

Walter J. Moore  
Grundlagen der Physikalischen Chemie



Walter J. Moore

# Grundlagen der Physikalischen Chemie

Übersetzt von  
Wolfgang Paterno



Walter de Gruyter  
Berlin · New York 1990

*Titel der Originalausgabe*

Walter J. Moore  
Basic Physical Chemistry  
Prentice-Hall, Inc.  
Englewood Cliffs  
New Jersey 07632  
© 1983 by Walter J. Moore

*Autor*

Walter J. Moore  
University of Sidney

*Übersetzung*

Dr. rer. nat. Wolfgang Paterno

*CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek*

**Moore, Walter J.:**

Grundlagen der physikalischen Chemie / Walter J. Moore.

Übers. von Wolfgang Paterno. –

Berlin ; New York : de Gruyter, 1990

Einheitssacht.: Basic physical chemistry <dt.>

ISBN 3-11-009941-1

© Copyright 1990 by Walter de Gruyter & Co., D-1000 Berlin 30.

Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeisung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Printed in Germany

Satz und Druck: Tutte Druckerei GmbH, Salzweg-Passau.

Buchbinderische Verarbeitung: Lüderitz & Bauer GmbH, Berlin

Einbandgestaltung: Hansbernd Lindemann

## Aus dem Vorwort des Verfassers

Das Lehrbuch *Grundlagen der Physikalischen Chemie* wendet sich an *Studenten der Naturwissenschaften und der Ingenieurwissenschaften*, für die eine solide und fundierte Kenntnis der Physikalischen Chemie unabdingbar ist. Vorausgesetzt werden Grundkenntnisse der Allgemeinen Chemie, der Physik und der Mathematik. Heutzutage findet sich in jedem Lehrbuch der Allgemeinen Chemie bereits der gleiche, klassische Stoff wieder, der während meiner eigenen Studentenzeit im Lehrbuch der Physikalischen Chemie behandelt wurde. Gespräche und Diskussionen mit fortgeschrittenen Studenten haben aber leider immer wieder gezeigt, daß nur wenige von ihnen die grundlegenden Begriffe der Physikalischen Chemie, wie *Entropie, freie Energie, Wellenfunktionen* oder *Boltzmann-Faktoren* wirklich verstanden haben und auch damit umgehen können. Deshalb setze ich bei der Behandlung dieser Themen keinerlei Kenntnisse aus anderen Vorlesungen voraus. Weiterhin habe ich auf die Aufnahme von Themen verzichtet, die in den Anfängerlehrbüchern der Allgemeinen Chemie schon angemessen dargestellt werden.

Den Kapiteln über die *Hauptsätze der Thermodynamik* stelle ich eine Einführung in die Translations-, Rotations- und Schwingungszustände von Molekülen voran. Ich habe nämlich die Erfahrung gemacht, daß man die doch recht unanschaulichen thermodynamischen Begriffe besser versteht, wenn man die dazu korrespondierenden Prozesse *auf molekularer Basis* kennt. Darum ist es beim Studium der Physikalischen Chemie ein wichtiges Ziel, die Prozesse auf der Ebene des *molekularen Geschehens* begreifen zu lernen.

In den Lehrbuchtext sind zahlreiche Rechenaufgaben mit ausgearbeiteten Lösungen eingefügt. Viele davon sind sehr einfach – oft müssen nur die Zahlenwerte in die vorgegebenen Gleichungen eingesetzt werden. Sinn dieser Aufgaben ist es, ein Gefühl für die verschiedenen physikalischen Größen zu entwickeln, die bei physikalisch-chemischen Vorgängen eine Rolle spielen. Ist dieses Gefühl erst einmal ausgebildet, so fällt es leichter, sich auch komplizierteren Prozessen zuzuwenden. Ein weiterer Sinn der Rechenbeispiele ist das Einüben der richtigen Anwendung der Einheiten für die Vielzahl der zur Verfügung stehenden physikalisch-chemischen Daten. Hin und wieder wird der Text durch kurze Fragen unterbrochen, die einfach zum Nachdenken über den zuvor behandelten Stoff anregen sollen.

Für Kritik und Anregungen – sowohl von Studenten als auch von den Lehrenden – bin ich immer dankbar. Sie werden eine wertvolle Hilfe für die Bearbeitung dieses Lehrbuchtextes sein.

*Walter J. Moore*



# Inhalt

Symbole für Größen, Zustände und Prozesse .....	XXI
<b>1 Dimensionen und Definitionen .....</b>	<b>1</b>
1.1 Physikalische Größen und Definitionen .....	1
1.2 Die Definition weiterer SI-Basiseinheiten .....	3
1.3 Die Stoffmenge .....	4
1.4 Dezimale Vielfache und Bruchteile von Einheiten .....	5
1.5 Der Druck .....	6
1.6 Dimensionsanalyse .....	7
1.7 Physikalische Gleichungen .....	7
1.8 Chemische Reaktionen .....	8
1.9 Systeme .....	9
1.10 Gleichgewichtszustände .....	10
1.11 Zustandsfunktionen .....	10
<b>2 Aggregatzustände .....</b>	<b>13</b>
2.1 Zustandsgleichungen .....	14
2.2 Die ideale Gasgleichung .....	14
2.3 Gase bei niedrigem Druck .....	16
2.4 Gasmischungen .....	18
2.5 Das molekulare Modell des idealen Gases .....	19
2.6 Die Geschwindigkeit von Molekülen .....	21
2.7 Die Kondensation von Gasen – der kritische Punkt .....	22
2.8 Reale Gase – Virialgleichungen .....	23
2.9 Korrespondierende Zustände .....	26
2.10 Die Van-der-Waals-Gleichung .....	28
2.11 Flüssigkeiten .....	29
2.12 Kompressibilität und Volumenausdehnungskoeffizient .....	30
2.13 Der feste Zustand .....	31
2.14 Phasen .....	32
2.15 Phasengleichgewichte .....	33
2.16 Komponenten .....	34
2.17 Freiheitsgrade .....	35
2.18 Das Phasengesetz .....	35
<b>3 Molekülenergien .....</b>	<b>37</b>
3.1 Die Interpretation der Thermodynamik auf molekularer Grundlage .....	37

## VIII Inhalt

3.2	Energieerhaltung .....	38
3.3	Die Energie von Molekülen: Translation, Rotation und Schwingung .....	41
3.4	Die Energie eines Moleküls: Translation .....	43
3.5	Die Energie eines Moleküls: Rotation .....	44
3.6	Die Energie eines Moleküls: Schwingung .....	48
3.7	Normalschwingungen .....	51
3.8	Die klassische Gleichverteilung der Energie .....	52
3.9	Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen: experimentelle Bestimmung der mittleren Molekülenergie .....	53
3.10	Experimentelle Wärmekapazitäten von Gasen .....	55
<b>4</b>	<b>Quantenniveaus in Molekülen .....</b>	<b>59</b>
4.1	Elektromagnetische Strahlung: Teilchen und Wellen .....	59
4.2	Spektroskopie: das experimentelle Fenster zu den Energieniveaus .....	61
4.3	Ein Beispiel: das Spektrum von CO .....	62
4.4	Welleneigenschaften der Materie .....	63
4.5	Translationsenergie .....	65
4.6	Die Wellenzahl .....	69
4.7	Rotationsenergie .....	69
4.8	Schwingungsenergie .....	71
4.9	Die Infrarotspektroskopie liefert ein Abbild der Schwingungs- und Rotationsniveaus im CO-Molekül .....	73
4.10	Elektronenenergie .....	76
<b>5</b>	<b>Boltzmann-Verteilung und Temperatur .....</b>	<b>79</b>
5.1	Die Boltzmann-Verteilung .....	79
5.2	Die Barometerformel – eine einfache Ableitung einer Boltzmann-Verteilung .....	81
5.3	Das Sedimentationsgleichgewicht .....	83
5.4	Eine allgemeinere Ableitung der Boltzmann-Verteilung .....	85
5.5	Die relative Besetzung von Molekülenergieniveaus .....	88
5.6	Eine molekulare Interpretation der Temperatur .....	92
5.7	Wärmekapazitäten aus molekularer Sicht .....	95
5.8	Die Geschwindigkeitsverteilung von Molekülen .....	96
5.9	Die Beziehung zwischen der Maxwell-Gleichung und der Gauß-Dichtefunktion .....	97
5.10	Die Berechnung von Mittelwerten .....	99
5.11	Die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung .....	100

<b>6 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik – Energie</b> .....	103
6.1 Die Arbeit .....	103
6.2 Volumenarbeit .....	104
6.3 Gleichgewichtswege und reversible Prozesse .....	106
6.4 Isotherme reversible Kompression eines idealen Gases .....	108
6.5 Eine umfassende Definition der Arbeit .....	109
6.6 Der Wärmebegriff .....	110
6.7 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für ein geschlossenes System .....	111
6.8 Vollständige Differentiale und Zustandsfunktionen .....	112
6.9 Die Enthalpie .....	113
6.10 Die Differenz $C_p - C_v$ .....	115
6.11 Die Enthalpieänderung bei Phasenumwandlungen .....	116
6.12 Die Änderung der inneren Energie bei chemischen Reaktionen .....	117
6.13 Die Bestimmung der Reaktionsenergie .....	118
6.14 Die Berechnung der Reaktionsenthalpie aus der Reaktionsenergie ....	120
6.15 Der Satz von Heß .....	121
6.16 Standardzustände .....	122
6.17 Die Bildungsenthalpie von Verbindungen .....	122
6.18 Die Reaktionsenthalpie in wäßrigen Lösungen .....	123
6.19 Die Bildungsenthalpie von Ionen .....	124
6.20 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie .....	125
6.21 Bindungsenthalpien .....	127
6.22 Thermochemie und chemisches Gleichgewicht .....	130
<b>7 Der zweite und der dritte Hauptsatz der Thermodynamik – Entropie</b> .....	133
7.1 Entropie und reversible Wärme .....	134
7.2 Das molekulare Bild der Wärme und der Arbeit .....	135
7.3 Die Entropieänderung eines idealen Gases .....	136
7.4 Die Entropieänderung bei Phasenumwandlungen .....	138
7.5 Die Entropieänderung bei einem irreversiblen Prozeß: Wärmeleitung .....	140
7.6 Die Entropieänderung beim Erstarren von unterkühlten Flüssigkeiten .....	142
7.7 Wärmekraftmaschinen .....	143
7.8 Der Carnotsche Kreisprozeß .....	145
7.9 Können wir Energie aus dem Ozean gewinnen? .....	147
7.10 Die Entropie und der Pfeil der Zeit .....	148
7.11 Die Mischungsentropie .....	149
7.12 Die Wahrscheinlichkeit von Mischungen .....	151

## X Inhalt

7.13	Unordnung, Wahrscheinlichkeit und Entropie .....	153
7.14	Die Berechnung der Entropie chemischer Verbindungen aus ihrer Wärmekapazität .....	155
7.15	Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik.....	157
7.16	Absolute Entropien .....	158
7.17	Die Entropieänderung bei chemischen Reaktionen .....	159
<b>8</b>	<b>Physikalisches und chemisches Gleichgewicht .....</b>	<b>161</b>
8.1	Entropie und Gleichgewicht.....	161
8.2	Das dynamische Gleichgewicht .....	162
8.3	Freie Energie und freie Enthalpie.....	163
8.4	Die Interpretation der freien Energie.....	164
8.5	Die Ableitung einer Zustandsgleichung aus der freien Energie.....	166
8.6	Die Interpretation der freien Enthalpie.....	167
8.7	Phasengleichgewicht – die Gleichung von Clausius und Clapeyron.....	170
8.8	Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks .....	172
8.9	Standardzustände und die Änderung der freien Enthalpie bei chemischen Reaktionen .....	175
8.10	Die freie Enthalpie eines idealen Gases.....	177
8.11	Die Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Umsatzvariablen .....	178
8.12	Freie Enthalpie und Gleichgewichtskonstante.....	180
8.13	Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $K_p$ .....	182
8.14	Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie .....	183
8.15	Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_p$ .....	185
8.16	Reaktionen zwischen Gasen und festen Stoffen .....	188
8.17	Die Druckabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten .....	188
8.18	Das chemische Potential .....	190
8.19	Chemisches Potential und chemisches Gleichgewicht .....	192
<b>9</b>	<b>Ideale Lösungen und verdünnte Lösungen .....</b>	<b>193</b>
9.1	Gehaltsangaben.....	193
9.2	Partielle molare Größen: das partielle molare Volumen .....	195
9.3	Andere partielle molare Größen .....	199
9.4	Die Bestimmung partieller molarer Größen.....	200
9.5	Ideale Lösungen: das Raoult'sche Gesetz .....	201
9.6	Die Thermodynamik idealer Lösungen.....	203
9.7	Die Löslichkeit von Gasen: das Henry'sche Gesetz .....	205
9.8	Der Mechanismus der Narkose.....	206

9.9	Die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung – $P, X$ -Diagramme .....	207
9.10	Die Abhängigkeit der Siede- und Kondensationstemperatur von der Zusammensetzung – $T, X$ -Diagramme .....	209
9.11	Fraktionierte Destillation .....	210
9.12	Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten .....	212
9.13	Der osmotische Druck.....	215
9.14	Osmotischer Druck und Dampfdruck.....	216
9.15	Der osmotische Druck von Polymerlösungen .....	218
<b>10</b>	<b>Reale Gase und Lösungen .....</b>	<b>221</b>
10.1	Fugazität und Aktivität.....	221
10.2	Reale Gase – chemisches Potential und Fugazität.....	222
10.3	Die Berechnung der Fugazität von Gasen .....	223
10.4	Fugazität und korrespondierende Zustände.....	225
10.5	Verwendung der Fugazität in Gleichgewichtsberechnungen.....	226
10.6	Die Aktivität .....	229
10.7	Standardzustände für Komponenten in Lösungen.....	229
10.8	Bestimmung der Aktivität von Lösemitteln und nichtflüchtigen gelösten Stoffen aus dem Dampfdruck von Lösungen .....	232
10.9	Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen in Lösungen.....	235
10.10	Freie Standardbildungsenthalpie biochemischer Verbindungen in wässriger Lösung .....	237
10.11	Abweichungen vom idealen Verhalten von Lösungen .....	239
10.12	Siedediagramme .....	241
10.13	Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten .....	243
10.14	Destillation von Systemen aus nicht mischbaren Flüssigkeiten.....	245
10.15	Mischungen aus Öl und Wasser .....	247
<b>11</b>	<b>Phasenübergänge und Phasengleichgewichte .....</b>	<b>251</b>
11.1	Bedingungen für Gleichgewicht zwischen Phasen.....	251
11.2	Reine Stoffe – Einkomponentensysteme .....	251
11.3	Thermodynamische Funktionen und Phasenübergänge .....	253
11.4	Schmelzen und Verdampfen.....	255
11.5	Flüssigkristalle.....	256
11.6	Untersuchungen bei hohen Drücken .....	258
11.7	Hochdrucksysteme .....	260
11.8	Annäherung an den absoluten Nullpunkt: Abkühlung durch Entmagnetisierung .....	261
11.9	Supraleitung und Supraflüssigkeit .....	263
11.10	Zweikomponentensysteme .....	266

## XII Inhalt

11.11	Das Gleichgewicht flüssig-fest – einfache eutektische Diagramme . . . . .	266
11.12	Systeme mit Verbindungsbildung . . . . .	269
11.13	Feste Lösungen . . . . .	271
11.14	Systeme mit teilweiser Mischbarkeit im festen Zustand . . . . .	272
11.15	Das System Eisen/Kohlenstoff . . . . .	274
<b>12</b>	<b>Statistische Thermodynamik . . . . .</b>	<b>277</b>
12.1	Gesamtheiten . . . . .	278
12.2	Mittelwerte über Gesamtheiten . . . . .	280
12.3	Statistische Berechnung der thermodynamischen Energie . . . . .	282
12.4	Statistische Berechnung der Entropie . . . . .	282
12.5	Freie Energie und Zustandsgleichung . . . . .	283
12.6	Bestimmung der Zustandssumme für wechselwirkungsfreie Teilchen . .	283
12.7	Zustandssumme der Translation . . . . .	286
12.8	Thermodynamische Funktionen für ein einatomiges Gas . . . . .	287
12.9	Zustandssumme für innere Molekülbewegungen (Rotationen und Schwingungen) . . . . .	289
12.10	Zustandssumme der Rotation für starre lineare Moleküle . . . . .	289
12.11	Rotationsenergie und -entropie linearer Moleküle . . . . .	291
12.12	Berechnung von Trägheitsmomenten . . . . .	292
12.13	Zustandssumme der Rotation für nichtlineare Moleküle . . . . .	294
12.14	Zustandssumme für Schwingungen . . . . .	295
12.15	Schwingungsenergie und -entropie . . . . .	296
12.16	Wärmekapazitäten . . . . .	299
12.17	Schwingungsenergie und Moleküldissoziation . . . . .	300
12.18	Statistische Thermodynamik des kristallinen Zustands . . . . .	302
12.19	Elektronische Zustandssumme . . . . .	303
12.20	Der dritte Hauptsatz in der statistischen Thermodynamik . . . . .	305
12.21	Gleichgewichtskonstanten . . . . .	306
12.22	Die statistische Interpretation von $K_p$ . . . . .	308
12.23	Beispiele für die statistische Berechnung von $K_p$ . . . . .	310
<b>13</b>	<b>Reaktionskinetik . . . . .</b>	<b>313</b>
13.1	Die Geschwindigkeit von chemischen Veränderungen . . . . .	313
13.2	Experimentelle Methoden der Reaktionskinetik . . . . .	315
13.3	Die Reaktionsordnung . . . . .	316
13.4	Reduzierte Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	318
13.5	Reaktionsmolekularität und Reaktionsordnung . . . . .	319
13.6	Reaktionsmechanismen . . . . .	320
13.7	Reaktionen erster Ordnung . . . . .	321
13.8	Reaktionen zweiter Ordnung . . . . .	323

13.9	Die Bestimmung der Reaktionsordnung.....	325
13.10	Umkehrbare Reaktionen.....	326
13.11	Folgereaktionen.....	328
13.12	Parallelreaktionen.....	330
13.13	Chemische Relaxation.....	331
13.14	Reaktionen in strömenden Systemen.....	334
13.15	Stationäre Zustände und Dissipationsprozesse.....	337
13.16	Kettenreaktionen: die Bildung von Hydrogenbromid.....	339
13.17	Radikalketten.....	341
13.18	Kettenverzweigungen und Explosionen.....	342
13.19	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.....	343
13.20	Beispiele für die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten.....	346
<b>14</b>	<b>Katalyse.....</b>	<b>349</b>
14.1	Katalysatoren beeinflussen die Geschwindigkeit und nicht das Gleichgewicht von Reaktionen.....	349
14.2	Homogene Katalyse bei Gasreaktionen.....	350
14.3	Säure-Base-Katalyse.....	352
14.4	Allgemeine Säure-Base-Katalyse.....	354
14.5	Enzymatische Katalyse.....	355
14.6	Die Struktur eines Enzyms: Carboxypeptidase A.....	358
14.7	Grenzflächenkatalyse.....	360
14.8	Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme.....	361
14.9	Adsorption an uneinheitlichen Oberflächen.....	363
14.10	Mechanismen von Grenzflächenreaktionen.....	365
<b>15</b>	<b>Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit.....</b>	<b>369</b>
15.1	Stoßtheorie der Gasreaktionen: die Stoßhäufigkeit.....	369
15.2	Stoßtheorie der Gasreaktionen: die Geschwindigkeitskonstante.....	372
15.3	Moleküldurchmesser.....	374
15.4	Vergleich zwischen Stoßtheorie und Experiment.....	376
15.5	Potentialflächen: $D + H_2$ .....	377
15.6	Die Theorie des aktivierten Komplexes.....	380
15.7	Thermodynamische Formulierung der Theorie des aktivierten Komplexes.....	383
15.8	Die Aktivierungsentropie.....	384
15.9	Chemische Dynamik.....	385
15.10	Reaktionen in Molekülstrahlen.....	386
15.11	Theorie der unimolekularen Reaktionen.....	388
15.12	Reaktionen in Lösung.....	391
15.13	Diffusionskontrollierte Reaktionen.....	393

<b>16 Elektrochemie: Ionen in Lösung</b> .....	395
16.1 Das elektrochemische Äquivalent .....	395
16.2 Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen .....	396
16.3 Die molare Leitfähigkeit .....	398
16.4 Die Arrheniussche Theorie der Dissoziation .....	400
16.5 Eine große Dielektrizitätszahl des Lösemittels erleichtert die Abtrennung von Ionen .....	402
16.6 Überföhrungszahlen und Beweglichkeiten .....	402
16.7 Bestimmung der Überföhrungszahlen nach Hittorf .....	403
16.8 Bestimmung der Überföhrungszahlen aus der Verschiebung von Grenzflächen .....	405
16.9 Ergebnisse von Überföhrungsmessungen .....	406
16.10 Die elektrolytische Dissoziation des Wassers .....	408
16.11 Die Beweglichkeiten der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen .....	409
16.12 Diffusion und Ionenbeweglichkeit .....	410
16.13 Aktivitäten und Standardzustände .....	412
16.14 Ionenaktivitäten .....	414
16.15 Experimentelle Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten .....	415
16.16 Die Ionenstärke .....	417
16.17 Die Debye-Hückel-Theorie .....	418
16.18 Die Ionenwolke .....	419
16.19 Das Grenzgesetz von Debye und Hückel .....	421
<b>17 Elektrochemische Zellen</b> .....	425
17.1 Metallelektroden .....	425
17.2 Das elektrochemische Potential .....	427
17.3 Kontakt zwischen zwei Metallen .....	428
17.4 Elektrodentypen .....	429
17.5 Einteilung elektrochemischer Zellen .....	430
17.6 Eine elektrochemische Zelle .....	431
17.7 Zellsymbol und Zellenreaktion .....	431
17.8 Gleichgewichtsbedingung in einer galvanischen Zelle .....	432
17.9 Die elektromotorische Kraft einer Zelle .....	433
17.10 Das Weston-Standardelement .....	434
17.11 Reversible Zellen .....	435
17.12 Thermodynamik von Zellenreaktionen .....	436
17.13 Die Standard-EMK von Zellen .....	438
17.14 Standardpotentiale .....	440
17.15 Berechnung der EMK .....	443
17.16 Berechnung von Löslichkeitsprodukten .....	444
17.17 Konzentrationszellen .....	445

17.18	pH-Wertmessung.....	446
17.19	Biologische Membranpotentiale .....	448
17.20	Nervenleitung.....	451
<b>18</b>	<b>Grenzflächen und Kolloide.....</b>	<b>453</b>
18.1	Oberflächenspannung.....	453
18.2	Die Gleichung von Young und Laplace .....	455
18.3	Kapillarwirkung .....	456
18.4	Erhöhter Dampfdruck kleiner Tröpfchen: die Kelvin-Gleichung .....	459
18.5	Die Oberflächenspannung von Lösungen.....	462
18.6	Unlösliche Oberflächenfilme.....	463
18.7	Die Struktur von Oberflächenfilmen .....	465
18.8	Oberflächenaktive Stoffe und Micellen .....	466
18.9	Zellmembranen .....	469
18.10	Kolloidlösungen: die Teilchengrößenverteilung.....	470
18.11	Stabilität von Kolloiden: die elektrische Doppelschicht .....	472
<b>19</b>	<b>Elektrochemische Prozesse an Elektroden.....</b>	<b>475</b>
19.1	Elektrodenkinetik .....	475
19.2	Polarisation .....	477
19.3	Wie das elektrische Feld die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion steuert .....	478
19.4	Die Tafel-Gleichungen.....	481
19.5	Die Kinetik der Entladung von Wasserstoff-Ionen.....	483
19.6	Diffusionsüberspannung .....	484
19.7	Brennstoffzellen.....	486
<b>20</b>	<b>Teilchen und Wellen .....</b>	<b>489</b>
20.1	Wellenbewegung .....	490
20.2	Die klassische Wellengleichung .....	491
20.3	Die zeitunabhängige klassische Wellengleichung.....	492
20.4	Die Schrödinger-Gleichung .....	494
20.5	Translationsenergie.....	495
20.6	Die statistische Interpretation von Wellenfunktionen .....	497
20.7	Weitere Eigenschaften von Wellenfunktionen .....	499
20.8	Orthogonalität von Wellenfunktionen .....	500
20.9	Wellenfunktionen für die Translation .....	501
20.10	Die Quantelung der Energie.....	504
20.11	Nullpunktsenergie und Unschärferelation .....	505
20.12	Das freie Teilchen.....	505

## XVI Inhalt

20.13	Gewinnung weiterer Informationen aus Wellenfunktionen .....	506
20.14	Operatoren .....	508
20.15	Der Hamilton-Operator .....	509
20.16	Das Modell des freien Elektrons: Farbstoffe mit konjugierten Doppelbindungen .....	510
20.17	Das Teilchen im dreidimensionalen Kasten .....	512
20.18	Der Tunneleffekt .....	513
<b>21</b>	<b>Spektren und Struktur von Atomen .....</b>	<b>515</b>
21.1	Atomspektren .....	515
21.2	Bohrsche Bahnen und Ionisierungsenergien .....	516
21.3	Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom .....	520
21.4	Die Radialgleichung liefert die Energieniveaus .....	522
21.5	Die Winkelgleichung liefert die Bahndrehimpulse .....	523
21.6	Die Quantenzahlen .....	525
21.7	Die radialen Wellenfunktionen .....	527
21.8	Die Winkelabhängigkeit der Wasserstofforbitale .....	529
21.9	Der Elektronenspin .....	532
21.10	Das Pauli-Prinzip .....	533
21.11	Das Heliumatomspektrum .....	534
21.12	Das Vektormodell des Atoms .....	538
21.13	Die Energie von Atomorbitalen: die Variationsmethode .....	540
21.14	Das Heliumatom .....	542
21.15	Schwerere Atome: das selbstkonsistente Feld .....	544
21.16	Energieniveaus in Atomen: das Periodensystem .....	544
<b>22</b>	<b>Die chemische Bindung .....</b>	<b>549</b>
22.1	Einleitung .....	549
22.2	Das Wasserstoffmolekül-Ion $H_2^+$ .....	551
22.3	Die Born-Oppenheimer-Näherung .....	552
22.4	Die chemische Bindung im $H_2^+$ -Molekül .....	553
22.5	Der Drehimpuls des $H_2^+$ -Moleküls .....	554
22.6	Einfache Variationstheorie des $H_2^+$ -Moleküls .....	555
22.7	Die kovalente Bindung im $H_2$ -Molekül .....	557
22.8	Die Valenzbindungsmethode .....	563
22.9	Molekülorbitale für homonukleare zweiatomige Moleküle .....	564
22.10	Das Korrelationsdiagramm .....	567
22.11	Heteronukleare zweiatomige Moleküle .....	571
22.12	Die Elektronegativität .....	572
22.13	Die Ionenbindung .....	574
22.14	Mehratomige Moleküle: $H_2O$ .....	577

