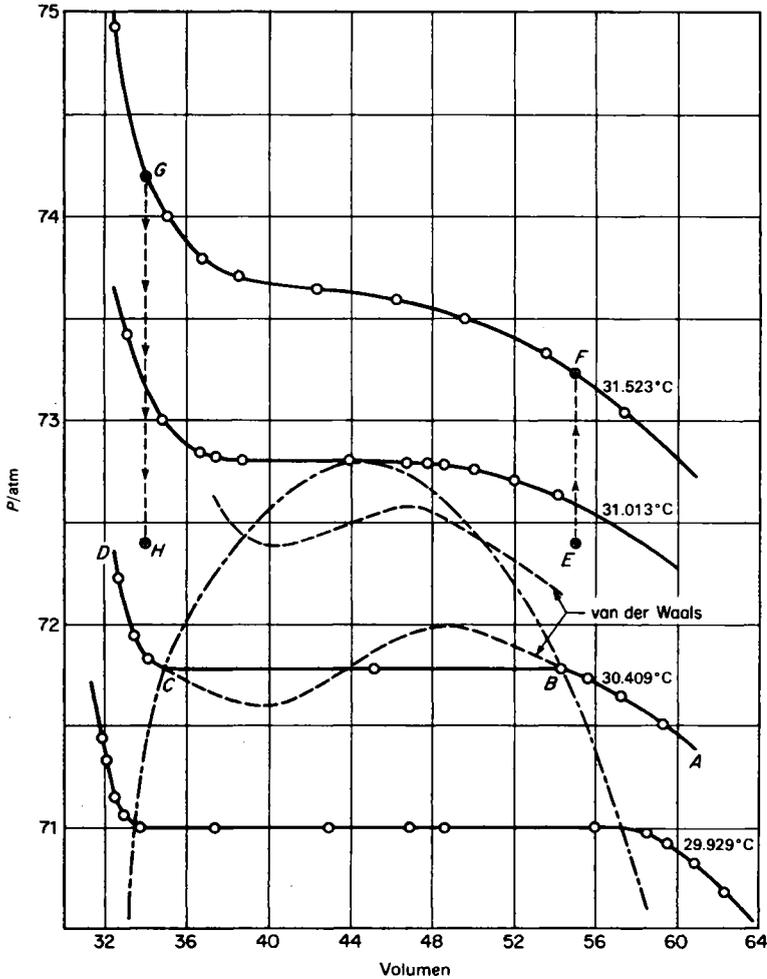


Abb. 1.10 Isothermen des CO_2 im kritischen Bereich. [Michels, Blaisse und Michels, Proc. Roy. Soc. A 160 (1937) 367.]
 1 atm \cong 1,013 bar

18. Die VAN-DER-WAALSSche Gleichung und die Verflüssigung von Gasen

Wenden wir die VAN-DER-WAALSSche Gleichung auf Gase in Zuständen an, die stark von der Idealität abweichen, erhalten wir immer noch ein interessantes qualitatives Bild. Ein typisches Beispiel zeigt die Abb. 1.10, in der die VAN-DER-

WAALSSchen Isothermen (gestrichelte Linien) mit den experimentellen Isothermen für Kohlendioxid im kritischen Bereich verglichen werden.

Erwartungsgemäß kann die Gleichung die Diskontinuität während der Verflüssigung nicht beschreiben. Statt der experimentell bestimmten geraden Linie zeigen die VAN-DER-WAALSSchen Kurven ein Maximum und ein Minimum innerhalb des Bereiches der zwei koexistenten Phasen, die sich bei Annäherung der Temperatur an den kritischen Wert einander nähern. Beim kritischen Punkt selbst sind sie identisch geworden und bilden nun einen Sattelpunkt in der PV -Kurve. Die mathematische Bedingung für ein Maximum ist, daß $(\partial P/\partial V)_T = 0$ und $(\partial^2 P/\partial V^2)_T < 0$ sind; für ein Minimum wird verlangt, daß $(\partial P/\partial V)_T = 0$ und $(\partial^2 P/\partial V^2)_T > 0$ sind. An einem Sattelpunkt verschwinden sowohl die erste als auch die zweite Ableitung, es ist dann $(\partial P/\partial V)_T = 0 = (\partial^2 P/\partial V^2)_T$.

Nach der VAN-DER-WAALSSchen Gleichung müssen also beim kritischen Punkt für ein Mol eines Gases die folgenden drei Gleichungen erfüllt sein ($T = T_c$, $V = V_c$, $P = P_c$, $n = 1$):

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3};$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}$$

Bei der Auflösung dieser Gleichungen für die kinetischen Konstanten erhalten wir:

$$T_c = \frac{8a}{27bR}; \quad V_c = 3b; \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad [1.30]$$

Aus diesen Gleichungen können die Werte für die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten und für R berechnet werden. Wir wollen jedoch lieber R als universelle Konstante betrachten und deshalb a und b so wählen, daß die Gleichungen am besten erfüllt sind. Dann erhalten wir aus dem Gleichungssystem [1.30] die folgende, für alle Gase gültige Beziehung:

$$\frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{3}{8} R$$

Wenn wir die Ausdrücke für die reduzierten Zustandsvariablen P_r , V_r und T_r [1.26] in das Gleichungssystem [1.30] einsetzen, dann erhalten wir:

$$P = \frac{a}{27b^2} P_r; \quad V = 3bV_r; \quad T = \frac{8a}{27Rb} T_r$$

Die VAN-DER-WAALSSche Gleichung erhält dann die folgende einfache Form:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad [1.31]$$

Diese Gleichung drückt das *Theorem der übereinstimmenden Zustände* aus: Alle Stoffe haben, wenn man ihren Zustand in den reduzierten Größen P_r , V_r und T_r ausdrückt, eine gemeinsame Zustandsgleichung [1.31].

Dieses Theorem gilt, wie experimentelle Untersuchungen zeigten, nur für Stoffe mit ähnlichem molekularem Bau.

Eine reduzierte Zustandsgleichung ähnlich [1.31] kann man auch aus jeder anderen Zustandsgleichung erhalten, sofern diese nicht mehr als drei willkürliche Konstanten enthält (also z. B. wieder a , b und R), vorausgesetzt, daß die Gleichung eine algebraische Form hat, die einen Wendepunkt ermöglicht. Die BERTHELOTSche Gleichung wird oft in der folgenden Form verwendet; sie ist bei Drücken im Bereich von einer Atmosphäre anwendbar:

$$P_r V_r = nR' T_r \left[1 + \frac{9}{128} \frac{P_r}{T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r^2} \right) \right] \quad [1.32]$$

Hierin ist

$$R' = R \frac{T_c}{P_c V_c}$$

19. Andere Zustandsgleichungen

Um das Verhalten von Gasen bei hohen Drücken oder in der Nähe ihrer Kondensationstemperaturen mit größerer Genauigkeit wiederzugeben, muß man mathematische Ausdrücke mit mehr als zwei anpassungsfähigen Parametern benutzen. Typisch für solche Ausdrücke ist eine *Virialgleichung* ähnlich der, die 1901 von KAMERLINGH-ONNES aufgestellt wurde:

$$PV_m = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad [1.33]$$

Hierin sind A , B , C usw. Funktionen der Temperatur; man nennt sie den 1., 2., 3. usw. *Virialkoeffizienten*. Wenn V_m das Molvolumen ist, dann muß $A = RT$ sein. Abb. 1.11 zeigt den zweiten Virialkoeffizienten B verschiedener Gase in Abhängigkeit von der Temperatur.

Diese Größe B ist sehr wichtig bei statistisch-thermodynamischen Berechnungen an imperfekten Gasen.

Die Virialgleichung kann um so viele Glieder verlängert werden, als nötig ist, um die experimentell bestimmten PVT -Daten mit jeder gewünschten Genauigkeit wiederzugeben. Sie könnte auch auf Gasmischungen ausgedehnt werden und gibt in solchen Fällen wichtige Daten über die Effekte der intermolekularen Kräfte zwischen gleichen und verschiedenen Molekeln. In einer beispielhaften Untersuchung dieser Art* wurden fundamentale Gaseigenschaften am Beispiel der PVT -Beziehungen im System Methan–Tetrafluormethan studiert (s. S. 34).

* D. R. DOULIN, R. H. HARRISON, R. T. MOORE, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 3477.

Eine der besten empirischen Gleichungen ist die von BEATTIE und BRIDGEMAN vorgeschlagene*. Sie enthält außer R noch fünf weitere Konstanten und gibt die PVT -Werte über einen weiten Bereich von Drücken und Temperaturen, sogar in der Nähe des kritischen Zustandes, mit einer Genauigkeit von 0,5% an. Es wurde sogar eine Gleichung mit acht Konstanten entwickelt, die auch die Isothermen im flüssigen Bereich recht gut wiedergibt**.

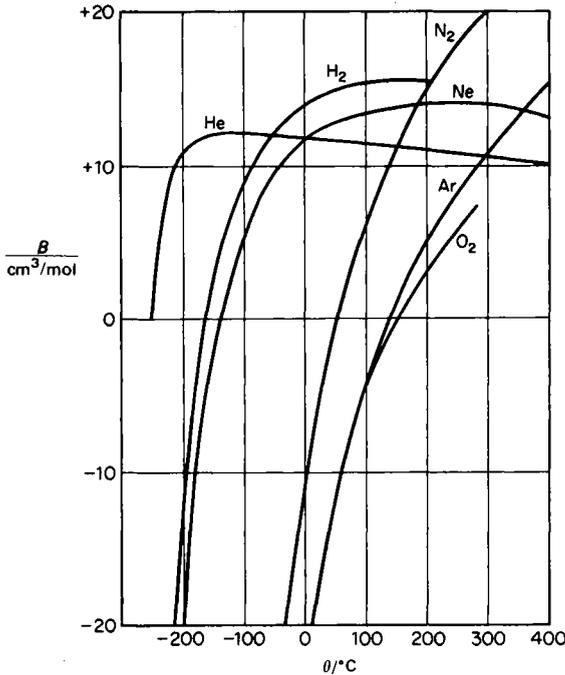


Abb. 1.11 Der zweite Virialkoeffizient B für verschiedene Gase als Funktion der Temperatur.

20. Mischungen idealer Gase

Eine Mischung enthalte n_1, n_2, \dots, n_c Mole der Stoffe 1, 2, \dots , c . Die Gesamtmenge aller Stoffe beträgt

$$n = \sum_{j=1}^c n_j$$

Die Zusammensetzung der Mischung kann durch den Molenbruch X_j jedes

* J. A. BEATTIE und O. C. BRIDGEMAN, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 63 (1928) 229–308.

** M. BENEDICT et al., *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 747.

Stoffes

$$X_j = n_j/n = n_j/\sum n_j \quad [1.34]$$

oder durch die molaren Konzentrationen angegeben werden:

$$c_j = n_j/V \quad [1.35]$$

Die *SI*-Einheit der Konzentration ist das mol m^{-3} ; häufiger wird jedoch das mol dm^{-3} verwendet.

Wenn das betrachtete System eine Gasmischung ist, können wir den Partialdruck P_j irgendeines Stoffes in der Mischung als den Druck definieren, den dieses Gas ausüben würde, wenn es das gesamte Volumen alleine einnähme. Wenn wir die Konzentration dieses Stoffes kennen, können wir seinen Partialdruck aus den *PVT*-Daten oder der Zustandsgleichung ermitteln. Bei nichtidealen Gasen kann nicht erwartet werden, daß die Summe der Partialdrücke gleich dem Gesamtdruck der Mischung ist. Selbst wenn sich jeder Stoff in reinem Zustand ideal verhält, also der Beziehung

$$P_j = c_j RT \quad [1.36]$$

gehört, ist es dennoch möglich, daß spezifische Wechselwirkungen zwischen den ungleichen Gasen in der Mischung bestehen und $\sum P_j \neq P$ ist. Wir brauchen also eine unabhängige Definition für eine ideale Gasmischung; sie lautet:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_c = \sum P_j \quad [1.37]$$

Dies ist das *DALTONSche Gesetz der Partialdrücke*. Man nennt es ein »Gesetz«, da viele Gasmischungen ihm etwa so gut gehorchen, wie die individuellen Gase dem »Gesetz« für ideale Gase. (P sei hinreichend niedrig und T hinreichend hoch.)

Verhält sich außerdem noch jedes Gas individuell wie ein ideales Gas, dann nennen wir das System eine *ideale Mischung idealer Gase*:

$$P = RT(c_1 + c_2 + \dots + c_c) = RT \sum c_j$$

$$P = \frac{RT}{V} \sum n_j$$

Es ist

$$P_j = \frac{RT}{V} n_j$$

Hiermit erhalten wir:

$$P_j = X_j P \quad [1.38]$$

Der Partialdruck eines jeden Gases in einer idealen Mischung idealer Gase ist also gleich seinem Molenbruch multipliziert mit dem Gesamtdruck.

21. Mischungen nichtidealer Gase

Das *PVT*-Verhalten einer Gasmischung bei irgendeiner vorgegebenen, konstanten Zusammensetzung kann wie bei einem einzelnen, reinen Gas bestimmt werden. Für die erhaltenen Daten kann dann eine Zustandsgleichung angegeben werden. Bei Mischungen verschiedener Zusammensetzung hängen die Parameter der Zustandsgleichung von der Zusammensetzung der Mischung ab.

Zur Darstellung der *PVT*-Eigenschaften von Gasmischungen eignet sich die Virialgleichung am besten, da aus der statistischen Thermodynamik theoretische Beziehungen zwischen den Koeffizienten erhalten werden können. So gilt für den zweiten Virialkoeffizienten B_m [1.33] einer binären Gasmischung

$$B_m = X_1^2 B_{11} + 2 X_1 X_2 B_{12} + X_2^2 B_{22} \quad [1.39]$$

Hierin sind X_1 und X_2 die Molenbrüche der Komponenten 1 und 2. Der Koeffizient B_{12} berücksichtigt den Beitrag spezifischer Wechselwirkungen zwischen ungleichen Gasen zum zweiten Virialkoeffizienten. – Tab. 1.3 zeigt die von DOULIN et al. bestimmten zweiten Virialkoeffizienten für eine äquimolare Mischung von CH_4 und CF_4 bei verschiedenen Temperaturen.

T K	$B_1(\text{CH}_4)$ cm^3/mol	$B_2(\text{CF}_4)$ cm^3/mol	B_{12} cm^3/mol
273,15	-53,35	-111,00	-62,07
298,15	-42,82	-88,30	-48,48
323,15	-34,23	-70,40	-37,36
348,15	-27,06	-55,70	-28,31
373,15	-21,00	-43,50	-20,43
423,14	-11,40	-24,40	-8,33
473,15	-4,16	-10,10	1,02
523,15	1,49	1,00	8,28
573,15	5,98	9,80	14,10
623,15	9,66	17,05	18,88

Tab. 1.3 Zweite Virialkoeffizienten für eine äquimolare Mischung von CH_4 und CF_4 (loc. cit. p. 31).

22. Wärme und Wärmekapazität

Die experimentellen Beobachtungen, die zum Temperaturbegriff geführt hatten, führten auch zu dem der Wärme. Lange Zeit wurde jedoch nicht klar zwischen diesen beiden Begriffen unterschieden, wobei man oft dieselbe Bezeichnung für beide verwendete, nämlich »calor«.

Das ausgezeichnete Werk von JOSEPH BLACK über die Kalorimetrie, also über die Messung von Wärmeübergängen, wurde vier Jahre nach seinem Tode (1803) veröffentlicht. In seinen »Lectures on the Elements of Chemistry« deutete er auf den Unterschied zwischen dem intensiven Faktor, der Temperatur, und dem extensiven Faktor, der Wärmemenge, hin. BLACK zeigte, daß Gleichgewicht eine Gleichheit der Temperatur voraussetzt, nicht aber, daß in verschiedenen Körpern gleiche Wärmemengen enthalten sein müßten.

Er untersuchte anschließend die Wärmekapazität verschiedener Körper. Hierunter versteht man die Wärmemenge, die zur Erhöhung der Temperatur eines beliebigen Körpers um einen bestimmten Betrag notwendig ist. Bei der Erklärung seiner Experimente nahm BLACK an, daß sich die Wärme wie ein Stoff verhält, der von einem zum anderen Körper fließen kann und dessen Gesamtmenge dabei konstant bleibt. Diese Vorstellung von Wärme als einer Substanz wurde zu jener Zeit allgemein akzeptiert. LAVOISIER führte die Wärme sogar in seiner »Tabelle der chemischen Elemente« an. Bei kalorimetrischen Experimenten verhält sich die Wärme tatsächlich wie ein gewichtsloses Fluidum; dieses Verhalten ist allerdings die Konsequenz besonderer Bedingungen. Um dies zu veranschaulichen, wollen wir einen typischen kalorimetrischen Versuch betrachten.

Wir bringen ein Stück eines Metalls der Masse m_2 und der Temperatur T_2 in einen isolierten Behälter, der Wasser mit m_1 und T_1 enthält. Dabei sollen die folgenden Bedingungen gelten:

1. Das System sei von seiner Umgebung isoliert.
2. Irgendwelche Veränderungen am Behälter, insbesondere eine Wärmeaufnahme, können vernachlässigt werden.
3. Es finden weder Zustandsänderungen noch chemische Reaktionen statt.

Unter diesen strengen Bedingungen erreicht das System schließlich eine Gleichgewichtstemperatur T , die irgendwo zwischen T_1 und T_2 liegt. Die folgende Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen den gemessenen Temperaturen, den Massen der beteiligten Körper und einer neuen spezifischen Größe her:

$$c_2 m_2 (T_2 - T) = c_1 m_1 (T - T_1) \quad [1.40]$$

Hierin bedeuten c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen von Wasser und dem verwendeten Metall. Die Produkte $c_1 m_1$ und $c_2 m_2$ nennt man die Wärmekapazitäten C_1 und C_2 der beteiligten Stoffe und Stoffmengen. Demnach bedeutet die spezifische Wärme die Wärmekapazität je Masseneinheit.

[1.40] hat die Form eines Erhaltungssatzes wie [1.12]. Unter den strengen Bedingungen dieses Experiments können wir annehmen, daß die im System enthaltene

Wärme konstant bleibt, innerhalb des Systems jedoch so lange vom wärmeren zum kälteren Körper fließt, bis die Temperaturen beider Körper gleich sind. Für die übergegangene Wärmemenge (Wärmefluß) gilt:

$$q = C_2(T_2 - T) = C_1(T - T_1) \quad [1.41]$$

Eine genauere Definition der Wärme wird uns das nächste Kapitel bringen.

Die Wärmeeinheit wurde ursprünglich durch ein kalorimetrisches Experiment wie das oben beschriebene definiert.

Elektrische Messungen können jedoch mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden als kalorimetrische. Die 9. internationale Konferenz über Gewichte und Maße (1948) empfahl daher, das Joule (Volt · Coulomb) als neue Wärmeeinheit. Die *SI*-Einheit der Wärmekapazität ist das Joule je Kelvin (J K^{-1}). Da die Wärmekapazität eine Funktion der Temperatur ist, sollte sie nur als differentieller Wärmefluß dq bei einer differentiellen Temperaturänderung dT definiert werden. Dadurch erhält [1.41] die folgende Form:

$$dq = CdT \quad \text{oder} \quad C := \frac{dq}{dT} \quad [1.42]$$

23. Arbeit bei Veränderung des Volumens (Volumenarbeit)

Bei der Diskussion des Wärmeübergangs hatten wir uns auf ein isoliertes System beschränkt, das keine mechanische Wechselwirkung mit seiner Umgebung erfährt. Wenn wir diese Beschränkung aufheben, kann das System entweder Arbeit an seiner Umgebung verrichten, oder diese verrichtet ihrerseits Arbeit am System. Unter bestimmten Umständen wird also nur ein Teil der dem System zugefügten Wärme zur Temperaturerhöhung benützt, der Rest jedoch in Ausdehnungsarbeit verwandelt. Die Wärmemenge, die man einem System zur Erzielung einer bestimmten Temperaturerhöhung zuführen muß, hängt also von dem Vorgang ab, der diesen Zustand hervorruft.

Ein Arbeitsdifferential wurde in [1.3] definiert als $dw = Fdr$, nämlich als das Produkt einer Kraft und der differentiellen Verschiebung ihres Angriffspunktes, wenn Kraft und Verschiebung in dieselbe Richtung gehen. Abb. 1.3 zeigte ein einfaches thermodynamisches System aus einem zylindrischen Gefäß mit reibungslos beweglichem Stempel und eingeschlossenem Fluidum (Gas oder Flüssigkeit). Der äußere Druck auf die Fläche \mathcal{A} beträgt $P_{\text{ex}} = F/\mathcal{A}$. Wenn sich der Stempel um das Wegdifferential dr in Richtung der Kraft F bewegt, dann beträgt die Volumenänderung beim eingeschlossenen Gas $dV = -\mathcal{A}dr$. Für das dabei verrichtete Arbeitsdifferential gilt also:

$$dw = (F/\mathcal{A})\mathcal{A}dr = -P_{\text{ex}}dV$$

Dies ist die *Volumenarbeit*. In der Mechanik ist Arbeit immer mit Kraft verbunden. Es spielt keine Rolle, worauf die Kraft wirkt, auf einen Massenpunkt, eine Ansammlung von Massenpunkten, einen kontinuierlichen Körper oder ein System. Sind die Kräfte und die Verschiebung ihrer Ansatzpunkte vorgegeben, dann können wir die Arbeit berechnen. In der Mechanik ist also die Größe der Kraft am bewegten Massenpunkt von Bedeutung.

In der Thermodynamik richten wir unsere Aufmerksamkeit auf das System, das einen definierten, abgeschlossenen Teil der Welt darstellt. Wir sprechen von der Arbeit, die *am* System und der Arbeit, die *vom* System an seiner Umgebung verrichtet wird. Bei der Vorzeichensetzung folgen wir der internationalen Gepflogenheit, daß die am System verrichtete Arbeit positiv, die vom System verrichtete Arbeit jedoch negativ gewertet wird. Wir stellen uns also gewissermaßen auf den Standpunkt des Systems und nennen alles, was in das System hineinkommt, positiv und alles, was das System verläßt, negativ. Für die am System verrichtete Arbeit gilt daher:

$$dw = -P_{\text{ex}} dV \quad [1.43]$$

Da für eine Kompression dV negativ ist, erhält die durch eine äußere Kraft am System verrichtete Arbeit in Übereinstimmung mit unserer Konvention das positive Vorzeichen.

Zur Berechnung der verrichteten Arbeit müssen wir den *äußeren Druck* P_{ex} auf das System kennen. Es ist jedoch nicht notwendig, daß das System in bezug auf diesen äußeren Druck im Gleichgewicht ist. Wird dieser Druck während einer endlichen Kompression von V_1 auf V_2 *konstant gehalten*, dann erhält man die am System verrichtete Arbeit durch Integration von [1.43]:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ex}} dV = -P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ex}}(V_2 - V_1) = -P_{\text{ex}} \Delta V \quad [1.44]$$

Wenn wir die Volumenänderung so durchführen, daß wir für jeden der aufeinanderfolgenden Kompressions- oder Expansionschritte den dazugehörigen äußeren Druck angeben können, dann läßt sich der gesamte Vorgang in der Art eines *Indikatorgramms* (Abb. 1.12a) darstellen. Auf der Ordinate tragen wir den äußeren Druck P_{ex} ab, auf der Abszisse das Volumen V . Die Fläche unter der entstehenden Kurve entspricht der vom System verrichteten Arbeit.