22.15	Berechnung von Molekülgeometrien .....	579
22.16	Delokalisierte Molekülorbitale: Benzol .....	581
22.17	Photoelektronenspektroskopie .....	583
<b>23</b>	<b>Elektrische und magnetische Eigenschaften von Molekülen</b> .....	<b>587</b>
23.1	Die Dielektrizitätszahl .....	587
23.2	Die dielektrische Polarisierung – Dipolmomente .....	588
23.3	Die Polarisierbarkeit .....	590
23.4	Das lokale Feld .....	593
23.5	Die Orientierung von Dipolen in einem elektrischen Feld .....	594
23.6	Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl .....	597
23.7	Dipolmoment und Molekülstruktur .....	599
23.8	Magnetische Eigenschaften von Molekülen .....	603
23.9	Diamagnetismus und temperaturunabhängiger Paramagnetismus .....	604
23.10	Temperaturabhängiger Paramagnetismus .....	605
<b>24</b>	<b>Magnetische Resonanz</b> .....	<b>607</b>
24.1	Elektrische und magnetische Kerneigenschaften .....	607
24.2	Kernspinresonanz .....	609
24.3	NMR-Spektrometer .....	611
24.4	Spin-Gitter-Relaxation .....	613
24.5	Spin-Spin-Relaxation .....	615
24.6	Die chemische Verschiebung .....	615
24.7	Spin-Spin-Kopplung .....	618
24.8	Dynamische NMR-Messungen – Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten .....	622
24.9	Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie .....	623
24.10	Elektronenspinresonanz .....	626
24.11	Hyperfeinaufspaltung .....	628
24.12	Spektren von freien Radikalen .....	629
<b>25</b>	<b>Symmetrie</b> .....	<b>631</b>
25.1	Symmetrioperationen .....	631
25.2	Definition einer Gruppe .....	633
25.3	Weitere Symmetrioperationen .....	634
25.4	Bezeichnung von Punktgruppen .....	636
25.5	Punktgruppen und Moleküleigenschaften .....	638
25.6	Transformation von Vektoren bei Symmetrioperationen .....	639
25.7	Matrixdarstellung der Punktgruppe $C_{3v}$ .....	642
25.8	Irreduzible Darstellungen .....	643

25.9	Charaktere von irreduziblen Darstellungen .....	645
25.10	Chemische Anwendungen der Gruppentheorie .....	647
	Kapitelanhang: Charaktertafeln einiger Punktgruppen .....	649
<b>26</b>	<b>Rotations- und Schwingungsspektren:</b>	
	<b>Mikrowellen-, Infrarot- und Raman-Spektren</b> .....	653
26.1	Typen von Molekülspektren .....	653
26.2	Emission und Absorption von Licht .....	656
26.3	Reine Rotationsspektren – starre Rotatoren .....	658
26.4	Mikrowellenspektroskopie .....	660
26.5	Rotationsspektren mehratomiger Moleküle .....	661
26.6	Inversion und innere Rotation .....	662
26.7	Der harmonische Oszillator .....	664
26.8	Der anharmonische Oszillator .....	666
26.9	Rotationsschwingungsspektren zweiatomiger Moleküle .....	668
26.10	Das Infrarotspektrum von Kohlenstoffdioxid .....	671
26.11	Laser .....	672
26.12	Raman-Spektren .....	673
26.13	Berechnung von Molekülparametern aus spektroskopischen Daten .....	676
26.14	Normalschwingungen .....	677
26.15	Symmetrie und Normalschwingungen .....	678
<b>27</b>	<b>Elektronenspektren und Photochemie</b> .....	681
27.1	Lichtabsorption .....	681
27.2	Elektronenübergänge und Bandenspektren .....	684
27.3	Das Franck-Condon-Prinzip .....	686
27.4	Angeregte Zustände von Sauerstoff .....	688
27.5	Angeregte Zustände mehratomiger Moleküle .....	690
27.6	Grundlagen der Photochemie .....	691
27.7	Abbau der Anregungsenergie in Molekülen .....	694
27.8	Fluoreszenz .....	695
27.9	Dissoziation und Prädisssoziation .....	697
27.10	Photochemische Sekundärprozesse .....	699
27.11	Blitzlichtphotolyse .....	700
27.12	Energieübertragung in kondensierten Systemen .....	701
<b>28</b>	<b>Kristallographie</b> .....	703
28.1	Kristallflächen und Kristallebenen .....	703
28.2	Kristallsysteme .....	705

28.3	Gitter und Elementarzellen.....	706
28.4	Symmetrieeigenschaften und Kristallklassen .....	709
28.5	Kristallstrukturen .....	710
28.6	Raumgruppen .....	711
28.7	Röntgenkristallographie .....	712
28.8	Die Braggsche Analyse der Röntgenbeugung .....	713
28.9	Die Struktur von NaCl und KCl .....	715
28.10	Die Pulvermethode.....	721
28.11	Drehkristallverfahren.....	723
28.12	Der Strukturfaktor.....	723
28.13	Fourier-Synthese einer Kristallstruktur.....	727
28.14	Neutronenbeugung.....	730
<b>29</b>	<b>Der feste Zustand .....</b>	<b>733</b>
29.1	Bindungen in Festkörpern .....	733
29.2	Dichteste Kugelpackungen.....	737
29.3	Elektronengastheorie der Metalle.....	739
29.4	Quantenstatistik .....	740
29.5	Die Bindungsenergie in Metallen .....	742
29.6	Eigenhalbleiter.....	744
29.7	Fremdhalbleiter.....	746
29.8	Ionenkristalle .....	747
29.9	Die Bindungsenergie in Ionenkristallen.....	748
29.10	Die Gitterenergie.....	751
29.11	Punktdefekte .....	752
29.12	Lineare Defekte – Versetzungen .....	754
29.13	Durch Versetzungen bewirkte Effekte .....	756
<b>30</b>	<b>Der flüssige Zustand und intermolekulare Kräfte.....</b>	<b>759</b>
30.1	Unordnung im flüssigen Zustand .....	759
30.2	Röntgenbeugung an Flüssigkeiten .....	762
30.3	Flüssiges Wasser .....	763
30.4	Kohäsionskräfte in Flüssigkeiten – der Binnendruck .....	766
30.5	Intermolekulare Kräfte .....	767
30.6	Der Ursprung der intermolekularen Kräfte.....	769
30.7	Zustandsgleichung und intermolekulare Kräfte .....	773
30.8	Theorie der Flüssigkeiten .....	776
30.9	Viskosität von Flüssigkeiten.....	778
30.10	Das Gesetz von Hagen und Poiseuille.....	779
30.11	Viskosität von Polymerlösungen.....	783

**XX Inhalt**

**Tabellenanhang** ..... 785

**Register** ..... 793

# Symbole

## Symbole und SI-Einheiten für physikalische Größen

$a$	$\text{N m}^4 \text{ mol}^{-2}$	Van-der-Waals-Konstante	$C(T)$	$\text{m}^6 \text{ mol}^{-2}$	dritter Virialkoeffizient
$a$	—	Aktivität	$d$	m	Moleküldurchmesser
$a$	$\text{m s}^{-2}$	Beschleunigung	$d_{hkl}$	m	Gitterebenenabstand
$a_0$	m	Bohr-Radius	$D$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$A$	m	Amplitude	$D_e$	$\text{J mol}^{-1}$	spektroskopische Dissoziationsenergie
$A$	$\text{m}^2$	Fläche	$D_0$	$\text{J mol}^{-1}$	chemische Dissoziationsenergie
$A$	(variiert)	präexponentieller Faktor	$e$	—	Basis des natürlichen Logarithmus
$A$	—	Extinktion (Absorbanz)	$e$	C	Elementarladung
$A$	J	Elektronenaffinität	$E$	$\text{V m}^{-1}$	elektrische Feldstärke
$A_0$	Hz	Kopplungskonstante	$E$	V	Elektromotorische Kraft (EMK)
$b$	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Kovolumen	$E$	J	Energie
$b$	$\text{m}^2 \text{ N}^{-1} [\text{Pa}^{-1}]$	Adsorptionskoeffizient	$E_k$	J	kinetische Energie
$b$	$\text{m}^{-1}$	Lichtabsorptionskoeffizient	$E_p$	J	potentielle Energie
$B$	J	Rotationskonstante	$E_a$	$\text{J mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
$\tilde{B}$	$\text{m}^{-1}$	Rotationskonstante	$E_{ea}$	$\text{J mol}^{-1}$	Elektronenaffinität
$B$	$\text{V s m}^{-2} [\text{T}]$	Magnetische Flußdichte	$f$	—	Anzahl der Freiheitsgrade
$b$	$\text{mol kg}^{-1}$	Molalität	$f$	$\text{N m}^{-1}$	Oberflächendruck
$B(T)$	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	zweiter Virialkoeffizient	$f$	$\text{N m}^{-2}$	Fugazität
$c$	$\text{m s}^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum	$f$	—	Oszillatorstärke
$c$	$\text{mol m}^{-3}$	Stoffmengenkonzentration	$F$	J	freie Energie
$c$	—	Anzahl der Komponenten	$F$	N	Kraft
$\bar{c}$	$\text{m s}^{-1}$	mittlere Geschwindigkeit	$F$	$\text{C mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
$C$	$\text{C V}^{-1}$	Kapazität	$F(hkl)$	—	Strukturfaktor
$C$	$\text{m}^{-3}$	Anzahlkonzentration	$g$	$\text{m s}^{-2}$	Erdbeschleunigung
$C$	$\text{JK}^{-1}$	Wärmekapazität	$g$	—	$g$ -Faktor des Elektrons
$C_V$	$\text{JK}^{-1}$	Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$g_N$	—	$g$ -Faktor des Kerns
$C_P$	$\text{JK}^{-1}$	Wärmekapazität bei konstantem Druck	$g_j$	—	statistisches Gewicht eines Niveaus $j$
			$G$	J	freie Enthalpie
			$h$	J s	Planck-Konstante
			$h$	m	Höhe
			$H$	J	Enthalpie

## XXII Symbole

$\hat{H}$	–	Hamilton-Operator	$\mathcal{N}$	–	Anzahl der Systeme in einer Gesamtheit
$I$	$\text{mol kg}^{-1}$	Ionenstärke	$P$	Cm	elektrisches Dipolmoment
$I$	$\text{kg m}^2$	Trägheitsmoment	$p$	–	Anzahl der Phasen
$I$	–	Kernspin-Quantenzahl	$p$	$\text{kg m s}^{-1}$	Impuls
$I$	J	Ionisierungsenergie	$p, \varphi$	–	Wahrscheinlichkeit
$I$	A	Stromstärke	$P$	$\text{N m}^{-2}$ [Pa]	Druck
$I_v$	cd	Lichtstärke	$P_k$	$\text{N m}^{-2}$	kritischer Druck
$J$	–	Rotations-Quantenzahl	$P_R$	–	reduzierter Druck
$J$	$\text{A m}^{-2}$	Stromdichte	$P$	$\text{C m}^{-2}$	Polarisation
$J$	Hz	Spinkopplungskonstante	$P_m$	$\text{m}^3$	molare Polarisation
$k$	$\text{J K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante	$q$	J	Wärme
$k_1$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung	$Q$	C	elektrische Ladung
$k_2$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung	$r$	m	Radius, Abstand
$k_r$	$\text{s}^{-1}$	reduzierte Geschwindigkeitskonstante	$r$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
$K$	–	Gleichgewichtskonstante	$R$	$\Omega$	elektrischer Widerstand
$K_m$	–	Michaelis-Konstante	$R$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
$K_a$	–	Säurekonstante	$R_e$	m	Gleichgewichtsabstand
$K_b$	–	Basenkonstante	$R_H$	$\text{m}^{-1}$	Rydberg-Konstante
$K_w$	–	Ionenprodukt des Wassers	$s$	–	sterischer Faktor
$l$	m	Länge	$S$	$\text{J K}^{-1}$	Entropie
$l$	–	Nebenquantenzahl	$S$	–	Überlappungsintegral
$L$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante	$t$	s	Zeit
$L$	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$	Bahndrehimpuls	$t$	–	Überführungszahl
$m$	kg	Masse	$t$	$^{\circ}\text{C}$	Celsius-Temperatur
$m_e$	kg	Ruhemasse des Elektrons	$T$	K	thermodynamische Temperatur
$m_p$	kg	Ruhemasse des Protons	$T_k$	K	kritische Temperatur
$m_l$	–	magnet. Quantenzahl	$T_R$	–	reduzierte Temperatur
$m_s$	–	Spinquantenzahl	$T_1$	s	Spin-Gitter-Relaxationszeit
$M$	$\text{kg mol}^{-1}$	molare Masse	$T_2$	s	Spin-Spin-Relaxationszeit
$M$	$\text{A m}^{-1}$	Magnetisierung	$u$	$\text{m s}^{-1}$	Geschwindigkeitskomponente
$M_I$	–	Kernspinquantenzahl	$u$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$	Ionenbeweglichkeit
$n$	mol	Stoffmenge	$U$	J	innere Energie
$n$	–	Hauptquantenzahl	$U$	J	potentielle Energie
$N$	–	Anzahl (von Teilchen)	$v$	$\text{m s}^{-1}$	Geschwindigkeit
			$v$	–	Schwingungsquantenzahl

$V$	$\text{m}^3$	Volumen	$\delta$	–	chemische Verschiebung
$V_k$	$\text{m}^3$	kritisches Volumen			
$V_R$	–	reduziertes Volumen	$\varepsilon$	J	Energie (eines Teilchens)
$w$	J	Arbeit	$\varepsilon$	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	Extinktionskoeffizient (molarer Absorptionskoeffizient)
$w$	$\text{m s}^{-1}$	Geschwindigkeitskomponente			
$w$	–	Massenanteil	$\varepsilon_0$	$\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$	elektrische Feldkonstante
$W$	–	Anzahl der Mikrozustände	$\varepsilon_r$	–	Dielektrizitätszahl
$X$	–	Stoffmengenanteil	$\varepsilon_F$	J	Fermi-Energie
$x_e$	–	Anharmonizitätskonstante	$\eta$	–	Wirkungsgrad
			$\eta$	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$	dynamische Viskosität
$z$	–	Kompressibilitätsfaktor	$\eta$	V	Überspannung
$z$	–	molekulare Zustandssumme	$\theta$	–	Beugungswinkel
$z$	–	Ladungszahl	$\theta$	–	Bedeckungsgrad
$z_{AB}$	$\text{s}^{-1}$	Stoßhäufigkeit (für ein Teilchen)	$\Theta$	K	charakteristische Temperatur
$Z$	–	Kernladungszahl (Ordnungszahl)	$\kappa$	$\text{N m}^{-1}$	Kraftkonstante
$Z$	–	Zustandssumme (einer kanonischen Gesamtheit)	$\kappa$	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit
$Z_{AB}$	$\text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$	Stoßhäufigkeit (volumenbezogene)	$\kappa$	$\text{J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
$\alpha$	$\text{K}^{-1}$	Volumenausdehnungskoeffizient	$\lambda$	m	Wellenlänge
			$\lambda$	m	mittlere freie Weglänge
$\alpha$	–	Dissoziationsgrad	$\Lambda$	$0^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	molare Leitfähigkeit
$\alpha$	–	Durchtrittsfaktor	$\Lambda$	$h/2\pi$	Drehimpuls um eine Kernverbindungsachse
$\alpha$	–	Madelung-Konstante			
$\alpha$	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$	Polarisierbarkeit	$\mu$	kg	reduzierte Masse
$\beta$	$\text{m}^2 \text{N}^{-1} [\text{Pa}^{-1}]$	Kompressibilität	$\mu$	$\text{J mol}^{-1}$	chemisches Potential
$\beta$	$\text{kg m}^{-3}$	Massenkonzentration	$\tilde{\mu}$	$\text{J mol}^{-1}$	elektrochemisches Potential
			$\mu_m$	$\text{A m}^2 [\text{JT}^{-1}]$	magnetisches Dipolmoment
$\gamma$	–	Fugazitätskoeffizient	$\mu$	$\text{kg m s}^{-2} \text{A}^{-2}$	Permeabilität
$\gamma$	–	Aktivitätskoeffizient	$\mu_0$	$\text{kg m s}^{-2} \text{A}^{-2}$	magnetische Feldkonstante
$\gamma$	$\text{N m}^{-1}$	Oberflächenspannung	$\mu_B$	$\text{A m}^2 [\text{JT}^{-1}]$	Bohr-Magneton
$\gamma$	$\text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$	magnetogyrisches (gyromagnetisches) Verhältnis	$\mu_N$	$\text{A m}^2 [\text{JT}^{-1}]$	Kernmagneton
			$\nu$	$\text{s}^{-1} [\text{Hz}]$	Frequenz
			$\bar{\nu}$	$\text{m}^{-1}$	Wellenzahl
$\Gamma$	$\text{mol m}^{-2}$	Oberflächenbedeckung (Absorption)	$\nu_j$	–	stöchiometrische Zahl

## XXIV Symbole

$\xi$	mol	Umsatzvariable	$\Phi$	–	Quantenausbeute
$\Pi$	$\text{N m}^{-2}$ [Pa]	osmotischer Druck	$\chi$	$\text{A}^2 \text{N}^{-1}$	magnetische Suszeptibilität
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte	$\chi_e$	–	elektrische Suszeptibilität
$\sigma$	–	Abschirmungs- konstante	$\psi$	–	zeitunabhängige Wellenfunktion
$\sigma$	$\text{C m}^{-2}$	Ladungsbedeckung	$\Psi$	–	zeitabhängige Wellenfunktion
$\sigma$	–	Symmetriezahl	$\omega$	$\text{rad s}^{-1}$	Winkelgeschwindig- keit
$\sigma_{\text{AB}}$	$\text{m}^2$	Stoßquerschnitt	$\omega$	$\text{mol s}^{-1}$	Umsatzrate
$\tau$	s	Halbwertszeit			
$\tau$	–	Transmissionsgrad			
$\varphi$	–	Winkel			
$\Phi$	V	elektrisches Potential			

## Symbole für Zustände

g	Gas	ads	adsorbierter Stoff
l	Flüssigkeit	mon	monomere Form
s	Feststoff	pol	polymere Form
cd	kondensierte Phase (Feststoff oder Flüssigkeit)	sln	Lösung
fl	Fluid (Gas oder Flüssigkeit)	aq	wäßrige Lösung
lc	Flüssigkristall	sln, $\infty$	unendlich verdünnte
cr	kristalliner Feststoff	(aq, $\infty$ )	(wäßrige) Lösung
am	amorpher Feststoff	●	reine Substanz
vit	glasartiger Stoff	○	Standardzustand
		⊕	aktivierter Komplex, Übergangszustand

## Symbole für Prozesse

vap	Verdampfung einer Flüssigkeit	dil	Verdünnung einer Lösung
sub	Sublimation eines Feststoffes	r	allgemeine chemische Reaktion
fus	Schmelzen eines Feststoffes	c	Verbrennungsreaktion
trs	Umwandlung einer festen Phase in eine andere	f	Bildungsreaktion aus den Elementen
mix	Mischung von Fluiden	at	Zerfall eines Stoffes in die Atome im Gaszustand
sol	Löseprozeß		

# 1 Dimensionen und Definitionen

Beim Studium der physikalischen Chemie werden wir viele verschiedene Größen und ihre Messung diskutieren. Es ist wichtig, den Unterschied zwischen einer physikalischen Größe, ihrer Dimension und der Einheit, in der sie gemessen wird, zu verstehen. Die Verständigung zwischen den Wissenschaftlern wird viel einfacher, wenn sie alle dieselben Definitionen, Symbole und Einheiten zur Beschreibung ihrer Versuchsergebnisse und Berechnungen verwenden. Deshalb wurde ein internationales System, das *Internationale Einheitensystem (SI)*, entwickelt, das inzwischen allgemein verwendet wird. Im folgenden werden wir uns mit diesem System beschäftigen.

## 1.1 Physikalische Größen und Dimensionen

Wenn in der Naturwissenschaft eine neue physikalische Größe eingeführt wird, muß sie zunächst einmal benannt und definiert werden. Die Definition muß durch eine Vorschrift erfolgen, in der die Messung der Größe exakt beschrieben wird. Manchmal hat eine physikalische Größe in der Entwicklung des menschlichen Geistes eine lange Tradition, so daß bei ihrer Definition ursprünglich physiologische und psychologische Faktoren eine Rolle spielten. So war sicherlich ursprünglich die Größe *Kraft* mit der körperlichen Erfahrung der Muskelanspannung, die Größe *Temperatur* mit dem Wärme- und Kälteempfinden der Haut verbunden. Solche Beziehungen sind zwar historisch interessant, für wissenschaftliche Zwecke werden jedoch für physikalische Größen exakte Definitionen benötigt.

Bei der Messung einer physikalischen Größe bestimmt man das Zahlenverhältnis zwischen zwei Beispielen dieser Größe. Das eine ist die Größe, deren Wert bestimmt werden soll, das andere irgendein Größenstandard. So könnte die *Länge* eines Metallstabs durch Vergleich mit einer 1 m langen Meßplatte nach folgender Arbeitsvorschrift bestimmt werden: (1) Lege den Metallstab parallel zur Meßplatte. (2) Zähle die Anzahl der Markierungen auf der Meßplatte zwischen dem Anfang und dem Ende des Metallstabes ab. (3) Bilde das Verhältnis

$$\text{Länge des Metallstabes} = \frac{\text{Anzahl der Markierungen vom Stabanfang bis -ende}}{\text{Gesamtzahl der Markierungen auf der Meßplatte}}$$

Beachten Sie, daß das Verhältnis eine Kardinalzahl ist. Jede physikalische Messung beruht somit letztlich auf einem Zählvorgang.

In dem beschriebenen Beispiel ist die Meßgenauigkeit eingeschränkt durch unsere Fähigkeit, die Markierungen auf der Meßplatte abzulesen und zwischen ihnen zu

interpolieren, die Meßplatte und den Metallstab exakt parallel auszurichten und schließlich durch die Genauigkeit unseres *Standards*, der Meßplatte. Eine hölzerne Meßplatte ist ein ziemlich grober Standard. Genauere Ergebnisse könnte man z. B. mit einer Schieblehre erhalten, die ihrerseits mit einem der in verschiedenen nationalen Eichämtern aufbewahrten Meterprototype aus Platin-Iridium-Legierung geeicht werden könnte. Diese nationalen Prototype waren ursprünglich bezogen auf das im Internationalen Maß- und Gewichtsbüro in Sèvres bei Paris aufbewahrte *Urmeter*. Alle diese materiellen Standards sind jedoch von geringer Genauigkeit verglichen mit der Wellenlänge von Spektrallinien, die außerdem in jedem entsprechend ausgestatteten Labor auf der ganzen Welt exakt und unabhängig voneinander reproduziert werden können. Deshalb wurde das Meter als die Basiseinheit der Länge im Jahre 1960 neu definiert; nach dieser Definition war ein Meter das 1650763,73fache der Wellenlänge der sich im Vakuum ausbreitenden Strahlung, die beim Übergang zwischen den Zuständen  $2p_{10}$  und  $5d_5$  eines Krypton-86-Atoms ausgesandt wird. Diese Definition wurde 1983 durch die heute gültige ersetzt: Das Meter ist die Länge der Strecke, die Licht im Vakuum während der Dauer von  $(1/299\,792\,458)$  Sekunden durchläuft.

Ein anderes Beispiel für eine physikalische Größe ist die *Masse*  $m$ . Im allgemeinen bestimmen wir die Masse eines Objekts, indem wir es mit der Masse von Standard-Massenstücken, wie Analysengewichten, vergleichen. Dieser Vergleich wird auf einer Waage durchgeführt, auf der nicht direkt Massen, sondern *Kräfte* verglichen werden, nämlich Gravitations- oder Gewichtskräfte; aus der Beziehung  $F = mg$  folgt aber, daß die Gewichtskräfte den Massen proportional sind. Der Proportionalitätsfaktor ist dabei die Erdbeschleunigung  $g$ . Die Massen von Analysengewichten wurden mit sekundären Standards kalibriert, die ihrerseits mit dem internationalen Kilogrammprototype geeicht wurden, der in Sèvres aufbewahrt wird.

Wissenschaftler können an der Messung vieler verschiedener physikalischer Größen interessiert sein. Alle diese Größen können aus wenigen *Basisgrößen* abgeleitet werden, deren Auswahl bis zu einem gewissen Grad willkürlich erfolgen kann. Wir können aber einen grundlegenden Satz auswählen, in dem alle Größen *unterschiedli-*

**Tabelle 1.1** Die sieben Basiseinheiten des internationalen Einheitensystems

Basiseinheit	Einheitenzeichen	Basisgröße	Größenzeichen
Meter	m	Länge	$l$
Kilogramm	kg	Masse	$m$
Sekunde	s	Zeit	$t$
Ampere	A	Elektrische Stromstärke	$I$
Kelvin	K	Thermodynamische Temperatur	$T$
Mol	mol	Stoffmenge	$n$
Candela	cd	Lichtstärke	$I_v$

*che Dimensionen* haben, also nicht durch algebraische Operationen voneinander abgeleitet werden können. Jede dieser voneinander unabhängigen Basisgrößen muß deshalb ihren eigenen primären Standard besitzen. Die Dimensionen aller anderen physikalischen Größen können dann durch Kombination der Basisgrößen erhalten werden.