Offenbar hängt die beim Übergang des Systems von A nach B im PV -Diagramm verrichtete Arbeit vom Weg ab, der beim Übergang von einem Zustand in den anderen gewählt wird. Abb. 1.12b zeigt als Beispiel zwei verschiedene Wege von A nach B . Offensichtlich wird vom System über den Weg ADB mehr Arbeit verrichtet als über den Weg ACB . Im ersteren Fall ist die Fläche unter der Kurve größer als beim letzteren. Wenn wir von A über D nach B gehen und von hier aus über C zurück nach A , dann haben wir einen Kreisprozeß durchgeführt. Die bei einem solchen Prozeß vom System verrichtete Arbeit entspricht der Differenz zwischen den Flächen unter den beiden Kurven, also der schattierten Fläche in der Abb. 1.12b.

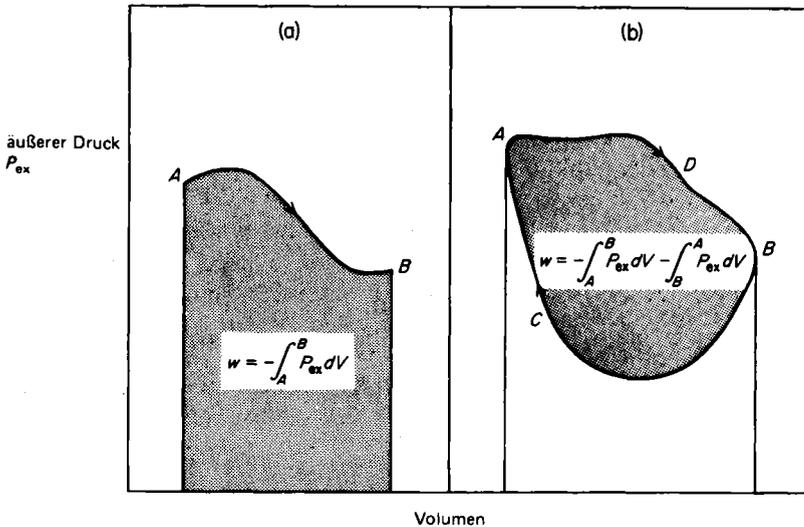


Abb. 1.12 Indikator diagramme für die Volumenarbeit. a) Allgemeiner Übergang von A nach B. b) Kreisprozeß ADBCA.

Bei einer thermodynamischen Diskussion müssen wir immer genau definieren, was wir unter dem System und seiner Umgebung verstehen. Bei der Diskussion des thermodynamischen Zylinders (Abb. 1.3) setzen wir voraus, daß der Stempel gewichtslos ist und reibungslos arbeitet. Wir haben also das eingeschlossene Gasvolumen als System und Stempel nebst Zylinder als ideale Grenzen betrachtet, die in den Arbeitstermen vernachlässigt werden können. Bei einem realen Zylinder mit einem Stempel, der eine beträchtliche Reibung mit den Zylinderwänden erzeugt, müssen wir sorgfältig kennzeichnen, ob Stempel und Zylinder zum System gehören oder ein Teil der Umgebung sein sollen. Eine reale Vorrichtung dieser Art ist dadurch gekennzeichnet, daß wir sehr viel Arbeit am Stempel verrichten können und nur ein Bruchteil hiervon auf das Gas entfällt; der Rest geht durch Reibungswärme zwischen Stempel und Zylinder verloren.

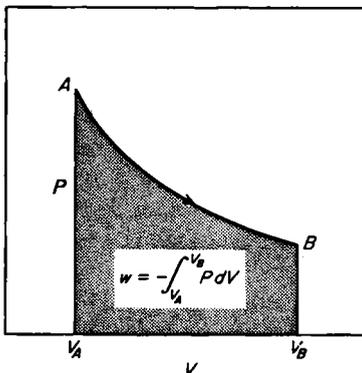


Abb. 1.13 Indikator diagramm für die von einem System verrichtete Arbeit; das System besteht aus einem Gas im Gleichgewichtszustand, es ist also $P_{ex} = P$.

Wenn jeder aufeinanderfolgende Punkt auf der $P_{\text{ex}}V$ -Kurve einem Gleichgewichtszustand des Systems entspricht, dann haben wir den besonderen Fall, daß P_{ex} immer gleich P ist, also gleich dem Druck innerhalb des Systems. Die Indikatorcurve wird dann zu einer Gleichgewichts- PV -Kurve für das System. Ein solcher Fall ist in Abb. 1.13 gezeigt. Aus den Zuständen P und V des Gases selbst können wir die verrichtete Arbeit also nur dann berechnen, wenn während des gesamten Prozesses die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist.

24. Allgemeiner Begriff der Arbeit

In den beschriebenen mechanischen Systemen haben wir die Arbeit stets als Produkt aus zwei Größen formuliert, und zwar einer intensiven (der Kraft) und einer extensiven (der Verschiebung). Eine solche Formulierung kann man auch auf nichtmechanische Arbeit anwenden.

Hier sei schon erwähnt, daß bei der Betrachtung der elektrischen Arbeit die allgemeine Größe *Kraft* zur *elektromotorischen Kraft (EMK) E* und die allgemeine Größe *Verschiebung* zu der bei der Entladung der Zelle durch den äußeren Leiter *transportierten Ladung dQ* wird ($dQ < 0$). Das an der Zelle verrichtete Arbeitsdifferential ist $E dQ$.

Ganz ähnlich verhält es sich bei der Betrachtung magnetischer Kräfte; hier ist der intensive Faktor die *magnetische Feldstärke H* und der extensive Faktor das *magnetische Moment M* .

Tab. 1.4 zeigt verschiedene Beispiele für Arbeit. Es sei noch einmal daran erinnert, daß die an einem System verrichtete Arbeit das positive Vorzeichen erhält.

Intensiver Faktor	Extensiver Faktor	Arbeitsdifferential dW
Kraft F	Verschiebung r	Fdr
Grenzflächenspannung γ	Fläche \mathcal{A}	$\gamma d\mathcal{A}$
Druck P	Volumen V	$-PdV$
Elektromotorische Kraft E	Ladung Q	EdQ
Magnetische Feldstärke H	Magnetisches Moment (Magnetisierung) M	HdM

Tab. 1.4 Beispiele für verschiedene Arten von Arbeit.

25. Reversible Vorgänge

Der im PV -Diagramm der Abb. 1.13 gezeigte Weg für eine Zustandsänderung besitzt bei thermodynamischen Betrachtungen eine große Bedeutung. Man spricht von einem *reversiblen Verlauf* und versteht hierunter einen Weg, bei dem die

durchlaufenen Zwischenzustände durchweg Gleichgewichtszustände sind. Einen *Vorgang*, den man entlang eines solchen Gleichgewichtsweges durchführt, nennt man *reversibel*.

Um z. B. ein Gas reversibel zu expandieren, muß man den Druck auf dem Stempel so langsam verringern, daß der Druck im gesamten umschlossenen Gasvolumen gleich und gleich groß ist wie der Gegendruck des Stempels; im Grenzfall müßte man also die Verringerung des Druckes in unendlich kleinen Schritten vornehmen. In diesem Fall und nur dann kann man den Zustand des Gases jederzeit durch die Zustandsvariablen P und V beschreiben*.

Geometrisch ausgedrückt, wird der Zustand des Systems zu einem beliebigen Zeitpunkt durch einen Punkt in der PV -Ebene repräsentiert. Die Linie in einem solchen Zustandsdiagramm verbindet also lauter Gleichgewichtspunkte.

Wir betrachten nun den Fall, daß der Stempel rasch zurückgezogen wird. Das Gas würde mit großer Geschwindigkeit in das Vakuum eindiffundieren; hierbei würden in dem betrachteten Gesamtvolumen Druckdifferenzen und vielleicht sogar Turbulenzen auftreten. Unter solchen Bedingungen können wir natürlich den Zustand des Gases im gesamten System nicht mehr durch die zwei Variablen P und V wiedergeben. In Wirklichkeit würden wir eine enorme Zahl von Variablen benötigen, um die vielen unterschiedlichen Drücke an verschiedenen Punkten des Systems wiederzugeben. Eine solche rasche Expansion ist ein typischer *irreversibler Vorgang*; die Zwischenzustände sind keine Gleichgewichtszustände mehr.

Thermodynamische und andere Vorgänge lassen sich in Wirklichkeit nie streng reversibel führen, da man sie hierzu unendlich langsam ablaufen lassen müßte. Alle natürlich ablaufenden Vorgänge sind daher irreversibel. Einen reversiblen Verlauf können wir nur approximieren, indem wir einen irreversiblen Prozeß unter Bedingungen durchführen, die immer mehr den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen. Wir können aber einen reversiblen Verlauf genau definieren und dann die hierbei geleistete Arbeit berechnen, obwohl wir eine wirkliche Veränderung des Systems niemals reversibel durchführen können.

Der in Abb. 1.13 gezeigte Weg von A nach B ist nur einer von vielen, um von A nach B zu gelangen. Diese Vielzahl von Möglichkeiten ergibt sich aus dem Umstand, daß sowohl das Volumen V als auch der Druck P eine Funktion der Temperatur T sind. Wählt man eine bestimmte Temperatur und hält sie während des ganzen Vorganges konstant, dann ist allerdings nur *ein* reversibler Weg möglich. Unter solch einer *isothermen Bedingung* ist die beim reversiblen Übergang von A nach B am System verrichtete Arbeit die für die betreffende Temperatur überhaupt mögliche minimale Arbeit. Für einen reversiblen Vorgang hat also der Ausdrück $w = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$ den größtmöglichen negativen Wert. Dies wird dadurch

ermöglicht, daß die Ausdehnung des Systems gegen den maximal möglichen Außendruck erfolgt, der in jedem Augenblick gleich dem treibenden Innendruck ist.

* Wir können einen irreversiblen Verlauf auf dem Indikatorgramm durch Abtragen von P_{ex} gegen V wiedergeben. Nur bei reversibler Durchführung ist $P_{ex} = P$, also die Zustandseigenschaft der Substanz selbst.

2. Kapitel

Chemische Energetik ; der I. Hauptsatz der Thermodynamik

οὐδέν γίνεται ἐκ τοῦ μὴ ὄντος
Nichts wird aus dem Nichtseienden

EPIKUR (341–271 v. Chr.)

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik ist eine Erweiterung des Prinzips von der Erhaltung der mechanischen Energie. Diese Erweiterung war logisch und zwangsläufig, als man feststellte, daß Arbeit in Wärme verwandelt werden kann. Sowohl Arbeit als auch Wärme sind Größen, die die Energieübertragung von einem System zum anderen beschreiben. Wenn zwischen zwei Systemen, die sich in thermischem Kontakt befinden, ein Temperaturunterschied besteht, wird Energie in Form von Wärme vom einen System zum anderen übertragen. Zwischen offenen Systemen kann Wärme auch durch Stofftransport vom einen System zum anderen übertragen werden. Wenn auf ein System Energie durch Verschiebung von Teilen des Systems unter der Einwirkung äußerer Kräfte übertragen wird, dann nennt man diese Energieform Arbeit. Wir sollten *Wärme* und *Arbeit* nicht als »Energieformen« bezeichnen, da diese Größen nur bei der *Energieübertragung* zwischen Systemen von Bedeutung sind. Wir können nicht von der »Wärme eines Systems« oder der »Arbeit eines Systems« sprechen, obwohl wir sehr wohl von der *Energie eines Systems* sprechen können.

1. Die Geschichte des I. Hauptsatzes

Die ersten quantitativen Untersuchungen zur Verwandlung von Arbeit in Wärme wurden von BENJAMIN THOMPSON durchgeführt. Thompson, später Count Rumford of the Holy Roman Empire, war ein universaler Geist. Geboren in Woburn, Mass., floh er als 23-jähriger während des Unabhängigkeitskrieges nach England und trat 1784 in bayerische Dienste. Er führte die Kartoffel in Bayern ein, gründete Arbeitshäuser, reorganisierte das Heer und legte den Englischen Garten in München an.

Thompson wurde vom König von Bayern damit beauftragt, das Bohren von Kanonenrohren im Münchner Arsenal zu beaufsichtigen. Bei dieser Arbeit wurde er von der gewaltigen Hitzeentwicklung während des Bohrvorganges beeindruckt. Er stellte 1789 die Vermutung auf, daß die Hitze aus der verbrauchten mechani-

schen Energie stamme. Er konnte außerdem schon eine Abschätzung der Wärmemenge geben, die von einem Pferd während einstündiger mechanischer Arbeit produziert wird. In modernen Einheiten würde der von ihm berechnete Wert für das mechanische Wärmeäquivalent 5,46 Joule/cal betragen haben. Zeitgenössische Kritiker dieser Experimente erklärten die Hitzeentwicklung dadurch, daß das Metall in Form feiner Bohrspäne eine geringere Wärmekapazität besitze als das massive Metall. Thompson setzte daraufhin einen gröberen Bohrer ein und beobachtete, daß dieser mit sehr wenigen Umdrehungen genausoviel Hitze produzierte. Die Anhänger der kalorischen Hypothese machten hierauf geltend, daß die sich entwickelnde Wärme aus der Einwirkung der Luft auf metallische Oberflächen stamme. Ein Jahr später, 1799, lieferte HUMPHRY DAVY eine weitere Stütze für die Thompsonsche Theorie, indem er zwei Stücke Eis durch ein Uhrwerk in einem Vakuum gegeneinander rieb und dabei ein rasches Abschmelzen beobachtete. Hierdurch war bewiesen, daß latente Wärme auch in Abwesenheit von Luft durch mechanische Arbeit freigesetzt werden konnte.

Trotz alledem war die Zeit wissenschaftlich noch nicht reif für eine mechanische Theorie der Wärme. Erst nach der Aufstellung einer atomistischen Theorie der Materie durch DALTON und andere wuchs allmählich das Verständnis der Wärme als einer molekularen Bewegung.

Etwa um das Jahr 1840 wurde das Gesetz von der Erhaltung der Energie für rein mechanische Systeme akzeptiert. Die gegenseitige Umwandlung von Wärme und Arbeit war hinreichend bewiesen, und schließlich verstand man auch, daß Wärme auf eine Art von Bewegung der kleinsten Teilchen einer Substanz zurückgehen mußte. Dennoch hatte man den Erhaltungssatz der Energie noch nicht durch Berücksichtigung des Wärmeflusses erweitert.

An dieser Stelle wenden wir uns der Arbeit von JULIUS ROBERT MAYER zu. Dieser Forscher gehört zu den eigenartigsten Gestalten in der Geschichte der Wissenschaften. Er wurde 1814 als Sohn eines Apothekers in Heilbronn geboren. Er war stets ein sehr mittelmäßiger Schüler, immatrikulierte sich 1832 an der Universität Tübingen und erhielt bei dieser Gelegenheit durch GMELIN gute Grundlagen in Chemie. 1838 erwarb er sich mit einer kurzen Dissertation über den Effekt des Santonins auf Würmer in Kindern seinen Doktorhut in Medizin. Nichts in seiner akademischen Laufbahn ließ vermuten, daß er jemals einen großen Beitrag für die Wissenschaften liefern würde.

Der junge Mayer wollte die Welt kennenlernen, und so ließ er sich als 26-jähriger auf dem Dreimaster Java als Schiffsarzt anheuern. Die Java stach im Februar 1840 in See, und er verbrachte die lange Seereise in Müßigkeit, eingelullt durch die milden Brisen von den Küsten. Ähnlich wie OSTWALD sammelte er auf diese Weise die psychische Energie, die gleich nach seiner Landung ausbrach. Nach Mayers eigenem Bericht begannen seine Gedankengänge plötzlich und unvermittelt im Hafen von Surabaja, als mehrere der Seeleute zur Ader gelassen werden mußten. Das venöse Blut war von einem solchen Hellrot, daß er zunächst befürchtete, eine Arterie geöffnet zu haben. Die örtlichen Ärzte sagten ihm jedoch, daß diese Farbe typisch für das Blut in den Tropen sei. Die Ursache hierfür sei, daß für die Aufrechterhaltung der Körpertemperatur eine geringere Sauerstoffmenge nötig sei als

in kälteren Gebieten. Man wußte zu jener Zeit schon, daß die animalische Wärme durch die Oxidation der Nahrungsmittel erzeugt wurde. Mayer begann nun darüber nachzudenken, was für Konsequenzen es haben müßte, wenn zusätzlich zur Erzeugung von Körperwärme auch noch Arbeit geleistet wird. Von derselben Menge an Nahrung kann man je nach den Umständen einmal mehr, das andere Mal weniger Wärme erzeugen. Wenn aber dieselbe Nahrungsmenge stets dieselbe Energiemenge produzierte, dann müßte man schließen, daß Arbeit und Wärme austauschbare Quantitäten derselben Art sind. Durch das Verbrennen derselben Nahrungsmenge kann der Körper verschiedene Mengen an Wärme und Arbeit produzieren; die Summe der beiden müßte jedoch konstant sein. Mayer brachte seine ganzen Tage an Bord und arbeitete fieberhaft an dieser Theorie. Er wurde einer jener Männer, die von einer großen Idee besessen sind und ihr ganzes Leben dieser Idee widmen.

Tatsächlich warf Mayer zunächst die Begriffe Kraft, Impuls, Arbeit und Energie völlig durcheinander, und die erste Arbeit, die er schrieb, wurde vom Herausgeber des Journals, an die er sie einschickte, nicht publiziert. POGGENDORF tat die Arbeit zu den Akten, ohne die Briefe Mayers auch nur einer Antwort zu würdigen. Zu Beginn 1842 hatte Mayer seine Ideen geklärt und konnte beweisen, daß Wärme der kinetischen und potentiellen Energie gleichzusetzen sei. Im März 1842 akzeptierte LIEBIG seinen Beitrag für die »Annalen der Chemie und Pharmazie«.

Aus der Anwendung der anerkannten Theoreme über die Wärme und über Volumenbeziehungen der Gase findet man, ... daß das Fallen eines Gewichts aus einer Höhe von etwa 365 Metern der Erwärmung einer gleichen Wassermenge von 0 auf 1° C entspricht.

Diese Zahl setzt mechanische und thermische Energieeinheiten miteinander in Beziehung. Den Umrechnungsfaktor nennt man das mechanische Wärmeäquivalent j_{mech} . Es gilt daher:

$$w = j_{\text{mech}} q \quad [2.1]$$

Mayer war durch seine Versuchsergebnisse in der Lage, das Prinzip der Erhaltung der Energie, also den I. Hauptsatz der Thermodynamik, in allgemeinen Ausdrücken zu formulieren. Er konnte auch ein, wenn auch ziemlich ungenaues, Zahlenbeispiel für die Anwendung dieses Prinzips geben. Die genaue Bestimmung von j_{mech} und der Beweis, daß es sich hier um eine Konstante handelt, deren Größe unabhängig ist von der Art der Messung, wurde von JOULE erbracht.

2. Die JOULEschen Arbeiten

Obwohl JULIUS ROBERT MAYER der philosophische Vater des I. Hauptsatzes ist, haben erst JOULES hervorragend genauen Experimente dieses Gesetz auf ein soli-

des experimentelles (induktives) Fundament gegründet. JAMES PRESCOTT JOULE wurde 1818 in der Gegend von Manchester als Sohn eines wohlhabenden Bierbrauers geboren. Er studierte bei JOHN DALTON und begann mit 20 Jahren seine unabhängige Forschung in einem Laboratorium, das ihm sein Vater in der Nähe der Brauerei eingerichtet hatte. In späteren Jahren betrieb er zusätzlich zu seinen intensiven Arbeiten auf dem Gebiet der Chemie und Experimentalphysik auch die Bierbrauerei mit großem Erfolg.

1840 publizierte er sein Werk über die Wärmeeffekte des elektrischen Stroms und stellte das folgende Gesetz auf:

Wenn ein Strom VOLTAScher Elektrizität durch einen metallischen Leiter geführt wird, dann ist die in einer bestimmten Zeit entwickelte Wärme proportional dem Widerstand des Leiters, multipliziert mit dem Quadrat der elektrischen Intensität [sc.: Stromstärke].

Das Joulesche Gesetz lautet also:

$$q = \frac{I^2 R}{j_{el}} t \quad [2.2]$$

q = Wärmemenge

I = Stromstärke

R = elektrischer Widerstand

j_{el} = elektrisches Wärmeäquivalent

t = Zeit

Diese Joulesche Wärme, wie man sie nennt, kann als die Reibungswärme betrachtet werden, die durch die Bewegung der Träger des elektrischen Stromes hervorgerufen wird.

In einer langen Reihe äußerst sorgfältiger Experimente fuhr Joule fort, die Verwandlung von Arbeit in Wärme auf verschiedene Arten zu messen: durch elektrische Erwärmung, durch die Kompression von Gasen, durch das Pressen von Flüssigkeiten durch enge Röhren und durch die Rotation von Schaufelrädern in Wasser und Quecksilber. Diese Untersuchungen fanden ihre Krönung in dem großen Vortrag, den er vor der Royal Society im Jahre 1849 hielt: *On the Mechanical Equivalent of Heat*. Nach zahlreichen Korrekturen kam er endlich zu dem Ergebnis, daß ein Arbeitsbetrag von 772 ft · lb (s. Anhang 4.) einer Wärmemenge entspricht, die zur Erwärmung von 1 lb Wasser um 1°F nötig ist. Hieraus errechnet sich das mechanische Wärmeäquivalent zu $j_{mech} = 4,154$ Joule/cal (MAYER: 3,56 J/cal).

3. Die Formulierung des I. Hauptsatzes

Das philosophische Argument von MAYER und die experimentelle Arbeit von JOULE führten zu der allgemeinen Anerkennung des Postulats von der Erhaltung der Energie. HERMANN VON HELMHOLTZ setzte in seinem Werk »Über die Erhaltung der Kraft« (1847) dieses Prinzip auf eine bessere mathematische Basis. Hierdurch wurde die Erhaltung der Energie als ein Prinzip von universeller Gültigkeit und als ein grundlegendes Gesetz herausgestellt, das auf alle Naturphänomene anwendbar ist.

Wir können dieses Prinzip dazu benützen, um eine Funktion U zu definieren, die man die *innere Energie* nennt. Für diese Überlegungen wollen wir annehmen, daß irgendein geschlossenes System* durch einen bestimmten Prozeß aus dem Zustand A in einen Zustand B übergeht. Wenn die einzige Wechselwirkung dieses Systems mit seiner Umgebung darin besteht, daß dem System Wärme (q) oder Arbeit (w) zugeführt wird, dann gilt für die Änderung der inneren Energie des Systems beim Übergang von A nach B :

$$\Delta U = U_B - U_A = q + w \quad [2.3]$$

Die Änderung der inneren Energie bei einem beliebigen Vorgang hängt also nur vom Ausgangs- und Endzustand des Systems und nicht vom Weg ab, auf dem das System von A nach B gelangt. Sowohl q als auch w können viele verschiedene Werte annehmen, je nachdem, auf welchem Wege das System von A nach B gelangt. Ihre Summe $q + w = \Delta U$ ist aber unveränderlich und unabhängig von diesem Weg. Wenn dies nicht gälte, dann wäre es möglich, zunächst von A nach B auf *einem* Wege zu gelangen, und hernach zurück von B nach A auf einem anderen. Durch einen solchen Kreisprozeß könnte man zu einer Änderung der Gesamtenergie des geschlossenen Systems gelangen und durch Wiederholung dieses Prozesses Energie aus dem Nichts schaffen oder ins Nichts verschwinden lassen. Dies widerspräche aber dem Gesetz von der Erhaltung der Energie. Wir können also sagen, daß [2.3] ein mathematischer Ausdruck des I. Hauptsatzes ist.

Bei einer differentiellen Änderung erhält [2.3] die Form (s. S. 49):

$$dU = dq + dw \quad [2.4]$$

Die Größen dq und dw sind unbestimmte Differentiale; ihre Addition ergibt das bestimmte Differential dU . Diese Energiefunktion ist insoweit unbestimmt, als bei der Integration noch eine willkürliche additive Konstante auftritt. Sie ist also nur in bezug auf die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen definiert. Für bestimmte Zwecke ist es vorteilhaft, für ein System einen Standardzustand festzulegen, dessen Energie willkürlich gleich 0 gesetzt wird. Wir könnten z. B. den Zu-

* Unter einem *geschlossenen System* verstehen wir ein System, das während einer bestimmten Umwandlung weder Masse verliert noch Masse dazugewinnt.

stand eines Systems bei 0 K und $1,013 \cdot 10^5$ Pa Druck als Standardzustand festlegen. Die innere Energie U irgendeines anderen Zustandes wäre dann gleich der Energieänderung, die beim Übergang vom Standardzustand in den betrachteten Endzustand eintritt.

Der I. Hauptsatz wurde oft gemäß einer allgemeinen menschlichen Erfahrung so formuliert, daß es unmöglich ist, ein *perpetuum mobile* zu konstruieren; das ist eine Maschine, die Arbeit oder Energie aus Nichts produziert. Wenn ein *perpetuum mobile* überhaupt möglich wäre, dann müßte es unter bestimmten Bedingungen möglich sein, durch einen Kreisprozeß, bei dem ein System vom Ausgangszustand A über einen Zwischenzustand B wieder zum Ausgangszustand A zurückkehrt, einen Nettogewinn an Energie zu erzielen; es wäre also $\Delta U > 0$. Gleichung [2.3] postuliert, daß dies unmöglich sei. Sie besagt, daß für jeden beliebigen Zyklus die Beziehung gilt: $\Delta U = (U_B - U_A) + (U_A - U_B) = 0$. Diese Tatsache läßt sich allgemeiner auch so ausdrücken, daß für einen beliebigen Kreisprozeß das Kreisintegral von dU verschwindet:

$$\oint dU = 0 \quad [2.5]$$

4. Die Natur der inneren Energie

Bisher haben wir unser Interesse auf solche Systeme beschränkt, die sich in Ruhe befinden und weder Gravitations- noch elektromagnetischen Feldern unterworfen sind. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen bestehen die Änderungen in der inneren Energie U eines Systems in Änderungen seiner potentiellen Energie und in Energieänderungen, die durch Wärmeübertragungen zustande kommen. Änderungen der potentiellen Energie sollen bei unserer Betrachtung auch die Energieänderungen durch das atomare oder molekulare Geschehen mit einschließen, also Änderungen des Aggregatzustandes, sonstige physikalische Umwandlungen und chemische Reaktionen.

Wenn sich das betrachtete System bewegt, wird seine kinetische Energie dem Betrag der inneren Energie U hinzugezählt. Wird die Restriktion hinsichtlich des elektromagnetischen Feldes aufgehoben, dann muß die Definition der inneren Energie U um die elektromagnetische Energie erweitert werden. Dasselbe gilt für Gravitationseffekte; bei Untersuchungen in Zentrifugen muß also die Gravitationsenergie der inneren Energie U hinzugezählt werden, bevor man den I. Hauptsatz anwendet.

In Vorwegnahme späterer Gedankengänge sei erwähnt, daß die gegenseitige Umwandlung von Masse und Energie bei Kernreaktionen leicht gemessen werden kann. Hierdurch erfährt der I. Hauptsatz eine nochmalige Erweiterung; er wird zum *Gesetz von der Konstanz der Energiesumme aus Masse und Energie*. Die mit den Energieänderungen bei chemischen Reaktionen einhergehenden Massen-

änderungen sind so klein, daß sie gegenwärtig noch außerhalb der Empfindlichkeit unserer Meßmethoden liegen*.

5. Adiabatische und isotherme Vorgänge

Zwei Arten von Vorgängen begegnen uns häufig sowohl bei Laboratoriumsexperimenten als auch bei thermodynamischen Betrachtungen. *Isotherm* nennen wir einen Vorgang, der bei konstanter Temperatur abläuft: $T = \text{const}$, $dT = 0$. Um angenähert isotherme Bedingungen zu erhalten, führt man Reaktionen in Thermostaten durch. Bei einem *adiabatischen Vorgang* wird dem System Wärme weder zugeführt noch entnommen: $q = \text{const}$. Für einen differentiellen adiabatischen Vorgang gilt entsprechend $dq = 0$; aus [2.4] ergibt sich also $dU = dw$. Für eine adiabatisch-reversible Volumenänderung gilt: $dU = -PdV$. Für einen adiabatisch irreversiblen Prozeß würde gelten: $dU = -P_{\text{ex}}dV$. Angenähert adiabatische Bedingungen kann man durch sorgfältige thermische Isolierung des Systems erreichen. Ein Hochvakuum ist der beste Isolator gegen Wärmeflüsse. Hochpolierte Metalloberflächen oder Versilberungen auf Glas verringern Wärmeverluste durch Strahlung. Aus diesen Gründen werden adiabatische Prozesse meist in Dewar-Gefäßen durchgeführt.

6. Eine mechanische Definition der Wärme

Der I. Hauptsatz erlaubt uns eine Definition des Begriffes „Wärme“ durch den der Arbeit. Abb. 2.1 zeigt ein System I, das von seiner Umgebung II durch eine *adiabatische Wand* getrennt ist. Eine solche Wand verhindert Wärmeübergänge zwischen den beiden Systemen; es kann also kein thermisches Gleichgewicht auftreten

Wir bringen nun das System I durch Kompression von seinem ursprünglichen Zustand *A* zu einem neuen Gleichgewichtszustand *B*; die hierbei am System ver-

* Die einer Massenänderung von Δm entsprechende Energieänderung folgt dem Einsteinschen Gesetz:

$$E = c^2 \Delta m$$

Hierin bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit. Die für eine gegebene Masse am stärksten exotherme chemische Reaktion ist die Rekombination zweier Wasserstoffatome:



Für die Änderung der inneren Energie gilt $\Delta U = -431 \text{ kJ/mol}$ oder $431 \cdot 10^3 \cdot 10^7 \cdot 0,5 = 2,16 \cdot 10^{12} \text{ erg/g H}$. Der Massenverlust bei der Rekombination von 1 g Wasserstoffatomen würde $2,16 \cdot 10^{12} / (3 \cdot 10^{10})^2 \text{ g} = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ betragen. Dieser Massenverlust ist zu klein, als daß er durch die gegenwärtigen Wägemethoden nachgewiesen werden könnte.

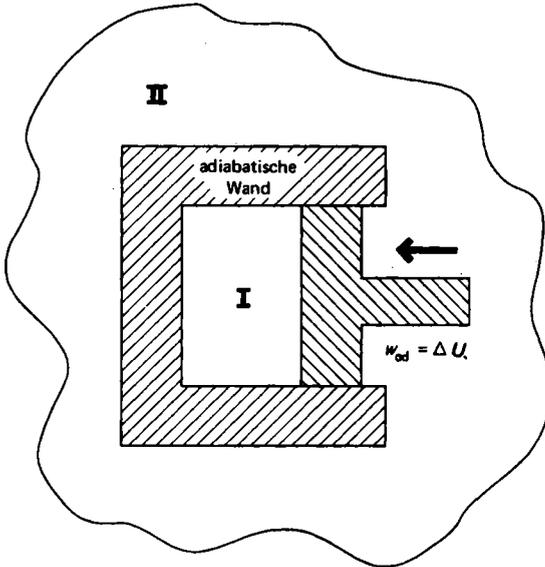


Abb. 2.1 Verrichtung von Arbeit an einem System I, das durch eine adiabatische Wand von der Umgebung II getrennt ist.

richtete adiabatische Arbeit betrage w_{ad} . Zur Erläuterung dieses Vorganges benötigen wir den I. Hauptsatz in einer anderen Form:

Wenn ein System vom Zustand A in einen Zustand B übergeht, dann hängt die hierbei verrichtete adiabatische Arbeit nur vom Ausgangs- und Endzustand ab; sie ist gleich der Zunahme der inneren Energie U.

Diese Feststellung folgt unmittelbar aus der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile. Wir können also schreiben:

$$\Delta U = U_B - U_A = w_{ad} \quad [2.6]$$

Wir nehmen nun an, das System befinde sich wiederum im Zustand A, die adiabatische sei jedoch durch eine *diathermische Wand* ersetzt. Letztere erlaubt das Zustandekommen eines thermischen Gleichgewichtes zwischen den beiden Systemen. Man bringt nun das System I vom Zustand A auf einem der unendlich vielen nichtadiabatischen Wege in den Zustand B. Die hierbei am System verrichtete Arbeit betrage w . Die Differenz $w_{ad} - w$ wird *definiert* als die Wärme q , die dem System beim Übergang von A nach B zugeführt wurde:

$$q = w_{ad} - w \quad [2.7]$$

oder aus [2.6]:

$$q = \Delta U - w$$

Auf diese Weise können wir die bei einem bestimmten Vorgang übertragene Wärmemenge als die Differenz zwischen der adiabatischen Arbeit und einer nicht-adiabatischen Arbeit definieren, und zwar jeweils beim Übergang vom Zustand A in den Zustand B . Obwohl der Begriff *Wärme* in seiner historischen Entwicklung sehr verschiedene Wege gegangen ist, verschafft uns diese Definition der Wärme in Begriffen der *Arbeit* eine gewisse logische Befriedigung.

7. Eigenschaften vollständiger Differentiale

Wir haben in 1-23 gesehen, daß die von einem System verrichtete Volumenarbeit vom Weg abhängt, auf dem wir vom einen in den anderen Zustand gelangen, und daß das Kreisintegral $\oint dw$ nicht allgemein null ist. Der Grund hierfür wurde rasch offenbar, als wir einen reversiblen Vorgang betrachteten. In einem solchen

Fall ist $\int_A^B dw = \int_A^B -PdV$. Der Differentialausdruck PdV kann allerdings nicht

integriert werden, wenn nur Anfangs- und Endzustand bekannt sind. Dies rührt davon her, daß P nicht nur eine Funktion des Volumens V , sondern auch der Temperatur T ist, und diese Temperatur kann sich bei der Zustandsänderung, also über der integrierten Strecke, ebenfalls ändern. Andererseits kann das Integral

über der Änderung der inneren Energie, also $\int_A^B dU$, stets gelöst werden, da U nur

eine Funktion des Zustandes des Systems und unabhängig vom Wege ist, auf dem man den neuen Zustand erreicht, und unabhängig auch von der Vorgeschichte des Systems. Das Ergebnis der Integration ist bekanntlich $U_B - U_A$.

Mathematisch unterscheiden wir daher zwei Klassen differentieller Ausdrücke. Differentiale wie dU , dV oder dT nennen wir *vollständige Differentiale*, da wir sie durch Differenzierung der Zustandsfunktion U , V oder T erhalten. Differentiale wie δq oder δw nennen wir unvollständige oder *unbestimmte Differentiale*, da wir sie nicht durch Differenzierung einer Zustandsfunktion des Systems *alleine* erhalten können. Wir können also δq oder δw nicht einfach integrieren, um q oder w zu erhalten. Obwohl also δq und δw keine vollständigen Differentiale sind, sagt uns der I. Hauptsatz, daß die Summe aus beiden ein vollständiges Differential ist:

$$dU = \delta q + \delta w$$

Die folgenden Feststellungen sind mathematisch äquivalent:

1. Die Funktion U ist eine eindeutige Funktion von Zustandsvariablen (*Zustandsfunktion*) eines Systems.
2. Das Differential dU ist ein vollständiges Differential.
3. Das Integral von dU über einem Kreisprozeß ist null: $\oint dU = 0$.

Wenn $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ eine Funktion einer Zahl n unabhängiger Variablen x_1, x_2, \dots, x_n ist, dann ist das vollständige Differential df , ausgedrückt durch die partiellen Ableitungen $(\partial f / \partial x_i)_{\dots, x, \dots}$ und die Differentiale der unabhängigen Variablen, dx_1, dx_2, \dots, dx_n , definiert als

$$df = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{\dots, x, \dots} dx_i \quad (v \neq i) \quad [2.8]$$

Wenn es nur zwei unabhängige Variable x und y gibt, wird aus [2.8]

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = M dx + N dy$$

wobei M und N Funktionen von x und y sind.

Da die Reihenfolge der Differenzierung das Ergebnis nicht berührt, gilt:

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

oder

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad [2.9]$$

Dies ist der SCHWARZsche Satz, der bei einer Anzahl von Herleitungen thermodynamischer Gleichungen von Nutzen sein wird.

Ist umgekehrt [2.9] gültig, dann ist df ein vollständiges Differential.

8. Die Enthalpie

Während eines Prozesses, den man bei konstantem Volumen durchführt (isochore Bedingungen), wird keine mechanische Arbeit verrichtet: $V = \text{const}$, $dV = 0$, $w = 0$. Hieraus folgt, daß die Zunahme an innerer Energie gleich der vom System bei konstantem Volumen aufgenommenen Wärme ist:

$$\Delta U = q_V \quad [2.10]$$

Hält man den Druck konstant und wird keine Arbeit außer der Volumenarbeit $P\Delta V$ verrichtet, dann gilt:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_P + w = q_P - P(V_2 - V_1) = P\Delta V \quad [2.11]$$

Hierin bedeutet q_P die bei konstantem Druck aufgenommene Wärmemenge. Wir definieren nun eine neue Funktion, die wir die Enthalpie* nennen:

$$H := U + PV \quad [2.12]$$

* *ενθαλπτω*, ich verberge (etwas in mir, das ich aber wieder abgeben kann).

Es ist also:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_P \quad [2.13]$$

Die Enthalpiezunahme ist gleich der vom System bei konstantem Druck aufgenommenen Wärme, wenn keine andere Arbeit als die Volumenarbeit $P\Delta V$ verrichtet wird.

Es sei erwähnt, daß die Enthalpie H wie die Energie U oder die Temperatur T eine Zustandsfunktion des Systems und unabhängig vom Wege ist, auf dem der betrachtete Zustand erreicht wird. Diese Tatsache folgt aus der Definitionsgleichung [2.12], da U , P und V durchweg Zustandsgrößen sind.

9. Wärmekapazitäten, ausgedrückt durch U oder H

Wärmekapazitäten können entweder bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck gemessen werden. Aus den Definitionsgleichungen [1.42], [2.11] und [2.13] erhalten wir die

$$\text{Wärmekapazität bei konstantem Volumen: } C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad [2.14]$$

$$\text{Wärmekapazität bei konstantem Druck: } C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad [2.15]$$

C_P ist meist verschieden von C_V (gewöhnlich größer, Ausnahme z. B. flüss. Wasser zwischen 0 und 4°C), da bei konstantem Druck ein Teil der dem System zugeführten Wärme in Volumenarbeit verwandelt wird. Unter isochoren Bedingungen wird die gesamte aufgenommene Wärme für eine Temperaturerhöhung verwendet. Für die Differenz zwischen den Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen gilt:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

und mit $H = U + PV$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad [2.16]$$

Es ist $U = f(V, T)$ und damit das totale Differential:

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

Wir dividieren beide Seiten durch dT (bei $P = \text{const}$) und erhalten:

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

Substitution in [2.16] und Umstellung ergeben:

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [2.17]$$

In dieser Gleichung bedeutet der Ausdruck $P(\partial V/\partial T)_P$ den Anteil der Wärmekapazität C_P , der durch die Volumenänderung des Systems gegen den äußeren Druck P hervorgerufen wird. Der andere Term $(\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_P$ berücksichtigt die Energie, die für die Volumenänderung gegen die inneren Kohäsions- oder Abstoßungskräfte der Substanz nötig ist. Den Ausdruck $(\partial U/\partial V)_T$ nennt man den inneren Druck oder den Binnendruck des Systems*.

Bei Flüssigkeiten und Festkörpern, die starke Kohäsionskräfte entfalten, ist dieser Term groß. Bei Gasen hingegen ist der Term $(\partial U/\partial V)_T$ gewöhnlich klein im Vergleich zu P . Tatsächlich sind die ersten Versuche zur Messung der Größe $(\partial U/\partial V)_T$ für Gase fehlgeschlagen. Diese Versuche wurden im Jahre 1843 von JOULE durchgeführt.

10. Das JOULESche Experiment

JOULE beschreibt sein Experiment folgendermaßen:

Ich besorgte noch einen weiteren Kupferbehälter (E), der einen Inhalt von 134 Kubikzoll hatte... Außerdem ließ ich ein Zwischenstück (D) anbringen, in dessen Mitte sich eine Bohrung mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll befand. Diese Bohrung konnte mit einem Hahn völlig dicht verschlossen werden... Nachdem der Behälter R mit trockener Luft unter einem Druck von 22 atm gefüllt und nachdem der Behälter E mit einer Luftpumpe leergesaugt worden war, schraubte ich beide Behälter zusammen und steckte sie in einen Zinneimer mit 16 1/2 lb Wasser. Das Wasser wurde zunächst gründlich durchgerührt; hernach wurde seine Temperatur mit demselben feinen Thermometer gemessen, den ich auch in früheren Experimenten über das mechanische Wärmeäquivalent benützt hatte. Anschließend wurde der Hahn mit einem geeigneten Werkzeug geöffnet, wodurch die Luft aus dem vollen in den leeren Behälter strömen konnte, bis zwischen den beiden Behältern Gleichgewicht hergestellt war. Zum Schluß wurde das Wasser erneut umgerührt und seine Temperatur sorgfältig bestimmt.

* Es ist zu beachten, daß $\partial U/\partial r$, also die Ableitung der Energie gegen eine Wegstrecke, eine Kraft darstellt, während die Ableitung gegen ein Volumen $\partial U/\partial V$, eine Kraft je Flächeneinheit, also einen Druck darstellt.

JOULE fand keine meßbare Temperaturänderung und schloß hieraus, daß »keine Temperaturänderung auftritt, wenn man Luft in einer solchen Weise expandieren läßt, daß keine mechanische Kraft entwickelt wird« (in moderner Ausdruckweise: »so, daß keine Arbeit verrichtet wird«).

Die von JOULE untersuchte Expansion komprimierter Luft in ein evakuiertes Gefäß ist ein irreversibler Vorgang. Während dieses Vorgangs treten im ganzen System unterschiedliche Temperaturen und Drücke auf; schließlich wird jedoch ein Gleichgewichtszustand erreicht. Die innere Energie des Gases konnte sich offenbar nicht verändert haben, da es keine Arbeit verrichtet hatte und auch keine Arbeit an ihm verrichtet worden war und da außerdem keine Wärmeübertragung zwischen dem Gas und der Umgebung stattgefunden hatte (sonst hätte sich ja die Temperatur des Gases geändert haben müssen). Es war daher $dT = 0$ und $dU = 0$.

Aus

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

folgt damit

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

Da sich das Volumen des Gases bei der Expansion vergrößert hat ($dV \neq 0$), wird

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

Das aber heißt: Die innere Energie eines Gases ist von seinem Volumen unabhängig.

Diese Schlußfolgerung gilt aber nur für ein ideales Gas, dessen Molekeln sich untereinander per definitionem nicht beeinflussen. Die Versuchsanordnung von JOULE war nicht empfindlich genug, um die Bestimmung des sehr kleinen Arbeitsbetrags zu erlauben, der bei der Expansion des realen Gases (Luft) gegen den Binnendruck aufzubringen ist.

11. Das JOULE-THOMSONSche Experiment

WILLIAM THOMSON (KELVIN) empfahl eine bessere Methode. In Zusammenarbeit mit JOULE führte er eine Reihe von Experimenten durch (1852 ... 1862). Abb. 2.2 zeigt schematisch den Aufbau ihrer Apparatur. Der Unterschied bestand in der Drosselung eines kontinuierlichen Gasstromes durch eine poröse Wand B (Meer-

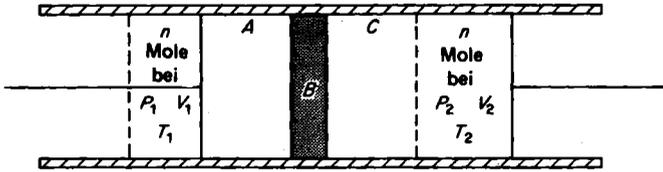


Abb. 2.2
Das JOULE - THOMSONsche
Experiment.

schaum) zwischen der Hochdruckseite A und der Niederdruckseite C . Auf diese Weise wird erreicht, daß das Gas bei seinem Eintritt in C schon im Gleichgewicht ist. Das gesamte System ist thermisch isoliert, der Prozeß ist also adiabatisch ($q = 0$).

In A habe ein Anfangsdruck von P_1 geherrscht, der Gegendruck in C betrage P_2 ($P_1 > P_2$). Die Volumina der Gase bei diesen Drücken sollen V_1 und V_2 betragen haben.

Das Gas werde nun bei $P_1 = \text{const}$ mit dem Stempel durch die Drossel gedrückt; hierbei wird am Gas die Arbeit

$$w_1 = -P_1 \int_{V_1}^0 dV = P_1 V_1 \quad (dV < 0)$$

verrichtet. Auf der Niederdruckseite der Drossel verrichtet das Gas gegen den Kolbendruck P_2 die Arbeit

$$w_2 = -P_2 \int_0^{V_2} dV = -P_2 V_2 \quad (dV > 0)$$

Nach dem I. *HS* muß die Änderung der inneren Energie des Systems bei diesen beiden (adiabatischen) Vorgängen gleich der Summe der beiden Arbeiten sein ($w = w_1 + w_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$):

$$U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Damit wird

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

und wegen $H := U + PV$

$$H_2 = H_1 \quad (\text{isenthalpischer Vorgang})$$

Die Temperatur des Gases wird vor und nach der Drosselung gemessen. Bei idealen Gasen ist, da auch bei dieser Versuchsvorrichtung keine äußere mechanische Arbeit möglich ist, $dT = 0$. Wegen der im Vergleich zu dem großen Wasserbehälter beim Jouleschen Versuch sehr viel geringeren Wärmekapazität des Thermometers alleine ist der J - T -Versuch sehr viel empfindlicher; es werden auch geringe Abweichungen vom Idealverhalten durch Temperaturänderungen ($dT \neq 0$ bei realen Gasen) registriert. Diese zeigen die bei der Expansion ge-

gen Kohäsionskräfte des Gases verrichtete Arbeit an. – Abb. 2.3 verdeutlicht die thermodynamische Analyse des *J.-T.*-Versuches.

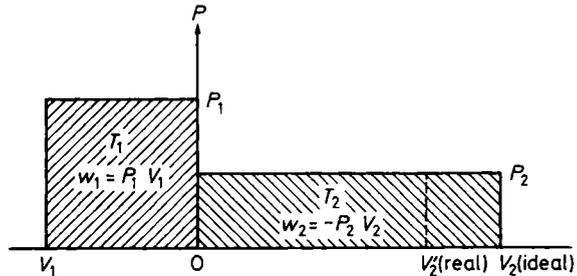


Abb. 2.3

Zur quantitativen Beschreibung des thermischen Effekts bei der Expansion realer Gase wurde der *JOULE-THOMSON-Koeffizient* μ definiert:

$$\mu := \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad [2.18]$$

Diese Größe kann man direkt messen aus der Temperaturänderung ΔT eines Gases, das unter Druckverminderung ΔP durch eine poröse Wand diffundiert. Die *J.-T.*-Koeffizienten sind Funktionen der Temperatur und des Drucks; einige experimentelle Werte für Kohlendioxid sind in Tab. 2.1 gezeigt.