Die Basisgrößen des SI, ihre Symbole und SI-Einheiten sind in Tab. 1.1 aufgeführt. Beachten Sie, daß Größensymbole prinzipiell kursiv gesetzt werden, Einheitensymbole dagegen steil (z. B. Meter m, Kilogramm kg) und daß nach den Symbolen keine Punkte stehen.

## 1.2 Die Definition weiterer SI-Basiseinheiten

Die SI-Einheit der *Zeit*  $t$  ist die Sekunde (s). Sie war ursprünglich als  $1/86400$  des mittleren Sonnentages definiert. Seit die Genauigkeit spektroskopischer Messungen diejenige von astronomischen Beobachtungen übersteigt, ist die Sekunde jedoch als das  $9192631770$ fache der Periodendauer der Strahlung definiert, die beim Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstruktur-niveaus des Grundzustandes des Caesium-133-Atoms ausgesendet wird.

Die SI-Einheit der *thermodynamischen Temperatur*  $T$  ist das Kelvin (K). Ein Kelvin ist der  $273,16$ te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers, das ist die Temperatur, bei der flüssiges Wasser, Eis und Wasserdampf nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen (s. Abb. 2.8).

Die SI-Einheit der *elektrischen Stromstärke*  $I$  ist das Ampere (A). Ein Ampere ist die Stärke des konstanten Stromes, der durch zwei im Vakuum im Abstand von einem Meter parallel angeordnete, geradlinige, unendlich lange Leiter von vernachlässigbar kleinem Querschnitt fließt und zwischen diesen Leitern die Kraft  $2 \cdot 10^{-7}$  Newton pro Meter Leiterlänge erzeugt.

Die SI-Einheit der *Lichtstärke*  $I_v$  ist die Candela (cd). Eine Candela ist die Lichtstärke, mit der  $1/600000$  Quadratmeter der Oberfläche eines schwarzen Strahlers bei der Temperatur des unter einem Druck von  $101325$  Pascal erstarrenden Platins senkrecht zu seiner Oberfläche leuchtet.

## 1.3 Die Stoffmenge

Die Basisgröße *Stoffmenge* würden wir nicht brauchen, wenn wir uns nur mit dem Studium der Physik befaßten. Erst wenn wir uns chemischen Veränderungen zuwenden, wird die Einführung dieser Basisgröße notwendig (oder wenigstens sehr wünschenswert). Ein wichtiger Teil der Forschung in der Geschichte der Chemie beschäftigte sich mit der quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte bei chemischen Umsetzungen. Die Veränderungen bei chemischen Prozessen gehorchen den Gesetzen der Stöchiometrie, die auf den molekularen Strukturen der Reaktionspartner beruht.

Die Generalkonferenz für Maße und Gewichte entschloß sich 1971, die für chemische Umsetzungen überaus nützliche Größe *Stoffmenge*  $n$  in den Satz der SI-Basiseinheiten aufzunehmen. Die SI-Einheit der Stoffmenge  $n$  ist das Mol (mol). Ein Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das sich aus ebenso vielen Elementarindividuen zusammensetzt, wie Atome in 0,012 Kilogramm des Nuklids Kohlenstoff-12 enthalten sind. Wird das Mol verwendet, so müssen die elementaren Individuen bezeichnet werden. Diese können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen sowie andere Teilchen oder Gruppierungen solcher Teilchen sein.

---

### Beispiele

- 1 Mol HgCl entspricht einer Masse von 236,04 Gramm
  - 1 Mol Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entspricht einer Masse von 472,08 Gramm
  - 1 Mol Hg entspricht einer Masse von 200,59 Gramm
  - 1 Mol Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> entspricht einer Masse von 401,18 Gramm
  - 1 Mol 1/2Ca<sup>2+</sup> entspricht einer Masse von 20,04 Gramm
  - 1 Mol CuZn entspricht einer Masse von 128,92 Gramm
  - 1 Mol Cu<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub> entspricht einer Masse von 64,46 Gramm
  - 1 Mol Fe<sub>0,91</sub>S entspricht einer Masse von 82,88 Gramm
  - 1 Mol e<sup>-</sup> entspricht einer Masse von  $5,4860 \times 10^{-4}$  Gramm
  - 1 Mol einer Mischung von 78,09%(n/n) N<sub>2</sub>, 20,95%(n/n) O<sub>2</sub>, 0,93%(n/n) Ar und 0,03%(n/n) CO<sub>2</sub> entspricht einer Masse von 28,964 Gramm
- 

Beachten Sie besonders das letzte Beispiel. Es ist völlig korrekt, von einem Mol Luft oder von einem Mol eines Reaktionsgemisches wie  $2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2$  zu sprechen. Die Angabe %(n/n) bedeutet, daß es sich bei den Zahlenangaben um den *Stoffmengenanteil* und nicht etwa um den *Volumenanteil* oder *Massenanteil* in Prozent handelt (% (V/V) bzw. % (m/m)).

Die *Stoffmenge* ist also ein Maß für die Anzahl der Elementareinheiten in einer Stoffportion. Wenn wir auf dem Markt Äpfel kaufen wollen, können wir eine bestimmte Masse oder eine bestimmte Anzahl verlangen. In gleicher Weise kann der Chemiker einer bestimmten Stoffportion eine Masse, eine Stoffmenge oder ein Volu-

men zuordnen. Die Anzahl der Elementareinheiten in einem Mol ist eine experimentell bestimmte Konstante, die Avogadro-Konstante  $L$  oder  $N_A$ . Sie hat den Wert  $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Bei der Definition der Einheit Mol wurde eine Konzession an die geschichtliche Entwicklung gemacht: Es ist auf der Grundlage von 12 g und nicht von 12 kg Kohlenstoff-12 definiert. Deshalb sind die Zahlenwerte der relativen Atom- und Molekülmassen (früher: Atom- und Molekulargewichte) nicht gleich dem Zahlenwert der molaren Masse bei Verwendung der SI-Basiseinheit  $\text{kg mol}^{-1}$ , sondern stattdessen gleich ihrem Zahlenwert bei Verwendung der Einheit  $\text{g mol}^{-1}$ . Wenn wir mit den kohärenten SI-Einheiten rechnen wollen, müssen wir die molare Masse  $M$  in der SI-Einheit  $\text{kg mol}^{-1}$  verwenden. Auf den Etiketten von Chemikalienflaschen und in Tabellenwerken beziehen sich die Zahlenwerte in der Regel jedoch immer auf die Einheit  $\text{g mol}^{-1}$ .

## 1.4 Dezimale Vielfache und Bruchteile von Einheiten

Vielfache und Bruchteile von Einheiten werden durch Vorsätze bezeichnet:

Multiplikator	Vorsatz	Vorsatzzeichen	Multiplikator	Vorsatz	Vorsatzzeichen
$10^{18}$	Exa	E	$10^{-1}$	Dezi	d
$10^{15}$	Peta	P	$10^{-2}$	Zenti	c
$10^{12}$	Tera	T	$10^{-3}$	Milli	m
$10^9$	Giga	G	$10^{-6}$	Mikro	$\mu$
$10^6$	Mega	M	$10^{-9}$	Nano	n
$10^3$	Kilo	k	$10^{-12}$	Piko	p
$10^2$	Hekto	h	$10^{-15}$	Femto	f
$10^1$	Deka	da	$10^{-18}$	Atto	a

Die Vorsatzzeichen werden den Einheitensymbolen ohne Zwischenraum vorangestellt. Beispiele sind: Nanometer, nm; Mikrosekunde  $\mu\text{s}$ ; Gigasekunde, Gs.

Eine gewisse Inkonsequenz bei den Volumeneinheiten besteht darin, daß das Kubikdezimeter auch als *Liter* (Symbol l oder L) bezeichnet wird, das Kubikzentimeter,  $\text{cm}^3$ , entsprechend als Milliliter (ml oder mL). Obwohl diese Volumeneinheiten keine SI-Einheiten sind, werden sie sicherlich weiterhin angewendet werden, da sie im Handel fast ausschließlich benutzt werden, z. B. für den Verkauf von Getränken und Benzin.

Einheitenquotienten können entweder als Bruch oder als Potenzprodukt dargestellt werden, Meter durch Sekunde also entweder als  $\text{m/s}$  oder als  $\text{m s}^{-1}$ . Dabei dürfen niemals zwei Bruchstriche in einem Ausdruck stehen, und die Schreibweise muß eindeutig sein;  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  könnte also auch als  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{s})$  bzw.  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  geschrieben werden, nicht aber als  $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$  oder als  $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{s}$ .

Wenn Sie sich diese Regeln frühzeitig einprägen, werden sie Ihnen bald in Fleisch und Blut übergehen und Sie werden der Beherrschung der internationalen Sprache der Wissenschaft einen Schritt nähergekommen sein.

## 1.5 Der Druck

Die mechanische Größe *Kraft*  $F$  kann durch die von Newton gefundene Beziehung

$$F = ma \quad (1.1)$$

definiert werden, in der  $a$  die Beschleunigung bedeutet. Die Dimension der Kraft ist  $\text{M L T}^{-2}$ , ihre SI-Einheit,  $\text{kg m s}^{-2}$ , heißt *Newton*.

Der Druck ist als der Quotient aus Kraft und Fläche definiert und hat somit die Dimension  $\text{M L T}^{-2}/\text{L}^2 = \text{M L}^{-1} \text{T}^{-2}$ . Die SI-Einheit des Drucks ist demzufolge  $\text{N m}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$ . Die Einheit Newton durch Quadratmeter heißt *Pascal* (Pa). Die früher verwendete Druckeinheit *Standardatmosphäre* entspricht 101 325 Pa. Oft wird auch das Kilopascal (kPa) verwendet:  $1 \text{ kPa} = 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ . 1 atm ist also ungefähr gleich 100 kPa.

Die Schwierigkeit bei der Umstellung auf Pascal besteht darin, daß viele thermodynamische Daten auf den *Standardzustand* eine Atmosphäre bezogen sind. Betrachten Sie z. B. das Gasgleichgewicht  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ . Die ältere Generation hat gelernt, die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion wie folgt zu formulieren:

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (1.2)$$

Wie wir später sehen werden (s. Abschn. 8.12), sind die Drücke, die in dieser Gleichung auftreten, in Wirklichkeit die Verhältnisse der Gleichgewichtspartialdrücke der Gase in der Mischung zum Standarddruck  $P^\circ = 1 \text{ atm}$ . Deshalb hat  $K_P$  in Gl. (1.2) nicht die Dimension  $P^{-1/2}$ , sondern die Dimension 1.

In unserem Buch benutzen wir denselben Standarddruck<sup>1)</sup>, schreiben aber dafür  $P^\circ = 101,325 \text{ kPa}$ . Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich damit

<sup>1)</sup> Die IUPAC-Empfehlung,  $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$  (1 bar) als Standarddruck einzuführen, hat sich noch nicht allgemein durchgesetzt.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}/P^\circ}{(P_{\text{CO}}/P^\circ)(P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2}} = \frac{P_{\text{CO}_2}(P^\circ)^{1/2}}{P_{\text{CO}}P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (1.3)$$

Die Vereinfachung, die sich früher mit  $P^\circ = 1 \text{ atm}$  ergab, besteht also nicht mehr. Ihr Verlust ist jedoch kein zu hoher Preis für die vielen Vorteile des SI-Systems und die korrekte Dimension der Gleichgewichtskonstante.

## 1.6 Dimensionsanalyse

In einer richtigen physikalischen Größengleichung müssen die Dimensionen auf beiden Seiten gleich sein. Es ist empfehlenswert, dies bei jeder Anwendung oder Ableitung einer Gleichung zu überprüfen. Nehmen Sie z. B. die Gleichung  $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{2}{3} P V$ , in der  $v$  eine Geschwindigkeit und  $V$  ein Volumen bedeuten. Für die Dimension der beiden Seiten ergibt sich:  $M(LT^{-1})^2 = (ML^{-1}T^{-2})L^3$  oder  $ML^2T^{-2} = ML^2T^{-2}$ . Folglich ist die Gleichung von der Dimension her richtig. Die Dimensionsanalyse sagt uns aber nicht, ob die Gleichung auch physikalisch sinnvoll ist oder ob auftretende Konstanten korrekt sind.

In den Gleichungen der physikalischen Chemie kommen häufig Logarithmen und Exponenten vor. Die Argumente von logarithmischen Funktionen oder Exponentialfunktionen müssen prinzipiell die Dimension 1 haben (sie müssen „dimensionslos“ sein), da sie nur in diesem Fall mathematisch definiert sind. Daher kann keine physikalische Größe, die als Logarithmus oder Exponent einer Basisgröße definiert ist, eine Dimension haben, die von 1 verschieden ist.

## 1.7 Physikalische Gleichungen

Physikalische Gleichungen sind *Größengleichungen*, und die Größensymbole in einer solchen Gleichung legen in keiner Weise den Gebrauch einer bestimmten *Einheit* fest. Ihre Gültigkeit hängt also nicht davon ab, welche Einheit für eine Größe verwendet wird. Niemals dürfen im Zusammenhang mit einer Größengleichung bestimmte Einheiten vorgeschrieben werden. In der Gleichung  $PV = nRT$  bedeutet  $P$  den Druck,  $V$  das Volumen,  $n$  die Stoffmenge,  $T$  die Temperatur und  $R$  einen Proportionalitätsfaktor. Formulierungen wie „... in der  $P$  Pascal,  $V$  Kubikmeter,  $n$  Mol und  $T$  Kelvin bedeuten“ sind falsch. Die Werte von  $P$ ,  $V$ ,  $n$  und  $T$  können vielmehr in jeder beliebigen Einheit in die Gleichung eingesetzt werden. Natürlich dürfen Sie dabei nicht den

Überblick über die verwendeten Einheiten verlieren. Oft ist es günstig, bei Berechnungen die Zahlenwerte und die Einheiten getrennt zu schreiben.

Nach dem Vorwort finden Sie eine alphabetische Liste der in diesem Buch verwendeten Größen und die zugehörigen SI-Einheiten. Fast alle verwendeten Größensymbole stimmen mit den internationalen Normen überein.

## 1.8 Chemische Reaktionen

Eine chemische Reaktion kann durch die allgemeine Gleichung



beschrieben werden; noch allgemeiner ist die Formulierung



Die Großbuchstaben A, B, C und D bzw.  $A_j$  stehen dabei für die Ausgangsstoffe (Edukte) und Produkte der Reaktion. Die kleinen Kursivbuchstaben  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  bzw.  $v_j$  sind die *stöchiometrischen Zahlen*. Sie haben die Dimension 1.

Durch Umstellen von Gl. (1.4) folgt

$$0 = v_3 A_3 + v_4 A_4 - v_1 A_1 - v_2 A_2 = \sum v_j A_j \quad (1.5)$$

Wird eine Reaktionsgleichung in dieser Form geschrieben, gilt die Regel, daß die stöchiometrischen Zahlen der Produkte positiv, die der Edukte negativ sind.

Oft ist es notwendig anzugeben, wie weit eine chemische Reaktion fortgeschritten ist. Dies geschieht durch die Umsatzvariable  $\xi$ . Zu ihrer Ableitung betrachten wir einen einzelnen Reaktionsteilnehmer  $A_j$  in Gl. (1.5). Die Stoffmenge zu Beginn der Reaktion sei  $n_{j0}$ . Dann ist die Stoffmenge  $n_j$  in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt, ausgedrückt durch die Umsatzvariable  $\xi$ :  $n_j = n_{j0} + v_j \xi$ . Demnach ist

$$\xi = \frac{n_j - n_{j0}}{v_j} \quad (1.6)$$

Da  $v_j$  die Dimension 1 hat, hat die Umsatzvariable  $\xi$  ebenso wie  $n$  die Dimension einer Stoffmenge (SI-Einheit: mol).

**Beispiel 1.1** Wie groß ist die Umsatzvariable  $\xi$  der Reaktion  $\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$ , wenn 0,25 Mol  $\text{Cl}_2$  umgesetzt wurden?

$n_j - n_{j0} = -0,25 \text{ mol}$ ,  $v_j = -4$ ; mit Gl. (1.6) folgt  $\xi = -0,25 \text{ mol} / -4 = 0,0625 \text{ mol}$ .

Der Wert der Umsatzvariablen hängt nicht davon ab, welcher Reaktionsteilnehmer zur Berechnung verwendet wird. Wenn wir z. B. in der obigen Reaktion  $\xi$  aus der Bildung von  $\text{CCl}_4$  berechnen, erhalten wir  $n_j - n_{j0} = 0,0625 \text{ mol}$ ,  $\nu_j = 1$  und also ebenfalls  $\xi = 0,0625 \text{ mol/l} = 0,0625 \text{ mol}$ .

---

## 1.9 Systeme

Ein *System* ist definiert als ein Teil des Universums, der von dessen Rest durch bestimmte Grenzen abgetrennt ist. Diese Grenzen müssen keine physikalische Realität haben, sondern es kann sich dabei um gedachte Begrenzungsflächen handeln. Die Welt außerhalb der Grenzen wird als *Umgebung* bezeichnet.

Betrachten wir z. B. ein Gas in einem durch einen Kolben verschlossenen Zylinder. Wenn wir lediglich das Gas als das System definieren, gehören der Zylinder und der Kolben zur Umgebung. Die Grenze dieses Systems wäre die Grenzfläche zwischen der Behälterwand und dem Gas. Wir könnten aber auch genausogut ein anderes System definieren, welches neben dem Gas auch den Zylinder und den Kolben einschließt. Die Umgebung wäre dann das Universum mit Ausnahme des Gases, des Zylinders und des Kolbens.

Ein *isoliertes* oder *abgeschlossenes System* steht definitionsgemäß in keinerlei Verbindung zu seiner Umgebung. Seine Grenzen sind sowohl für Materie als auch für Energie vollkommen undurchlässig – Veränderungen in der Umwelt können es deshalb nicht beeinflussen. Völlig abgeschlossenen Systeme gibt es in der Realität nicht, doch als Grenzfall realer Systeme sind sie bei thermodynamischen Betrachtungen von großer Bedeutung.

Bei einem *geschlossenen System* ist kein *Stoffaustausch* durch die Grenzen möglich, seine Masse ist deshalb konstant. Dennoch kann ein geschlossenes System in vielfältiger Weise mit der Umwelt kommunizieren, sei es durch Expansion oder Kompression oder durch den Austausch von Energie – es ist also keineswegs *isoliert*.

Die Grenzen eines *offenen Systems* sind sowohl für Materie als auch für Energie durchlässig. Ein chemischer Reaktor, in den auf der einen Seite die Edukte ein- und auf der anderen Seite die Produkte austreten, ist dafür ein Beispiel.

Die *Eigenschaften* eines Systems können experimentell ermittelt werden. Dabei werden die Zahlenwerte physikalischer Größen wie Druck, Dichte, Temperatur oder Brechzahl gemessen.

## 1.10 Gleichgewichtszustände

Die Messung und mathematische Behandlung der physikalischen Eigenschaften eines Systems werden vereinfacht, wenn die *Zeit* als Variable ausgeschlossen werden kann. In der physikalischen Chemie unterscheiden wir zwischen zeitabhängigen und zeitunabhängigen Problemen. Chemische Reaktionen, Diffusionsvorgänge, die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen, die Strömung von Flüssigkeiten und Gasen – bei allen diesen Prozessen spielt die Zeitabhängigkeit physikalischer Größen eine wichtige Rolle. Bei vielen anderen Problemstellungen ist dies jedoch nicht der Fall.

Wenn ein System abgeschlossen ist und seine Eigenschaften nicht von der Zeit abhängen, sagen wir, es befinde sich im *Gleichgewichtszustand*. Die Abgeschlossenheit ist hierbei eine notwendige Bedingung. Zwar können auch geschlossene oder offene Systeme in Zuständen existieren, in denen ihre Eigenschaften zeitlich konstant sind, doch bezeichnen wir diese nicht als Gleichgewichtszustände, sondern als *stationäre Zustände*. Hält man z. B. das eine Ende eines thermisch isolierten Metallstabes auf einer konstanten Temperatur  $T_1$  und das andere Ende auf der niedrigeren Temperatur  $T_2$ , stellt sich in dem Stab ein stationärer Zustand ein, bei dem die Wärme gleichmäßig von einem Ende zum anderen fließt. Jeder Punkt des Stabes hat dabei eine konstante Temperatur, die zwischen  $T_1$  und  $T_2$  liegt. Ein anderes Beispiel wäre eine chemische Reaktion in einem Rohrreaktor, dem ein konstanter Strom der Edukte zugeführt wird und den ein konstanter Strom der Produkte verläßt. In einem solchen System ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zeitlich konstant, so lange die Temperatur gleich bleibt.

Veränderungen in einem System, das nicht im Gleichgewicht ist, können unendlich langsam erfolgen. Deshalb ist es unmöglich, allein durch Beobachtung über einen längeren Zeitraum hinweg zu entscheiden, ob sich ein System im Gleichgewicht befindet oder nicht. Eine Mischung aus Methan und Sauerstoff kann z. B. bei 25°C jahrelang in einem Glaskolben aufbewahrt werden, ohne daß sie sich erkennbar verändert; in Gegenwart eines Katalysators kommt es dagegen unverzüglich zur heftigen Reaktion  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . In solchen Fällen sagt man, daß sich die Systeme in einem *metastabilen Gleichgewicht* befinden. Um den Begriff Gleichgewichtszustand genau zu definieren, müssen wir die Theorie der chemischen Thermodynamik benutzen, die wir in Kap. 8 behandeln werden.

## 1.11 Zustandsfunktionen

Ein wichtiger Erfolg der physikalischen Chemie war es, daß sie zeigen konnte, was genau den Gleichgewichtszustand ausmacht und welche Beziehungen zwischen bestimmten Eigenschaften eines Systems im Gleichgewicht gelten. Die Eigenschaften

von Systemen im Gleichgewicht sind *Zustandsfunktionen*, d. h. sie hängen in keiner Weise von der Vorgeschichte des Systems ab.

Zwei Proben reinen Methanols mit gleicher Masse, gleicher Temperatur und gleichem Druck haben auch das gleiche Volumen, die gleiche Dichte, die gleiche thermische und elektrische Leitfähigkeit usw. Die Tatsache, daß die eine Probe vielleicht 1980 in Frankreich und die andere 1985 in Kanada hergestellt wurde, spielt dabei für die genannten Eigenschaften überhaupt keine Rolle – diese hängen nur und ausschließlich von dem gegenwärtigen Zustand des Methanols ab. Nicht alle Eigenschaften von Stoffen sind jedoch Zustandsfunktionen. Die Magnetisierung eines Eisenklotzes z. B., der zuvor neben einem Permanentmagneten gelagert wurde, wird sich von der eines anderen Eisenklotzes, der zuvor bei 1000 K ausgeglüht wurde, stark unterscheiden. Diese beiden Systeme haben also Eigenschaften, die sehr wohl von ihrer Vorgeschichte abhängig sind, und zwar auch dann, wenn Masse, Druck und Temperatur gleich sind.

Eigenschaften, die nicht von der Masse bzw. der Stoffmenge eines Systems abhängen, heißen *intensive Größen*. Beispiele dafür sind der Druck und die Temperatur. Wird ein im Gleichgewicht befindliches System geteilt, behalten alle Teile den gleichen Druck und die gleiche Temperatur wie vorher. Im Gegensatz dazu nennt man Größen, die von der Masse eines Systems abhängen, *extensive Größen*. Zu ihnen gehören die Masse selbst, die Stoffmenge und das Volumen. Zur vollständigen Beschreibung eines Systems ist mindestens die Angabe einer extensiven und einer intensiven Größe notwendig.

Ein System, das aus reinem flüssigen Methanol besteht und in dem Gleichgewicht herrscht, wird z. B. durch die Angabe der Masse und der Temperatur vollständig beschrieben. Anstelle der Masse könnte man auch die Stoffmenge oder das Volumen und anstelle der Temperatur den Druck angeben. Diese wenigen Variablen genügen aber nur, so lange wir bestimmte Einflüsse wie magnetische und elektrische Felder ausschließen oder als konstant betrachten.



## 2 Aggregatzustände

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Aggregatzustände der Materie – der gasförmige, der flüssige und der feste Zustand – eingeführt. Reine Stoffe können normalerweise einem dieser drei Zustände eindeutig zugeordnet werden, doch lassen sich mit ihnen keineswegs sämtliche Gegenstände klassifizieren. Gehört ein Grashalm z. B. zu den Feststoffen? Ist eine Fensterscheibe eine Flüssigkeit? Ein Stern ein dichtes Gas? Was ist ein Gummiband? Wenigstens am Anfang ignoriert der Physikochemiker solche irritierenden Fragen und wendet sich Stoffen wie Stickstoff, Wasser oder Diamant zu, die eindeutig einem der drei Aggregatzustände angehören.

Bevor wir die Eigenschaften der Aggregatzustände besprechen können, müssen wir einige Regeln und Definitionen kennenlernen. Eines der Ziele dieses Kapitels ist die Schaffung von Grundlagen für die naturwissenschaftliche Behandlung chemischer Systeme, wie wir sie im Laboratorium, in unserer Umgebung oder in unserem eigenen Körper antreffen.

Einen breiten Raum wird dabei die Besprechung der Gase einnehmen. Wir behandeln sowohl die experimentell aus ihren Eigenschaften ableitbaren Beziehungen als auch die Theorien, die, auf einfachen molekularen Modellen aufbauend, viele der experimentell gefundenen Tatsachen erklären können. In erster Näherung sind die Moleküle eines Gases so weit voneinander entfernt, daß seine Eigenschaften einfach die Summe der Eigenschaften der einzelnen Moleküle sind. In realistischeren Modellen werden Kräfte zwischen den Molekülen mit einbezogen. Die Informationen über die Stärke dieser intermolekularen Kräfte erhalten wir aus Experimenten.