Temperatur (K)	Druck (1,013 bar)						
	0	1	10	40	60	80	100
220	2,2855	2,3035					
250	1,6885	1,6954	1,7570				
275	1,3455	1,3455	1,3470				
300	1,1070	1,1045	1,0840	1,0175	0,9675		
325	0,9425	0,9375	0,9075	0,8025	0,7230	0,6165	0,5220
350	0,8195	0,8150	0,7850	0,6780	0,6020	0,5210	0,4340
380	0,7080	0,7045	0,6780	0,5835	0,5165	0,4505	0,3855
400	0,6475	0,6440	0,6210	0,5375	0,4790	0,4225	0,3635

Tab. 2.1 *JOULE-THOMSON-Koeffizienten* μ (K/1,013 bar) für Kohlendioxid*

Wenn sich ein expandierendes Gas abkühlt, dann hat der *J.-T.*-Koeffizient einen positiven Wert; umgekehrt wird der *J.-T.*-Koeffizient negativ, wenn sich ein Gas bei einer Expansion erwärmt. Die meisten Gase zeigen bei Zimmertemperatur einen positiven *J.-T.*-Koeffizienten. Ausnahmen bilden Wasserstoff und Helium. Ersterer erwärmt sich beim Expandieren, wenn die Ausgangstemperatur über

* Nach JOHN H. PERRY, *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York 1941. Auszug aus den *International Critical Tables*, Bd. 5.

193 K liegt. Unterhalb dieser Temperatur kann er jedoch unter Ausnützung des J - T -Effekts abgekühlt werden. Allgemein nennt man die Temperatur, bei der $\mu = 0$ ist, die J - T -Inversionstemperatur. Noch niedriger als beim Wasserstoff liegt die J - T -Inversionstemperatur beim Helium (53 K); bei allen anderen Gasen liegt sie beträchtlich höher. Die J - T -Expansion ist die wichtigste Methode zur Verflüssigung von Gasen. Am Beispiel des Kohlendioxids ist hier ein allgemeines Phänomen gezeigt: Die J - T -Koeffizienten nehmen mit zunehmenden Temperaturen und Drücken ab.

12. Anwendung des I. Hauptsatzes auf ideale Gase

Eine theoretische Betrachtung des JOULE-THOMSON-Experiments müssen wir noch verschieben, bis im nächsten Kapitel der II. Hauptsatz der Thermodynamik behandelt wird. Hier kann jedoch schon gesagt werden, daß die Versuche mit einer porösen Trennwand zeigten, daß die ursprüngliche Annahme von JOULE, daß für alle Gase $(\partial U/\partial V)_T = 0$ sei, nicht streng gilt. Ein reales Gas kann einen beträchtlichen Binnendruck besitzen, was auf die Existenz von Kohäsionskräften schließen läßt. Die Energie eines realen Gases hängt also sowohl von seinem Volumen als auch von seiner Temperatur ab.

Ein *ideales Gas* können wir nun wie folgt in thermodynamischen Ausdrücken definieren:

- (1) Für den Binnendruck gilt $(\partial U/\partial V)_T = 0$.
- (2) Das Gas gehorcht der Zustandsgleichung $PV = nRT$.

Aus dem II. Hauptsatz wird sich eine thermodynamische Definition der Temperatur herleiten lassen. Wir werden dann (1) aus (2) oder auch (2) aus (1) und dem BOYLESchen Gesetz ableiten können. Die Forderung (2) genügt also schon alleine, um ein ideales Gas zu definieren.

Die innere Energie eines idealen Gases ist nur eine Funktion seiner Temperatur. Für ein ideales Gas gilt wegen (1):

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT = C_V dT; \quad C_V = dU/dT$$

Also hängt auch die Wärmekapazität eines idealen Gases nur von seiner Temperatur ab. Diese Schlußfolgerungen vereinfachen die Thermodynamik eines idealen Gases beträchtlich; viele Betrachtungen werden daher auch weiterhin am Modell eines idealen Gases angestellt. Im folgenden seien hierfür einige Beispiele gegeben.

Differenz der Wärmekapazitäten C_P und C_V :

Für ein ideales Gas vereinfacht sich [2.17] zu

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Da

$$PV = nRT,$$

gilt auch

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

und

$$C_P - C_V = nR \quad [2.19]$$

Änderung von U und H mit der Temperatur:

Für ein ideales Gas ist $dU = C_V dT$ und

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad [2.20]$$

Analog gilt wiederum für ein ideales Gas*

$$dH = C_P dT$$

und

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad [2.21]$$

Isotherm-reversible Volumenänderung:

Bei einer isothermen Volumenänderung eines idealen Gases bleibt seine innere Energie konstant. Da sowohl dT als auch $(\partial U/\partial V)_T = 0$ sind, ist

$$dU = dq - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

Mit [2.4] (I. Hauptsatz) erhalten wir

$$dq = -dw = PdV \quad (\text{rev.})$$

Durch Einsetzen von

$$P = \frac{nRT}{V}$$

* Für einen beliebigen Stoff ist bei konstantem Volumen $dU = C_V dT$ und bei konstantem Druck $dH = C_P dT$. Für ein ideales Gas sind U und H lediglich Funktionen von T ; diese Beziehungen gelten also auch dann, wenn V und P nicht konstant sind.

wird

$$\int_1^2 dq = \int_1^2 -dw = \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} \quad (\text{rev.})$$

oder

$$q = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{rev.}) \quad [2.22]$$

Da die Volumenänderung reversibel durchgeführt wurde, hat P stets seinen Gleichgewichtswert nRT/V ; die Arbeit w in [2.22] stellt also die bei einer Expansion geleistete maximale Arbeit oder die für eine Kompression benötigte minimale Arbeit dar. Aus dieser Gleichung geht auch hervor, daß die für die Kompression eines idealen Gases von 10 auf 100 atm benötigte Arbeit so groß ist wie die für eine Kompression von 1 auf 10 atm benötigte.

Adiabatisch-reversible Expansion:

Für diesen Fall gilt $dq = 0$ und $dU = dw = -PdV$. Mit $dU = C_V dT$ erhalten wir:

$$dw = C_V dT \quad (\text{rev.}) \quad [2.23]$$

Für eine begrenzte Änderung zwischen den Zuständen 1 und 2 gilt:

$$w = \int_1^2 C_V dT \quad [2.24]$$

Mit [2.23] in der Form $C_V dT + PdV = 0$ erhalten wir

$$C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0 \quad [2.25]$$

Wir integrieren in den Grenzen $T_1 \dots T_2$ und $V_1 \dots V_2$, also zwischen den Ausgangs- und Endtemperaturen und -volumina:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad [2.26]$$

Bei dieser Integration wird vorausgesetzt, daß C_V eine Konstante und nicht etwa eine Funktion der Temperatur ist.

Für das Verhältnis der Wärmekapazität C_P/C_V wird meist das Symbol γ verwendet. Wenn wir dieses Symbol einführen und außerdem nR durch $C_P - C_V$ ersetzen [2.19], dann erhalten wir:

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

Es ist also:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad [2.27]$$

Da für ein ideales Gas $\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$ ist, gilt außerdem

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad [2.28]$$

Wir sehen also, daß für die *adiabatisch-reversible Expansion* eines idealen Gases die folgende Beziehung gilt:

$$PV^\gamma = \text{const} \quad [2.29]$$

Zum Vergleich sei daran erinnert, daß für eine isotherme Expansion $PV = \text{const}$ ist.

Abb. 2.4 zeigt die zu diesen Gleichungen gehörenden Kurvenzüge. Wir sehen, daß eine bestimmte Druckverringerung im adiabatisch-reversiblen Fall eine geringere Volumenzunahme verursacht als beim isothermen. Dies rührt davon her, daß bei der adiabatischen Expansion unter Verrichtung von Volumenarbeit die Temperatur sinkt.

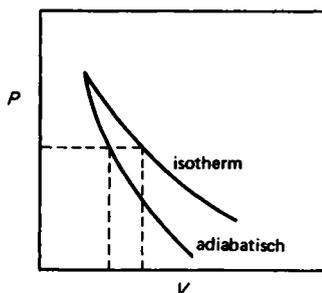


Abb. 2.4 PV -Diagramm für eine isotherme und eine adiabatisch-reversible Expansion unter Verrichtung von Volumenarbeit.

13. Rechenbeispiele für ideale Gase

Für unsere Versuche nehmen wir 1 m^3 eines monatomaren Gases von $273,15 \text{ K}$ und $10,13 \text{ bar}$; dies sind $(10/0,022414) \text{ mol} = 446,15 \text{ mol}$. Wir lassen nun das Gas auf drei verschiedene Weisen gegen einen Druck von $1,013 \text{ bar}$ expandieren und berechnen sowohl das Endvolumen als auch die hierbei verrichtete Arbeit. Die Molwärme eines monatomaren Gases beträgt unabhängig von der Temperatur $C_V^m = \frac{3}{2} R$.

Isotherm-reversible Expansion:

In diesem Fall beträgt das Endvolumen

$$V_2 = P_1 V_1 / P_2 = (10 \cdot 1/1) \text{ m}^3 = 10 \text{ m}^3$$

Die bei der Expansion verrichtete maximale Arbeit ist gleich der Wärme, die das Gas aus seiner Umgebung aufgenommen hat. Aus [2.22] folgt:

$$\begin{aligned} -w &= q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 446,15 \cdot 8,314 \cdot 273,15 \cdot \ln 10 \text{ J} \\ &= 2333 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Adiabatisch-reversible Expansion:

Das Endvolumen läßt sich mit [2.28] berechnen. Für ein monatomares Gas gilt:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

Es ist also

$$V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} \cdot V_1; \quad V_2 = 10^{3/5} \cdot 1 \text{ m}^3 = 3,981 \text{ m}^3$$

Die Endtemperatur erhalten wir mit

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

zu

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 3,981}{446,15 \cdot 8,3145} \text{ K} = 108,72 \text{ K}$$

$$(V \text{ in m}^3 \text{ und } R \text{ in J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

Für einen adiabatischen Prozeß ist $q = 0$ und $\Delta U = q + w = w$.

Da C_V konstant ist, erhalten wir aus [2.20] für die Änderung der inneren Energie:

$$\Delta U = C_V \Delta T = n \frac{3R}{2} (T_2 - T_1) = -914,9 \text{ kJ}$$

Adiabatisch-irreversible Expansion unter Verrichtung von Volumenarbeit:

Für diesen Fall nehmen wir an, daß der äußere Druck plötzlich auf 1 atm reduziert wird und daß sich das Gas anschließend adiabatisch gegen diesen konstanten Druck ausdehnt. Dies ist keine reversible Expansion, wir können also [2.28] nicht anwenden. Da $q = 0$ ist, ist $\Delta U = w$. Der Wert von ΔU hängt nur vom Ausgangs- und Endzustand ab:

$$\Delta U = w = C_V(T_2 - T_1)$$

Für eine Expansion bei konstantem äußerem Druck gilt nach [1.44]:

$$-w = P_2(V_2 - V_1) = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

Wenn wir die beiden Ausdrücke für w gleichsetzen, erhalten wir:

$$-C_V(T_2 - T_1) = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

Die einzige Unbekannte hierin ist T_2 . Für ein monatomares Gas gilt

$$-\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

und

$$T_2 = \frac{2}{5} \left(\frac{3}{2} + \frac{P_2}{P_1} \right) T_1$$

Mit den Werten $T_1 = 273,15$ K, $P_1 = 10,13$ bar und $P_2 = 1,013$ bar wird $T_2 = 174,82$ K.

Diesen Wert können wir in die Gleichung für die Änderung der inneren Energie

$$\Delta U = w = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$$

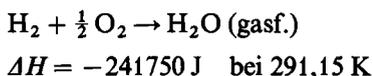
einsetzen und erhalten schließlich:

$$\begin{aligned} w &= \frac{3}{2} 446,15 \cdot 8,314 (174,82 - 273,15) \text{ J} \\ &= -547,10 \text{ kJ} \end{aligned}$$

14. Thermochemie, Reaktionswärmen

Die Thermochemie ist die Lehre von den Wärmeeffekten, die chemische Reaktionen, Auflösungsvorgänge und Phasenumwandlungen wie Schmelzen oder Ver-

dampfen begleiten. Vorgänge, die mit einer Wärmeentwicklung, also einem Wärmefluß vom System an seine Umgebung, verbunden sind, nennt man *exotherm*. Umgekehrt nennt man Vorgänge, bei denen ein System Wärme von seiner Umgebung aufnimmt, *endotherm*. Ein Beispiel für eine exotherme Reaktion ist die Verbrennung von Wasserstoff ($P = \text{const}$):



(Der gasförmige Zustand sei im folgenden mit g, der flüssige mit l gekennzeichnet.) In diesem Fall wird die Wärme vom System abgegeben und erhält daher das negative Vorzeichen. Endotherm ist die Umkehrung dieser Reaktion, also die Zersetzung des Wasserdampfes:



Wie bei irgendeinem anderen, von Wärmeaustausch verbundenen Vorgang hängt auch bei chemischen Reaktionen die entwickelte Wärmemenge von den Bedingungen ab, unter denen die Reaktion durchgeführt wurde. Es gibt zwei Bedingungen, die besonders wichtig sind, weil sie zu Reaktionswärmern führen, die bestimmten thermodynamischen Funktionen entsprechen.

Die erste solche Bedingung ist, daß während der Reaktion das *Volumen konstant* bleibt. Nach dem I. Hauptsatz der Thermodynamik [2.3] gilt hierfür:

$$\Delta U = q_V \quad [2.30]$$

Die bei konstantem Volumen gemessene Reaktionswärme ist daher gleich der Änderung der inneren Energie ΔU des reagierenden Systems. Diese Bedingung wird ausgezeichnet approximiert, wenn man die Reaktion in einer Kalorimeterbombe durchführt.

Eine zweite wichtige Versuchsbedingung ist die des *konstanten Drucks*. Wenn wir einen Versuch unter optimalen Laboratoriumsbedingungen durchführen, dann läßt sich der Druck im Verlauf der Reaktion recht gut konstant halten. Viele Kalorimeter sind so konstruiert, daß sie bei Atmosphärendruck arbeiten. Für diesen Fall gilt nach [2.13]:

$$\Delta H = q_P \quad [2.31]$$

Die bei konstantem Druck gemessene Reaktionswärme ist gleich der Enthalpieänderung ΔH des reagierenden Systems. Es ist oft notwendig, die mit einer Kalorimeterbombe erhaltenen Werte, die unmittelbar nur ΔU liefern, zur Berechnung von ΔH zu verwenden. Aus der Definitionsgleichung [2.12] für H erhalten wir:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad [2.32]$$

Unter $\Delta(PV)$ verstehen wir die Änderung des Produktes PV im gesamten System, also die Summe der PV -Werte aller Reaktionsprodukte abzüglich der Summe der PV -Werte aller Ausgangsstoffe.

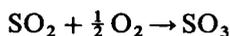
Wenn sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Produkte flüssig oder fest sind, dann ändern sich, sofern der Druck klein ist (etwa 1 bar), während der Reaktion die PV -Werte nur geringfügig. $\Delta(PV)$ ist also im Vergleich zu ΔH oder ΔU so klein, daß es vernachlässigt werden kann. Für diesen Fall ist $q_p \approx q_v^*$. Für Reaktionen bei hohen Drücken, z. B. im Erdinnern oder am Grunde des Ozeans, kann $\Delta(PV)$ jedoch auch für kondensierte Phasen beträchtliche Werte annehmen. Wenn in einer Reaktionsgleichung Gase auftreten, dann hängt der Wert von $\Delta(PV)$ von der Änderung der Molzahlen der Gase während der Reaktion ab. Nach dem Gesetz für ideale Gase gilt bei konstanter Temperatur:

$$\Delta(PV) = RT \Delta n$$

Aus [2.32] erhalten wir dann:

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n \quad [2.33]$$

Unter Δn verstehen wir die Molzahlen der gasförmigen Reaktionsprodukte, verringert um die Molzahlen der gasförmigen Ausgangsstoffe. Als Beispiel wollen wir die folgende Reaktion betrachten:



Die Reaktion soll in einer Kalorimeterbombe durchgeführt werden; für ΔU wird ein Wert von -97030 J bei 298 K bestimmt. Wie groß ist die Reaktionsenthalpie? Für die Änderung der Molzahlen gilt:

$$\Delta n = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

Es ist daher:

$$\Delta H = \Delta U - \frac{1}{2} RT$$

$$\Delta H = (-97030 - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \cdot 298) \text{ J} = -98269 \text{ J}$$

Um die bei einer bestimmten Reaktion auftretende Reaktionswärme angeben zu

* Es muß jedoch beachtet werden, daß wir nicht eine Reaktion einmal bei konstantem P und T und hernach bei konstantem V und T durchführen und zu gleicher Zeit verlangen können, daß die PVT -Werte für den Ausgangs- und Endzustand in diesen beiden Fällen gleich sind. In diesem allgemeinen Fall bekommt [2.32] die folgende Form:

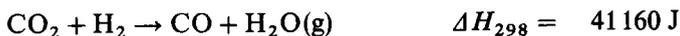
$$q_p = \Delta U_p + P \Delta V$$

oder

$$\Delta H_v = q_v + V \Delta P$$

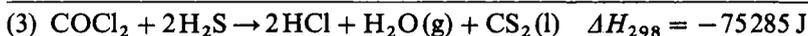
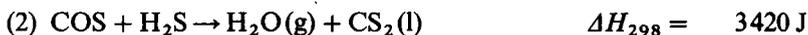
Die erste Gleichung gilt bei konstantem Druck, die zweite bei konstantem Volumen.

können, muß man die genaue Reaktionsgleichung anschreiben und für alle Reaktionsteilnehmer deren Zustände angeben; endlich muß auch die Reaktionstemperatur festgelegt werden. Da die meisten Reaktionen unter konstantem Druck durchgeführt werden, ist die gemessene Reaktionswärme gewöhnlich die Reaktionsenthalpie ΔH . Es folgen zwei Beispiele (Gase: 1,013 bar):



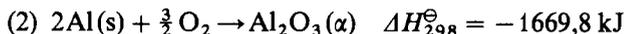
Eine unmittelbare Konsequenz des I. Hauptsatzes ist es, daß für eine beliebige chemische Reaktion ΔU oder ΔH unabhängig vom Reaktionsweg, also unabhängig von irgendwelchen möglichen Zwischenreaktionen ist. Dieses Prinzip, das zum ersten Mal 1840 von G. H. HESS aufgestellt und experimentell geprüft wurde, nennt man den *Satz der konstanten Wärmesummen*.

Unter Verwendung dieses Gesetzes ist es möglich, die Reaktionswärme einer bestimmten Reaktion, die aus irgendeinem Grund nicht direkt gemessen werden kann, auf dem Umwege über andere Reaktionen zu gewinnen. Es ist z. B.:



15. Bildungswärmen

Ein leicht zu verwirklichender Standardzustand für eine Substanz ist jener, in welchem diese Substanz bei 298,15 K und 1,013 bar stabil ist. Für Stoffe, die unter diesen Bedingungen gasförmig oder flüssig sind, braucht dieser Zustand nicht noch genauer definiert zu werden. Festkörper befinden sich im Standardzustand, wenn sie in der bei diesen Bedingungen stabilen Modifikation vorliegen. Durch ein Übereinkommen wurden nun die Enthalpien chemischer *Elemente* in ihren Standardzuständen = 0 gesetzt. Die Standardenthalpie einer beliebigen *Verbindung* ist dann die Reaktionswärme, die man bei der Bildung dieser Verbindung aus den Elementen beobachtet; sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Produkte müssen im Standardzustand vorliegen oder vorgelegen haben. In der Form thermochemischer Gleichungen schreiben wir also:



Das Symbol » \ominus « deutet an, daß es sich bei der angegebenen Reaktionswärme um die *Standardbildungsenthalpie* handelt; die absolute Temperatur wird als Indexzahl geschrieben. Thermochemische Daten werden üblicherweise als Standard-

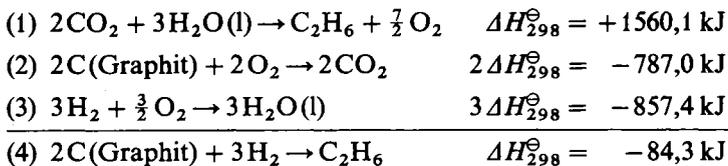
bildungsenthalpien tabelliert. Tab. 2.2 zeigt eine Auswahl von Beispielen aus einer Sammlung des National Bureau of Standards.

Mit Hilfe solcher Tabellenwerte können wir die Reaktionsenthalpie einer beliebigen Reaktion bei 298,15 K als Differenz der Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe und Produkte berechnen.

Verbindung	Zustand	$\frac{\Delta H_b^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	Verbindung	Zustand	$\frac{\Delta H_b^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$
H ₂ O	g	-241,818	H ₂ S	g	-20,63
H ₂ O	l	-285,830	H ₂ SO ₄	l	-813,989
H ₂ O ₂	g	-136,32	SO ₂	g	-296,830
HF	g	-271,1	SO ₃	g	-395,72
HCl	g	-92,307	CO	g	-110,525
HBr	g	-36,40	CO ₂	g	-393,509
HI	g	+26,49	COCl ₂	g	-218,8
HIO ₃	s	-230,12	S ₂ Cl ₂	g	-18,4
NO	g	+90,25	NH ₃	g	-46,11
N ₂ O	g	+82,05	HN ₃	g	+294,1
XeF ₄	s	-261,5			

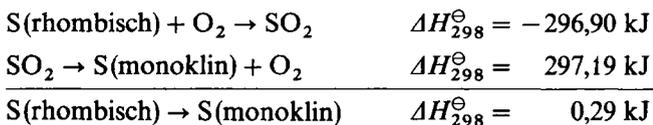
Tab. 2.2 Standardbildungsenthalpien bei 298,15 K (NBS Technical Notes 270-3); eine umfangreichere Zusammenstellung zeigt Tab. 8.2 (S. 331).

Viele unserer thermochemischen Daten wurden aus experimentell bestimmten *Verbrennungswärmen* erhalten. Wenn die Bildungswärmen aller Verbrennungsprodukte einer bestimmten Verbindung bekannt sind, dann kann die Bildungsenthalpie dieser Verbindung aus den Verbrennungswärmen berechnet werden. Es gilt z. B.:



Tab. 2.3 zeigt eine Auswahl von Bildungswärmen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, die aus Verbrennungswärmen durch F. D. ROSSINI und seine Mitarbeiter im National Bureau of Standards gemessen wurden. Standardzustand des Kohlenstoffs ist Graphit.

Tritt bei dem betrachteten Vorgang eine Phasenumwandlung auf, dann muß der thermochemischen Gleichung der Wert für die jeweilige Umwandlungsenthalpie hinzugefügt werden. Es ist z. B.:



Substanz	Formel	$\Delta H_b^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$
<i>Paraffine:</i>		
Methan	CH_4	$-74,75 \pm 0,30$
Ethan	C_2H_6	$-84,48 \pm 0,45$
Propan	C_3H_8	$-103,6 \pm 0,5$
<i>n</i> -Butan	C_4H_{10}	$-124,3 \pm 0,6$
Isobutan	C_4H_{10}	$-131,2 \pm 0,6$
<i>Olefine:</i>		
Ethen	C_2H_4	$52,58 \pm 0,28$
Propen	C_3H_6	$20,74 \pm 0,46$
Buten-1	C_4H_8	$1,60 \pm 0,75$
cis-Buten-2	C_4H_8	$-5,81 \pm 0,75$
trans-Buten-2	C_4H_8	$-9,78 \pm 0,75$
2-Methylpropen	C_4H_8	$-13,41 \pm 1,25$
<i>Acetylene:</i>		
Acetylen	C_2H_2	$226,9 \pm 1,0$
Methylacetylen	C_3H_4	$185,4 \pm 1,0$

Tab. 2.3 Bildungsenthalpien gasförmiger Kohlenwasserstoffe (aus Verbrennungswärmen).