Der Grund dafür, daß wir zuerst den gasförmigen Zustand behandeln, liegt darin, daß eines der Hauptthemen dieses Buches die Theorie des chemischen Gleichgewichts und der Eigenschaften von Systemen im Gleichgewicht ist. Dieses Gebiet ist eine Domäne der chemischen Thermodynamik, einer Wissenschaft, die sich auf sehr vielfältige Vorgänge und Erscheinungen anwenden läßt. Um ihre Prinzipien zu erläutern, ist es aber nützlich, zuerst solche Prozesse zu besprechen, die sich durch einfache mathematische Gleichungen beschreiben lassen. Die *idealen Gase* (bei denen die intermolekularen Kräfte vernachlässigt werden) liefern uns viele Beispiele für solche Prozesse. Das Modell des idealen Gases gestattet uns Vorhersagen über das Verhalten von Gasen, die mit ihrem tatsächlichen Verhalten bei den Temperaturen und Drücken auf der Erdoberfläche sehr gut übereinstimmen. Die Abweichungen von den experimentellen Werten betragen dabei nur wenige Prozent.

## 2.1 Zustandsgleichungen

Die vier grundlegenden physikalischen Größen, die wir zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes eines Systems verwenden werden, das nur aus einem einzigen Stoff besteht, sind  $n$ ,  $V$ ,  $P$  und  $T$ . Da zwischen diesen Größen eine Beziehung der Form

$$F(n, V, P, T) = 0 \quad (2.1)$$

existiert, genügt zur Zustandsbeschreibung die Angabe des Wertes von nur drei Variablen.  $F$  kann in manchen Fällen als explizite mathematische Funktion formuliert werden. In anderen Fällen können die Werte der Variablen für verschiedene Zustände tabelliert werden, ohne daß die Funktion  $F$  explizit geschrieben wird. Gl. (2.1) besagt, daß, wenn wir in einem System, das eine bestimmte Stoffmenge  $n$  eines reinen Stoffes enthält, zwei der drei Variablen  $V$ ,  $P$ ,  $T$  kennen, der Wert der dritten Variablen eindeutig festgelegt ist.

Gleichungen wie (2.1), die Beziehungen zwischen Zustandsvariablen herstellen, heißen *Zustandsgleichungen*. Man kann sie zum einen erhalten, indem man die Konstanten empirischer Gleichungen an experimentelle Werte von  $n$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $T$  anpaßt. Zum andern kann man aus Modellvorstellungen von Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen theoretische Zustandsgleichungen ableiten, wobei die Grundlagen hierfür für Gase viel besser entwickelt sind als für Flüssigkeiten oder Feststoffe.

## 2.2 Die ideale Gasgleichung

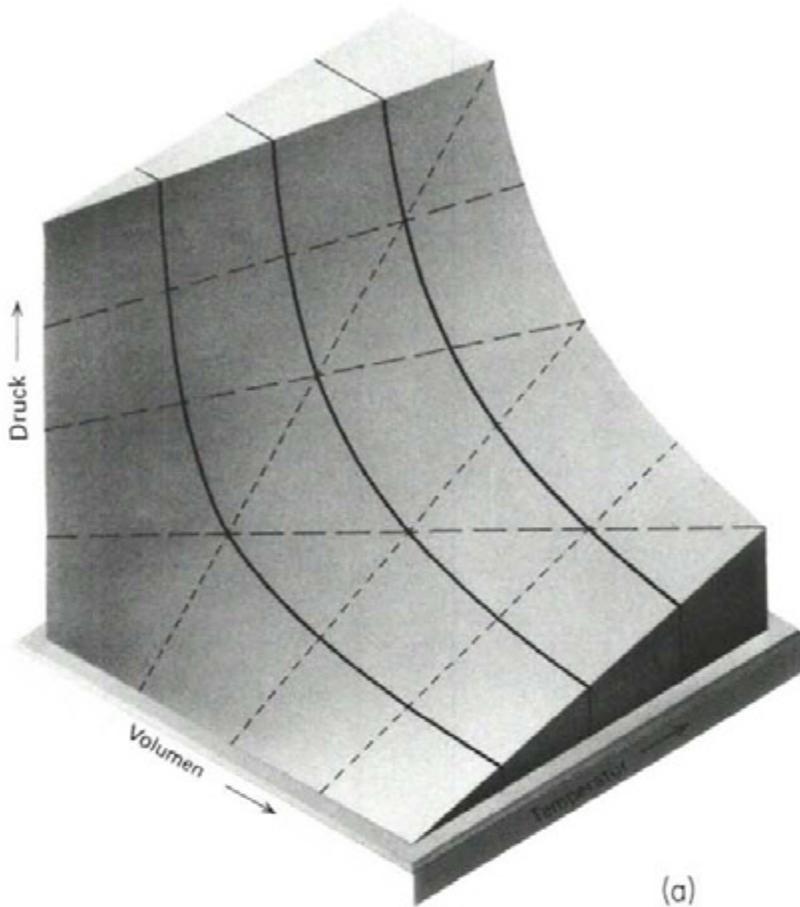
Ein *ideales Gas* ist ein Gas, das der folgenden Zustandsgleichung gehorcht:

$$PV = nRT \quad (2.2)$$

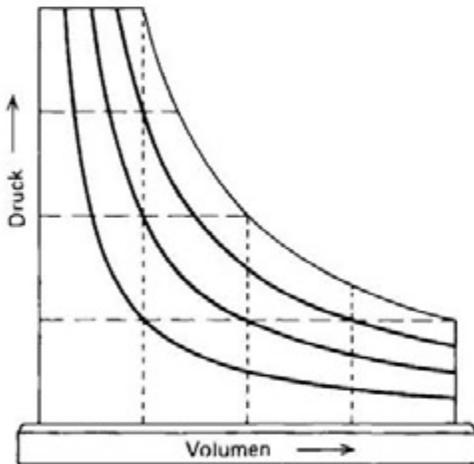
$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ist die universelle *Gaskonstante*. Dieser Wert muß verwendet werden, wenn in Gl. (2.2) der Druck in Pascal und das Volumen in Kubikmeter eingesetzt wird. Das Produkt  $PV$  hat die Dimension einer Energie (Druck ist gleich Kraft durch Fläche; Multiplikation mit dem Volumen ergibt Kraft mal Länge gleich Energie. Es gilt also  $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ Pa m}^3$ ).

**Beispiel 2.1** Welchen Druck übt 1 mol eines idealen Gases bei 273,15 K in einem Volumen von  $1 \text{ m}^3$  aus?

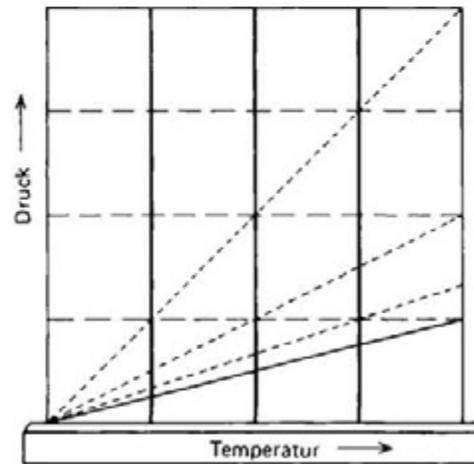
$$\begin{aligned}
 P &= \frac{(1 \text{ mol})(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273,15 \text{ K})}{1 \text{ m}^3} \\
 &= 2271 \text{ J m}^{-3} = 2271 \text{ Pa} \left( \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = \frac{\text{N m}}{\text{m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \right)
 \end{aligned}$$



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 2.1** (a)  $P, V, T$ -Oberfläche eines idealen Gases. Die durchgezogenen Linien sind *Isothermen*, die lang gestrichelten Linien *Isobaren* und die kurz gestrichelten Linien *Isochoren*. (b) Projektion der  $P, V, T$ -Oberfläche auf die  $P, V$ -Ebene, die die *Isothermen* zeigt. (c) Projektion der  $P, V, T$ -Oberfläche auf die  $P, T$ -Ebene, die die *Isochoren* zeigt.

Die ideale Gasgleichung (2.2) schließt zwei wichtige, experimentell gefundene Gasgesetze ein, die auch von realen Gasen bei niedrigen Drücken ziemlich gut befolgt werden. Robert Boyle stellte 1660 fest, daß das Volumen einer bestimmten Gasmenge bei konstanter Temperatur dem Druck umgekehrt proportional ist, und zwischen 1802 und 1808 konnte Joseph Gay-Lussac zeigen, daß das Volumen eines Gases bei konstantem Druck der Temperatur direkt proportional ist. Ein ideales Gas ist definiert als ein Gas, das diesen beiden Gesetzen gehorcht. Bei konstanter Temperatur gilt das

$$\text{Gesetz von Boyle:} \quad PV = \text{const.}$$

und bei konstantem Druck das

$$\text{Gesetz von Gay-Lussac:} \quad V/T = \text{const.}$$

Dieses Verhalten eines idealen Gases ist in Abb. 2.1 graphisch dargestellt. Die Kurven, die die Änderung von  $P$  mit  $V$  bei konstantem  $T$  zeigen, heißen *Isothermen* des Systems. Die Kurven, die die Änderung von  $V$  mit  $T$  bei konstantem  $P$  wiedergeben, sind die *Isobaren*.

## 2.3 Gase bei niedrigem Druck

Mit sinkendem Druck nähert sich das  $PVT$ -Verhalten realer Gase dem durch die ideale Gasgleichung geforderten immer mehr an. Bei genügend kleinem Druck gehorchen alle Gase der idealen Gasgleichung.

Die Dichte  $\rho$  ist als der Quotient aus Masse und Volumen definiert:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} \quad (2.3)$$

$M$  ist die molare Masse (Masse durch Stoffmenge). Mit Gl. (2.2) erhalten wir für ein ideales Gas

$$\rho = \frac{MP}{RT} \quad (2.4)$$

**Beispiel 2.2** Welche Dichte hat  $N_2$  bei 200 K und 100 kPa, wenn ideales Verhalten vorausgesetzt wird?

$$\begin{aligned} \rho &= m/V = PM/RT \\ &= \frac{(100 \cdot 10^3 \text{ Pa})(28,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(200 \text{ K})} = 1,68 \text{ kg m}^{-3} \end{aligned}$$

Wenn wir für ein reales Gas  $\varrho$  gegen  $P$  auftragen, ergibt sich bei genügend kleinen Drücken entsprechend Gl. (2.4) eine Gerade mit der Steigung  $M/RT$ . Sind  $M$  und  $T$  bekannt, läßt sich auf diesem Weg die Gaskonstante  $R$  experimentell bestimmen.  $R$  hat für alle idealen Gase den gleichen Wert. Kennen wir also einmal  $R$ , können wir mit Gl. (2.4) aus der Dichte eines Gases seine molare Masse  $M$  berechnen.

---

**Beispiel 2.3** Die auf den Druck  $P = 0$  extrapolierte Steigung der Funktion  $\varrho(P)$  beträgt für Luft bei  $0^\circ\text{C}$   $1,274 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ . Wie groß ist die molare Masse von Luft?

Aus Gl. (2.4) folgt:

$$\begin{aligned} M &= RT\varrho/P \\ &= (8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273,15 \text{ K})(1,274 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}) \\ &= 28,93 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$


---

Die Standardwerte des Drucks und der Temperatur (*Normzustand*, engl.: STP, Standard Temperature and Pressure) sind  $T^\circ = 273,15 \text{ K}$  ( $0^\circ\text{C}$ ) und  $P^\circ = 101,32 \text{ kPa}$  (1 atm). Das Volumen von 1 mol eines idealen Gases in diesem Normzustand ist nach Gl. (2.2):

$$V_m^\circ = \frac{nRT^\circ}{P^\circ} = \frac{1 \cdot 8,3143 \cdot 273,15}{101,32 \cdot 10^3} = 0,022415 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Wenn wir dieses molare Normvolumen des idealen Gases mit den molaren Volumina von realen Gasen in Tab. 2.1 vergleichen, stellen wir schon beim Normzustand Abweichungen fest.

**Tabelle 2.1** Molare Volumina von Gasen in  $\text{m}^3$  im Normzustand (273,15 K und 101,32 kPa)

Ethin	0,022085	Ethen	0,022246
Ammoniak	0,022094	Helium	0,022396
Argon	0,022390	Wasserstoff	0,022432
Kohlenstoffdioxid	0,022263	Methan	0,022377
Chlor	0,022063	Stickstoff	0,022403
Ethan	0,022172	Sauerstoff	0,022392

## 2.4 Gasmischungen

Die Zusammensetzung einer Mischung kann z. B. durch die Angabe der Stoffmengen  $n_j$  der in ihr enthaltenen Stoffe spezifiziert werden. Die gesamte Stoffmenge aller Bestandteile der Mischung ist

$$n = n_1 + n_2 + \dots = \sum_j n_j$$

Eine geeignete Größe zur Beschreibung der Zusammensetzung ist der *Stoffmengenanteil*  $X$  (früher als Molenbruch bezeichnet) jedes Bestandteils:

$$X_j = \frac{n_j}{n} = \frac{n_j}{\sum n_j} \quad (2.5)$$

Eine andere Möglichkeit ist die Angabe der *Konzentration*  $c$ :

$$c_j = \frac{n_j}{V} \quad (2.6)$$

Mit *Konzentration* ist immer die durch Gl. (2.6) definierte *Stoffmengenkonzentration* gemeint, nicht die Massen- oder Volumenkonzentration. Die SI-Einheit der Konzentration ist Mol durch Kubikmeter ( $\text{mol m}^{-3}$ ); verbreiteter ist aber die Angabe Mol durch Kubikdezimeter ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) oder Mol durch Liter ( $\text{mol/L}$ ). Das Liter ist definiert als  $10^{-3} \text{ m}^3$  oder  $1 \text{ dm}^3$ . Eine Lösung beispielsweise der Konzentration  $1,63 \text{ mol/L}$  wird häufig als  $1,63 \text{ molar}$  ( $1,63 \text{ M}$ ) bezeichnet.

In einer Gasmischung können wir für jedes Gas den *Partialdruck*  $P_j$  angeben. Der Partialdruck eines bestimmten Gases in einer Gasmischung ist gleich dem Druck, den dieses Gas ausüben würde, wenn es das ganze Volumen des Systems allein einnähme. Kennen wir die Konzentration des Gases, können wir seinen Partialdruck aus *PVT*-Werten oder aus der Zustandsgleichung berechnen. Als *ideale Gasmischung* definieren wir eine Gasmischung, in der der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke ist:

$$P = P_1 + P_2 + \dots = \sum P_j \quad (2.7)$$

Viele Gasmischungen gehorchen dieser Gleichung genauso gut wie viele reale Gase der idealen Gasgleichung. Wenn für eine Gasmischung Gl. (2.7) und für den Partialdruck jeder Komponente Gl. (2.2) gilt, also eine *ideale Gasmischung* vorliegt, ist  $P_j = (RT/V)n_j$ , und aus Gl. (2.5) und (2.2) folgt

$$P_j = X_j P \quad (2.8)$$

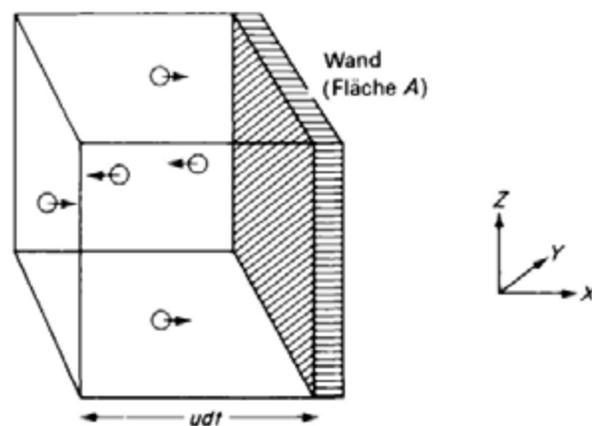
Der Partialdruck eines Gases in einer idealen Gasmischung ist danach gleich dem Produkt aus dem Gesamtdruck und dem Stoffmengenanteil. Gl. (2.7) und Gl. (2.8) sind zwei Formen des *Partialdruckgesetzes von Dalton*.

## 2.5 Das molekulare Modell des idealen Gases

Bei nicht zu hohen Drücken können wir uns ein Gas als einen im wesentlichen leeren Raum vorstellen, in dem Moleküle sehr schnell herumfliegen und dabei häufig miteinander und mit den Behälterwänden zusammenstoßen. Ein als starre Kugel betrachtetes  $\text{H}_2$ -Molekül hat z. B. ein Volumen von ungefähr  $0,11 \text{ nm}^3$ . Ein Mol dieser Kugeln hätte demnach das Volumen  $(6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1,1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3) = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ . Im Normzustand würde also nur der  $(6,6 \cdot 10^{-5} / 22,4 \cdot 10^{-3})$ te Teil oder 0,3% des gesamten Volumens von den Wasserstoffmolekülen beansprucht.

Der Druck, den ein Gas ausübt, entsteht durch die Zusammenstöße der Moleküle mit den Behälterwänden. Druck ist gleich Kraft durch Fläche, und nach den Regeln der Newtonschen Mechanik ist die Kraft, die auf einen Körper wirkt, gleich der Änderung seines Impulses mit der Zeit. Betrachten wir hierzu in Abb. 2.2 ein Molekül, das sich in positiver  $x$ -Richtung mit der Geschwindigkeit  $u$  einer Wand nähert. Hat das Molekül die Masse  $m$ , beträgt sein Impuls  $mu$  und seine kinetische Energie  $\frac{1}{2}mu^2$ . Die Zusammenstöße mit der Wand sind voll elastisch; das bedeutet, daß beim Stoß keine Energie auf die Wand übertragen wird. Nach dem Stoß ist der Betrag der Geschwindigkeit also unverändert, aber das Vorzeichen hat gewechselt: die Geschwindigkeit des Moleküls ist jetzt  $-u$ , sein Impuls  $-mu$  und seine kinetische Energie nach wie vor  $\frac{1}{2}mu^2$ . Die Impulsänderung beim Stoß beträgt  $-2mu$ . Auf die Wand wurde der Impuls  $2mu$  übertragen.

Um den Druck berechnen zu können, müssen wir den Impuls je Flächeneinheit, der je Zeiteinheit durch die Gesamtheit aller Stöße übertragen wird, ermitteln. Da das Gas in dem Behälter insgesamt ortsfest ist, müssen sich die Gasmoleküle statistisch in alle Richtungen bewegen. Nehmen wir einmal an, die Hälfte aller Moleküle habe dieselbe Geschwindigkeit  $u$  senkrecht zu einer Wand mit der Fläche  $A$ ; dann stoßen je Zeiteinheit die Hälfte aller Moleküle im Volumen  $Au$  mit dieser Wand zusammen. (Die andere Hälfte bewegt sich von der Wand weg.) Befinden sich  $N$  Moleküle in einem Gasvolumen  $V$ , beträgt die Anzahl der Zusammenstöße mit der Wandfläche  $A$  je Zeiteinheit  $(N/V)Au/2$ . Bei jedem Zusammenstoß wird der Impuls  $2mu$  übertra-



**Abbildung 2.2** Zusammenstoß von Gasmolekülen, die in  $X$ -Richtung fliegen, mit einer Wand der Fläche  $A$ , die senkrecht auf der  $X$ -Achse steht. Der Druck des Gases ist gleich dem in der Zeiteinheit auf die Wand übertragenen Impuls (der Kraft), geteilt durch die Fläche der Wand.

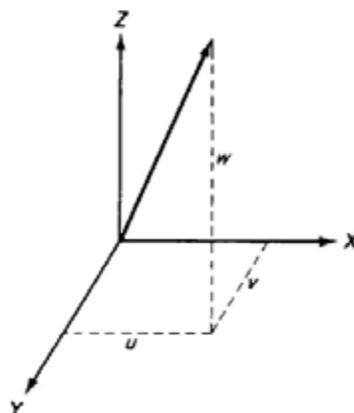
gen. Die gesamte Impulsübertragung je Zeiteinheit auf die Fläche  $A$  ist also  $(N/V)(Au)(mu)$ ; dieser Ausdruck ist gleich der auf die Fläche  $A$  wirkenden Kraft  $F$ . Für den Druck  $P = F/A$  folgt  $P = Nmu^2/V$ .

In Wirklichkeit haben natürlich *nicht* alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit  $u$ . Deshalb müssen wir den Mittelwert von  $u^2$  benutzen und erhalten damit

$$P = \frac{Nmu^2}{V} \quad (2.9)$$

Dabei ist  $\overline{u^2}$  das *mittlere Geschwindigkeitsquadrat*, also der Mittelwert der Quadrate der Einzelwerte von  $u$ .

In einem realen Gas bewegen sich die Moleküle in allen Richtungen und nicht nur senkrecht zu einer bestimmten Wandfläche, wie wir bei unserer Berechnung angenommen haben. In Abb. 2.3 ist dargestellt, wie sich die Geschwindigkeit eines Moleküls in die drei Komponenten  $u$ ,  $v$  und  $w$  in  $x$ -,  $y$ - bzw.  $z$ -Richtung aufspalten läßt. Der Betrag und die Richtung der Molekülgeschwindigkeit wird dabei durch einen Vektor vom Ursprung zum Punkt  $(u, v, w)$  repräsentiert. Das Quadrat des Betrags der Geschwindigkeit ist  $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$  (Leiten Sie diese Beziehung ab).



**Abbildung 2.3** Geschwindigkeitskomponenten  $u$ ,  $v$ ,  $w$  in Richtung der Achsen des kartesischen Koordinatensystems.

Befindet sich ein Gas im Gleichgewichtszustand, ist keine bestimmte Bewegungsrichtung bevorzugt; es gilt also  $\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2}$  sowie  $\overline{u^2} = \frac{1}{3}\overline{c^2}$ . Damit folgt aus Gl. (2.9):

$$P = \frac{Nmc^2}{3V} \quad (2.10)$$

Mit der kinetischen Energie  $E_k = N(\frac{1}{2}mc^2)$  der Gasmoleküle erhalten wir daraus:

$$PV = \frac{2}{3}E_k \quad (2.11)$$

Das Produkt  $PV$  ist also ein Maß für die kinetische Energie der Gasmoleküle.

**Beispiel 2.4** Wie groß ist die kinetische Energie der Moleküle in 1 mol eines idealen Gases im Normzustand?

Für  $n = 1$  ist im Normzustand  $V = 0,22415 \text{ m}^3$ ;  $P^\circ = 101,32 \text{ kPa}$ . Nach Gl. (2.11) beträgt die kinetische Energie

$$E_k = \frac{3}{2}PV = \left(\frac{3}{2}\right)(101,32 \cdot 10^3 \text{ Pa})(0,22415 \text{ m}^3) = 3406 \text{ Pa m} = 3406 \text{ J}$$

Mit dem molekularen Modell des idealen Gases erhielten wir die Beziehung  $E_k = \frac{3}{2}PV$ . Experimentell gefunden wurde die Gleichung  $PV = nRT$ . Wenn wir davon ausgehen, daß unser kinetisches Modell des idealen Gases dessen Verhalten im Experiment exakt vorhersagt, gilt also:

$$E_k = \frac{1}{2}N\overline{mc^2} = \frac{3}{2}nRT \quad (2.12)$$

Demnach ist die Temperatur  $T$  ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle, und über die Beziehung zwischen  $T$  und  $E_k$  liefert uns das verwendete Modell die Zustandsgleichung des idealen Gases.

## 2.6 Die Geschwindigkeit von Molekülen

Gleichung (2.12) ermöglicht uns eine Aussage über die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in einem Gas.

Mit  $M = Nm/n$  folgt

$$\overline{c^2} = \frac{3nRT}{Nm} = \frac{3RT}{M} \quad (2.13)$$

Für die Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrats (*root mean square, rms*) ergibt sich

$$(\overline{c^2})^{1/2} = c_{\text{rms}} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \quad (2.14)$$

Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}$  der Moleküle läßt sich mit Hilfe der kinetischen Theorie (s. Abschn. 5.11) berechnen:

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \quad (2.15)$$

**Tabelle 2.2** Mittlere Geschwindigkeiten von Gasmolekülen bei 273,15 K

Gas	$\bar{c}/\text{m s}^{-1}$	Gas	$\bar{c}/\text{m s}^{-1}$
Ammoniak	582,7	Helium	1204,0
Argon	380,8	Wasserstoff	1692,0
Benzol	272,2	Quecksilber	170,0
Kohlenstoffdioxid	362,5	Methan	600,6
Kohlenstoffmonooxid	454,5	Stickstoff	454,2
Chlor	285,6	Sauerstoff	425,1
Deuterium	1196,0	Wasser	566,5

Sie unterscheidet sich nur wenig von  $c_{\text{rms}}$ . In Tab. 2.2 sind die mittleren Geschwindigkeiten einiger Gasmoleküle bei 273,15 K angegeben. Bei dieser Temperatur ist die mittlere Geschwindigkeit eines Methanmoleküls ungefähr genauso groß wie die Höchstgeschwindigkeit der Concorde.

## 2.7 Die Kondensation von Gasen – der kritische Punkt

1877 gelang Louis Cailletet die Verflüssigung von Sauerstoff und Stickstoff durch schnelle Expansion der kalten komprimierten Gase. Für jedes Gas gibt es eine *kritische Temperatur*  $T_k$ , oberhalb welcher es nicht mehr durch Kompression verflüssigt werden kann. Der Druck, der für die Verflüssigung bei  $T_k$  gerade ausreicht, ist der *kritische Druck*  $P_k$ . Das Volumen bei  $P_k$  und  $T_k$  heißt *kritisches Volumen*  $V_k$ . Der Zustand des Gases bei  $P_k$ ,  $V_k$  und  $T_k$  wird als *kritischer Punkt* des Gases bezeichnet; die Werte von  $T_k$ ,  $P_k$  und  $V_k$  sind seine *kritischen Konstanten*. Die kritischen Konstanten einiger Gase sind in Tab. 2.3 angegeben.

Das Verhalten von Gasen in der Nähe des kritischen Punktes wurde zuerst 1869 von Thomas Andrews am Beispiel des Kohlenstoffdioxids untersucht. Abb. 2.4 zeigt die Ergebnisse neuerer Untersuchungen der  $P, V$ -Isothermen von  $\text{CO}_2$  in der Umgebung der kritischen Temperatur von 304,163 K (31,013°C).