16. Experimentelle Thermochemie*

Einer der Meilensteine in der Entwicklung der Thermochemie war die Publikation von LAVOISIER und LAPLACE *Sur la Chaleur* (1780). Sie beschrieben einen Eiskalorimeter, in dem die durch einen bestimmten Vorgang erzeugte Wärme durch die abgeschmolzene Eismenge gemessen wurde. Auf diese Weise bestimmten sie die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs: »One ounce of carbon in burning melts six pounds and two ounces of ice«. Dieses Ergebnis entspricht einer Verbrennungsenthalpie von $-413,6 \text{ kJ/mol}$; als genauester Wert gilt heute $-393,5 \text{ kJ/mol}$. LAVOISIER und LAPLACE bestimmten auch die von einem Meerschweinchen an das Kalorimeter abgegebene Wärme und verglichen sie mit dem Betrag an »dephlogistrierter Luft« (Sauerstoff), die von dem Tier verbraucht wurde. Aus ihrem Versuchsergebnis schlossen sie darauf, daß *Atmung eine Verbrennung darstellt, sicherlich eine sehr langsame, aber andererseits vollständige, ähnlich der des Kohlenstoffs. Sie findet im Innern der Lungen statt, aber ohne daß sichtbares Licht ausgestrahlt würde, da der Feuerstoff bei seiner Freisetzung bald von der Feuchtigkeit dieser*

* Beschreibungen kalorimetrischer Geräte und Methoden finden sich in den Publikationen der Abteilung »Thermodynamik« im National Bureau of Standards: *J. Res. NBS* 6 (1931) 1; 13 (1934) 469; 27 (1941) 289. Wohl die beste allgemeine Behandlung der experimentellen Kalorimetrie lieferte J. M. STURTEVANT in *Physical Methods of Organic Chemistry* (3. Auflage), Band 1, Teil 1, 523–654 (Hrsg. A. WEISSBERGER, Interscience, New York 1959).

Organe absorbiert wird. Die bei dieser Verbrennung entwickelte Wärme wird auf das die Lungen durchströmende Blut übertragen und so auf den ganzen Körper verteilt.

Die Kalorimetrie war stets eines der exaktesten Gebiete der physikalischen Chemie, und ein enormes Maß an experimenteller Kunst wurde der Konstruktion von Kalorimetern gewidmet*. Die Messung von Reaktionswärmern besteht aus zwei Teilaufgaben:

1. Sorgfältige Bestimmung des chemischen Vorganges (insbesondere seiner Stöchiometrie), der die zu messende Veränderung im Kalorimeter hervorruft.
2. Messung des Betrages an elektrischer Energie, der für genau dieselbe Veränderung im Kalorimeter notwendig ist.

Die Kalorimetervariable ist meist die Temperatur. (Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das Eiskalorimeter nach LAVOISIER und LAPLACE.) Zur Eichung eines Kalorimeters benützt man elektrische Energie, da sie mit höchster Genauigkeit bestimmt werden kann. Wenn man eine Potentialdifferenz E (Volt) an einen Widerstand R (Ohm) legt und den Strom über einen Zeitraum von t (s) fließen läßt, beträgt die freigesetzte Energie $E^2 t/R (= QE)$ Joule. Zur Ermittlung der Wärmekapazität einer Substanz mißt man die Menge an elektrischer Energie, die eine bestimmte Temperaturerhöhung hervorruft.

Abb. 2.5 zeigt schematisch ein Kalorimeter, das vom National Bureau of Standards für die Messung von Verbrennungswärmen entwickelt wurde. Das Kalorimeter verwendet eine Verbrennungsbombe der Art, die von BERTHELOT 1881 erfunden wurde. Man verbrennt die Probe vollständig in Sauerstoff von 25 atm Druck; der Sauerstoffdruck kann, falls erforderlich, noch gesteigert werden. Das Kalorimeter wird unter isothermen Bedingungen betrieben, wobei die Temperatur des Mantels durch einen besonderen Thermoregulator innerhalb von $0,005^\circ\text{C}$ konstant gehalten wird. Die Temperatur des Kalorimeters selbst mißt man mit einem Platinwiderstandsthermometer.

Um die Verbrennungswärme einer Substanz zu bestimmen, wägen wir eine kleine Probe der Substanz in einem Platintiegelchen möglichst genau. Flüchtige Substanzen schmilzt man zuvor in eine Glasampulle ein. Der Tiegel wird in die Bombe eingesetzt; hernach verschraubt man den Deckel und füllt die Bombe mit Sauerstoff. Zur Zündung des Inhalts verwendet man einen elektrisch beheizten Eisendraht; die hierbei zusätzlich dem System zugeführte Wärme muß natürlich berücksichtigt werden.

Die Mehrzahl der tabellierten Bildungswärmen organischer Substanzen wurden aus Verbrennungswärmen ermittelt. Mit der hier geschilderten Methode erreicht man eine Genauigkeit von etwa $0,2\%$ (200 ppm). Die so erzielten Werte für ΔU müssen mit [2.32] in Werte von ΔH umgerechnet werden (Tab. 2.3).

Wichtige Voraussetzungen für die genaue Bestimmung des ΔH einer chemischen Reaktion sind die Reinheit der Ausgangsstoffe und die genaue Analyse der Reak-

* G. T. ARMSTRONG, *J. Chem. Ed.* 41 (1964) 297, *The Calorimeter and Its Influence on the Development of Chemistry*.

tionsprodukte. Diese Voraussetzungen lassen sich relativ einfach erfüllen, wenn die zu untersuchende Verbindung nur C, H und O enthält. In diesem Falle entstehen als Verbrennungsprodukte nur CO_2 und H_2O . Bei Stickstoff-, Schwefel-, Halogen- und Metallverbindungen kann eine uneinheitliche, nichtstöchiometrische Verbrennung zu beträchtlichen Fehlern führen. In gewissen Fällen muß auch die auftretende Lösungswärme berücksichtigt werden; so erhalten wir bei Stoffen, in deren Verbrennungsprodukten H_2O und SO_3 auftreten, je nach deren relativem

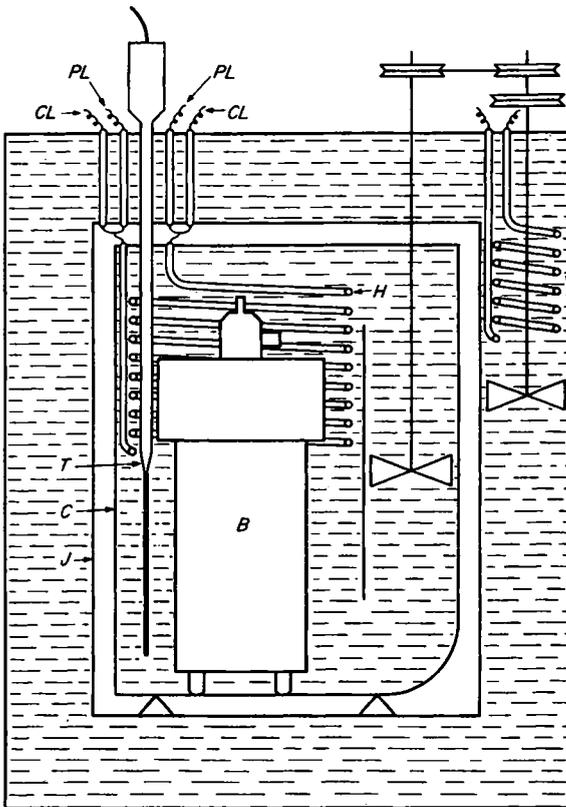


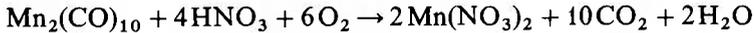
Abb. 2.5 Bombenkalorimeter des National Bureau of Standards.

B: Bombe,
H: Heizspirale,
C: Kalorimetergefäß,
T: Widerstandsthermometer,
J: Wassermantel,
CL: Stromzufuhr,
PL: Spannungsabgriff.

Verhältnis unterschiedliche Werte für das gesamte ΔH , da die Lösungswärme des SO_3 in H_2O stark von der Verdünnung, also von der relativen Menge von SO_3 und H_2O abhängt. Ein Teil dieser Schwierigkeiten läßt sich durch ein Kalorimeter mit rotierender Bombe vermeiden, bei dem der Inhalt der Bombe durchgerührt wird.* Durch die rotierende Bombe wurde der Bereich zuverlässiger thermochemischer Messungen beträchtlich erweitert. So wurde die folgende Reaktion in der Weise

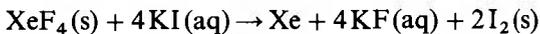
* W. D. GOOD, D. W. SCOTT, G. WADDINGTON, *J. Phys. Chem.* 60 (1950) 1080; W. HUBBARD et al., *ibid.* 65 (1961) 1168.

untersucht, daß zunächst das Metallcarbonyl in Sauerstoff verbrannt wurde; die Oxidationsprodukte wurden anschließend in HNO_3 gelöst:



Aus den bekannten Bildungsenthalpien des $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, CO_2 , H_2O und HNO_3 läßt sich die Bildungsenthalpie des Carbonyls berechnen.

Wenn sich die zu bestimmende Reaktionsenthalpie nicht auf eine Verbrennung bezieht, dann sprechen wir von *Reaktionskalorimetrie*. Ein interessantes Beispiel ist die Bestimmung der Bildungsenthalpie von XeF_4 nach folgender Gleichung:



Die Standardbildungsenthalpie ergab sich zu $\Delta H_{298}^\ominus(\text{XeF}_4) = -251 \text{ kJ}$.

17. Wärmeleitungs-Kalorimeter

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Kalorimeter waren im wesentlichen *adiabatisch*, da ihre Konstruktion den Wärmeübergang zwischen Reaktions-

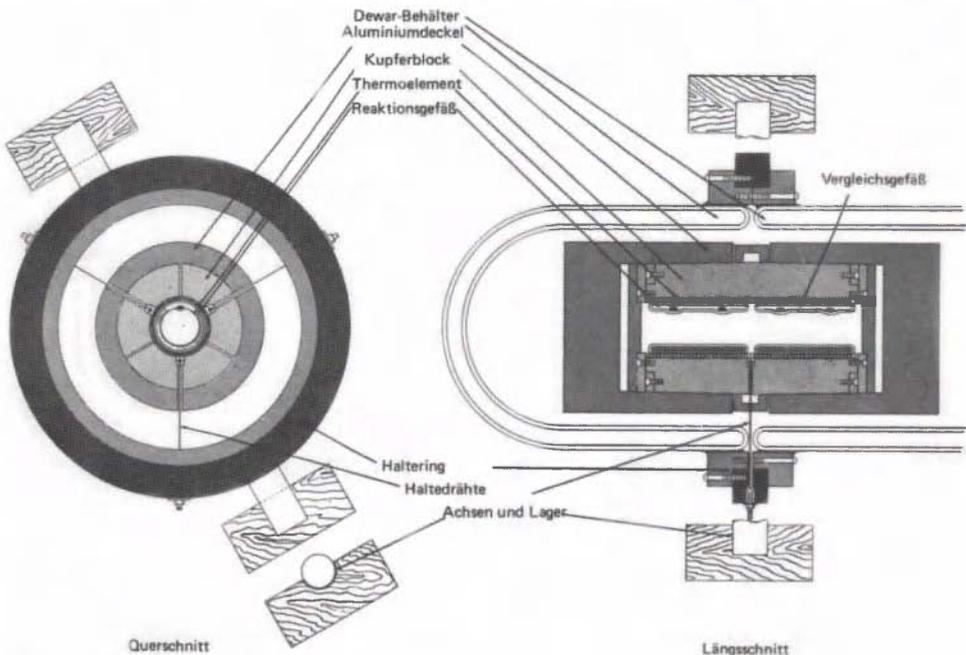


Abb. 2.6 Wärmestoß- (heatburst)-Kalorimeter nach T. H. Benzinger (Konstruktion von Beckman Instrument Company).

gefäß und Umgebung auf ein Minimum reduzieren soll. Wenn man jedoch einen Wärmefluß vom reagierenden System auf seine Umgebung zuläßt und trägheitsarme Thermolemente für die Messung des Temperaturverlaufs (und seiner zeitlichen Änderung) zwischen Reaktionsgefäß und Umgebung verwendet, dann ergibt die Integration der Thermospannung/Zeit-Kurven der Thermolemente die insgesamt übertragene Wärmemenge. Kalorimeter dieser Art nennt man *Wärmeleitungs-kalorimeter*. Sie können für Reaktionen sowohl in geschlossenen als auch für solche in fließenden Systemen verwendet werden. Meist sind sie als Doppel-

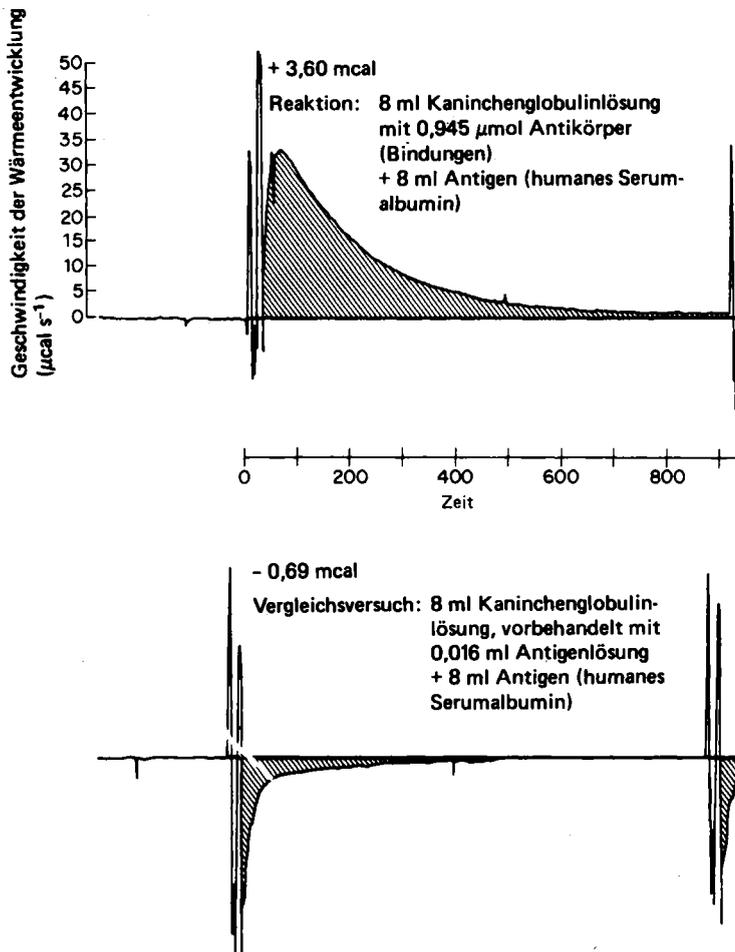


Abb. 2.7 Messung der Reaktionsenthalpie ΔH einer immunchemischen Reaktion. Oben: Spezifische Antigen-Antikörper-Reaktion. Unten: Wärmeentwicklung nach der Entfernung eines spezifischen Antikörpers durch vorhergehende Reaktion mit einer kleinen Menge Antigen. (Zeitskala in Sekunden.)

kalorimeter konstruiert, bei denen die Wärmeübertragung aus dem Reaktionsgefäß kontinuierlich durch Wärmeübertragung aus einem Vergleichsgefäß ausgeglichen wird.

Abb. 2.6 zeigt ein von BENZINGER und KITZINGER* konstruiertes Kalorimeter für die Untersuchung biochemischer Reaktionen nach der Methode des Wärmestoßes (*heatburst calorimetry*). Die Anwendung dieser Methode auf die Messung der Reaktionsenthalpie für eine Antigen-Antikörper-Reaktion zeigt Abb. 2.7. Der gesamte Temperaturanstieg betrug lediglich 10^{-5} K; die gemessene Wärme betrug $-1,21 \cdot 10^{-2}$ J. Dies entspricht einem Betrag von $-30,5$ kJ/mol Antikörper. Wesentlich einfacher war die Messung der Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP):



Die Standardenthalpie dieser Reaktion wurde zu $\Delta H_{298}^{\ominus} = -22,2$ kJ bei pH 7,0 bestimmt.

Das Wärmeleitungs-kalorimeter läßt sich gut für fließende Systeme verwenden, bei denen die reagierenden Stoffe im Kalorimeter gemischt werden. Interessante biochemische Untersuchungen wurden so von J. M. STURTEVANT et al.** durchgeführt. Als Beispiel möge die Ribonuclease dienen, welche die hydrolytische Spaltung der Ribonucleinsäure (RNA) katalysiert. Das Protein besteht aus 124 Aminosäureeinheiten und kann zwischen den Einheiten 20 und 21 gespalten werden. Hierbei bildet sich S-Ribonuclease und das »S-Peptid«. Sturtevant und Hearn bestimmten das ΔH für die Kombination von S-Ribonuclease und S-Peptid bei verschiedenen Temperaturen; hieraus lassen sich, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, die Entropie und die freie Enthalpie (ΔS und ΔG) der Reaktion bestimmen. Durch kalorimetrische Messungen lassen sich also die grundlegenden thermodynamischen Größen ermitteln. Im speziellen Fall der Ribonuclease führte die Messung dieser Größen zu einem besseren Verständnis der Natur der Bindung zwischen Proteinmolekeln.

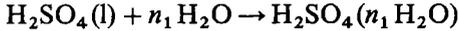
18. Lösungs- und Verdünnungswärmen

Beim Herstellen binärer homogener Systeme (*Lösungen*) treten in der Regel thermische Effekte auf. Den chemischen Effekten (z. B. Ladungsübertragung) überlagern sich physikalische (Auflösung des Molekelverbands des Solvendums, Solvatisierung). Der insgesamt zu beobachtende Wärmefluß ergibt sich als Summe der (endothermen oder exothermen) Einzelvorgänge.

* *Methods of Biochemical Analysis* 8 (1960) 309.

** J. M. STURTEVANT, *Flow Calorimetry, Fractions* (Beckman Instruments Co.) 1969, No. 1, S. 1;
J. M. STURTEVANT und P. A. LYONS, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 201;
R. W. MENKINS et al., *Biochemistry* 8 (1969) 1874.

Als einfaches Beispiel für die Diskussion von Lösungs- und Verdünnungswärmen wählen wir die Herstellung einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure. Für die Änderung, die mit der Zugabe von 1 Mol Schwefelsäure zu n_1 Molen Wasser verknüpft ist, können wir schreiben:



Die auf 1 Mol H_2SO_4 bezogene Lösungsenthalpie ΔH_s nennen wir die *integrale Lösungsenthalpie*; sie hängt von der Anzahl der Mole H_2O ab, in denen wir das eine Mol H_2SO_4 lösen. Für die Molenbrüche der Komponenten in unserer Mischung gilt:

$$X_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{n_1 + 1} \quad \text{und} \quad X_1(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_1}{n_1 + 1}$$

Tab. 2.4 zeigt die gemessenen Werte von ΔH_s für verschiedene Werte von n_1 . Mit zunehmendem Wert von n_1 – mit zunehmender Verdünnung der Lösung – nimmt der Wert von $\Delta H_s/\text{mol H}_2\text{SO}_4$ zu, bis ein Grenzwert von $\Delta H_s = -96,19 \text{ kJ/mol}$ erreicht wird. Diesen nennt man die *integrale Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung*. Wenn man die Werte für ΔH_s gegen n_1/n_2 , also gegen das Verhältnis von H_2O zu H_2SO_4 abträgt, dann erhält man die in Abb. 2.8 gezeigte Kurve.

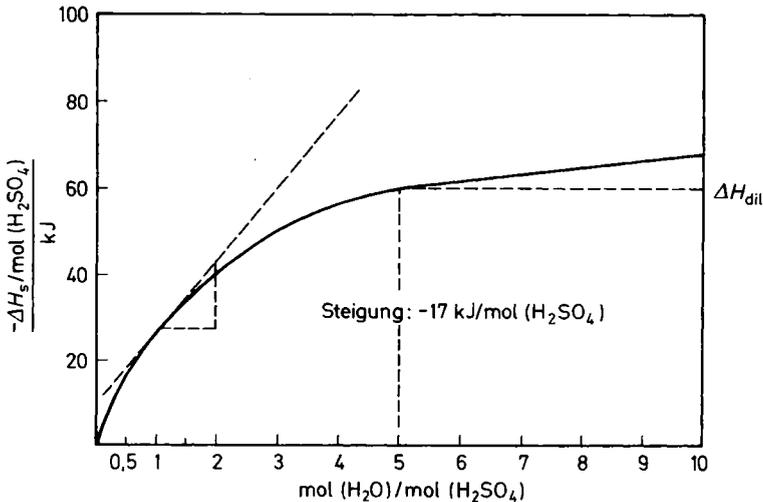
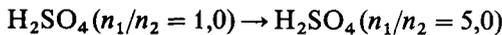


Abb. 2.8 Integrale Lösungsenthalpie für H_2O in H_2SO_4 in Abhängigkeit vom Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Die Steigung der Kurve bei einer bestimmten Zusammensetzung liefert die differentielle molare Lösungsenthalpie ΔH_1 für H_2O in H_2SO_4 . Für $n_1/n_2 = 1$ ist $\Delta H_1 = -17 \text{ kJ/mol}$. ΔH_{dil} ($5 \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{ mol H}_2\text{O}$ je mol H_2SO_4) = -9 kJ/mol .

Die Differenz zwischen den integralen Lösungsenthalpien zweier Lösungen verschiedener Konzentration nennt man die *Verdünnungsenthalpie*. Nach Tab. 2.4 ist z. B. für



oder



$$\Delta H_{\text{dil}} = -29,96 \text{ kJ/mol H}_2\text{SO}_4$$

n_1/n_2 mol H ₂ O/mol H ₂ SO ₄	$-\Delta H_s(298,15 \text{ K})$ kJ/mol H ₂ SO ₄
0,5	15,73
1,0	28,07
1,5	36,90
2,0	41,92
5,0	58,03
10,0	67,03
20,0	71,50
50,0	73,35
100,0	73,97
1000,0	78,58
10000,0	87,07
100000,0	93,64
∞	96,19

Tab. 2.4 Integrale Lösungsenthalpien für die Reaktion $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) + n_1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(n_1 \text{H}_2\text{O})$.

Die Bezeichnung »integrale Lösungsenthalpie« ergibt sich aus der Summierung aller Werte von ΔH bei der allmählichen Zugabe des Solvendums zum Solvens, bis schließlich die gewünschte Konzentration von einem Mol Solvendum auf n_1 Mole Solvens erreicht ist.

Wir wollen nun die Enthalpieänderung messen, die sich bei Zugabe von 1 Mol H_2O zu einer Mischung aus n_1 Molen H_2O und n_2 Molen H_2SO_4 ergibt. Offenbar hängt die Enthalpieänderung in diesem Fall von der gewünschten Endkonzentration ab; wir schreiben daher ΔH als Funktion von n_1 und n_2 : $\Delta H_1(n_1, n_2)$. Die Größe ΔH_1 nennen wir die *differentielle Lösungsenthalpie* des Wassers für die angegebene Endkonzentration. Natürlich können wir nicht H_2O in einer Mischung aus H_2SO_4 und H_2O lösen, ohne daß die Zusammensetzung der Lösung verändert wird; wir müssen die differentielle Lösungsenthalpie daher als den Grenzwert $\Delta H/\Delta n_1$ bei konstantem n_2 definieren, wenn $\Delta n_1 \rightarrow 0$. Es ist daher

$$\Delta H_1 = \lim_{\Delta n_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta n_1} \right)_{n_2} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)_{n_2} \quad [2.34]$$

Die Steigung der Kurve in Abb. 2.8 (integrale Lösungsenthalpien gegen n_1/n_2) liefert uns also für eine beliebige Zusammensetzung n_1/n_2 die differentielle Lösungsenthalpie ΔH_1 für diesen Punkt.

Der Zusammenhang zwischen der integralen und differentiellen Lösungsenthalpie kann folgendermaßen gezeigt werden. Das integrale ΔH hängt von der Anzahl der Mole n_1 und n_2 beider Komponenten ab:

$$\Delta H_s = \Delta H_s(n_1, n_2)$$

Für eine Änderung bei konstantem T und P gilt daher:

$$d(\Delta H_s) = \left(\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 \quad [2.35]$$

Die partielle Ableitung $\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_1} = \Delta H_1$ ist die differentielle Lösungswärme der Komponente 1. Analog ist $\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_2} = \Delta H_2$ die differentielle Lösungswärme der Komponente 2. Es ist also nach [2.35]:

$$d(\Delta H_s) = \Delta H_1 dn_1 + \Delta H_2 dn_2 \quad [2.36]$$

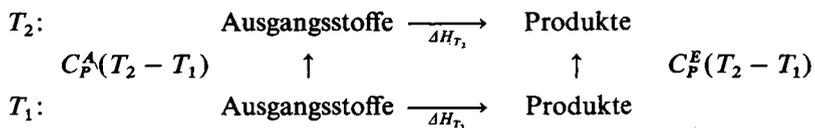
Durch Integrieren bei konstanter Zusammensetzung ($\Delta H_1, \Delta H_2 = \text{const}$) erhalten wir:

$$\Delta H_s = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 \quad [2.37]$$

Aus dieser Beziehung können wir ΔH_1 berechnen, wenn wir ΔH_2 und ΔH_s kennen. Andere Methoden zur Bestimmung von ΔH_1 und ΔH_2 werden wir in Kapitel 7 kennenlernen.

19. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie

Manchmal können wir das ΔH einer Reaktion nur bei *einer* Temperatur messen, wollen es aber für eine andere Temperatur wissen. Diese Situation wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



Diesem Diagramm liegt zugrunde, daß die Molwärmern C_p über den betrachteten Temperaturbereich konstant sind. C_p^A bedeutet die Summe der Molwärmern für alle Ausgangsstoffe in der stöchiometrischen Reaktionsgleichung; analog bedeutet C_p^E die Summe der Molwärmern der Produkte. Nach dem I. Hauptsatz

muß nun sein:

$$\Delta H_{T_1} + C_P^E(T_2 - T_1) = C_P^A(T_2 - T_1) + \Delta H_{T_2}$$

oder

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = (C_P^E - C_P^A)(T_2 - T_1) \quad [2.38]$$

Wenn wir die Differenz der Molwärmern der Produkte und Ausgangsstoffe mit ΔC_P bezeichnen, dann erhält [2.38] die folgende Form:

$$\frac{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}}{T_2 - T_1} = \Delta C_P \quad [2.39]$$

Wenn wir die Differenz der Molwärmern der Produkte und Ausgangsstoffe mit ΔC_P bezeichnen, dann erhält [2.38] die folgende Form:

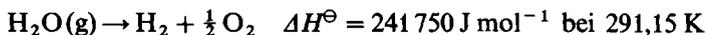
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \quad [2.40]$$

Diese Gleichungen wurden zuerst von G. R. KIRCHHOFF im Jahr 1858 erhalten. Der KIRCHHOFFSche Satz läßt sich folgendermaßen in Worten ausdrücken:

Die Differenz der Reaktionsenthalpien einer Reaktion, welche einmal bei T_1 und einmal bei T_2 durchgeführt wird, ist gleich der Differenz der Molwärmern von Produkten und Ausgangsstoffen, multipliziert mit der Differenz der beiden Reaktionstemperaturen.

Der KIRCHHOFFSche Satz enthält insofern eine unzulässige Vereinfachung, als die Molwärmern ihrerseits eine Funktion der Temperatur sind. Dies läßt sich, meist mit hinreichender Genauigkeit, dadurch berücksichtigen, daß man den Mittelwert der Molwärme über dem betrachteten Temperaturbereich einsetzt.

Als praktisches Beispiel für die Verwendung von [2.39] wollen wir die folgende Reaktion betrachten:



Welchen Wert würde ΔH^\ominus bei 298,15 K haben?

Wegen der kleinen Temperaturdifferenz können wir die Werte von C_P als konstant ansehen:

$$C_P(\text{H}_2\text{O}) = 33,56; \quad C_P(\text{H}_2) = 28,83; \quad C_P(\text{O}_2) = 29,12 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

Es ist also:

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= C_P(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_P(\text{O}_2) - C_P(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (28,83 + \frac{1}{2} \cdot 29,12 - 33,56) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 9,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Diesen Wert setzen wir in [2.39] ein:

$$\frac{\Delta H_{298}^{\ominus} - 241\,750}{298 - 291} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 9,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = 241\,819 \text{ J mol}^{-1}$$

Um bei der Integration von [2.40] genauere Werte zu erhalten, brauchen wir Ausdrücke für die Molwärmen der Ausgangsstoffe und Endprodukte über den interessierenden Temperaturbereich.

Die experimentell bestimmten Werte für die Molwärmen lassen sich durch eine Exponentialreihe ausdrücken, in der die Temperatur in den additiven Gliedern mit zunehmend höheren Exponenten auftritt:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad [2.41]$$

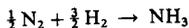
Einige Zahlenwerte der Konstanten für verschiedene Gase sind in Tab. 2.5 gezeigt. Solche Gleichungen, bei denen man sich mit drei additiven Termen begnügt, geben die experimentellen Werte in einem Temperaturbereich von 273 ... 1500 K innerhalb einer Toleranz von 0,5% wieder. Wenn man diesen Reihenausdruck für C_p in [2.40] einsetzt*, läßt sich die Integration durchführen.

Gas	a $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$b \cdot 10^3$ $\text{J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$	$c \cdot 10^7$ $\text{J K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$
H ₂	29,07	-0,836	20,1
O ₂	25,72	12,98	-38,6
Cl ₂	31,70	10,14	-2,72
Br ₂	35,24	4,075	-14,9
N ₂	27,30	5,23	-0,04
CO	26,86	6,97	-8,20
HCl	28,17	1,82	15,5
HBr	27,52	4,00	6,61
H ₂ O	30,36	9,61	11,8
CO ₂	26,00	43,5	-148,3
Benzol	-1,71	326,0	-1100
n-Hexan	30,60	438,9	-1355
CH ₄	14,15	75,5	-180

Tab. 2.5 Zahlenwerte der Konstanten a , b und c zur Berechnung der Molwärme von Gasen zwischen 273 K und 1500 K [nach H. M. SPENCER, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1858 sowie SPENCER und JUSTICE, *ibid.* 56 (1934) 2311] nach der Beziehung:

$$C_p = (a + bT + cT^2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

* Für das ΔC_p der Ammoniaksynthese



gilt zum Beispiel:

$$\Delta C_p = C_p(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} C_p(\text{N}_2) - \frac{3}{2} C_p(\text{H}_2)$$

Für die Änderung der Standardenthalpie bei konstantem Druck gilt nun:

$$\begin{aligned} d(\Delta H^\ominus) &= \Delta C_p dT = (A + BT + CT^2 + \dots) dT \\ \Delta H_T^\ominus &= \Delta H_0^\ominus + AT + \frac{1}{2} BT^2 + \frac{1}{3} CT^3 + \dots \end{aligned} \quad [2.42]$$

Hierin sind $A, B, C \dots$ die Summen der einzelnen Werte für $a, b, c \dots$ in [2.41]. Die Größe ΔH_0^\ominus ist die Integrationskonstante (Rechenbeispiel s. S. 343 f.).

Es ist $\Delta C_p = (C_p)_2 - (C_p)_1 = a_2 - a_1 + (b_2 - b_1)T + (c_2 - c_1)T^2 + \dots$

Wir setzen $A = a_2 - a_1, B = b_2 - b_1$ und $C = c_2 - c_1$.

Da ΔC_p die Differenz der molaren Wärmekapazitäten vom Ausgangs- und Endprodukt ist, bezeichnet der Index 1 den Ausgangsstoff und der Index 2 das Produkt.

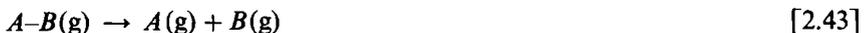
Mit einer Messung von ΔH^\ominus bei einer beliebigen, aber bekannten Temperatur T können wir also die Konstante ΔH_0^\ominus in [2.42] bestimmen. Hiermit können wir wiederum ΔH^\ominus (innerhalb des Geltungsbereiches der Gleichung für die Wärmekapazität) bei irgendeiner anderen Temperatur berechnen.

Mittlerweile stehen ausführliche Enthalpietabellen zur Verfügung, die $H_T - H_0$ als Funktion von T über einen großen Temperaturbereich angeben. Bei Verwendung dieser Tabellen wird bei der Berechnung von Werten für ΔH_T^\ominus ein direkter Bezug zu den Molwärmern unnötig.

20. Bindungsenthalpien

Seit den grundlegenden Untersuchungen von VAN'T HOFF haben die Chemiker danach getrachtet, Struktur und Eigenschaften von Molekeln durch Bindungen und Bindungsenergien zwischen Atomen auszudrücken. In vielen Fällen ist es in guter Annäherung möglich, die Bildungsenthalpie einer Molekel als additive Eigenschaft der Bindungen auszudrücken, die den Molekelverband zusammenhalten. Diese Formulierung hat zur Vorstellung der *Bindungsenergie* und *Bindungsenthalpie* geführt.

Wir betrachten als Beispiel eine Reaktion, bei der die Bindung in der Molekel $A-B$ gebrochen wird:



Die *Bindungsenergie* $A-B$ wurde nun von verschiedenen Autoren unterschiedlich definiert:

- Die *Energieänderung* ΔU_0^\ominus beim absoluten Nullpunkt.
- Die *Enthalpieänderung* ΔH_0^\ominus beim absoluten Nullpunkt.
- Die *Enthalpieänderung* ΔH_{298}^\ominus bei 298,15 K.

Die ersten beiden Definitionen haben Bedeutung bei der Diskussion von Molekelstrukturen; bei der Berechnung der Dissoziationsenergien von Molekeln bezieht

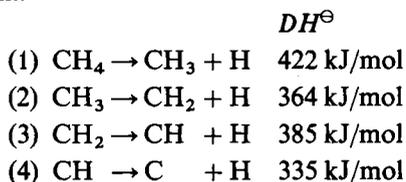
man sich oft auf spektroskopische Daten. Die letzte Definition ist gebräuchlicher im Zusammenhang mit thermochemischen Daten und bei der Berechnung von Reaktionsenthalpien. Bei unseren eigenen Diskussionen verwenden wir die Definition (c) und bedienen uns dabei der von BENSON* vorgeschlagenen Bezeichnung.

Demnach ist die *Bindungsenthalpie* (Dissoziationsenergie) $DH^\ominus(A-B)$ der Bindung $A-B$ definiert als die Reaktionsenthalpie ΔH_{298}^\ominus der Reaktion [2.43].

Die Spezies A und B in [2.43] können Atome, aber auch Molekelbruchstücke, zum Beispiel Radikale, sein. Die Bindungsenthalpie DH^\ominus der $C-C$ -Bindung im Ethan wäre z. B. das ΔH_{298}^\ominus der Reaktion



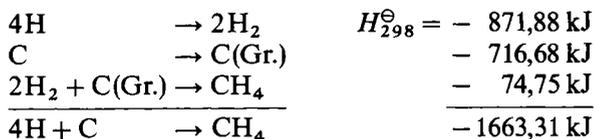
Der Wert für die Bindungsenthalpie hängt nicht nur von der Natur der betrachteten Bindung, sondern auch von der intramolekularen Nachbarschaft der Bindung in der betreffenden Molekel ab. Wenn wir z. B. von einer Methanmolekel die Wasserstoffatome einzeln entfernen, dann erhalten wir das folgende Reaktionsschema**:



Aus dieser Zusammenstellung sehen wir, daß für jede einzelne dieser Dissoziationsreaktionen eine andere Energie notwendig ist. Besonders stabil sind die ursprüngliche CH_4 -Molekel und das Methylen.

Für viele Zwecke würde uns eine viel einfachere Information genügen. Die vier $C-H$ -Bindungen im Methan sind äquivalent. Wenn wir uns vorstellen, daß ein Kohlenstoffatom mit vier Wasserstoffatomen unter Bildung von Methan reagiert, muß $1/4$ der gesamten Reaktionswärme der Durchschnittsenergie einer $C-H$ -Bindung im Methan entsprechen.

Um die Bindungsenthalpien zu berechnen, gehen wir nicht von der Standardbildungsenthalpien der Molekeln, sondern von den atomaren Bildungsenthalpien aus (Ausgangsstoffe im atomaren Zustand). Mit dem Heßschen Satz erhalten wir dann für die atomare Standardbildungsenthalpie des Methans:



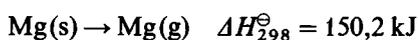
* S. BENSON, *J. Chem. Ed.* 42 (1965) 502.

** Bindungsenthalpien in Radikalen können z. B. flammenspektroskopisch oder massenspektrometrisch bestimmt werden.

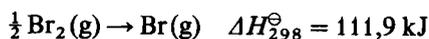
Hieraus berechnet sich die mittlere C—H-Bindungsenthalpie im Methan zu $-415,83 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Würden wir für alle Elemente die »Atomisierungswärmen« kennen, dann könnten wir hieraus die Bindungsenthalpien beliebiger Molekeln aus deren Standardbildungswärme berechnen. In den meisten Fällen ist es nicht zu schwierig, die Bildungswärmen für den atomaren Zustand der Elemente (monatomare Gase) zu erhalten. Da die meisten Metalle im gasförmigen Zustand monatomar sind, ist ihre atomare Bildungsenthalpie ΔH in der Regel identisch mit ihrer Sublimationswärme.

Es ist z. B.:



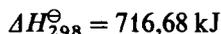
In anderen Fällen können die Atomisierungsenthalpien aus den Dissoziationsenthalpien diatomarer Gase erhalten werden:



In einigen wenigen Fällen war es allerdings extrem schwierig, die Atomisierungswärmen zu bestimmen. Geradezu notorisch ist der Fall des Kohlenstoffs. Die Berechnung aller Bindungsenthalpien organischer Molekeln hängt von der Sublimationswärme des Graphits ab:



Bis zum heutigen Tage sind sich nicht alle Forscher einig über den korrekten Wert; der zuverlässigste Wert für die Sublimationsenthalpie des Graphits scheint jedoch zu sein

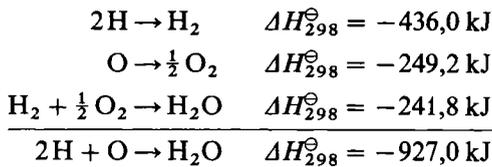


Tab. 2.6 zeigt einige Standardbildungsenthalpien von Atomen aus den Elementen (*Atomisierungsenthalpien*). Diese Werte geben an, welche Enthalpie aufgebracht werden muß, um ein Element aus seinem Standardzustand in den atomaren Zustand (freie Atome) überzuführen.

Mit den Atomisierungsenthalpien lassen sich Standardbildungsenthalpien von Stoffen (Elementen oder Verbindungen) in ihren Standardzuständen aus freien Atomen berechnen. Wir beachten dabei, daß die Bildungsenthalpien freier homonuklearer Molekeln aus den Atomen gleich dem doppelten Wert der zugehörigen Atomisierungswärme mit umgekehrtem Vorzeichen sind. Für die Standardbildungsenthalpie von 1 mol Wasserdampf gilt:

Element	$\Delta H_{298}^{\ominus}/\text{kJ}$	Element	$\Delta H_{298}^{\ominus}/\text{kJ}$
H	217,97	F	78,99
Li	161,5	Cl	121,68
Na	108,2	Br	111,88
K	89,62	I	106,84
Rb	82,01	P	314,6
Cs	78,24	Fe	404,5
B	571,1	Co	428,4
C (Gr.)	716,68	Ni	425,1
Si	455,6	Ru	650,6
N	472,2	Rh	556
O	249,17	Pd	376
S (rh.)	277,0	Os	787
Hg	60,84	Ir	669
		Pt	565,7

Tab. 2.6 Standardenthalpien für die Überführung von Elementen in 1 mol Atome (nach dem *NBS Circular 500* und den *NBS Technical Notes 270-1* und *270-2*).



Diese atomare Bildungswärme des Wassers ist zugleich auch die Bildungsenthalpie für 2 OH-Bindungen. Die OH-Bindungsenthalpie in gasförmigem Wasser ist demnach $DH^{\ominus} = 927,0/2 = 463,5 \text{ kJ}$. Man beachte, daß die OH-Bindungsenthalpie und die Dissoziationsenthalpie des Wassers ($\text{HOH} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$) verschieden sind; letztere beträgt 498 kJ.

Aus spektroskopischen Daten (17-10) erhält man die Bindungsenergie ΔU_0^{\ominus} . Mit diesem Wert läßt sich wiederum die Standardbildungsenthalpie ΔH_{298}^{\ominus} berechnen. Nach [2.33] wird für $\Delta n = 0$ $\Delta H_0^{\ominus} = \Delta U_0^{\ominus}$; mit [2.38] erhalten wir dann:

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \Delta H_0^{\ominus} + \Delta C_p \cdot \Delta T$$

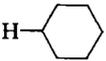
Für die Reaktion [2.43] wollen wir annehmen, daß sich die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte wie ideale Gase verhalten und daß nur Translations- und Rotationsfreiheitsgrade zur Wärmekapazität bei 298 K beitragen (S.167ff.). Es ist dann $\Delta C_p = 2(\frac{5}{2})R - \frac{7}{2}R = \frac{3}{2}R$ und

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \Delta U_0^{\ominus} + \frac{3}{2}R \cdot 298 = \Delta U_0^{\ominus} + 3,72 \text{ kJ}$$

Das ΔH^\ominus bestimmter Bindungen (C—H, C—C, C—O usw.) in verschiedenen Verbindungen hat in grober Näherung denselben Wert. Diese mittleren Bindungsenthalpien wurden tabelliert und eignen sich für die Abschätzung des ΔH^\ominus für chemische Reaktionen. Die individuellen Bindungen lassen sich in drei Klassen einordnen: Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen. Die Bindungsenthalpien der Vertreter dieser drei Klassen liegen in drei Bereichen, die sich gegenseitig überlappen. So hat die N=N-Bindung in organischen Verbindungen eine Energie von rund 420 kJ/mol. Dieser Wert wird von den meisten X—H-Bindungen erreicht oder übertroffen. Stärkere Abweichungen von der mittleren Bindungsenthalpie beobachtet man bei stark polarisierten Bindungen, bei Einfachbindungen in Nachbarschaft zu Mehrfachbindungen (H—C≡C—H), bei konjugierten Mehrfachbindungen und bei Verbindungen mit Elektronenlücken am Zentralatom, wenn ein nichtbindendes Elektronenpaar teilweise in die Lücke gezogen wird (H₃BO₃). Einen Sonderfall stellen aromatische Verbindungen mit durchgehendem π -Elektronensystem dar.

	S	Si	I	Br	Cl	F	O	N	C	H
H	339	339	299	366	432	563	463	391	413	436
C	259	290	240	276	328	441	351	292	348	
N	200	270	...	161		
O	...	369	203	185	139			
F	...	541	258	237	254	153				
Cl	250	359	210	219	243					
Br	...	289	178	193						
I	...	213	151							
Si	227	177								
S	213									

Tab. 2.7 Mittlere Bindungsenthalpien \overline{DH}^\ominus in kJ/mol von Einfachbindungen (n. L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1967).

N≡N	946	F ₂ C=CF ₂	319	H—CCH	536	F—CH ₃	452
HC≡CH	962	H ₃ CN=NCH ₃	220	H—CHCH ₂	452	I—CH ₃	234
HC≡N	937	O=CO	532		421	H ₂ N—CH ₃	331
C≡O	1075	O=NO	305		404	HO—CH ₃	381
CH ₂ =CH ₂	682	O=N ₂	167			H ₂ N—NH ₂	243
CH ₂ = \overline{O}	732	H ₃ C—CH ₃	386			HO—OH	213
$\overline{O}=\overline{O}$	498	 CH ₂ —C ₂ H ₅	289			HO—H	498
HN= \overline{O}	481				400	HO—Cl	251
HN=NH	456	NC—CN	536	Cl—CH ₃	349	F—H	569
CH ₂ = \overline{NH}	644	H—CH ₃	435			F—F	159
						F—I	243

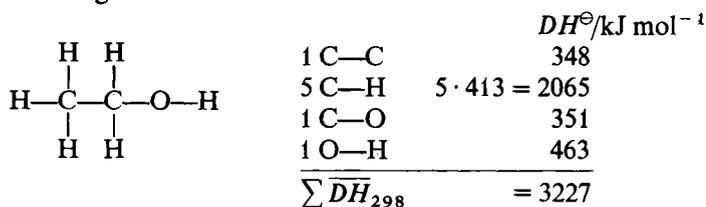
Tab. 2.8 Bindungsenthalpien DH^\ominus in kJ/mol von Einfach- und Mehrfachbindungen in bestimmten Verbindungen.

Tab. 2.7 gibt eine Zusammenstellung der mittleren Bindungsenthalpien DH^\ominus für Einfachbindungen (nach L. PAULING). Die Bindungsenthalpien für Einfach- und Mehrfachbindungen in bestimmten Molekeln zeigt Tab. 2.8.

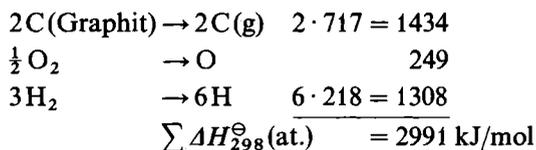
Aus mittleren Bindungsenthalpien und Atomisierungsenthalpien lassen sich Standardbildungsenthalpien beliebiger Verbindungen (im freien Zustand) abschätzen; es ist

$$\Delta H_{298}^\ominus (\text{freie Molekeln}) \approx \sum \Delta H_{298}^\ominus (\text{at.}) - \sum DH_{298}^\ominus .$$

Für Ethanol gilt:



Als Summe der Atomisierungsenthalpien erhalten wir mit Tab. 2.6 (alle Werte in kJ mol^{-1}):



$$\Delta H^\ominus (\text{Ethanol}) \approx (2991 - 3227) \text{ kJ mol}^{-1} = -236 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Mit den Werten für die Standardbildungsenthalpien von CO_2 ($-393,5 \text{ kJ/mol}$), H_2O ($-285,8 \text{ kJ/mol}$), mit der Verbrennungsenthalpie von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ($-1367,9 \text{ kJ/mol}$) und mit der Verdampfungsenthalpie des Ethanols ($38,6 \text{ kJ/mol}$) errechnet sich mit dem Heßschen Satz die Standardbildungsenthalpie des gasförmigen Ethanols zu $-237,9 \text{ kJ/mol}$. Die beiden Werte unterscheiden sich um weniger

Molekel	$\sum \Delta H_{298}^\ominus (\text{at.})$	$\sum \overline{DH}^\ominus$	$\Delta H_{\text{ber.}}^b$	$\Delta H_{\text{exp.}}^b$	Fehler (%)
CH ₃ OH	1838	2053	-215	-201,2	6,9
CH ₃ NH ₂	2280	2313	-33,0	-28,0	17,9
(CH ₃) ₂ O	2991	3180	-189	-185	2,2
(CH ₃) ₂ S	3021	3156	-135	-28,9	367
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	2555	2702	-147	-51,0	188

Tab. 2.9 Berechnete und experimentell bestimmte Werte für Standardbildungsenthalpien (kJ mol^{-1}).

als 1‰; eine solche genaue Übereinstimmung ist allerdings eher die Ausnahme als die Regel (Tab. 2.9).