Wir betrachten in dieser Abbildung die Isotherme bei 303,559 K (30,409°C), die dicht unterhalb  $T_k$  liegt. Wenn das Gas komprimiert wird, ergibt sich zuerst die  $P, V$ -Kurve  $AB$ , die ungefähr den durch das Gesetz von Boyle geforderten Verlauf hat. Am Punkt  $B$  hat die Kurve einen Knick. Hier setzt die Kondensation des Gases ein, und Gas und Flüssigkeit liegen nun nebeneinander im Gleichgewicht vor. Der Druck  $P = 7268 \text{ kPa}$  ist der Druck des gasförmigen  $\text{CO}_2$ , das bei 303,559 K mit flüssigem  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht steht. Diesen Gleichgewichtsdruck bezeichnet man als den *Dampfdruck* des  $\text{CO}_2$  bei 303,559 K. Bei weiterer Kompression nimmt das Volumen bei

**Tabelle 2.3** Kritische Daten und Van-der-Waals-Konstanten (s. Abschn. 2.10)

Formel	$T_k/K$	$P_k/\text{MPa}$	$V_k/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$a/\text{m}^6 \text{ mPa mol}^{-2}$	$b/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	5,3	0,229	61,6	3,45	23,7
H <sub>2</sub>	3,33	1,30	69,7	24,7	26,6
N <sub>2</sub>	126,1	3,39	90,0	141	39,1
CO	134,0	3,51	90,0	151	39,9
O <sub>2</sub>	154,3	5,04	74,4	138	31,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282,9	5,16	127,5	453	57,1
CO <sub>2</sub>	304,2	7,38	94,2	364	42,7
NH <sub>3</sub>	405,6	11,37	72,0	422	37,1
H <sub>2</sub> O	647,2	22,06	55,44	553	30,5
Hg	1735,0	105,0	40,1	820	17,0

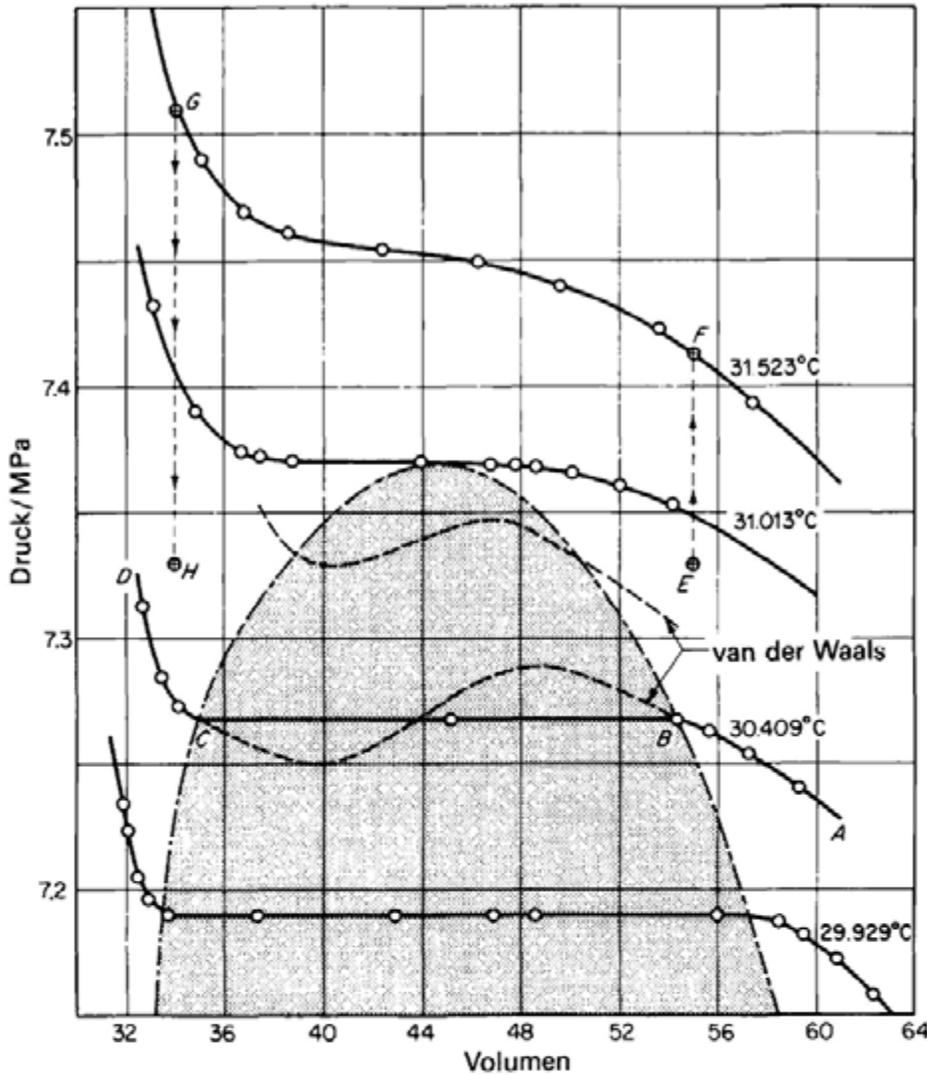
diesem konstantem Druck bis zum Punkt *C* ab, bei dem der gesamte Dampf in Flüssigkeit umgewandelt ist. Der folgende Kurvenast *CD* ist die 303,559-K-Isotherme des flüssigen Kohlenstoffdioxids. Wegen der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten verläuft sie sehr steil.

Bei den höheren Isothermen rücken die beiden Knickpunkte *B* und *C* immer näher zusammen, bis sie schließlich bei 304,163 K (31,013 °C), der kritischen Temperatur, zusammenfallen. Ab dieser Isotherme kommt es auch bei höchsten Drücken nicht mehr zur Bildung einer zweiten Phase. Der Zustand oberhalb der kritischen Temperatur wird als *fluider Zustand* bezeichnet.

Vom flüssigen über den fluiden zum gasförmigen Zustand finden wir eine *Kontinuität der Zustände*. Diese Tatsache soll durch Verfolgen des Weges *EFGH* in Abb. 2.4 erläutert werden. Das Gas wird im ersten Schritt von *E*, unterhalb  $T_k$ , nach *F*, oberhalb  $T_k$ , gebracht, wobei das Volumen konstant gehalten wird. Es wird dann isotherm komprimiert (von *F* nach *G*) und schließlich bei konstantem Volumen von *G* nach *H* abgekühlt. Am Punkt *H*, unterhalb  $T_k$ , liegt Kohlenstoffdioxid nun als Flüssigkeit vor, obwohl es in keinem Abschnitt unseres Weges *EFGH* vom gasförmigen zum flüssigen CO<sub>2</sub> zur Bildung zweier Phasen kam!

## 2.8 Reale Gase – Virialgleichungen

Für reale, d. h. nicht ideale Gase wurden viele verschiedene Zustandsgleichungen vorgeschlagen. Diese wurden aus unterschiedlichen Modellvorstellungen entwickelt oder basieren auf unterschiedlichen Vorstellungen über die Anpassung empirischer Gleichungen an die *PVT*-Werte realer Gase. Der allgemeinste Weg der Anpassung



**Abbildung 2.4** Isothermen von Kohlenstoffdioxid in der Umgebung der kritischen Temperatur von 31,013 °C. Das Zweiphasengebiet Flüssigkeit/Gas ist gerastert. [A. Michels, B. Blaisse und C. Michels, *Proc. R. Soc. Lond. A* 160, 367 (1937)].

einer Gleichung an experimentelle Daten ist die Verwendung einer Potenzreihe. Da Abweichungen vom idealen Verhalten von der Gasdichte abhängen, scheint es vernünftig, die Zustandsgleichung als Potenzreihe von  $n/V$  darzustellen und so viele Potenzglieder zu verwenden, daß die Anpassung an die experimentellen  $PVT$ -Werte mit der gewünschten Genauigkeit erfolgt. Die Gleichung, die man auf diese Weise erhält, nennt man eine *Virialgleichung* (lat. *vir*, Kraft):

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \frac{n^3D(T)}{V^3} + \dots \quad (2.16)$$

Die temperaturabhängigen Koeffizienten  $B(T)$ ,  $C(T)$  usw. sind die zweiten, dritten usw. *Virialkoeffizienten*.

Virialkoeffizienten werden auch in anderen Bereichen der physikalischen Chemie benutzt, und zwar besonders in der Theorie der Lösungen. Die Virialgleichung (2.16) dient auch als Grundlage für theoretische Berechnungen mit Hilfe des statistischen Modells der nichtidealen Gase; dabei stellt sich heraus, daß  $B(T)$  die Abweichung vom idealen Verhalten repräsentiert, die auf der Wechselwirkung zwischen Molekülpaaaren beruht.

Inwieweit die Virialgleichung eine gute Anpassung an das Experiment liefert, zeigen die folgenden Ergebnisse für Argon bei 298 K.

$P/\text{kPa}$	$\frac{PV}{nRT}$	$=$	$1$	$+$	$B\left(\frac{n}{V}\right)$	$+$	$C\left(\frac{n}{V}\right)^2$	$+$	Rest
$10^2$			1	-	0,00064	+	0,00000	+	0,00000
$10^3$			1	-	0,00648	+	0,00020	-	0,00007
$10^4$			1	-	0,06754	+	0,02127	-	0,00036
$10^5$			1	-	0,38404	+	0,68788	+	0,37232

Bei  $10^5$  kPa genügen die ersten drei Glieder offensichtlich nicht mehr für eine gute Anpassung.

In Abb. 2.5 sind die zweiten Virialkoeffizienten  $B(T)$  einiger Gase in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Wir erkennen, daß sich die Gase bezüglich dieser Werte, die ein Maß für ihre Abweichung vom idealen Verhalten sind, beträchtlich voneinander unterscheiden.

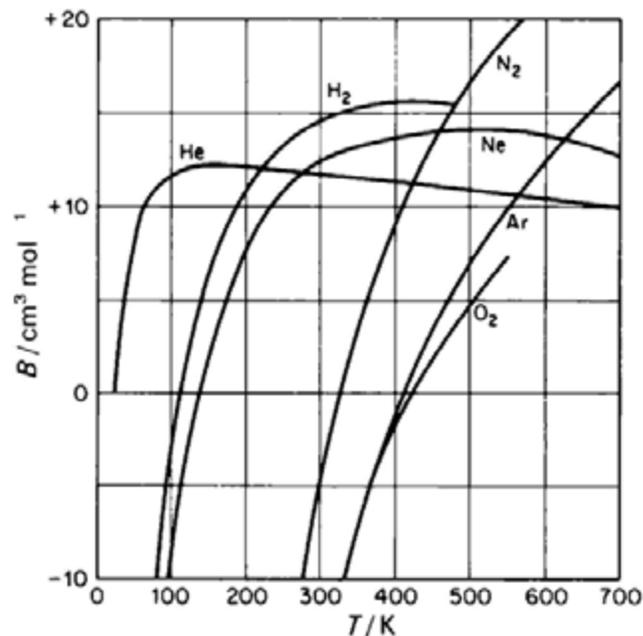


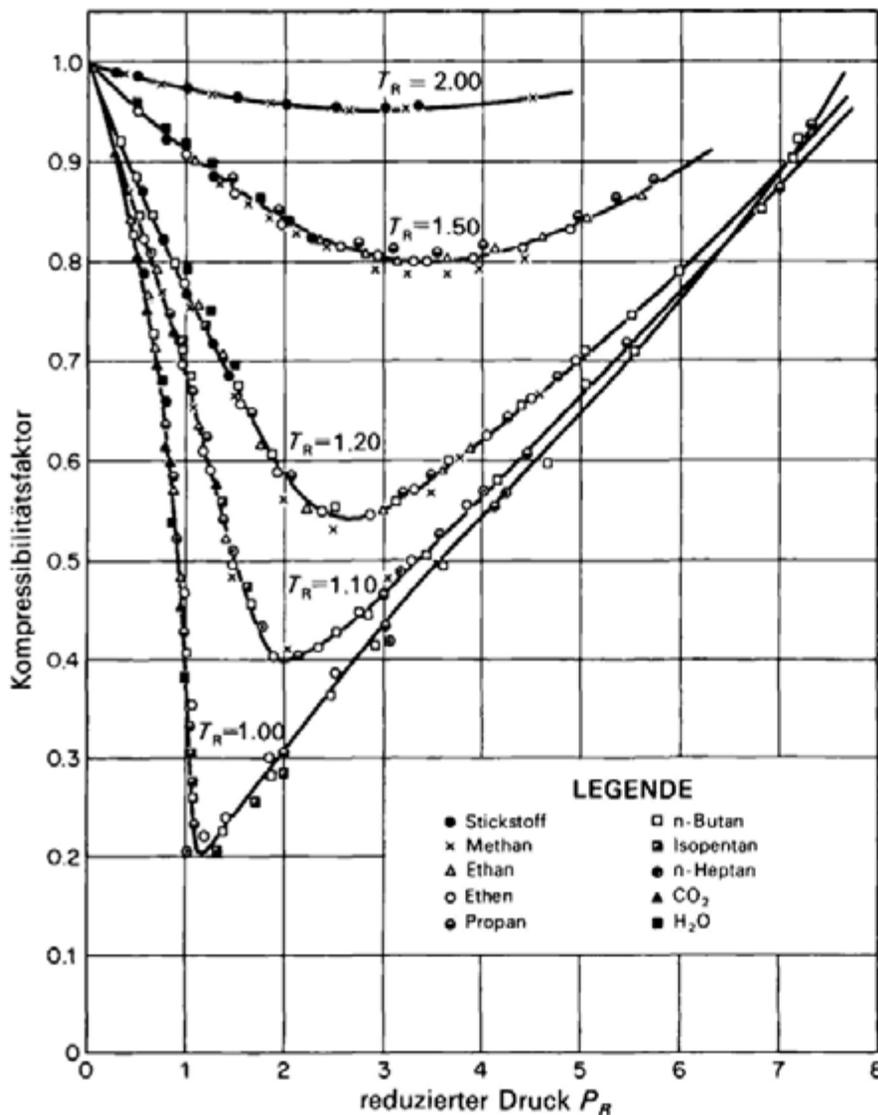
Abbildung 2.5 Die zweiten Virialkoeffizienten  $B$  einiger Gase als Funktion der Temperatur.

## 2.9 Korrespondierende Zustände

Die Quotienten aus den aktuellen Werten von  $P$ ,  $V$  und  $T$  und den entsprechenden kritischen Werten  $P_k$ ,  $V_k$  und  $T_k$  werden als *reduzierter Druck*, *reduziertes Volumen* bzw. *reduzierte Temperatur* bezeichnet:

$$P_R = \frac{P}{P_k}, \quad V_R = \frac{V}{V_k}, \quad T_R = \frac{T}{T_k} \quad (2.17)$$

J. H. van der Waals konnte 1881 zeigen, daß bei mäßigen Drücken alle Gase in recht guter Näherung ein und derselben Zustandsgleichung gehorchen, die auf diesen



**Abbildung 2.6** Der Kompressibilitätsfaktor  $z$  als Funktion der reduzierten Zustandsvariablen  $T_R$  und  $P_R$ . [Gouq-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.* 38, 803 (1946)].

reduzierten Variablen  $P_R$ ,  $V_R$  und  $T_R$  basiert, d. h. in der Gleichung  $V_R = F(P_R, R_R)$  hat  $F$  für alle Gase die gleiche Form. Van der Waals bezeichnete diese Tatsache als das *Prinzip der korrespondierenden Zustände*. Bei strenger Gültigkeit des Prinzips wäre der kritische Quotient  $P_k V_k/nRT_k$  für alle Gase gleich. Tatsächlich schwankt sein Wert jedoch bei den gängigen Gasen zwischen 0,20 und 0,33. Trotzdem ist das Prinzip der korrespondierenden Zustände von großer Wichtigkeit, denn es zeigt auf, daß die Abweichungen vom idealen Verhalten nicht von den Absolutwerten von  $P$ ,  $V$ ,  $T$ , sondern von den reduzierten Werten  $P_R$ ,  $V_R$ ,  $T_R$  abhängen, in die das individuelle Verhalten des betrachteten Gases einfließt.

Ein gebräuchlicher Weg zur Anpassung der  $PVT$ -Daten realer Gase ist die Einführung eines Kompressibilitätsfaktors  $z$  in die ideale Gasgleichung:

$$PV = znRT \quad (2.18)$$

Da das Verhalten realer Gase bei hohen Drücken vor allem in der chemischen Verfahrenstechnik große Bedeutung hat, wurde die Abhängigkeit dieses Faktors von  $P$  und  $T$  eingehend untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß  $z$  auch bei ziemlich hohen Drücken in guter Näherung eine universelle Funktion der reduzierten Variablen  $P_R$  und  $T_R$  ist:

$$z = F(P_R, T_R) \quad (2.19)$$

In Abb. 2.6 ist dieses Verhalten für verschiedene Gase dargestellt, indem der Faktor  $z = PV/nRT$  bei verschiedenen reduzierten Temperaturen gegen den reduzierten Druck aufgetragen wurde. Bei den mäßigen Drücken des Diagramms beträgt der maximale Fehler dieser Anpassung nur ungefähr 1%.

**Beispiel 2.5** Für Xenon ist  $T_k = 289,7$  K und  $P_k = 5,88$  MPa. Schätzen Sie aus dem Kompressibilitätsfaktor (siehe Abb. 2.6) das Volumen von 1 mol Xenon bei  $P = 12,47$  MPa und  $T = 320$  K ab. Vergleichen Sie dieses Volumen mit dem Volumen eines idealen Gases bei denselben Bedingungen.

$P_R = 2,12$ ,  $T_R = 1,10$ . Nach Abb. 2.6 ist  $z = 0,42$ . Mit diesen Werten folgt

$$V = znRT/P = \frac{(0,42)(1 \text{ mol})(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(320 \text{ K})}{12,47 \cdot 10^6 \text{ Pa}} = 8,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Das Volumen eines idealen Gases wäre  $V = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ .

## 2.10 Die Van-der-Waals-Gleichung

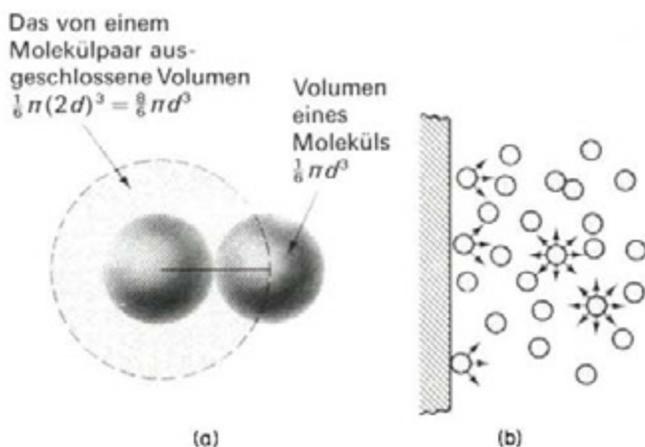
Zur Beschreibung des Verhaltens realer Gase wurde eine ganze Reihe von Zustandsgleichungen entwickelt. Eine davon war die Virialgleichung (2.16). Die berühmteste und am weitesten verbreitete ist jedoch diejenige von van der Waals, der sich zuerst 1873 mit der Aufstellung einer Zustandsgleichung für reale Gase befaßte. Er entwickelte ein kinetisches Modell des *nichtidealen* Gases, in dem die beiden grundlegenden Postulate des kinetischen Modells für das *ideale* Gas modifiziert sind. Anstatt als Punktmassen werden die Gasmoleküle darin als starre Kugeln angesehen, und anstatt davon auszugehen, daß zwischen den Teilchen keinerlei Wechselwirkung besteht, werden intermolekulare Anziehungskräfte berücksichtigt, die bei entsprechenden Zustandsbedingungen zur Kondensation des Gases führen. In Abb. 2.7 sind diese beiden Prämissen des Modells von van der Waals anschaulich dargestellt.

Zwei starre Molekülkugeln derselben Art können sich einander nur soweit nähern, daß der Abstand ihrer Mittelpunkte gleich dem Moleküldurchmesser  $d$  ist. Deshalb muß man für jedes Molekülpaar ein Volumen  $\frac{4}{3}\pi d^3 = 8v_m$  vom gesamten Gasvolumen  $V$  abziehen; hierin ist  $v_m$  das Volumen eines einzelnen Moleküls. Von  $nL$  Molekülen wird folglich das Volumen  $nL(4v_m) = nb$  beansprucht. Der Faktor  $b$  heißt *Kovolumen* und ist eine Stoffkonstante, die für jede Gasart einen ganz bestimmten Wert hat. Mit dieser Korrektur ändert sich die ideale Gasgleichung zu

$$P(V - nb) = nRT \quad (2.20)$$

Gl. (2.20) ist bei hohen Temperaturen und hohen Drücken, bei denen die Verminderung des freien Volumens eine größere Rolle als die intermolekularen Kräfte spielt, eine nützliche Beziehung.

Die Korrektur der intermolekularen Kräfte führte van der Waals auf folgende Weise durch: Da diese Kräfte jeweils zwischen Molekülpaaren wirken, müssen sie mit dem *Quadrat* der Konzentration,  $(n/V)^2$ , zunehmen, und der reale Druck  $P$  wird gegenüber dem Druck des idealen Gases um den Betrag  $a(n/V)^2$  vermindert. Der



**Abbildung 2.7** Van-der-Waals-Korrekturen für reale Gase: (a) Kovolumen; (b) intermolekulare Kräfte.

Faktor  $a$  ist wie  $b$  eine Stoffkonstante. Das Resultat beider Korrekturen an der idealen Gasgleichung ist die Van-der-Waals-Zustandsgleichung für reale Gase:

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT \quad (2.21)$$

Einige Zahlenwerte von Van-der-Waals-Konstanten wurden bereits in Tab. 2.3 aufgeführt. Die Van-der-Waals-Gleichung beschreibt das  $PVT$ -Verhalten realer Gase in denjenigen Fällen gut, in denen die Abweichung vom idealen Verhalten nur mäßig groß ist. Dies macht z. B. die folgende Tabelle deutlich, in der der Quotient  $PV(\text{ber.})/PV(\text{exp.})$  für Kohlenstoffdioxid bei 321,15 K und verschiedenen Drücken  $P/P^\circ$  ( $P^\circ = 101,32 \text{ kPa}$ ) angegeben ist:

$P/P^\circ$	1	10	50	100	200	500	1000
$\frac{PV(\text{ber. nach Gl. 2.21})}{PV(\text{exp.})}$	1,001	1,01	1,04	1,28	1,34	1,35	1,35

In Abb. 2.4 sind die theoretischen Isothermen, die sich aus der Van-der-Waals-Gleichung ergeben, gestrichelt eingezeichnet. Die Gleichung gibt das  $PV$ -Verhalten realer Gase im Zweiphasengebiet nicht richtig wieder, sondern liefert ein Druckmaximum und ein Druckminimum. Bei der kritischen Temperatur fallen diese beiden Extrema zu einem Wendepunkt zusammen.

## 2.11 Flüssigkeiten

Sowohl Flüssigkeiten als auch Gase sind *gestaltlose Medien*. Oberhalb der kritischen Temperatur kann man nicht mehr zwischen Flüssigkeiten und Gasen unterscheiden. Unterhalb dieser Temperatur können die flüssige Phase und die Gasphase im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Bringt man eine reine Flüssigkeit in ein evakuiertes Gefäß, dann verdampft sie so lange, bis entweder alle Flüssigkeit verbraucht ist oder sich ein bestimmter Grenzdruck  $P^\bullet$ , der *Dampfdruck* der Flüssigkeit bei einer Temperatur  $T$ , eingestellt hat. Bei  $P^\bullet$  und  $T$  liegen Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht nebeneinander vor. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist dann genauso groß wie die Kondensationsgeschwindigkeit, so daß die Stoffmenge in jeder Phase *per saldo* konstant bleibt, solange die Temperatur oder das Volumen des Gefäßes nicht geändert werden.

In Flüssigkeiten ist sowohl die Abstoßungs- als auch die Anziehungsenergie groß

im Vergleich zur kinetischen Energie der Moleküle, und die Kohäsionskräfte können auch nicht wie bei Gasen als die Summe der Anziehungskräfte zwischen Molekülpaa-*ren* aufgefaßt werden. Aus diesen Gründen war es bis jetzt noch nicht möglich, für Flüssigkeiten geeignete theoretische Zustandsgleichungen zu entwickeln.

Wenn die Van-der-Waals-Gleichung das  $PVT$ -Verhalten von Flüssigkeiten auch nur unzulänglich beschreibt, vermittelt sie uns doch wertvolle Vorstellungen von ihrer Natur. Sie zeigt uns die Kontinuität der Zustände zwischen Flüssigkeit und Gas und die Existenz eines kritischen Punktes und macht uns die Wichtigkeit der intermolekularen Kräfte bewußt. Die nur über kurze Entfernungen wirksamen Anziehungskräfte in Flüssigkeiten, die durch die Konstante  $a$  in der Van-der-Waals-Gleichung repräsentiert werden, führen zur Kondensation des Dampfes, wenn die Temperatur unterhalb  $T_k$  liegt und die Dichte des Systems groß genug wird.

## 2.12 Kompressibilität und Volumenausdehnungskoeffizient

Die Änderung von  $V$  mit  $P$  bei konstantem  $T$  wird als die *Kompressibilität*  $\beta$  eines Stoffes bezeichnet:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.22)$$

Bei der Variation von  $V$  mit  $P$  handelt es sich um eine partielle Ableitung, weil  $V(P, T)$  sowohl eine Funktion von  $P$  als auch von  $T$  ist und  $T$  bei der Variation konstantgehalten wird. Normalerweise nimmt das Volumen bei einer Druckerhöhung ab, so daß  $(\partial V/\partial P)_T$  negativ ist. Wegen des negativen Vorzeichens in Gl. (2.22) ergeben sich dann positive Werte für  $\beta$ .

Die Änderung von  $V$  mit  $T$  bei konstantem  $P$  wird durch den *Volumenausdehnungskoeffizienten*  $\alpha$  beschrieben:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.23)$$

Sowohl  $\alpha$  als auch  $\beta$  sind zwar ihrerseits Funktionen von  $P$  und  $T$ , können aber innerhalb nicht zu großer Bereiche dieser Variablen als konstant angesehen werden.

Zwischen dem vollständigen Differential einer Zustandsfunktion (wie z. B.  $V$ ) und den partiellen Koeffizienten (wie z. B.  $\alpha$  und  $\beta$ ) besteht ein nützlicher mathematischer Zusammenhang. Das vollständige Differential von  $V(T, P)$  ist

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.24)$$

Der einzige Weg zur Berechnung der Änderung von  $V$  bei einer Änderung von  $T$  nach  $T + dT$  und von  $P$  nach  $P + dP$  besteht darin, einmal die Temperatur und einmal den Druck konstantzuhalten. Dies ist in Gl. (2.24) ausgedrückt.

Angenommen,  $\alpha$  und  $\beta$  für einen Stoff sind uns bekannt und wir wollen  $(\partial P/\partial T)_V$ , die Druckänderung mit der Temperatur bei konstantem Volumen, berechnen. Diese Größe könnte z. B. für die Sicherheit bei der Lagerung von Chemikalien und Gasen in geschlossenen Behältern wichtig sein. Für  $V = \text{const.}$  ist  $dV = 0$ ; mit Gl. (2.24) folgt  $0 = (\partial V/\partial T)_P dT + (\partial V/\partial P)_T dP$  und nach Umstellung

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.25)$$

**Beispiel 2.6** Ein Quecksilberthermometer, dessen Kapillare bei  $50^\circ\text{C}$  vollkommen gefüllt ist, wird auf  $52^\circ\text{C}$  überhitzt. Welcher Druck herrscht dann in der Kapillare?

Bei  $50^\circ\text{C}$  ist für Quecksilber  $\alpha = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  und  $\beta = 3,80 \cdot 10^{-8} \text{ kPa}$ . Aus Gl. (2.25) folgt  $(\partial P/\partial T)_V = \alpha/\beta = 4660 \text{ kPa/K}$ . Für  $\Delta T = 2 \text{ K}$  ist  $\Delta P = 9320 \text{ kPa}$ . Einem solchen Druck kann die Kapillare natürlich nicht standhalten. Dieses Beispiel möge davor warnen, irgendeine Substanz in einem geschlossenen Behälter zu erwärmen, bevor nicht durch eine Berechnung sichergestellt wurde, daß der Enddruck innerhalb der Sicherheitsgrenze liegt.

## 2.13 Der feste Zustand

Die drei Aggregatzustände werden oft durch ihre mechanischen Eigenschaften unterschieden. Feststoffe und Flüssigkeiten haben abgegrenzte Volumina, während Gase sich so lange ausdehnen, bis sie den ihnen zur Verfügung stehenden Raum ganz ausfüllen. Feststoffe haben eine ganz bestimmte Gestalt, während die Gestalt von Flüssigkeiten und Gasen unter typischen Versuchsbedingungen von den Behältern bestimmt wird, in denen sie sich befinden. Wenn auf Feststoffe kleine Kompressions- oder Scherkräfte einwirken, werden sie elastisch verformt. Flüssigkeiten reagieren dagegen auf Scherkräfte, indem sich Flüssigkeitsschichten gegeneinander verschieben (*viskoses Fließen*).

In Gasen bewegen sich die Moleküle ungeordnet durch den Raum. Abgesehen von

vorübergehenden Assoziationen zu Molekülpaaren ist ihre Verteilung zu jedem Zeitpunkt statistisch. In Flüssigkeiten kommt es zu regelmäßigen Anordnungen von Molekülen, die aber jeweils nur Bruchteile von Sekunden bestehen und nicht mehr als einige hundert Moleküle umfassen. In Feststoffen hingegen sind die geordneten Bereiche sehr groß und der Ordnungszustand hat eine im Prinzip unbegrenzte Lebensdauer.

In Abschn. 2.7 haben wir die Kontinuität der Zustände zwischen Gas und Flüssigkeit angesprochen. Zwischen Gas und Feststoff oder zwischen Flüssigkeit und Feststoff existiert keine solche Kontinuität. Es gibt keinen stetigen Weg von der Unordnung zur Fernordnung. Der Übergang vom flüssigen oder gasförmigen in den festen Zustand erfolgt immer diskontinuierlich, wobei zwischen dem festen Zustand und den beiden fluiden Zuständen eine definierte Phasengrenzfläche auftritt.

Auch für Feststoffe wurden empirische Zustandsgleichungen entwickelt, die den experimentellen  $PVT$ -Werten angepaßt sind. Für die meisten Zwecke verwendet man jedoch die tabellierten Werte der Zustandsgrößen, am häufigsten die der Kompressibilität und des Volumenausdehnungskoeffizienten.

## 2.14 Phasen

Vorgänge wie das Schmelzen von Eis, die Verdampfung von Benzol oder die Umwandlung von Graphit in Diamant bezeichnet man als Änderungen des Aggregatzustandes oder als *Phasenumwandlungen*. Charakteristisch für solche Umwandlungen ist die *diskontinuierliche* Änderung von Systemeigenschaften bei bestimmten Drücken und Temperaturen. Wir unterscheiden Phasenumwandlungen von chemischen Umwandlungen, die bei chemischen Reaktionen ablaufen, und von physikalischen Prozessen wie Kompression und Expansion, die bei Druck- und Temperaturänderungen *kontinuierlich* erfolgen. Speziell im festen Zustand gibt es aber nicht immer eine klare Trennlinie zwischen Phasenumwandlungen und chemischen Umwandlungen, weil manche feste Phasen eine gewisse Bandbreite der Zusammensetzung haben, innerhalb der ihre Struktur verschiedene Grade an Fehlordnung aufweist.

J. Willard Gibbs definierte eine Phase als einen mechanisch abtrennbaren Teil eines Systems, in dem sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die physikalischen Eigenschaften überall gleich sind. Beispiele für Phasen sind der Inhalt einer Druckluftflasche, ein Krug mit Rum oder ein Eisblock. Durch bloße Aufteilung entsteht noch keine neue Phase: wird der Eisblock zerkleinert, bildet die Gesamtheit der Stücke nach wie vor eine einzige Phase. Dabei setzen wir voraus, daß die Änderung der Oberflächengröße keinen merklichen Einfluß auf die Eigenschaften eines Stoffes hat.

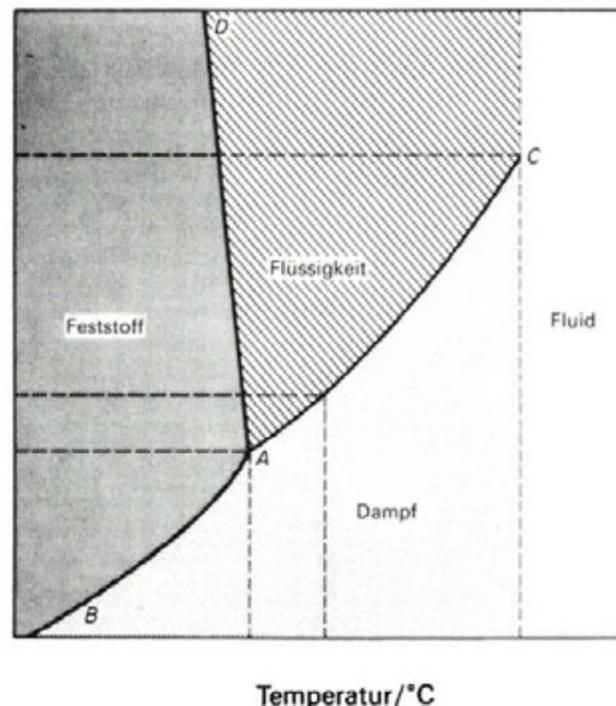
Systeme, die nur aus einer Phase bestehen, werden als *homogen* bezeichnet, Systeme mit mehr als einer Phase dagegen als *heterogen*. Ein Gemisch aus Wasser und Eis

ist z. B. ein zweiphasiges heterogenes System (Ist Blut ein einphasiges System?). Systeme, die nur Gase enthalten, können im Gleichgewichtszustand nur einphasig sein. In Systemen, die ganz aus Flüssigkeiten bestehen, können im Gleichgewicht je nach der gegenseitigen Löslichkeit der Flüssigkeiten eine oder mehrere Phasen vorliegen. Solche Systeme können sogar oberhalb der kritischen Temperatur der Flüssigkeiten heterogen bleiben. Die gegenseitige Löslichkeit von Feststoffen ist normalerweise begrenzt; deshalb können in Feststoffsystemen im Gleichgewicht viele verschiedene feste Phasen koexistieren.

## 2.15 Phasengleichgewichte

Wir werden uns im folgenden häufig mit Systemen befassen, in denen Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Ein wichtiges Beispiel für ein solches System ist das Wasser. Im Phasendiagramm der Abb. 2.8. ist das Verhalten von Wasser bei relativ kleinen Drücken dargestellt, bei denen als einzige feste Form des Wassers das gewöhnliche Eis (Eis I) auftritt.

Die Flächen im Diagramm repräsentieren Druck- und Temperaturbereiche, in denen Eis, flüssiges Wasser oder Wasserdampf als einzelne Phasen beständig sind (Einphasengebiete). Die Grenzlinien zwischen diesen Flächen geben die  $P, T$ -Paare an,



**Abbildung 2.8** Phasendiagramm von Wasser bei niedrigem Druck (nicht maßstabsgerecht).

bei denen im Gleichgewicht *zwei* verschiedene Phasen vorliegen. Die Linie  $AB$ , die Koexistenzlinie von Eis und Wasserdampf, ist die *Sublimationsdruckkurve* von Eis. Die Linie  $AC$  ist die *Dampfdruckkurve* von flüssigem Wasser; sie endet am Punkt  $C$ , dem kritischen Punkt des Wassers, bei  $T_k = 647,2 \text{ K}$  ( $\approx 374^\circ\text{C}$ ) und  $P_k = 22,06 \text{ MPa}$ . Die Linie  $AD$  ist die *Schmelzdruckkurve* von Eis I.

Die Werte von  $T$ , die zu  $P^\circ$  auf den Kurven  $AD$  und  $AC$  gehören, sind der Normal-schmelzpunkt des Eises bzw. der Normalsiedepunkt des Wassers.

Der Punkt  $A$  bei  $T_t = 273,16 \text{ K}$  ( $0,01^\circ\text{C}$ ) und  $P_t = 610 \text{ Pa}$  ist der *Tripelpunkt* des Systems Eis I/Wasser/Wasserdampf, bei dem alle drei Phasen nebeneinander existenzfähig sind. Die Temperatur  $T_t$  ist der Fixpunkt für die Definition der SI-Basiseinheit Kelvin.

Phasendiagramme können für alle reinen Stoffe, aber auch für Systeme mit zwei oder mehr Stoffen gezeichnet werden, wenn die notwendigen experimentellen Daten bekannt sind.

## 2.16 Komponenten

Die qualitative Zusammensetzung eines Systems wird durch die Angabe seiner *Komponenten* vollständig beschrieben. Das Wort Komponente wird dabei gegenüber der Umgangssprache in eingeschränkter Bedeutung gebraucht: Die Anzahl der Komponenten  $c$  ist die kleinste Anzahl chemisch unterschiedlicher Bestandteile, die notwendig sind, um die Zusammensetzung jeder Phase eines Systems vollständig zu beschreiben.

Ein praktischer Weg zur Ermittlung der Anzahl der Komponenten besteht darin, diese der Differenz zwischen der Anzahl *unabhängiger Bestandteile* und der Anzahl der verschiedenen chemischen Reaktionen zwischen diesen Bestandteilen gleichzusetzen. Die Anzahl der *unabhängigen* Bestandteile ist dabei gleich der Anzahl aller Bestandteile, vermindert um die Anzahl der einschränkenden Bedingungen wie Stoffbilanz oder Elektroneutralität. Diese zunächst vielleicht etwas verwirrenden Aussagen wollen wir uns an zwei Beispielen klarmachen. (1) Das System aus Calciumcarbonat, Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid enthält drei verschiedene chemische Bestandteile, nämlich  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$ , zwischen denen eine Reaktion ablaufen kann, nämlich  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Folglich beträgt die Anzahl der Komponenten  $c = 3 - 1 = 2$ . Die chemische Zusammensetzung der festen Phase  $\text{CaCO}_3$  könnte als  $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$  angegeben werden. (2) In dem System, das durch Mischen von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, kann die Zusammensetzung in jeder Phase mit Hilfe von vier Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$ ) plus  $\text{H}_2\text{O}$  spezifiziert werden. Eine chemische Reaktion findet nicht statt. Wegen der Elektroneutralitätsbedingung muß  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ = \text{Cl}^- + \text{Br}^-$  sein. Deshalb ist  $c = 5 - 1 = 4$ .

## 2.17 Freiheitsgrade

Die Werte der intensiven physikalischen Größen in Phasengleichgewichten sind unabhängig davon, wie groß die Anteile der einzelnen Phasen sind. Der Dampfdruck über flüssigem Wasser hängt z. B. in keiner Weise vom Volumen des Behälters ab und auch nicht davon, ob nur wenige Kubikmillimeter oder viele Kubikmeter Wasser im Gleichgewicht mit der Gasphase stehen. In gleicher Weise ist die Konzentration einer gesättigten Salzlösung bei konstanter Temperatur eine feste Größe, auf die die Masse des ungelösten Salzes, das mit der Lösung im Phasengleichgewicht steht, keinen Einfluß hat.

Bei der Diskussion von Phasengleichgewichten interessieren wir uns deshalb nicht für die extensiven (massenabhängigen) Variablen, sondern nur für die intensiven Größen wie Temperatur, Druck oder Konzentration. Nur eine bestimmte Anzahl dieser Variablen kann unabhängig voneinander variiert werden; die Werte der übrigen werden durch die gewählten Werte der unabhängigen Variablen und durch die Gleichgewichtsbedingungen festgelegt. Die Anzahl der intensiven Zustandsgrößen, die in einem System unabhängig voneinander variiert werden können, ohne daß sich die Anzahl der Phasen verändert, bezeichnet man als die *Anzahl der Freiheitsgrade*  $f$  des Systems, manchmal auch als seine *Varianz*.

Der Zustand einer bestimmten Stoffmenge eines reinen Gases kann z. B. durch die Angabe von zwei der drei Variablen Druck, Temperatur und Dichte eindeutig beschrieben werden, da der Wert der dritten Variablen durch die anderen beiden eindeutig festgelegt ist. Das System hat deshalb zwei Freiheitsgrade – es ist ein *bivariantes* System. Im System Wasser/Wasserdampf genügt die Angabe einer einzigen Variablen zur Zustandsbeschreibung, denn der Gleichgewichtsdampfdruck über flüssigem Wasser wird durch die Temperatur eindeutig festgelegt. Dieses System ist *univariant*, d. h. es besitzt nur einen Freiheitsgrad.

## 2.18 Das Phasengesetz

Befindet sich ein System, das eine oder mehrere Phasen und einen oder mehrere Bestandteile enthält, im Gleichgewicht, dann besteht zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade  $f$ , der Anzahl der Komponenten  $c$  und der Anzahl der Phasen  $p$  ein wichtiger Zusammenhang, der durch das berühmte *Phasengesetz* von Gibbs (1878) mathematisch formuliert wird:

$$f = c - p + 2 \quad (2.26)$$

Wir können dieses Gesetz folgendermaßen ableiten. Der Druck  $P$  und die Temperatur  $T$  sind zwei intensive Zustandsvariable, die durch die Zahl 2 im Phasengesetz berücksichtigt werden. Die verbleibenden  $c - p$  Freiheitsgrade sind die Konzentra-

tionsangaben, die zur vollständigen Beschreibung des Gleichgewichtszustandes des Systems notwendig sind. Alle Konzentrationen in einer Phase mit  $c$  Komponenten werden durch die Angabe von  $c - 1$  Werten eindeutig festgelegt, da sich der Wert für eine der Komponenten als Differenz ergibt. Enthält z. B. eine Phase mit den drei Stoffen A, B und C, 50 % A und 30 % B, muß der Anteil von C die Differenz zu 100 %, also 20 % betragen. Bei  $p$  Phasen existieren demnach  $p(c - 1)$  Konzentrationsvariablen.

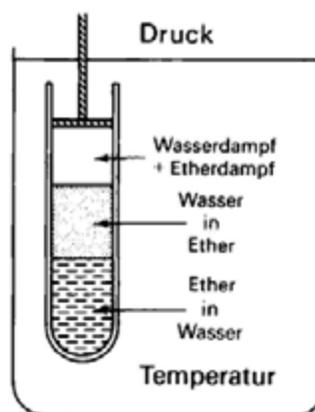
Das Konzentrationsverhältnis jeder Komponente in den unterschiedlichen Phasen wird durch Verteilungskoeffizienten  $K_d$  festgelegt. Für eine Komponente  $j$  in zwei Phasen a und b gilt z. B.

$$\frac{c_j^a}{c_j^b} = K_d^{ab} \quad (2.27)$$

Solche Verteilungskoeffizienten sind bei der Stofftrennung durch Extraktion von großer praktischer Bedeutung. Im Augenblick wollen wir uns aber nur klarmachen, daß die Konzentration einer Komponente in unterschiedlichen Phasen im Gleichgewicht durch Beziehungen in Form der Gl. (2.27) festgelegt wird. Für jede Komponente gibt es in  $p$  Phasen  $(p - 1)$  solcher Beziehungen, für  $c$  Komponenten demnach insgesamt  $c(p - 1)$ .

Die Anzahl der Konzentrationsvariablen, vermindert um die Anzahl der einschränkenden Bedingungen, beträgt also  $p(c - 1) - c(p - 1) = c - p$ . Durch Addition von 2 (für die Variablen  $P$  und  $T$ ) folgt das Phasengesetz  $f = c - p + 2$ .

**Beispiel 2.7** Das System in Abb. 2.9 besteht aus zwei verschiedenen Lösungen, nämlich Diethylether in Wasser und Wasser in Diethylether, die bei 293 K und 59,3 kPa mit einer Gasphase im Gleichgewicht stehen. Wie viele Freiheitsgrade hat dieses System?



**Abbildung 2.9** Ein System mit zwei Komponenten und drei Phasen.

Mit  $c = 2$  und  $p = 3$  folgt  $f = c - p + 2 = 1$ . Das System ist univariant. Wird z. B. die Temperatur festgelegt, ist dadurch der Druck und die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen eindeutig bestimmt.

## 3 Molekülenergien

Soweit wir wissen, wurde das Wort „Energie“ zuerst von d'Alembert in der Französischen Enzyklopädie von 1785 benutzt. Das *Konzept* der Energie hat dagegen eine viel längere Geschichte. Es wurde zuerst in der Mechanik angewendet und dann auf die thermischen Eigenschaften der Stoffe und auf elektrische und chemische Veränderungen ausgedehnt. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik handelt ausschließlich von der Energie. Er besagt, daß Energie weder erzeugt noch vernichtet werden kann (Satz von der Erhaltung der Energie). Die Thermodynamik beschäftigt sich sehr häufig mit der Energie, die bei physikalischen und chemischen Prozessen ausgetauscht wird.

In diesem Kapitel stellen wir die verschiedenen Energieformen vor. Zuerst behandeln wir die Energie von Molekülen nach der klassischen Newtonschen Mechanik. Dann zeigen wir, wie die Chemiker diese Energien durch die Messung der Wärmekapazitäten untersuchen können. Durch diese Messungen wird die Unzulänglichkeit der klassischen Behandlung deutlich und die Notwendigkeit für einen quantenmechanischen Ansatz offenbar.

In Kap. 4 behandeln wir dann die Energieniveaus von Molekülen auf der Grundlage der Quantenmechanik und zeigen, wie diese die experimentellen spektroskopischen Daten erklären kann. In Kap. 5 wird schließlich eines der wichtigsten Prinzipien der physikalischen Chemie eingeführt, das im Boltzmannschen Verteilungsgesetz formuliert ist. Damit können wir das Konzept des thermischen Gleichgewichts verstehen, das die Grundlage für die Thermodynamik darstellt. Wir lernen, wie die Moleküle auf die einzelnen Energiezustände verteilt sind und wie die Wärmekapazität vom molekularen Standpunkt aus interpretiert werden kann. Schließlich werden wir zu dem wichtigen Ergebnis kommen, daß mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung eine grundlegende molekulare Definition der Temperatur möglich ist.

### 3.1 Die Interpretation der Thermodynamik auf molekularer Grundlage

Alle Berechnungen und Vorhersagen der Thermodynamik beruhen auf Daten, die sich auf die *Stoffeigenschaften* chemischer Substanzen beziehen. Die Thermodynamik beschreibt also z. B. das Verhalten eines Mols  $\text{CH}_4$ , eines Mikromols DNA usw., sagt aber überhaupt nichts über das *einzelne*  $\text{CH}_4$ - oder DNA-Molekül aus. Die Thermodynamik beschäftigt sich ausschließlich mit großen Stoffaggregationen (Masse typischerweise  $> 10^{-18}$  kg). Die Eigenschaften derart großer Molekül- oder Atomanhäufungen werden *makroskopische* Eigenschaften genannt. Im Gegensatz dazu befaßt sich ein Spektroskopiker, der die Energiezustände eines einzelnen Atoms oder Moleküls bestimmt, mit *mikroskopischen* Eigenschaften.

Die Einteilung von Systemen oder Eigenschaften in mikroskopische und makroskopische ist wichtig. Die Thermodynamik ist eine makroskopische Wissenschaft, und darin liegt ihre wesentliche Stärke. Sie macht ins einzelne gehende und genaue Vorhersagen über die Gleichgewichtseigenschaften makroskopischer chemischer Systeme, ohne dabei auf die Kenntnis der Eigenschaften der einzelnen Atome oder Moleküle angewiesen zu sein. Sie verwendet ausschließlich makroskopische Stoffeigenschaften. Da diese auch in komplexen Systemen verhältnismäßig leicht zugänglich sind, ist die Thermodynamik für die Chemiker ein Werkzeug von hohem praktischem Nutzen.

Andererseits können Gleichgewichtseigenschaften von Systemen aber auch auf molekularer Grundlage behandelt werden. Damit befaßt sich ein besonderer Zweig der theoretischen Chemie, die *statistische Thermodynamik*, die in Kap. 12 behandelt wird. Wir werden jedoch einige qualitative Konzepte der statistischen Thermodynamik schon früher einführen, da sie für das Verständnis der makroskopischen oder *klassischen Thermodynamik* nützlich sind. Wir wollen uns dabei aber immer darüber im klaren bleiben, daß die klassische Thermodynamik von jeglicher Kenntnis mikroskopischer Eigenschaften vollkommen unabhängig ist.

Viele Studenten gelangen zu einem tieferen Verständnis der Thermodynamik, wenn die abstrakten thermodynamischen Variablen in irgendeiner Weise mit Moleküleigenschaften in Verbindung gebracht werden. Molekülenergien sind dafür besonders geeignet. Die Zeit, die wir in diesem und in den beiden folgenden Kapiteln für diesen Stoff aufwenden, lohnt sich insofern, als die Entwicklung der klassischen Thermodynamik in den folgenden Kapiteln dadurch erleichtert wird.

## 3.2 Energieerhaltung

Der Satz von der Erhaltung der Energie kann auf verschiedene Arten formuliert werden. Betrachten wir zuerst die *mechanische Energie*, die der Bewegung und der Lage von Körpern (z. B. Kristalle, Tennisbälle oder Planeten) innewohnt. In der Mechanik wird zwischen zwei Arten von Energie unterschieden, nämlich zwischen der kinetischen Energie  $E_k$  und der potentiellen Energie  $E_p$ . Läuft ein mechanischer Vorgang reibungsfrei ab, ist die Summe der mechanischen Energie  $E = E_k + E_p$  konstant. Dies ist das *Prinzip der Energieerhaltung* in der Mechanik. Wenn z. B. ein Körper im Vakuum durch ein Gravitationsfeld fällt, wird sein Zuwachs an kinetischer Energie durch den Verlust an potentieller Energie genau ausgeglichen:

$$E = \frac{1}{2}mv_1^2 + mgh_1 = \frac{1}{2}mv_2^2 + mgh_2 \quad (3.1)$$

Hierin bedeuten  $v_1$  und  $v_2$  die Anfangs- bzw. Endgeschwindigkeit,  $h_1$  und  $h_2$  die Anfangs- bzw. Endhöhe und  $g$  die Fallbeschleunigung, die ungefähr den Wert  $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$  hat.

**Beispiel 3.1** Mit welcher Geschwindigkeit trifft ein Schwimmer, der von einem 10-m-Sprungbrett springt, auf die Wasseroberfläche auf? Der Luftwiderstand soll vernachlässigt werden.

Aus Gl. (3.1) folgt mit  $v_1 = 0$ ,  $h_1 = 10$  m,  $h_2 = 0$ :

$$v_2 = (2 g h_1)^{1/2} = [(2)(9,81 \text{ m s}^{-2})(10 \text{ m})]^{1/2} = 14 \text{ m s}^{-1}$$

Wenden wir uns nun einer allgemeineren Formulierung des Erhaltungssatzes zu. Wenn in einem mechanischen System Reibungskräfte auftreten (z. B. in einer Radachse), kommt es zu einer Temperaturerhöhung, und wir sprechen in diesem Zusammenhang von „Wärmeerzeugung“ durch Reibung. Die Wärme wird aber keineswegs aus dem Nichts erzeugt, sondern es wird lediglich ein Teil der mechanischen kinetischen Energie auf die Moleküle des Systems übertragen (im Fall des Rades auf die Moleküle der Achse und der umgebenden Luft). Die mechanische Energie wird also beim Vorgang der Reibung nicht vernichtet, sondern lediglich in eine andere Energieform umgewandelt, deren Träger die kleinsten Teilchen der Stoffe sind. Diese mikroskopische Energie wird als *innere Energie*  $U$  eines Systems bezeichnet. Das erweiterte Energieerhaltungsprinzip fordert, daß die Summe  $E_k + E_p + U$  in einem isolierten System konstant bleibt.