21. Die chemische Affinität

Zahlreiche genaue Messungen von Reaktionswärmern wurden von JULIUS THOMSEN und MARCELLIN BERTHELOT in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts durchgeführt. Diese Forscher wurden zu ihrem umfangreichen Programm thermochemischer Messungen durch die Überzeugung inspiriert, daß die Reaktionswärme ein Maß für die chemische Affinität der Ausgangsstoffe der betrachteten Reaktion darstelle. BERTHELOT schrieb 1878 in seinem »Essai de Mécanique chimique«:

Jede chemische Veränderung, die ohne die Mitwirkung äußerer Energie abläuft, neigt zur Bildung des Stoffes oder des Systems von Stoffen, welche mit der stärksten Wärmeentwicklung verknüpft ist.

Obwohl, wie OSTWALD in einer ungewöhnlich sarkastischen Laune bemerkte, Berthelot nicht die Priorität für dieses irrtümliche Prinzip gebührt, sind Berthelot jedoch unzweifelhaft die zahlreichen Methoden zuzuschreiben, die er zur Erklärung jener Fälle fand, in denen das sogenannte Prinzip im Gegensatz zu den Tatsachen steht. Insbesondere fand er in der Annahme der teilweisen Zersetzung oder Dissoziation einer oder mehrerer der reagierenden Substanzen eine nie versagende Methode für die Berechnung der insgesamt entwickelten Reaktionswärme in solchen Fällen, wo die experimentelle Beobachtung direkt zeigte, daß eine Absorption von Wärme stattfand.

Das Prinzip von THOMSEN und BERTHELOT impliziert, daß keine endotherme Reaktion spontan stattfinden könne, und es berücksichtigt auch nicht die Reversibilität der meisten chemischen Reaktionen. Um die wahre Natur der chemischen Affinität und der treibenden Kraft bei chemischen Reaktionen zu verstehen, müssen wir über den I. Hauptsatz der Thermodynamik hinausgehen und die Ergebnisse des II. Hauptsatzes berücksichtigen (8–2).

3. Kapitel

Entropie und freie Energie, der II. Hauptsatz der Thermodynamik

*Hier strotzt die Backe voller Saft,
da hängt die Hand, gefüllt mit Kraft.
Die Kraft, infolge der Erregung,
verwandelt sich in Schwingbewegung.
Bewegung, die in schnellem Blitze
zur Backe eilt, wird hier zur Hitze.
Ohrfeige heißt man diese Handlung,
der Forscher nennt es Kraftverwandlung.*

WILHELM BUSCH

Die Experimente von JOULE zeigten, daß die Wärme keine »Substanz« ist, die bei physikalischen Vorgängen erhalten bleibt: Sie konnte ja durch mechanische Arbeit erzeugt werden. Die Rückverwandlung von Wärme in Arbeit war für den praktischen Ingenieur schon seit der Entwicklung der Dampfmaschine durch JAMES WATT 1769 von größtem Interesse. Solch eine Maschine arbeitet folgendermaßen: Eine chemische oder physikalische Wärmequelle wird zur Erwärmung eines *arbeitenden Stoffes* (Wasserdampf, Luft, He) verwendet. Dieser überträgt einen Teil der kinetischen Energie seiner Teilchen (4. Kapitel) auf eine mechanische Vorrichtung (Kolbenmaschine, Turbine).

Der arbeitende Stoff kühlt sich bei der Expansion ab und wird abgeleitet. Das System kehrt in seine Ausgangsposition zurück, und der Vorgang kann sich wiederholen. Jede solche Wärmemaschine entzieht also einem Wärmebehälter eine bestimmte Wärmemenge, verwandelt einen Teil davon in mechanische Arbeit und gibt den Rest als »Wärmeabfall« an die Umgebung ab. In der Praxis entstehen durch Reibung in den verschiedenen beweglichen Teilen der Maschine zusätzliche Verluste an mechanischer Arbeit.

Die Dampfmaschinen leiteten zu Beginn des 19. Jahrhunderts in England eine industrielle Revolution ein. Jede Maschine war durch ein besonderes Verhältnis von mechanischer Arbeit und verbrannter Kohle charakterisiert; da sich dieses Verhältnis mit jedem technischen Fortschritt verbesserte, war keine Grenze des Wirkungsgrades der Maschinen vorherzusehen. Unter dem Wirkungsgrad η einer Maschine verstand und versteht man das Verhältnis aus Nutzarbeit $-w$ und Wärmearaufwand q_2 :

$$\eta = \frac{-w}{q_2} \quad [3.1]$$

Im Jahre 1824 hat sich ein junger französischer Ingenieur, SADI CARNOT, in einer Monographie *Reflexions sur la Puissance Motrice du Feu* mit der Theorie dieser *englischen Maschine* beschäftigt. Mit erstaunlichem Scharfsinn erdachte er ein abstraktes Modell, das die wesentlichen Kennzeichen einer Dampfmaschine befaß, und analysierte die Vorgänge in dieser Maschine mit kühler und fehlerfreier Logik.

1. Der CARNOTSche Kreisprozeß

Der CARNOTSche Kreisprozeß zeigt uns die Wirkungsweise einer idealisierten Maschine, in der Wärme aus einem Wärmebehälter der Temperatur θ_2 teilweise in Arbeit verwandelt und zum anderen Teil an einen kälteren Behälter der Temperatur θ_1 abgegeben wird.

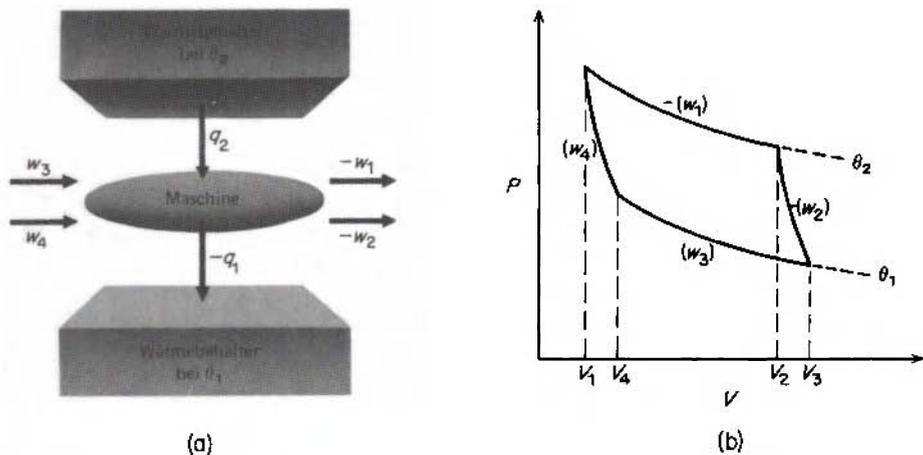


Abb. 3.1 Die Carnotsche Wärmemaschine (a) und der Carnotsche Kreisprozeß dieser Maschine, dargestellt auf einem Indikatordiagramm (b).

Der Stoff, der die Wärme transportiert und die Arbeit verrichtet, wird zum Schluß in denselben Zustand zurückgebracht, den er ursprünglich besaß; einen solchen Vorgang nennt man einen *Kreisprozeß*. Wir haben die Temperaturen mit θ_1 und θ_2 bezeichnet, um damit auszudrücken, daß es sich um empirische Temperaturen handelt, die nach einer beliebigen Temperaturskala gemessen werden können. Die in dem Zyklus auftretenden Reaktionsschritte werden reversibel durchgeführt. Um den Vorgang möglichst eindeutig zu machen, wählen wir als arbeitenden Stoff ein Gas (das nicht ideal zu sein braucht); den Kreisprozeß stellen wir in einem Indikatordiagramm dar (Abb. 3.1 b). Beim Setzen der Vorzeichen gehen wir vom

arbeitenden Gas der Maschine als System aus. Wenn wir nun die Maschine einen Zyklus lang betreiben, erhalten wir die folgenden Einzelschritte:

- (1) *Isotherme und reversible Expansion* des Gases von V_1 auf V_2 . Hierbei entzieht das Gas dem Wärmebehälter bei der Temperatur θ_2 die Wärmemenge q_2 . Gleichzeitig verrichtet das Gas die Arbeit $-w_1$ an seiner Umgebung.
- (2) *Adiabatisch-reversible Expansion* von V_2 auf V_3 . Hierbei findet kein Wärmeaustausch statt ($q = 0$). Das Gas verrichtet die Arbeit $-w_2$ und kühlt sich von θ_2 auf θ_1 ab.
- (3) *Isotherm-reversible Kompression* des Gases von V_3 auf V_4 bei der Temperatur θ_1 . Hierbei wird am Gas die Arbeit w_3 verrichtet; gleichzeitig gibt das Gas die Wärmemenge $-q_1$ bei der Temperatur θ_1 an den kälteren Wärmebehälter ab.
- (4) *Adiabatisch-reversible Kompression* des Gases von V_4 auf V_1 . Hierbei wird am Gas die Arbeit w_4 verrichtet; da kein Wärmeaustausch stattfindet ($q = 0$), erwärmt es sich von θ_1 auf θ_2 .

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik fordert, daß für einen solchen Kreisprozeß $\Delta U = 0$ ist. Nun ist ΔU die Summe aus allen aufgenommenen ($q = q_2 + q_1$) oder abgegebenen Wärmemengen und der vom System aufgenommenen Arbeitsbeiträge ($w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$):

$$\Delta U = q + w = q_2 + q_1 + w = 0$$

Die von der Maschine verrichtete Arbeit ist daher gleich der dem Wärmebehälter entnommenen Wärmemenge, verringert um die nach Arbeitsverrichtung an den kühleren Behälter abgegebene Wärmemenge:

$$-w = q_2 + q_1.$$

Der Wirkungsgrad der Maschine ist demnach:

$$\eta = \frac{-w}{q_2} = \frac{q_2 + q_1}{q_2} \quad [3.2]$$

Da bei diesem Kreisprozeß jeder Schritt reversibel durchgeführt wird, erhalten wir auch die maximal mögliche Arbeit, die das System in dem gewählten Temperaturbereich verrichten kann*. Dies ist ein außerordentlich wichtiges Ergebnis. Bevor wir an die weitere thermodynamische Auswertung des Carnotschen Kreisprozesses gehen, wollen wir noch eine Kombination zweier reversibel arbeitender Maschinen betrachten (Abb. 3.2). Die zweite Maschine soll zwar im selben Temperaturbereich wie die erste arbeiten, jedoch einen höheren Wirkungsgrad haben

* Bei isothermen Schritten wird bei der Expansion die maximale Arbeit verrichtet und bei der Kompression die minimale Arbeit aufgenommen. Bei den adiabatischen Schritten ist $\Delta U = w$; die Arbeitsbeiträge sind nur durch den Ausgangs- und Endzustand festgelegt.

(z. B. durch Verwendung eines anderen Mediums). Dies bedeutet, daß sie mit derselben Wärmemenge q_2 , die sie aus dem Wärmebehälter entnimmt, einen größeren Arbeitsbetrag liefert (Abb. 3.2). Ein solcher Prozeß ist natürlich nur möglich, wenn die zweite Maschine einen geringeren Wärmebetrag an den kälteren Behälter abgibt. Wir stellen uns nun vor, daß die zwei Maschinen so zusammengestellt sind, daß die wirksamere Maschine zunächst einen Zyklus durchläuft und unsere erste Maschine hernach ihren Zyklus in umgekehrter Richtung anschließt. Die erste Maschine wirkt dadurch als *Wärmepumpe*. Da der ursprüngliche Carnotsche Kreisprozeß reversibel ist, bleiben alle Wärmemengen und Arbeitsbeträge bei einer solchen Umkehrung gleich groß, bekommen aber das umgekehrte Vorzeichen. Die Wärmepumpe nimmt nun einen Arbeitsbetrag w von einer äußeren Quelle und eine Wärmemenge q_1 aus dem kälteren Behälter auf; ein Wärmebetrag von $-q_2$ wird an den heißeren Behälter abgegeben. Es gilt

$$\begin{array}{l} \text{für den 1. Prozeß (2. Maschine):} \quad -w' = q_2 + q_1' \\ \text{für den 2. Prozeß (1. Maschine):} \quad \frac{w + q_1 = -q_2}{-w' + w = -q_1 + q_1'} \end{array}$$

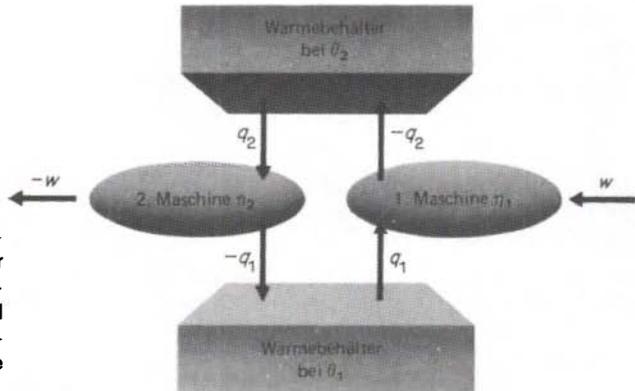


Abb. 3.2 Schematische Darstellung zweier miteinander gekoppelter Maschinen ungleichen Wirkungsgrades und entgegengesetzter Arbeitsrichtungen; die zweite Maschine arbeitet als Wärmepumpe.

Da $w' > w$ und $q_1' < q_1$, besteht der Nettoeffekt beim kombinierten Betrieb der Maschine und der Wärmepumpe in der Entnahme einer Wärmemenge $q'' = q_1' - q_1$ aus dem Wärmebehälter bei der konstanten Temperatur θ_1 und in der Gewinnung einer Arbeit $w'' = w - w'$ (die dieser Wärmemenge entspricht); irgendeine andere Veränderung hat nicht stattgefunden.

Dieses Ergebnis widerspricht nicht dem I. Hauptsatz der Thermodynamik; es wurde ja Energie weder geschaffen noch vernichtet. Die an der Wärmepumpe verrichtete Arbeit wäre äquivalent der Wärme, die aus dem unteren Wärmebehälter entnommen wurde. Dennoch hat seit Menschengedenken niemals jemand die isotherme Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne eine nebenherlaufende Änderung des Systems beobachtet. Die Möglichkeit, zwei Wärmekraftmaschinen unterschiedlichen Wirkungsgrades in der beschriebenen Weise zu koppeln, hätte

ungeheueren Konsequenzen. Es wäre z. B. nicht mehr notwendig, daß Schiffe Brennstoff mit sich führten; sie könnten dem unermesslichen Wärmeverrat des Ozeans die für den Antrieb der Schiffsschrauben notwendige Wärme entnehmen und den Ozean damit etwas abkühlen. Eine solche kontinuierliche Verwandlung von Wärme aus der Umgebung in Nutzarbeit hat man ein *Perpetuum mobile II. Art* genannt. Die Unmöglichkeit einer solchen Maschine wird vom II. Hauptsatz der Thermodynamik postuliert.

Wir wollen noch ein weiteres Gedankenexperiment anstellen. Wenn die hypothetische CARNOTSche Maschine mit dem höheren Wirkungsgrad so betrieben würde, daß sie dieselbe Arbeit $-w$ wie die ursprüngliche Maschine lieferte, dann würde sie hierfür nur eine kleinere Wärmemenge $q'_2 < q_2$ aus dem Wärmebehälter entnehmen. Wenn wir in diesem Fall die Maschine 2 vorwärts und die Maschine 1 in umgekehrter Richtung, also als Wärmepumpe betreiben würden, dann gälte:

$$\begin{array}{rcl} (2) & & -w = q'_2 + q'_1 \\ (1) & & w + q_1 = -q_2 \\ \text{Nettoeffekt:} & & \frac{q_2 - q'_2 = q'_1 - q_1 = q}{q_2 - q'_2 = q'_1 - q_1 = q} \end{array}$$

Dies bedeutet nichts anderes, als daß wir mit unserer Anordnung eine Wärmemenge q aus dem kälteren Behälter (θ_1) in den wärmeren Behälter (θ_2) transportiert haben, ohne daß sich irgend etwas anderes im System verändert hätte. Auch dieser Gedankengang widerspricht durchaus nicht dem I. Hauptsatz, sehr wohl jedoch jeder menschlichen Erfahrung, sogar noch mehr als ein *Perpetuum mobile II. Art*. Wir wissen aus Erfahrung, daß Wärme stets von einem wärmeren zu einem kälteren Bereich fließt. Wenn wir einen heißen mit einem kalten Körper zusammenbringen, dann wird niemals der heiße Körper noch heißer und der kalte noch kälter. In Wirklichkeit müssen wir eine beträchtliche Arbeit aufwenden, um irgend etwas abzukühlen, also Wärme aus einem System herauszupumpen. Wärme fließt nie von alleine »bergauf«, also gegen den Temperaturgradienten.

2. Der II. Hauptsatz der Thermodynamik

Der II. Hauptsatz kann auf verschiedene Weise präzise formuliert werden. Besonders bekannt sind zwei historische, äquivalente Formulierungen:

Das Prinzip von THOMSON: Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt produziert als die Entnahme von Wärme aus einem Behälter und die Verrichtung eines gleichen Betrages an Arbeit.

Das Prinzip von CLAUDIUS: Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt produziert als die Übertragung von Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper.

In diesen Formulierungen hat die Forderung, daß die hypothetische Maschine *zyklisch* arbeiten soll, eine besondere Bedeutung. Nur bei einem Kreisprozeß kehrt der arbeitende Stoff in seinen Ausgangszustand zurück; eine zyklisch arbeitende Maschine vollführt eine Reihe von Kreisprozessen. Es ist durchaus kein Problem und widerspricht auch nicht dem II. Hauptsatz, Wärme in einem nichtzyklischen Prozeß vollständig in Arbeit zu verwandeln: Man braucht nur ein Gas, das in Verbindung mit einem Wärmebehälter steht, expandieren zu lassen.

Aus der Forderung des II. Hauptsatzes, daß es keinen reversiblen Kreisprozeß gibt, der einen höheren Wirkungsgrad besitzt als ein anderer reversibler Kreisprozeß zwischen denselben Temperaturen, ergibt sich zwingend, daß *alle reversiblen CARNOTSchen Kreisprozesse, die zwischen denselben Ausgangs- und Endtemperaturen ablaufen, denselben Wirkungsgrad besitzen*. Da die Kreisprozesse reversibel geführt werden, ist dieser Wirkungsgrad zugleich der maximal mögliche. Er ist unabhängig vom arbeitenden Stoff und lediglich eine Funktion der beiden Grenztemperaturen:

$$\eta_{\max} = g(\theta_1, \theta_2) \quad [3.3]$$

3. Die thermodynamische Temperaturskala

Das Prinzip von CLAUDIUS enthält eine Definition der Temperatur. WILLIAM THOMSON (KELVIN) war der erste, der den II. Hauptsatz zur *Definierung einer thermodynamischen Temperaturskala* verwendete, die unabhängig von irgendeiner thermometrischen Substanz ist. Nach [3.2] und [3.3] gilt für den Wirkungsgrad eines reversiblen Kreisprozesses (unabhängig von der Natur des arbeitenden Stoffes; hier und im folgenden sei stets $q = q_{rev}$):

$$\eta = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = g(\theta_1, \theta_2) \quad [3.4]$$

Da $g(\theta_1, \theta_2) - 1$ ebenfalls eine universale Funktion der beiden Temperaturen sein muß, die wir $f(\theta_1, \theta_2)$ nennen wollen, wird aus [3.4]:

$$\frac{q_1}{q_2} = f(\theta_1, \theta_2) \quad [3.5]$$

Wir betrachten nun zwei CARNOTSche Kreisprozesse, die eine Isotherme bei θ_2 gemeinsam haben (Abb. 3.3). Die vom Gas bei der Expansion entlang den Isothermen bei θ_1, θ_2 und θ_3 aufgenommenen Wärmemengen seien q_1, q_2 und q_3 . Aus [3.5] erhalten wir:

$$\frac{q_1}{q_2} = f(\theta_1, \theta_2); \quad \frac{q_2}{q_3} = f(\theta_2, \theta_3); \quad \frac{q_1}{q_3} = f(\theta_1, \theta_3)$$

Die letzte Beziehung gilt für einen zwischen θ_1 und θ_3 ablaufenden Kreisprozeß. Durch Kombination der ersten beiden Funktionen erhalten wir

$$f(\theta_1, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_2) \cdot f(\theta_2, \theta_3) \quad [3.6]$$

Da θ_2 eine unabhängige Variable ist, können wir [3.6] für irgendeine Wahl von θ_2 nur erfüllen, wenn die Funktion $f(\theta_1, \theta_2)$ die Form $f(\theta_1, \theta_2) = F(\theta_1)/F(\theta_2)$ hat. Hierin ist $F(\theta)$ eine willkürliche Funktion der einzigen Variablen θ . Aus [3.5] folgt dann:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)} \quad [3.7]$$

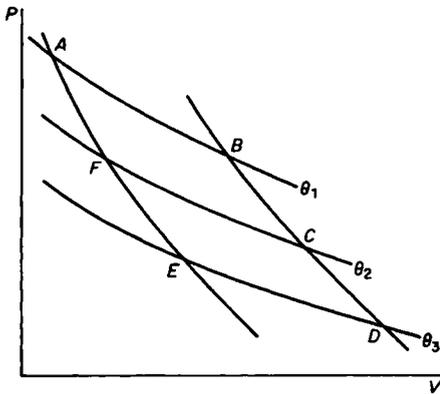


Abb. 3.3 Zwei Carnotsche Kreisprozesse mit gemeinsamer Isotherme bei θ_2 .

Kelvin benützte [3.7] als Basis für eine *thermodynamische Temperaturskala*. Ein Temperaturverhältnis auf der Kelvin-Skala war daher definitionsgemäß gleich dem Verhältnis der Wärmemengen, die bei einem reversiblen Kreisprozeß nach CARNOT aufgenommen und abgegeben werden:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1} := \frac{T_2}{T_1} \quad [3.8]$$

Für den Wirkungsgrad des Kreisprozesses gilt dann nach [3.2]:

$$\eta = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (\text{CARNOTSCHES THEOREM}) \quad [3.9]$$

Der Nullpunkt auf der thermodynamischen Skala ist physikalisch fixiert als die Temperatur des kälteren Wärmebehälters, bei der der Wirkungsgrad der Maschine eins wird, wenn also Wärme völlig in Arbeit verwandelt wird. Aus [3.9] geht hervor, daß $\eta \rightarrow 1$ wenn $T_1 \rightarrow 0$.