Es gibt verschiedene Arten von innerer Energie  $U$ . Die *Wärmeenergie* oder *thermische Energie* ist mit Bewegungen der einzelnen Atome, Moleküle oder Ionen des Systems verknüpft. Wir werden diese Bewegungen in späteren Abschnitten dieses Kapitels behandeln (Beachten Sie, daß die Bewegung des Systems als Ganzes nichts zur inneren Energie beiträgt). Die *intermolekulare Energie* ist mit den Wechselwirkungskräften zwischen den Molekülen eines Systems verbunden. So muß z. B. für die Verdampfung einer Flüssigkeit Energie aufgewendet werden. Ist die Flüssigkeit von ihrer Umgebung thermisch isoliert, muß diese Energie von der Wärmeenergie des Systems geliefert werden – die Flüssigkeit kühlt sich ab. Die Energie ist aber nicht verlorengegangen, sondern hat die innere Energie derjenigen Moleküle erhöht, die von der flüssigen in die gasförmige Phase übertraten. *Chemische Energie* tritt beim Knüpfen und Lösen chemischer Bindungen auf, die auf Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Kernen von Atomen, Molekülen oder Ionen beruhen. Wird bei der Bildung von Molekülen aus Atomen Energie freigesetzt, bezeichnen wir diese als chemische Energie. Wenn sich die Elektronen und Atome bei der Bildung eines Moleküls neu anordnen, ändert sich die chemische Energie. Dies ist auch der Fall, wenn Moleküle miteinander reagieren und sich die Atome dabei zu anderen Molekülen umgruppieren.

Wir können die Energie noch weiter unterteilen. Bei chemischen Prozessen sind die Atome die Teilchen, die die makroskopischen chemischen Systeme aufbauen. Wir wissen jedoch, daß Atome ihrerseits aus Kernen und Elektronen bestehen und die Kerne wiederum aus Protonen und Neutronen. Bei physikalischen Untersuchungen

können wir unsere Analyse der Energie auf diese Teilchen ausdehnen. Bei Kernreaktionen spielt die Äquivalenz von Masse und Energie eine wichtige Rolle; sie wird ausgedrückt durch die Einsteinsche Beziehung

$$E = mc^2 \quad (3.2)$$

in der  $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$  die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum bedeutet. Mit Hilfe dieser Beziehung können wir die Masse der Protonen, Neutronen und Elektronen eines Systems einer Energie  $E$  gleichsetzen. Diese Elementarteilchen bestehen letztlich vollständig aus Energie.

**Beispiel 3.2** Berechnen Sie die Wärmeenergie, die beim Umsatz von 2 Mol  $^2\text{H}$  nach der Reaktion  $2\ ^2\text{H} \rightarrow\ ^3\text{H} +\ ^1\text{H}$  entsteht. Die molaren Kernmassen sind  $1,007820 \text{ g mol}^{-1}$  ( $^1\text{H}$ ),  $2,014092 \text{ g mol}^{-1}$  ( $^2\text{H}$ ) und  $3,016044 \text{ g mol}^{-1}$  ( $^3\text{H}$ ).

$$\Delta m = 3,016044 + 1,007820 - 2(2,014092) = -0,00432 \text{ g mol}^{-1}.$$

Mit Gl. (3.2) folgt

$$\Delta E = c^2 \Delta m = (2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 (-4,32 \cdot 10^{-6} \text{ kg mol}^{-1})$$

$$-\Delta E = 38,8 \cdot 10^{10} \text{ J mol}^{-1} = 3,88 \cdot 10^8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Im Vergleich dazu ist die bei der Reaktion  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  entstehende Wärmeenergie  $\Delta E = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$  sehr klein.

Die Gesamtenergie eines Systems kann sich also aus vielen verschiedenen Energiearten zusammensetzen. In einem abgeschlossenen System können die verschiedenen Energieformen in vielfältiger Weise ineinander umgewandelt werden, aber die Gesamtenergie  $E$  bleibt immer gleich. Dies ist die allgemeinste Form des Energieerhaltungssatzes.

Das Universum bestand wenige Sekunden nach seiner Entstehung vor ungefähr  $20 \cdot 10^9$  Jahren lediglich aus einer ungeheuer dichten Ansammlung von Energie. Während es sich ausdehnte und dabei abkühlte, bildeten sich aus der Strahlungsenergie Teilchen wie Protonen, Neutronen und Elektronen. Bei der weiteren Abkühlung entstanden Atomkerne und schließlich Atome. Im Weltall ereigneten sich – und ereignen sich noch – alle nur möglichen Transformationen der Energie. Die Summe aus Energie und Energieäquivalent der Masse blieb und bleibt aber unverändert.

Bei der Behandlung der annähernd abgeschlossenen Systeme, mit denen wir es im chemischen Laboratorium zu tun haben, brauchen wir die Analyse der Energie nicht bis auf die Kernstruktur und die Masse-Energie-Umwandlung auszudehnen. Für chemische Zwecke wenden wir deshalb das Gesetz von der Erhaltung der Energie und das Massenerhaltungsgesetz voneinander getrennt an. In den meisten Fällen werden wir uns nur mit der thermischen, intermolekularen und chemischen Energie befassen;

wir werden fast nur Systeme betrachten, die sich in Ruhe befinden und in denen die mechanische Energie konstant ist. Deshalb ist die normalerweise in der physikalischen Chemie verwendete Energiefunktion die innere Energie  $U$ . In der chemischen Verfahrenstechnik dagegen muß man oft zusätzlich die mechanische Energie berücksichtigen, und zwar besonders die kinetische Energie strömender Flüssigkeiten und Gase, aber auch die potentielle Energie in Gravitationsfeldern.

### 3.3 Die Energie von Molekülen: Translation, Rotation und Schwingung

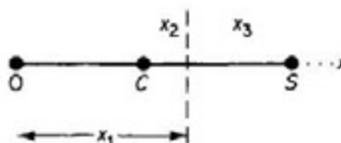
Was geschieht mit der Energie, die einem System beim Erwärmen zugeführt wird? Nach der kinetischen Theorie der Materie wird ein großer Teil davon in den Bewegungen der Moleküle als Ganzes und den inneren Bewegungen der Atome innerhalb der Moleküle gespeichert. Die gesamte thermische Energie der meisten Moleküle kann in guter Näherung drei verschiedenen Kategorien zugeordnet werden, nämlich der Translations-, der Rotations- und der Schwingungsenergie. Die Translationsenergie eines Moleküls wird z. B. von seiner Rotationsenergie nicht beeinflusst, und auch Rotation und Schwingung sind in erster Näherung voneinander unabhängig.

Diese Unabhängigkeit der Bewegungsarten der Moleküle kommt auch in der mathematischen Behandlung zum Ausdruck. Wir beginnen mit einem einfachen Molekülmodell, in dem die beteiligten Atome als Massenpunkte abstrahiert werden. In der Tat ist ja beinahe die gesamte Masse eines Atoms in einem winzigen Kern mit einem Radius von ungefähr  $10^{-15}$  m konzentriert, während der Radius von Molekülen sehr viel größer ist, nämlich ungefähr  $10^{-10}$  m. Deshalb scheint es vernünftig, ein Molekül als eine Gruppe von Massenpunkten zu behandeln. Betrachten wir ein Molekül mit  $N$  Atomen. Um die räumliche Lage aller Atome anzugeben, sind  $3N$  Koordinaten erforderlich. Dabei kann es sich z. B. um die Wertetripel  $x_j, y_j, z_j$  des kartesischen Koordinatensystems mit drei senkrecht aufeinanderstehenden Achsen handeln. Die Anzahl der Koordinaten, die man zur Angabe der Positionen aller Massenpunkte (Atome) in einem Molekül braucht, nennt man die Anzahl seiner *Freiheitsgrade*. Ein  $N$ -atomiges Molekül besitzt demnach  $3N$  Freiheitsgrade.

Translationsbewegungen, bei denen sich ein Molekül als starre Einheit durch den Raum bewegt, können durch die Bewegung seines Schwerpunktes beschrieben werden. Wenn in einem System aus den Punktmassen  $m_j$  mit den Koordinaten  $x_j, y_j, z_j$  die Beziehung  $\sum m_j(x_j + y_j + z_j) = 0$  erfüllt ist, dann ist der Koordinatenursprung auch gleichzeitig der Schwerpunkt des Systems. Für die Positionsangabe des Schwerpunktes sind drei Koordinaten erforderlich. Zur Beschreibung der Translation reichen somit drei Freiheitsgrade aus. Die verbleibenden  $3N - 3$  Koordinaten repräsentieren die *inneren Freiheitsgrade*.

**Beispiel 3.3** Bestimmen Sie den Schwerpunkt des linearen Moleküls OCS. Die Bindungsabstände sind  $R_{OC} = 116 \text{ pm}$  und  $R_{SC} = 156 \text{ pm}$ .

Wir verwenden die relativen Atommassen  $m_O = 16$ ,  $m_C = 12$  und  $m_S = 32$ . Die  $X$ -Achse legen wir so, daß sie mit der Molekülachse zusammenfällt. Die Bedingung dafür, daß Ursprung und Schwerpunkt zusammenfallen, lautet dann  $m_O x_1 + m_C x_2 + m_S x_3 = 0$ .



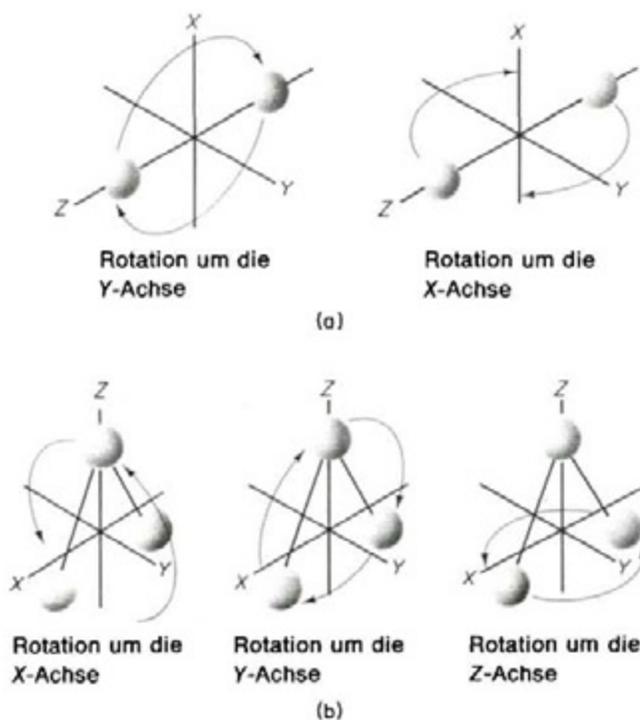
$$-16(x_2 + 116) - 12x_2 + 32(156 - x_2) = 0$$

$$x_2 = 52 \text{ pm}$$

Der Schwerpunkt liegt auf der C—S-Bindungsachse, 52 pm vom C-Atom entfernt.

Die inneren Freiheitsgrade können in Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade eingeteilt werden. Ein lineares Molekül hat zwei, ein nichtlineares drei Freiheitsgrade der Rotation (s. Abb. 3.1). (Warum schließen wir die Rotation eines linearen Moleküls um die Bindungsachse aus?)

Nach Abzug der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade bleiben somit bei linearen Molekülen  $3N - 5$  und bei allen anderen Molekülen  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade übrig. Diese beschreiben solche Bewegungen, bei denen sich die Massenpunkte gegeneinander bewegen, das Molekül als ganzes also nicht mehr wie bei der Translation oder Rotation starr ist. Zweiatomige Moleküle (die natürlich immer linear sind) besitzen  $3N - 5 = 1$  Schwingungsfreiheitsgrad. Das lineare, mehratomi-



**Abbildung 3.1** (a) Rotationen eines linearen Moleküls um zwei aufeinander senkrecht stehende Achsen. (b) Rotationen eines nichtlinearen Moleküls um drei aufeinander senkrecht stehende Achsen.

ge Ethinmolekül (HCCH) hat  $3N - 5 = 7$ , das gewinkelte Formaldehydmolekül (HCHO)  $3N - 6 = 6$  Schwingungsfreiheitsgrade. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade ist gleich der Anzahl der Bestimmungsgrößen (Bindungslängen und -winkel), die zur eindeutigen Beschreibung der Molekülgeometrie notwendig sind, und gleich der Anzahl der *unabhängigen* Schwingungsformen, die das Molekül ausführen kann. Ethin hat also sieben unabhängige Schwingungsformen, die als *Normalschwingungen* bezeichnet werden und denen sich jeweils eine bestimmte Schwingungsenergie zuordnen läßt.

Zusammenfassend wollen wir festhalten, daß ein Molekül aus  $N$  Atomen  $3N$  Freiheitsgrade besitzt, die sich voneinander unabhängigen Molekülbewegungen zuordnen lassen:

<i>Lineare Moleküle</i>	<i>Nichtlineare Moleküle</i>
3 Translationen	3 Translationen
2 Rotationen	3 Rotationen
$3N - 5$ Schwingungen	$3N - 5$ Schwingungen

(Wie viele Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade haben die folgenden Moleküle: NO; NO<sub>2</sub> (gewinkelt); SOCl<sub>2</sub>; CS<sub>2</sub> (linear); C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>?)

### 3.4 Die Energie eines Moleküls: Translation

Als *Translation* bezeichnen wir die Bewegung eines starren Moleküls im Raum. Wir können uns dazu vorstellen, daß dessen gesamte Masse  $m$  im Schwerpunkt vereinigt ist, und uns auf die Bewegung dieses Schwerpunktes konzentrieren. Die kinetische Energie wollen wir vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus diskutieren, d. h. sie kann jeden beliebigen Wert annehmen. Zwar wissen wir, daß prinzipiell die Energie in diskrete Pakete, in *Quanten*, aufgeteilt ist und daß sie sich demzufolge nicht kontinuierlich, sondern nur in Sprüngen ändern kann; im Falle der Translation sind die Quanten jedoch so klein, daß Energieänderungen quasi kontinuierlich möglich sind.

Wenn wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem mit den Achsen  $XYZ$  benutzen, können wir die Geschwindigkeit von Molekülen in drei Komponenten in Richtung der drei Achsen zerlegen (s. Abb. 2.3). Nach Gl. (2.12) beträgt die kinetische Energie eines Moleküls  $\varepsilon_i = \frac{1}{2}mc^2 = \frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2$ . Die drei Energieterme entsprechen dabei den drei Translationsfreiheitsgraden.

Mit den Ergebnissen unseres Modells des idealen Gases (Kap. 2) können wir die mittlere Translationsenergie eines Moleküls berechnen. Nach Gl. (2.12) beträgt die Translationsenergie eines Mols eines idealen Gases  $\frac{3}{2}RT$ . Zwischen diesem Ausdruck

und dem Mittelwert des Quadrats der Molekülgeschwindigkeit  $\overline{c^2}$  besteht die Beziehung

$$L(\frac{1}{2}m\overline{c^2}) = \frac{3}{2}RT \quad (3.3)$$

Hierin ist  $L$  die Avogadro-Konstante ( $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Für die mittlere Translationsenergie eines einzelnen Moleküls folgt daraus:

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{L} T \quad (3.4)$$

Die Größe  $R/L$  ist die *Boltzmann-Konstante*  $k$ . Sie hat die Dimension Energie durch Temperatur und den Wert  $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . Führt man  $k$  in Gl. (3.4) ein, folgt

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}kT \quad (3.5)$$

In einem ruhenden Gasvolumen sind alle Bewegungsrichtungen gleich wahrscheinlich (anders ausgedrückt: Die Molekülbewegung ist *isotrop*). Deshalb muß gelten:

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = \frac{1}{3}\overline{c^2} \quad (3.6)$$

Die mittlere Translationsenergie je Freiheitsgrad beträgt mit Gl. (3.5) demnach  $\frac{1}{2}kT$ . Die einzelnen Moleküle können aber natürlich Energien aufweisen, die beträchtlich ober- oder unterhalb dieses Mittelwertes liegen. Da nur die mittlere Energie eine Funktion von  $T$  ist, ist es sinnlos, von der Temperatur eines einzelnen Moleküls zu sprechen.

### 3.5 Die Energie eines Moleküls: Rotation

Die Rotation eines Moleküls um eine bestimmte Achse ist nur möglich, wenn es ein *Trägheitsmoment* bezüglich dieser Achse besitzt. Das Trägheitsmoment eines Systems aus mehreren Punktmassen  $m_j$ , die im Abstand  $r_j$  von einer gegebenen Achse liegen, ist definiert als

$$I = \sum m_j r_j^2 \quad (3.7)$$

Die kinetische Energie der Rotation um die Achse beträgt

$$\epsilon_r = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (3.8)$$

worin  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit bedeutet (Einheit: Radiant durch Sekunde, Symbol:  $\text{rad s}^{-1}$ ).

In Abb. 3.2a sind einige für die Rotation des CO-Moleküls wichtige Begriffe erläutert. Das Sauerstoffatom und das Kohlenstoffatom sind durch zwei Kugeln symbolisiert, die durch eine Bindung der Länge  $R_e$  zusammengehalten werden.

Da  $R_e$  einen konstanten Wert hat, stellt unser Modell einen *starrten Rotator* dar. In der Abbildung liegt die Bindungsachse auf der Z-Achse. Die X- und die Y-Achse stehen senkrecht auf dieser Achse und schneiden sie im Schwerpunkt des Moleküls. Die Abstände der Massen  $m_O$  und  $m_C$  vom Koordinatenursprung betragen

$$r_O = \frac{m_C}{m_C + m_O} R_e \quad \text{und} \quad r_C = \frac{m_O}{m_C + m_O} R_e \quad (3.9)$$

$R_e$  ist der Gleichgewichtsabstand zwischen den Mittelpunkten des C- und des O-Atoms. [Benutzen Sie die Beziehung  $r_C m_C = r_O m_O$  für die Ableitung von Gl. (3.9)].

Nach Gl. (3.9) beträgt das Trägheitsmoment bezüglich der X-Achse

$$I_x = m_O r_O^2 + m_C r_C^2 \quad (3.10)$$

Aus Symmetriegründen (s. Abb. 3.2) ist

$$I_x = I_y = I \quad (3.11)$$

Durch Kombination von Gl. (3.10) und Gl. (3.11) mit Gl. (3.9) ergibt sich

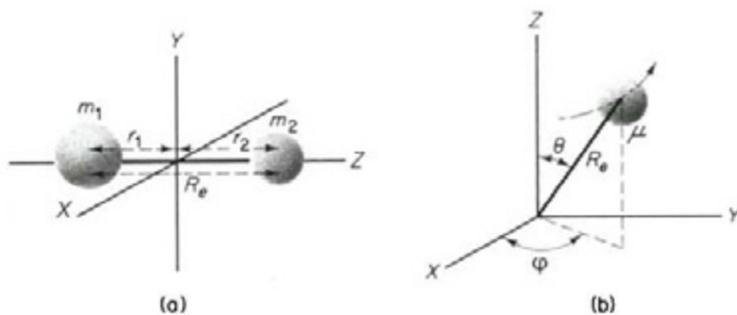
$$I = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} R_e^2 \quad (3.12)$$

Das Massenverhältnis in Gl. (3.12) tritt in Berechnungen, die sich mit zwei Massenpunkten befassen, häufig auf. Man bezeichnet es als *reduzierte Masse*  $\mu$ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_O} \quad \text{oder} \quad \mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} \quad (3.13)$$

Die Bedeutung der reduzierten Masse liegt darin, daß durch sie ein Zweiteilchenproblem auf ein simples Einteilchenproblem zurückgeführt wird. Die beiden Punktmassen werden dabei durch die reduzierte Masse und die beiden Abstände der Massen-

**Abbildung 3.2** (a) Die beiden Drehachsen (X und Y) von CO. Der Schwerpunkt des Moleküls liegt im Koordinatenursprung. (b) Die Rotation von CO, dargestellt durch die Rotation einer reduzierten Masse  $\mu$  im Abstand  $R_e$  vom Ursprung.



punkte vom Schwerpunkt durch den Abstand der Massenpunkte voneinander ersetzt. Im betrachteten Fall ergibt sich der einfache Ausdruck

$$I = \mu R_e^2 \quad (3.14)$$

Physikalisch können wir dieses Ergebnis so interpretieren, daß die Rotation eines zweiatomigen Moleküls durch die Rotation einer Masse  $\mu$  im Abstand  $R_e$  vom Koordinatenursprung repräsentiert wird.

Dies ist in Abb. 3.2b dargestellt. Für die zur Beschreibung der Bewegung der Masse  $\mu$  benötigten beiden Freiheitsgrade verwendet man zweckmäßigerweise die beiden Winkel  $\theta$  und  $\phi$  im sphärischen Polarkoordinatensystem.

**Beispiel 3.4** Berechnen Sie  $\mu$  und  $I$  für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  mit  $R_e = 112,8$  pm.

$$m_{\text{C}} = 12,000 \cdot 10^{-3} / 6,022 \cdot 10^{23} = 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m_{\text{O}} = 15,995 \cdot 10^{-3} / 6,022 \cdot 10^{23} = 2,656 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{(1,993 \cdot 10^{-26})(2,656 \cdot 10^{-26})}{(1,993 + 2,656) \cdot 10^{-26}} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = \mu R_e^2 = (1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg})(112,8 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 \\ = 1,449 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

Aus Abb. 3.2 ist ersichtlich, daß ein zweiatomiges Molekül (und auch jedes andere lineare mehratomige Molekül) nur zwei und nicht drei Rotationsfreiheitsgrade besitzt. Da die Atome Massenpunkte darstellen, ist  $I_z = 0$ , weil in Gl. (3.7) alle Massenpunkte von der  $Z$ -Achse den Abstand  $r_i = 0$  haben.

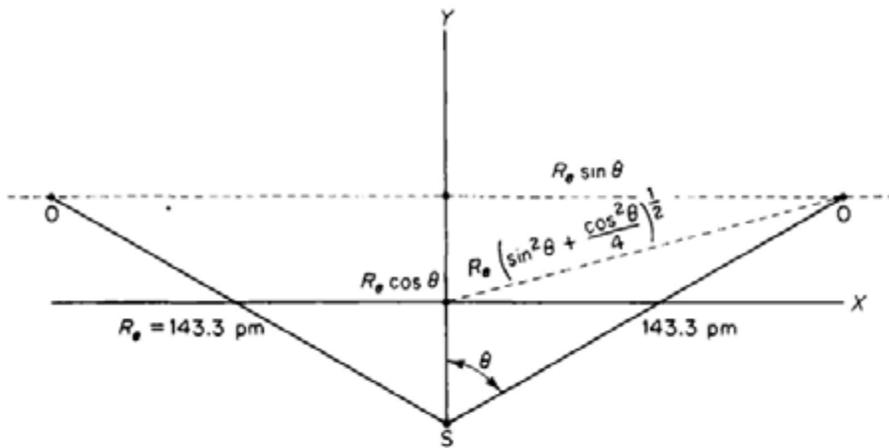
Ohne Beweis (s. Abschn. 12.11) wollen wir hier feststellen, daß lineare Moleküle, die den Gesetzen der klassischen Mechanik gehorchen ( $\bar{\varepsilon}_{x,r} = \bar{\varepsilon}_{y,r} = \frac{1}{2} I \omega^2$ ), bei einer Temperatur  $T$  die mittlere Rotationsenergie  $\bar{\varepsilon}_r = (\frac{1}{2} kT)_x + (\frac{1}{2} kT)_y = kT$  besitzen. Wie bei der Translation beträgt also auch bei der Rotation die mittlere Energie je Freiheitsgrad gerade  $\frac{1}{2} kT$ .

Die kinetische Energie der Rotation eines nichtlinearen Moleküls ist

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2} I_A \omega_A^2 + \frac{1}{2} I_B \omega_B^2 + \frac{1}{2} I_C \omega_C^2 \quad (3.15)$$

Die  $I$ 's und  $\omega$ 's sind dabei auf einen Satz aufeinander senkrechter Drehachsen, die sogenannten *Hauptachsen*, bezogen. Die Auswahl dieser Achsen wird in Kap. 12 behandelt.

Abb. 3.3 zeigt ein typisches Beispiel für ein gewinkeltes Molekül. Seine Form und Abmessungen wurden spektroskopisch bestimmt (s. Kap. 26). Im Falle des  $\text{SO}_2$  können die Probleme der Auswahl der Hauptachsen und der Schwerpunktsbestimmung durch Symmetriebetrachtungen gelöst werden. Der Schwerpunkt muß auf der Winkelhalbierenden des OSO-Winkels liegen, und zwar, da die Masse des Schwefelatoms fast genau so groß wie die Summe der Masse der beiden Sauerstoffatome ist, in der



$$\theta = 59^\circ 46,5', \sin \theta = 0,864, \cos \theta = 0,503$$

$$R_e \cos \theta = 72,1 \text{ pm}, R_e \sin \theta = 123,8 \text{ pm}$$

$$I_A = I_{xx} = 2 \left( \frac{16 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) (36,1 \cdot 10^{-12})^2 + \frac{32}{6,02 \cdot 10^{23}} (36,1 \cdot 10^{-12})^2$$

$$= 1,39 \cdot 10^{-46} \text{ kgm}^2$$

$$I_B = I_{yy} = 2 \left( \frac{16 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) (123,8 \cdot 10^{-12})^2 = 8,15 \cdot 10^{-46} \text{ kgm}^2$$

$$I_C = I_{zz} = \left( \frac{32 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) (36,1 \cdot 10^{-12})^2 + 2 \left( \frac{16 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) (128,9 \cdot 10^{-12})^2$$

$$= 9,52 \cdot 10^{-46} \text{ kgm}^2$$

**Abbildung 3.3** Berechnung der Trägheitsmomente von  $\text{SO}_2$  bezüglich der drei Hauptachsen. Das Molekül liegt in der Papierebene. Die Z-Achse steht senkrecht auf dieser Ebene und geht durch den Schwerpunkt.

Mitte zwischen dem Schwefelatom und der Projektion der Sauerstoffatome auf die Winkelhalbierende. Die Lösung des Problems ist in Abb. 3.3 dargestellt, in der auch die Achsen bezeichnet sind, auf die sich die Trägheitsmomente  $I_A$ ,  $I_B$  und  $I_C$  beziehen, die wie schon gezeigt nach Gl. (3.7) berechnet werden.