Der aus [3.9] berechnete Wirkungsgrad ist der *maximale thermische Wirkungsgrad*, den eine Wärmemaschine überhaupt erreichen kann. Da dieser Wirkungsgrad für einen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß berechnet wurde, stellt er ein Ideal dar, das die realen, irreversiblen Kreisprozesse niemals erreichen können. Wenn wir also unsere Maschine bei 393 K betreiben und die Abwärme von einem Wärmebehälter von 293 K aufnehmen lassen, dann beträgt der maximale thermische Wirkungsgrad $100/393 \cong 25,4\%$. Wenn wir die obere Arbeitstemperatur auf 493 K erhöhen, dann steigt der Wirkungsgrad auf $200/493 \cong 40,6\%$. Hieraus können wir leicht sehen, warum bei der Konstruktion von Kraftwerken die Entwicklung zu immer höheren Temperaturen für den Hochdruckteil, also für den »oberen Wärmebehälter« führt. Theoretisch könnte man bei extrem hohen Temperaturen T_1 in [3.9] vernachlässigen und einen Wirkungsgrad nahe 1 erreichen. In der Praxis übersteigt der Wirkungsgrad von Dampfmaschinen selten einen Betrag von 80% des theoretischen Wertes. Dampfturbinen kommen etwas näher an ihren maximalen thermischen Wirkungsgrad heran, da sie weniger bewegliche Teile besitzen und daher auch geringere Reibungsverluste erleiden.

Wenn unter Aufwendung von Arbeit eine Abkühlung erzielt werden soll, ist der maximale Wirkungsgrad η' einer solchen Kühlmaschine der eines reversiblen Carnotschen Kreisprozesses, der als Wärmepumpe wirkt:

$$\eta' = \frac{q_1}{w + q_1} = \frac{q_1}{q_2} \quad (\text{mit } w = q_2 - q_1) \quad [3.10a]$$

Mit [3.8] folgt:

$$\eta' = \frac{T_1}{T_2} \quad [3.10b]$$

Wenn wir z. B. ein System (Kühlschrank) in einem Raum von 303 K auf einer Temperatur von 273 K halten wollen, beträgt der maximale Wirkungsgrad der Kühlmaschine $\eta' = \frac{273}{303} = 0,90$.

Dies bedeutet nach [3.10a] zugleich, daß wir unter diesen Bedingungen $\frac{1}{3}$ der »nach oben« gepumpten Wärme zusätzlich als Arbeit in das System stecken müssen. (Bei den handelsüblichen Wärmepumpen braucht man rund $\frac{1}{3}$ der gepumpten Wärme zusätzlich als elektrische Energie.)

Der Arbeitsaufwand für die Erreichung sehr tiefer Temperaturen (S. 120ff.) ist gigantisch. Wenn wir davon ausgehen, daß der »obere Wärmebehälter« eine Temperatur von 1 K hat (flüssiges Helium, von dem ständig He-Dampf abgepumpt wird), dann ist der maximale Wirkungsgrad bei einer adiabatischen Entmagnetisierung (S. 123f.) bei 10^{-5} K $\eta' = 10^{-5}$. Um aus dem paramagnetischen Salz 1 J herauszupumpen, müssen wir also (mindestens) 10^5 J an Arbeit aufwenden. Könnte man die Temperatur des oberen Wärmebehälters nicht beliebig absenken, strebte der Arbeitsaufwand für die Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen unendlich.

4. Die CARNOTSche Maschine mit idealem Gas als arbeitendem Medium

Die Temperatur auf der KELVINSchen oder thermodynamischen Skala wurde mit dem Symbol T versehen; das gleiche Symbol hatten wir früher für die absolute Temperaturskala auf der Basis der thermischen Ausdehnung idealer Gase verwendet. Es kann nun gezeigt werden, daß diese beiden Skalen numerisch identisch sind; hierzu führen wir einen CARNOTSchen Kreisprozeß mit einem idealen Gas als Arbeitsstoff durch.

Wenn wir [2.22] und [2.23] auf die vier Einzelschritte eines Carnotschen Kreisprozesses anwenden, dann gilt (mit $q = q_{rev}$):

- (1) Isotherme Expansion: $-w_1 = q_2 = nRT_2 \ln(V_2/V_1)$
 (2) Adiabatische Expansion: $-w_2 = - \int_{T_2}^{T_1} C_V dT; q = 0$
 (3) Isotherme Kompression: $w_3 = -q_1 = -nRT_1 \ln(V_4/V_3)$
 (4) Adiabatische Kompression: $w_4 = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT; q = 0$

Wenn wir diese Einzelausdrücke addieren, dann erhalten wir für die insgesamt verrichtete Arbeit:

$$-w = -w_1 - w_2 - w_3 - w_4 = nRT_2 \ln(V_2/V_1) + nRT_1 \ln(V_4/V_3).$$

Nach [2.27] ist $V_2/V_1 = V_3/V_4$; wir können also schreiben:

$$-w = nR(T_2 - T_1) \ln(V_2/V_1)$$

und

$$\eta = \frac{-w}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Dies ist nichts anderes als [3.9], womit die Identität der thermodynamischen Temperaturskala mit der des Gesetzes für ideale Gase bewiesen ist.

5. Die Entropie

Wir können das CARNOTSche Theorem [3.9] für einen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß in den Temperaturgrenzen T_2 und T_1 unabhängig vom arbeitenden Stoff in der Form eines Erhaltungssatzes schreiben:

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} = 0 \quad [3.11]$$

Wir werden nun dieses Theorem auf einen beliebigen Kreisprozeß ausdehnen und dabei zeigen, daß der II. Hauptsatz der Thermodynamik zu einer neuen Zustandsfunktion führt, der Entropie.

Jeder reversible zyklische Prozeß kann in eine Anzahl von Carnotschen Kreisprozessen aufgeteilt werden. Abb. 3.4 zeigt einen allgemeinen Kreisprozeß ANA in einem PV -Diagramm. In diesen Kreisprozeß wurde ein *System aus Adiabaten* eingezeichnet. Diese können wir beliebig eng ziehen, so daß der allgemeine Kreisprozeß in eine Vielzahl von Kreisprozessen mit unendlich kleinen Teilabschnitten wie AA' und BB' unterteilt wird, wobei jeder infinitesimale Kreisprozeß durch ein Adiabatenpaar begrenzt wird. Wir brauchen nun unendlich viele Wärmebehälter, deren Temperatur sich jeweils nur um einen unendlich kleinen Betrag unterscheidet; aus diesen Behältern wird Wärme auf den arbeitenden Stoff übertragen, wenn dieser auf seinem Weg durch den Kreisprozeß mit den aufeinanderfolgenden Behältern in Kontakt gebracht wird.

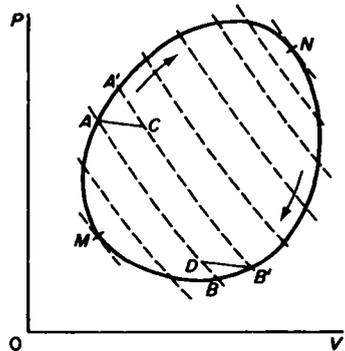


Abb. 3.4 Allgemeiner Kreisprozeß. Der in einem PV -Diagramm dargestellte Kreisprozeß ANA wird von einer Adiabaten-schar durchsetzt (gestrichelte Linien). Dieses Diagramm dient zum Beweis, daß das Carnotsche Theorem [3.11] auf einen beliebigen Kreisprozeß angewandt werden kann.

Wir ziehen eine infinitesimale *Isotherme* von A nach C . Nun sei δq_2 die Wärmeübertragung auf der Strecke AA' und $\delta q'_2$ die Wärmeübertragung entlang der Isothermen AC . Wenn wir den I. Hauptsatz der Thermodynamik auf den infinitesimalen Kreisprozeß $AA'CA$ anwenden, dann erhalten wir:

$$-\delta w = \delta q_2 - \delta q'_2$$

Der Betrag von δw wird durch die Fläche des kleinen Kreisprozesses dargestellt; er ist daher eine Infinitesimale zweiter Ordnung und kann im Vergleich zu $\delta q_2 \approx \delta q'_2$ vernachlässigt werden. Dies heißt, daß wir die bei jedem Streifen des Kreisprozesses, definiert durch ein Paar benachbarter Adiabaten, auf den arbeitenden Stoff übertragene Wärme einer entsprechenden Wärmeübertragung in einem isothermen Prozeß gleichsetzen können. Dasselbe Argument muß auch für die Wärmemengen δq_1 und $\delta q'_1$ am anderen Ende jedes Adiabatenpaares gelten.

Da $ACB'D$ ein Carnotscher Kreisprozeß ist, können wir [3.11] anwenden und erhalten dann:

$$\frac{dq_2}{T_2} + \frac{dq_1}{T_1} = 0$$

Wir können nun jeden durch ein Adiabatenpaar definierten Streifen des allgemeinen Kreisprozesses in gleicher Weise behandeln; wir erhalten dann für den gesamten Kreisprozeß:

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (q_{\text{rev}} \hat{=} \text{reversibel übertragene Wärme}) \quad [3.12]$$

Diese Gleichung gilt für *jeden reversiblen Kreisprozeß*.

Hier sei daran erinnert (s. S. 49), daß das Verschwinden eines Kreisintegrals bedeutet, daß der Integrand ein vollständiges Differential irgendeiner Zustandsfunktion des Systems ist. Wir können daher eine neue Zustandsfunktion folgendermaßen definieren:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad [3.13]$$

Für einen Übergang vom Zustand A in den Zustand B gilt:

$$\Delta S = \int_A^B dq_{\text{rev}}/T$$

Es ist daher:

$$\oint dS = \int_A^B dS + \int_B^A dS = S_B - S_A + S_A - S_B = 0$$

Die Funktion S wurde zuerst von CLAUDIUS (1850) eingeführt; er nannte sie die *Entropie* (von $\tau\epsilon\pi\epsilon\iota\nu$, eine Richtung geben). Die Gleichung [3.13] besagt, daß

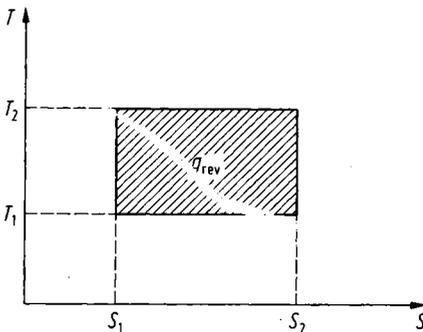


Abb. 3.5 Carnotscher Kreisprozeß in einem TS -Diagramm Die gerasterte Fläche entspricht der reversibel auf das System übertragenen Wärmemenge: TdS .

das unbestimmte Differential δq_{rev} bei Multiplikation mit $1/T$ ein bestimmtes Differential wird; $1/T$ nennt man einen integrierenden Faktor. Der Integrand

$\int_A^B \delta q_{\text{rev}}$ hängt vom Reaktionsweg ab, der Integrand $\int_A^B \delta q_{\text{rev}}/T$ jedoch nicht. Dies ist eine weitere, alternative Aussage des II. Hauptsatzes der Thermodynamik.

Es ist informativ, das dem PV -Diagramm der Abb. 3.1 analoge TS -Diagramm (Abb. 3.5) eines Carnotschen Kreisprozesses zu betrachten. Im PV -Diagramm ist die Fläche unter der Kurve ein Maß für die Arbeit, die bei Beschreiten des angegebenen Weges verrichtet wird. Im TS -Diagramm ist die von der Kurve eingeschlossene Fläche ein Maß für die vom System aufgenommene Wärme. Temperatur und Druck sind intensive Größen, Entropie und Volumen extensive. Die Produkte PdV und TdS haben beide die Dimension einer Energie.

6. Die Kombination des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik

Aus [3.13] und [2.4] erhalten wir eine wichtige Beziehung, die eine *Kombination des I. und II. Hauptsatzes* darstellt:

$$dU = TdS - PdV \quad [3.14]$$

Diese Beziehung läßt sich auf jedes System anwenden, das eine konstante Zusammensetzung besitzt und nur PV -Arbeit erlaubt. Aus der Funktion $U(S, V)$ ergibt sich außerdem:

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

Unter Verwendung von [3.14] erhalten wir für ein isochores System eine neue Beziehung für die Temperatur

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad [3.15]$$

und für ein isentropisches System eine neue Beziehung für den Druck:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad [3.16]$$

Durch diese Gleichungen werden die intensiven Variablen P und T durch die extensiven Variablen U , V und S des Systems ausgedrückt.

7. Die Ungleichung von CLAUSIUS

[3.12] gilt für einen *reversiblen* Kreisprozeß. CLAUSIUS zeigte nun, daß für einen Kreisprozeß, der irgendwo einen irreversiblen Schritt enthält, das Kreisintegral über \dot{q}/T stets kleiner als null ist:

$$\oint \frac{\dot{q}_{\text{irrev}}}{T} < 0 \quad (\dot{q}_{\text{irrev}} = \text{irreversibel übertragene Wärme}) \quad [3.17]$$

Das T in dieser Beziehung bedeutet die Temperatur des Wärmebehälters, von dem aus die Wärme auf das System übertragen wird, und nicht die Temperatur des Stoffes, der die Wärme aufnimmt. Bei einem reversiblen Vorgang ist diese Unterscheidung unnötig, da sich unter reversiblen (Gleichgewichts-)Bedingungen kein Temperaturgradient ausbilden kann. Der Beweis für [3.17] beruht auf der Tatsache, daß der Wirkungsgrad eines irreversiblen CARNOTSchen Kreisprozesses stets kleiner ist, als der eines reversiblen, der im selben Temperaturbereich abläuft. Bei einem reversiblen Kreisprozeß liefert die isotherme Ausdehnung die maximale Arbeit, während andererseits die isotherme Kompression einen minimalen Arbeitsaufwand erfordert; der Wirkungsgrad ist also beim reversiblen Prozeß am höchsten. Für einen irreversiblen Prozeß muß daher nach [3.9] gelten:

$$\frac{q_2 + q_1}{q_2} < \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Durch Umformulierung erhalten wir hieraus:

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} < 0$$

Diese Beziehung läßt sich für den allgemeinen irreversiblen Kreisprozeß erweitern, indem man dem auf Abb. 3.4 beruhenden Argument folgt. Statt [3.12] für den reversiblen Fall erhalten wir dann die Ungleichung von Clausius [3.17].

In anderer Form lautet diese Ungleichung

$$S_B - S_A > 0$$

Hiernach kann die Entropie eines abgeschlossenen Systems bei einem beliebigen Vorgang ($A \rightarrow B$) niemals abnehmen, im unwirklichen Grenzfall streng reversibler Vorgänge allenfalls gleich bleiben. Bei jedem natürlichen Vorgang nimmt die Entropie zu:

Satz von der Vermehrung der Entropie (CLAUSIUS 1854).

Typische irreversible Vorgänge, die ohne Arbeitsverrichtung ablaufen, sind die Ausdehnung eines Gases ins Vakuum oder die Ausfällung eines edleren Metalles durch ein weniger edles Metall aus seiner Lösung.

8. Entropieänderungen in einem idealen Gas

Die Berechnung von Entropieänderungen ist für ideale Gase besonders einfach, da in diesem Falle $(\partial U/\partial V)_T = 0$ ist; wir brauchen also keine Energieterme aufgrund von Kohäsionskräften zu berücksichtigen. Für einen reversiblen Vorgang in einem idealen Gas verlangt der I. Hauptsatz:

$$\delta q = dU + PdV = C_V dT + nRTdV/V$$

Es ist also

$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{nRdV}{V} \quad [3.18]$$

Durch Integration erhält man:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 C_V d \ln T + \int_1^2 nR d \ln V$$

Wenn C_V temperaturunabhängig ist, gilt:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad [3.19]$$

Wenn wir die Temperatur von T_1 nach T_2 erhöhen und das Volumen konstant halten, wird:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [3.20]$$

Steigert man z. B. die absolute Temperatur eines Mols eines idealen, monatomaren Gases ($C_V = 12,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) auf das Doppelte, dann steigt die Entropie um $12,5 \ln 2 = 8,66 \text{ J K}^{-1}$.

Umgekehrt gilt bei einer isothermen Ausdehnung für die Entropiezunahme:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad [3.21]$$

Wenn man ein Mol eines idealen Gases auf das doppelte Volumen ausdehnt, dann erhöht sich seine Entropie um $R \ln 2 = 5,76 \text{ J K}^{-1}$.

9. Entropieänderungen bei Phasenumwandlungen

Sämtliche Phasenumwandlungen (Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren, enantiomorphe Umwandlungen in Festkörpern*) sind mit Entropieänderungen verknüpft. Beim isobaren Schmelzen eines Festkörpers stehen bei einer definierten Temperatur T_f , der Schmelztemperatur, Festkörper und Schmelze im Gleichgewicht. Um eine bestimmte Menge des Festkörpers aufzuschmelzen, muß dem System eine bestimmte Wärmemenge zugeführt werden. Solange Festkörper und Schmelze im Gleichgewicht stehen, ändert sich bei diesem Vorgang die Temperatur des Systems nicht; die zugefügte Wärme wird als *Schmelzenthalpie* ΔH_f (latente Schmelzwärme) des Festkörpers absorbiert. Da die Zustandsänderung bei konstantem Druck stattfindet, ist diese latente Wärme gemäß [2.13] gleich der Differenz der Enthalpien von flüssiger und fester Phase. Für ein Mol eines Stoffes gilt:

$$\Delta H_f = H_l - H_s$$

Die beim Schmelzvorgang in Erscheinung tretende latente Wärme ist notwendigerweise eine reversible Wärme, da wir uns den Schmelzvorgang in sehr viele aufeinanderfolgende Gleichgewichtszustände aufgeteilt denken können. Wir können daher die Schmelzentropie ΔS_f durch direkte Anwendung der Beziehung $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ bestimmen; diese Beziehung gilt für jeden isotherm-reversiblen Prozeß:

$$S_l - S_s = \Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} \quad [3.22]$$

Für Eis ist z. B. $\Delta H_f = 5980 \text{ J mol}^{-1}$, so daß $\Delta S_f = (5980/273,2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 21,90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ist.

Durch dieselbe Überlegung kommen wir zu einem Ausdruck für die *Verdampfungs-entropie* ΔS_v . Bei der Verdampfungstemperatur T_v stehen Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht. Durch Zufuhr einer kleinen Wärmemenge wird ein bestimmter Bruchteil der Flüssigkeit verdampft; durch Entzug einer kleinen Wärmemenge wird ein entsprechender Betrag des Dampfes kondensiert. Auch die Verdampfungsenthalpie ΔH_v ist also eine reversible Wärme. Es gilt:

$$S_v - S_l = \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v} \quad [3.23]$$

Eine ähnliche Beziehung gilt für den Übergang eines Festkörpers von der einen in die andere Kristallmodifikation. Wenn die Umwandlung enantiotrop ist, stehen bei der Umwandlungstemperatur T_t und beim Umwandlungsdruck P_t beide Formen miteinander im Gleichgewicht. Graues und weißes Zinn stehen z. B. bei 286 K und 1,013 bar im Gleichgewicht: ΔH_t beträgt 2090 J mol^{-1} . Es ist daher $\Delta S_t = \Delta H_t/T_t = (2090/286) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 7,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

* Symbolik der Indizes: $f \triangleq$ fusio, $l \triangleq$ liquidus, $s \triangleq$ solidus, $v \triangleq$ evaporatio, $t \triangleq$ transformatio.

Tab. 3.1 Molare Umwandelungsentropien für verschiedene Umwandlungen von Elementen und Verbindungen (nach USAEC Rept. ANL-5750 und anderen Quellen).

Festkörper I / Festkörper II		Festkörper/Flüssigkeit		Flüssigkeit/Dampf			
Stoff	$\Delta H_f^m / \text{J mol}^{-1}$	T_f / K	$\Delta S_f^m / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Stoff	$\Delta H_v^m / \text{J mol}^{-1}$	T_v / K	$\Delta S_v^m / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$S_{rh} \rightarrow S_{mon}$	368,2	368,6	1,00	S	10460	717,76	14,6
$Ca(\alpha \rightarrow \beta)$	1000	723	1,38	Ca	16150	1755	92,0
$Fe(\alpha \rightarrow \beta)$	1715	1033	1,66	Fe	35405	3008	117,7
$Fe(\beta \rightarrow \gamma)$	908	1180	0,770	Cu	30460	2868	106,2
$Fe(\gamma \rightarrow \delta)$	628	1673	0,375	Ag	25405	2485	102,2
$U(\alpha \rightarrow \beta)$	2780	938	2,97	U	-	3800	-
$U(\beta \rightarrow \gamma)$	4874	1049	4,65	P	49790	553	90,0
$Sn(\alpha \rightarrow \beta)$	2090	286	7,31	Hg	58513	629,73	92,9
				H_2O	40880	373,16	109,5
				H_2	920	13,92	66,1
				C_2H_5OH	41340	351,7	118
				NaCl	766000	1680	456

* Unsichere Werte.

Tab. 3.1 zeigt die molaren Umwandlungsenthalpien und -entropien für eine Anzahl von Elementen und Verbindungen.

10. Entropieänderungen in isolierten Systemen

Die Entropieänderung beim Übergang vom Gleichgewichtszustand A in einen Gleichgewichtszustand B hat unabhängig von dem zwischen A und B eingeschlagenen Weg stets denselben Wert: Die Entropie ist eine Zustandsfunktion, ihre Änderung hängt also nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab. Hierbei ist es ganz gleichgültig, ob der gewählte Vorgang reversibel oder irreversibel ist. Die folgende Beziehung für eine Entropieänderung beim Übergang von A nach B gilt jedoch nur für einen reversiblen Vorgang (Integration [3.13]):

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad [3.24]$$

Wenn wir die Entropieänderung bei einem irreversiblen Prozeß bestimmen wollen, müssen wir uns eine reversible Methode ausdenken, um vom gleichen Ausgangs- zum selben Endzustand zu gelangen; anschließend können wir [3.24] anwenden. Diese Methode ist charakteristisch für die in diesem Kapitel diskutierte Thermodynamik, die manchmal auch *Thermostatik* genannt wird; hier wird die Entropie S nur für Gleichgewichtszustände definiert. Um eine Entropieänderung zu berechnen, müssen wir daher den betrachteten Prozeß so formulieren, daß er in eine Reihe aufeinanderfolgender Gleichgewichtszustände zergliedert wird (reversibler Vorgang).

Bei einem isolierten System (adiabatische Prozesse) sind Wärmeaustauschvorgänge mit der Umgebung ausgeschlossen*. Für einen *reversiblen* Vorgang in einem isolierten System gilt daher $dq = 0$ und $dS = dq/T = 0$; durch Integration erhalten wir dann $S = \text{const.}$ Nimmt in einem solchen Fall die Entropie in einem Teil des Systems zu, dann muß sie im Rest des Systems um genau denselben Betrag abnehmen.

Der spontane Wärmefluß von einem wärmeren auf einen kälteren Körper ist irreversibel. Um diese Wärme reversibel übertragen und die Entropieänderung berechnen zu können, benützen wir ein ideales Gas. Wir führen nun im Gedankenexperiment nacheinander die folgenden drei Operationen durch (Abb. 3.6a).

- (1) Das Gas wird in thermischen Kontakt mit dem *heißen Wärmebehälter* (T_2) gebracht und isotherm und reversibel expandiert, bis es die Wärmemenge q

* Ein völlig isoliertes System ist natürlich eine Fiktion. Vielleicht könnte man unser gesamtes Universum als ein isoliertes System betrachten; irgendwelche Teile davon können jedoch nicht streng von ihrer Umgebung isoliert werden. Die Genauigkeit und Empfindlichkeit unserer experimentellen Methode bestimmt also – wie immer – die Definition unseres Systems.