Die kinetische Energie der Rotation wird durch Gl. (3.15) beschrieben. Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik entfallen auf jeden Rotationsfreiheitsgrad im Mittel  $\frac{1}{2}kT$ . Die mittlere Rotationsenergie eines nichtlinearen Moleküls beträgt daher

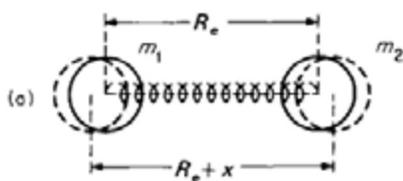
$$\bar{\epsilon}_r = 3 \left( \frac{1}{2} kT \right) = \frac{3}{2} kT \quad (3.16)$$

### 3.6 Die Energie eines Moleküls: Schwingung

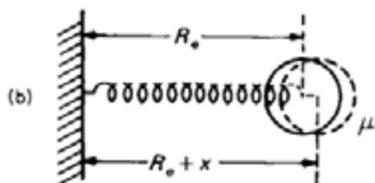
In dem zweiatomigen CO-Molekül in Abb. 3.4 ist die C—O-Bindung durch eine Spiralfeder dargestellt. Wenn diese Feder über den Gleichgewichtsabstand  $R_e$  hinaus gedehnt und dann losgelassen wird, beginnen die Atome, regelmäßig zu schwingen. Um die Art dieser Bewegung verstehen zu können, müssen wir die Beziehung zwischen der Zugkraft und dem Atomabstand untersuchen. Je stärker die Feder gedehnt wird, umso größer wird der Widerstand, den sie einer weiteren Dehnung entgegensetzt: Die Feder übt eine Rückstellkraft  $F$  aus, die im Sinne der Wiedereinstellung der Gleichgewichtslänge  $R_e$  wirkt. Wird die Feder nicht allzustark gedehnt, ist diese Rückstellkraft der Dehnung  $x = R - R_e$  proportional (Hooksches Gesetz):

$$F = -\kappa x \quad (3.17)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\kappa$  ist die *Kraftkonstante* der Feder. Je stärker die Feder, d. h. die chemische Bindung, ist, desto größer ist ihre Kraftkonstante.



$$\begin{aligned} \epsilon_k &= \frac{1}{2} m_1 \frac{m_2}{m_1 + m_2} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \frac{m_1}{m_1 + m_2} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v^2 = \frac{1}{2} \mu v^2 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_k &= \frac{1}{2} m_1 \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{x}{\delta t} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{x}{\delta t} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v^2 = \frac{1}{2} \mu v^2 \end{aligned}$$

**Abbildung 3.4** Zwei Modelle eines zweiatomigen Moleküls wie CO, die für die Behandlung der Molekülschwingungen geeignet sind: (a) Das Zweikörpermodell mit den beiden Massen  $m_1$  und  $m_2$  und dem Gleichgewichts-Kernabstand  $R_e$ ; (b) Das Einkörpermodell mit einer reduzierten Masse  $\mu$  in der Entfernung  $R_e$  von einer starren Wand.

Mit dem zweiten Bewegungsgesetz von Newton – Kraft gleich Masse mal Beschleunigung – erhalten wir die Beziehung

$$F = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\kappa x \quad (3.18)$$

Die beiden letzten Glieder sind die Differentialgleichung für die Bewegung einer schwingenden Feder oder allgemein eines jeden *harmonischen Oszillators*. Die Dehnung  $x$  ist eine Sinus- oder Cosinusfunktion der Zeit  $t$  – deshalb das Attribut *harmonisch*.

**Beispiel 3.5** Integrieren Sie Gl. (3.18) mit den Anfangsbedingungen  $x = 0$  bei  $t = 0$  und  $dx/dt = 0$  bei  $x = A$ .

Mit  $v = dx/dt$  folgt  $d^2 x/dt^2 = dv/dt = v(dv/dx)$  und damit aus Gl. (3.18):  $v(dv/dx) + (\kappa/m)x = 0$ . Die Integration liefert  $v^2 + (\kappa/m)x^2 = \text{const.}$  Für  $x = A$  ist  $v = 0$  und somit  $\text{const.} = (\kappa/m)A^2$ ; daraus folgt

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{\kappa}{m}(A^2 - x^2)$$

$$\frac{dx}{dt} = \left[\frac{\kappa}{m}(A^2 - x^2)\right]^{1/2}$$

$$\frac{dx}{(A^2 - x^2)^{1/2}} = \left(\frac{\kappa}{m}\right)^{1/2} dt$$

Die Integration ergibt  $\sin^{-1}(x/A) = (\kappa/m)^{1/2} t + \text{const.}$  Aus  $t = 0, x = 0$  folgt  $\text{const.} = 0$ . Somit ist  $x = A \sin(\kappa/m)^{1/2} t = A \sin 2\pi vt$ ; hierin ist  $v = (\frac{1}{2}\pi)(\kappa/m)^{1/2}$  die Schwingungsfrequenz.

[Setzen Sie das Ergebnis dieses Beispiels zur Überprüfung wieder in Gl. (3.18) ein.]

Wenn eine makroskopische Feder gestreckt und dann losgelassen wird, nimmt ihre Schwingungsamplitude rasch ab und die Schwingung hört wieder auf. Die Schwingungsenergie wird dabei durch Reibung in der Feder und zwischen Feder und Umgebung aufgezehrt und bewirkt einen kleinen Temperaturanstieg in der Feder und der Umgebung. Im Ergebnis wird die makroskopische Bewegung der Feder in die mikroskopische Bewegung der Teilchen des Systems und der Umgebung konvertiert. Im Gegensatz zu einer makroskopischen Feder schwingt ein *isoliertes* Molekül, wenn es einmal angeregt wurde, solange es existiert. Innerhalb eines Moleküls treten nämlich keinerlei Reibungskräfte auf. Ist das Molekül nicht isoliert, kann es mit anderen Molekülen oder mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten und dabei Energie abgeben oder aufnehmen.

Angenommen, wir dehnen die in Abb. 3.4 dargestellte Bindung von ihrer Gleichgewichtslänge  $R_e$  bis auf die Länge  $R = R_e + A$ , d. h. um die Strecke  $x = A$ . Die bei jeder differentiellen Dehnung  $dx$  geleistete Arbeit ist gleich dem Produkt Kraft mal Weg,  $F(x)dx$ , wobei die Kraft  $F$  ihrerseits eine Funktion von  $x$  ist. Beachten Sie, daß das Vorzeichen der auf die molekulare Feder wirkenden Kraft dem Vorzeichen der Rückstellkraft in Gl. (3.17) entgegengesetzt ist. Die Integration von 0 bis  $A$  ergibt die insgesamt bei der Dehnung geleistete Arbeit; diese ist gleich der dem Molekül zugeführten potentiellen Energie:

$$\varepsilon_p = \int_0^A F(x) dx = \int_0^A \kappa x dx = \frac{1}{2} \kappa x^2 \Big|_0^A = \frac{1}{2} \kappa A^2 \quad (3.19)$$

Wenn wir die um die Länge  $x = A$  gedehnte Feder loslassen, wird die gespeicherte potentielle Energie wieder in kinetische Energie umgewandelt. Wie in Abb. 3.4 gezeigt, ist

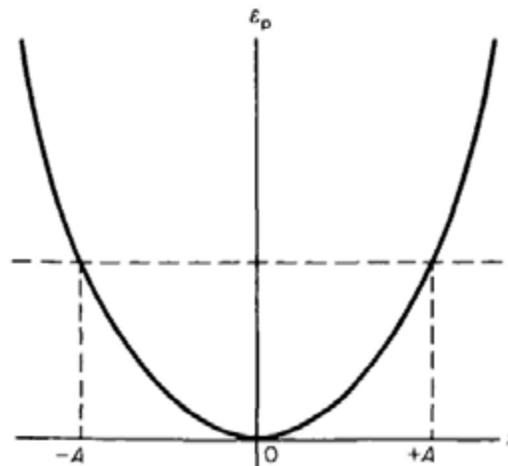
$$\varepsilon_k(\text{vib}) = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (3.20)$$

Die Geschwindigkeit der Masse  $\mu$  nimmt zu und erreicht ihr Maximum beim Durchgang durch die Gleichgewichtslage bei  $x = 0$ , wo die potentielle Energie null ist. Die Gesamtenergie in jedem Stadium der Schwingung beträgt

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_k = \frac{1}{2} \kappa x^2 + \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \kappa A^2 \quad (3.21)$$

Hierin ist  $A$  die *Amplitude* der Schwingung.

Die Summe  $\varepsilon$  der Energie bleibt während der Schwingung konstant. Wenn die Masse  $\mu$  die Gleichgewichtslage  $x = 0$  erreicht hat, führt ihr Impuls solange zu weiterer Kompression, bis die gesamte kinetische Energie in potentielle Energie der Feder umgewandelt worden ist. Dies ist der Fall bei  $R = R_e - A$  bzw.  $x = -A$ . An diesem Punkt kehrt sich die Bewegungsrichtung wieder um, und beim erneuten Nulldurchgang ist eine harmonische Schwingung vollendet.



**Abbildung 3.5** Die potentielle Energie  $\varepsilon_p = \frac{1}{2} \kappa x^2$  eines harmonischen Oszillators.  $A$  ist eine willkürliche Schwingungsamplitude.

In Abb. 3.5 ist die potentielle Energie  $\varepsilon_p = \frac{1}{2}\kappa x^2$  eines schwingenden Moleküls in Abhängigkeit von  $x$  aufgetragen.

Die Parabel zeigt die potentielle Energie des Systems in jedem Stadium der Schwingung. Für jeden Wert der potentiellen Energie  $\varepsilon_p$  kann die kinetische Energie  $\varepsilon_k$  nach Gl. (3.21) berechnet werden.

Die mittlere kinetische Energie eines Rotations- und Translationsfreiheitsgrades beträgt  $\frac{1}{2}kT$  je Molekül. Bei Schwingungen tragen sowohl die potentielle als auch die kinetische Energie zur Gesamtenergie bei. Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik ist die mittlere kinetische Energie je Schwingungsfreiheitsgrad und Molekül gleich  $\frac{1}{2}kT$  und die mittlere potentielle Energie ebenfalls  $\frac{1}{2}kT$ , so daß auf einen Schwingungsfreiheitsgrad insgesamt  $1kT$  entfallen. Dieses klassische Verhalten finden wir experimentell aber nur bei hohen Temperaturen. Wegen der Quantelung der Energie (die bei Schwingungen eine besonders wichtige Rolle spielt) ist die mittlere Energie je Schwingungsfreiheitsgrad normalerweise sehr viel kleiner als  $kT$ . Darauf werden wir in Kap. 12 näher eingehen.

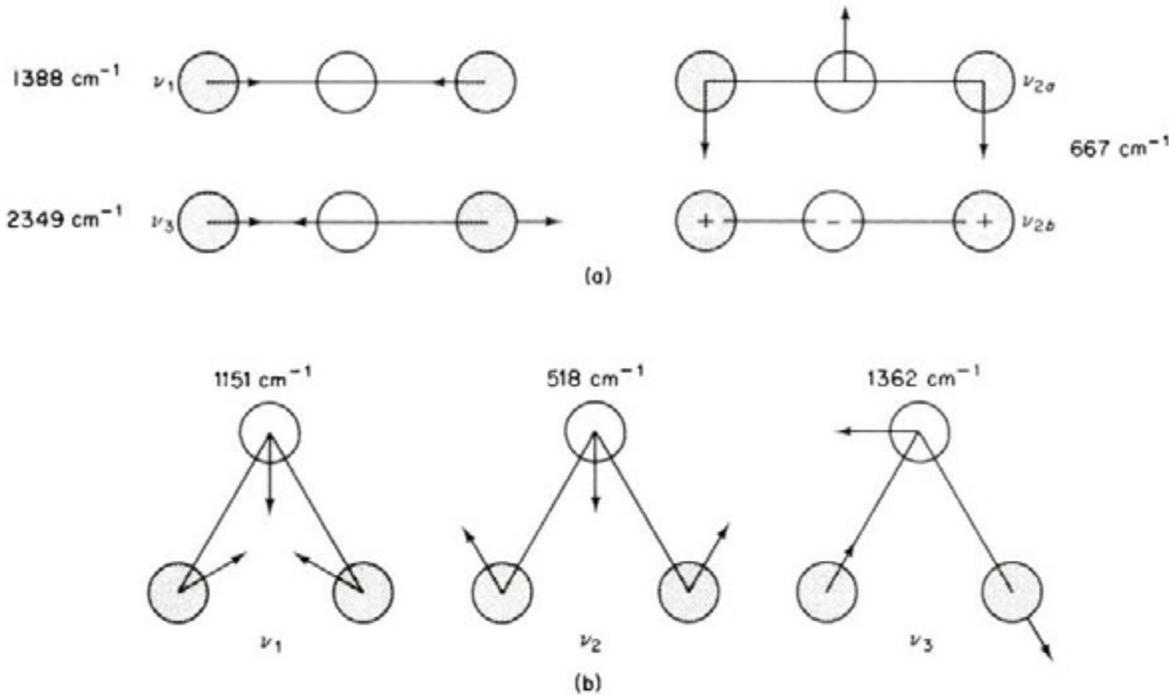
## 3.7 Normalschwingungen

Die Schwingungsbewegungen mehratomiger Moleküle können sehr kompliziert sein. Wenn für die interatomaren Kräfte das Hooksche Gesetz gilt, können diese Bewegungen jedoch als Überlagerung einer Anzahl einfacher harmonischer Schwingungen behandelt werden. Diese einfachen Grundschiebungen heißen *Normalschwingungen* des Moleküls. Bei einer Normalschwingung ( $j$ ) schwingt jedes beteiligte Atom mit derselben Frequenz  $\nu_j$ .

Abb. 3.6 zeigt die Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$  (linear) und  $\text{SO}_2$  (gewinkelt).

Das gewinkelte  $\text{SO}_2$ -Molekül hat  $3N - 6 = 3$  verschiedene Normalschwingungen, jede mit einer charakteristischen Frequenz. (Die Frequenzen für unterschiedliche Moleküle sind natürlich verschieden.) Das linear gebaute  $\text{CO}_2$ -Molekül weist  $3N - 5 = 4$  Normalschwingungen auf. Zwei davon ( $\nu_1$  und  $\nu_3$ ) haben die Form einer Streckschwingung, bei der sich die Bindungslängen ändern. Die andern beiden ( $\nu_{2a}$  und  $\nu_{2b}$ ) sind Deformationsschwingungen, bei denen sich der Bindungswinkel und damit die Molekülform ändern. Sie unterscheiden sich nur darin, daß die eine Schwingung in der Papierebene und die andere senkrecht dazu erfolgt. Aus Symmetriegründen müssen sie die gleiche Frequenz aufweisen.

Die Möglichkeit, Schwingungen in Normalschwingungen zu zerlegen, ist für die Chemiker eine große Arbeitserleichterung. Zum Glück sind Molekülschwingungen nahezu harmonisch, so daß die Energien der Normalschwingungen in guter Näherung als voneinander unabhängig behandelt werden können. Die Schwingungsenergie eines mehratomigen Moleküls ist danach einfach die Summe der Energie der



**Abbildung 3.6** Die Normalschwingungen von (a)  $\text{CO}_2$  (linear) und (b)  $\text{SO}_2$  (gewinkelt). Bewegungen in der Papierebene sind durch Pfeile dargestellt, Bewegungen senkrecht zur Papierebene durch + und -.

$3N - 5$  (lineare Moleküle) bzw.  $3N - 6$  (nichtlineare Moleküle) Normalschwingungen. Nach der klassischen Mechanik trägt jede Schwingung mit  $kT$  zur Molekülenergie bei ( $\frac{1}{2}kT$  für die kinetische und  $\frac{1}{2}kT$  für die potentielle Energie der Schwingung).

### 3.8 Die klassische Gleichverteilung der Energie

Das bisherige Ergebnis unserer Diskussion der Energie von Molekülen können wir wie folgt zusammenfassen: In der klassischen Mechanik ist die mittlere Molekülenergie ein ganzzahliges Vielfaches von  $\frac{1}{2}kT$ , wobei jeder quadratische Term der klassischen Energiegleichung genau  $\frac{1}{2}kT$  beisteuert. Dies ist die Aussage des Satzes von der Gleichverteilung der Energie. So ist bei einem zweiatomigen Molekül der Beitrag der Translation  $\frac{3}{2}kT$ , weil drei quadratische Terme auftreten, nämlich  $\frac{1}{2}mu^2$ ,  $\frac{1}{2}mv^2$  und  $\frac{1}{2}mw^2$ . Die beiden Rotationen tragen wegen des quadratischen Terms  $\frac{1}{2}I\omega^2$  für jede Rotation insgesamt  $1kT$  bei, und jede Schwingung liefert schließlich den Beitrag  $kT$ , da die Gleichung für die Schwingungsenergie (3.21) zwei quadratische Glieder enthält. Ein zweiatomiges Molekül besitzt also insgesamt die klassische innere Energie

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_t + \bar{\epsilon}_r + \bar{\epsilon}_v = \frac{3}{2}kT + kT + kT = \frac{7}{2}kT$$

Mit  $R = Lk$  beträgt die molare Energie  $U_m = \frac{7}{2}RT$ .

In Tab. 3.1 sind die klassischen Energien linearer und nichtlinearer Moleküle zusammengestellt. Diese Energien sollten wir auch im Experiment finden, falls die Moleküle den Gesetzen der Newtonschen Mechanik gehorchen.

**Tabelle 3.1** Klassische Gleichverteilung der Energie

	Lineare Moleküle		Nichtlineare Moleküle	
	Anzahl der Freiheitsgrade	Mittlere klassische Energie	Anzahl der Freiheitsgrade	Mittlere klassische Energie
Translation	3	$\frac{3}{2}kT$	3	$\frac{3}{2}kT$
Rotation	2	$\frac{2}{2}kT$	3	$\frac{3}{2}kT$
Schwingung	$3N - 5$	$(3N - 5)kT$	$3N - 6$	$(3N - 6)kT$

**Beispiel 3.6** Wie groß ist die mittlere Energie eines  $C_2H_6$ -Moleküls nach dem Satz von der Gleichverteilung der klassischen Energie?

$C_2H_6$  enthält  $N = 8$  Atome und besitzt  $3N = 24$  Freiheitsgrade, nämlich 3 der Translation, 3 der Rotation (nichtlineares Molekül) und  $3N - 6 = 18$  der Schwingung. Daraus folgt

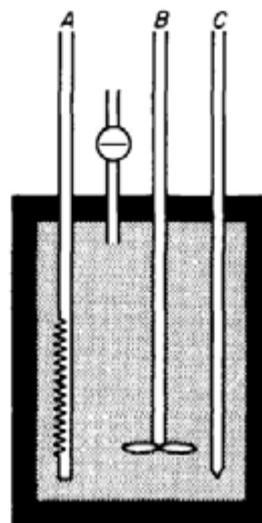
$$\bar{\epsilon} = 3\left(\frac{1}{2}kT\right) + 3\left(\frac{1}{2}kT\right) + 18(kT) = 21kT$$

### 3.9 Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen: experimentelle Bestimmung der mittleren Molekülenergie

Wie können wir die in den letzten beiden Abschnitten entwickelten Konzepte und Modellvorstellungen überprüfen? Beträgt die mittlere Energie eines Ethanmoleküls z. B. tatsächlich  $21kT$ ? Es gibt mehrere Möglichkeiten, dies festzustellen. So können die Rotations- und Schwingungsenergien von Molekülen spektroskopisch gemessen (s. Kap. 26) und ihre Translationsenergien durch Experimente mit Molekülstrahlen oder durch bestimmte spektroskopische Effekte bestimmt werden.

Eine andere Möglichkeit ist die Ermittlung der Wärmekapazität von Gasen. In diesem Kapitel haben wir schon gesehen, wie sich die innere Energie  $U$  eines Gases

auf die verschiedenen Molekülbewegungen verteilt. Es ist schwierig, den mittleren Energieinhalt von Molekülen direkt zu bestimmen; Temperaturänderungen von Stoffen als Folge von Energiezufuhr lassen sich dagegen relativ leicht messen. Die gesamte Energie, die einem Stoff bei konstantem Volumen zugeführt wird, muß seine innere Energie  $U$  erhöhen. Der Quotient aus der zugeführten Energie  $\Delta U$  und der dadurch bewirkten Temperaturerhöhung  $\Delta T$  ist die *Wärmekapazität* eines Stoffes, die somit ein Maß für die Fähigkeit des Stoffes zur Energiespeicherung darstellt. Die Wärmekapazität einer Substanz kann in einem *Wärmekapazitätskalorimeter* gemessen werden (s. Abb. 3.7).



**Abbildung 3.7** Prinzip des Wärmekapazitätskalorimeters: (A) Heizspirale; (B) Rührer; (C) Thermoelement. Das Kalorimeter ist sehr gut wärmeisoliert.

Ein geschlossener, isolierter Behälter enthält einen elektrischen Heizdraht für die Energiezufuhr sowie einen Temperaturfühler für die Bestimmung von  $\Delta T$  (z. B. ein Thermoelement). Der Behälter wird mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und der Heizdraht an eine Stromquelle angeschlossen. Die dem Kalorimeter zugeführte elektrische Energie beträgt  $I^2 R t$ .  $I$  ist ein konstanter Strom,  $R$  der Widerstand und  $t$  die Zeitdauer des Stromflusses. Ein Teil der zugeführten Energie erhöht die innere Energie der Probe um  $\Delta U$ , ein anderer Teil die innere Energie des Kalorimeters. Der letztere Wert wird durch einen Blindversuch mit dem leeren Kalorimeter ermittelt. Auf diese Weise läßt sich die Änderung der inneren Energie einer Substanz ziemlich genau bestimmen. (Berechnen Sie die elektrische Energie, die einem Kalorimeter zugeführt wird, wenn bei einer angelegten Spannung von 6 V 1 min lang ein Strom der Stärke 0,2 A fließt.)

Die beiden Größen  $\Delta U$  und  $\Delta T$  sind einander bei kleinen Temperaturänderungen proportional:  $\Delta U = C \Delta T$ . Der Proportionalitätsfaktor  $C$  ist die *Wärmekapazität*. Da  $C$  aber keine Konstante, sondern eine Funktion der Temperatur ist, definiert man  $C$  als den Grenzwert von  $\Delta U/\Delta T$  für  $\Delta T \rightarrow 0$ :

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = C \quad (3.22)$$

Dieser Grenzwert, der experimentell bestimmbar ist, kann auch als Differentialquotient  $C = dU/dT$  formuliert werden.

Bei der Messung wird das Volumen konstant gehalten, damit keine Arbeit für die Verdrängung der umgebenden Materie geleistet werden muß, wenn sich die Probe bei Temperaturerhöhung ausdehnt. Diese Bedingung ist für Gase besonders wichtig, da deren Volumen stark von der Temperatur abhängt. Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen als Sonderfall der Wärmekapazität erhält das Symbol  $C_V$  und ist durch den folgenden partiellen Differentialquotienten definiert:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.23)$$

Dieser Ausdruck bedeutet, daß  $C_V$  die Änderung der inneren Energie  $U$  in Abhängigkeit von der Temperatur angibt, wobei eine andere Variable, nämlich das Volumen, konstant gehalten wird. Die SI-Einheit der Wärmekapazität ist Joule durch Kelvin,  $\text{J K}^{-1}$ .

Beachten Sie, daß  $C_V$  eine extensive Variable ist, die von der Stoffmenge abhängt. Verdoppelung der Stoffmenge bedeutet Verdoppelung der Wärmekapazität. Um eine intensive Größe zu erhalten, beziehen wir die Wärmekapazität z. B. auf die Stoffmenge, das heißt wir bilden den Quotienten Wärmekapazität durch Stoffmenge,  $C_V/n$ . Diese Größe ist die *stoffmengenbezogene* oder *molare Wärmekapazität* (SI-Einheit:  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ).

Wie können wir nun aus der Wärmekapazität  $C_V$  etwas über die innere Energie  $U$  erfahren? Diese beiden Größen stehen über Gl. (3.23) miteinander in Beziehung. Danach ist die Wärmekapazität eines Stoffes ein Maß für seine Fähigkeit, bei einer Temperaturerhöhung Energie als innere Energie  $U$  zu speichern. Betrachten wir z. B. die innere Energie von Ethan. Unter Zugrundelegung der klassischen Gleichverteilung der Energie beträgt sie für  $n$  Mol Ethan  $U = 21 nRT$  (s. Beispiel 3.6). Die daraus abgeleitete Wärmekapazität ist

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial [21nRT]}{\partial T} \right)_V = 21nR \quad \text{oder} \quad \frac{C_V}{nR} = 21$$

Durch Messung von  $C_V$  können wir die Richtigkeit dieser theoretischen Vorhersage nachprüfen. (Der berechnete Wert  $C_V = 21nR$  ist temperaturunabhängig.)

### 3.10 Experimentelle Wärmekapazitäten von Gasen

Wird die Temperatur eines Gases bei konstantem Volumen erhöht, nimmt es Energie auf, die als Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie gespeichert wird. Die auf die Temperaturänderung bezogene Energieaufnahme ist die Wärmekapazität  $C_V$ .

**Tabelle 3.2** Die Wärmekapazitäten  $C_V/nR$  einiger Gase

Gas	Klassischer Wert	Gemessene Werte bei $T/K$					
		298,15	400	600	800	1000	1500
He	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
H <sub>2</sub>	3,500	2,468	2,510	2,527	2,562	2,633	2,882
O <sub>2</sub>	3,500	2,532	2,621	2,860	3,059	3,195	3,398
Cl <sub>2</sub>	3,500	3,071	3,246	3,403	3,475	3,511	3,571
N <sub>2</sub>	3,500	2,503	2,519	2,622	2,781	2,934	3,192
H <sub>2</sub> O	6,000	3,037	3,119	3,365	3,652	3,956	4,651
CO <sub>2</sub>	6,500	3,465	3,970	4,691	5,185	5,530	6,020

Die experimentell bestimmten Quotienten  $C_V/nR$  verschiedener Gase sind in Tab. 3.2 zusammengestellt.

Wie gut stimmen die experimentellen Werte mit den aufgrund der klassischen Gleichverteilung der Energie erwarteten überein? Bei den Edelgasen He, Ne, Ar usw. beträgt der Quotient  $C_V/nR$  unabhängig von der Temperatur genau 1,500 (In Tab. 3.2 ist nur der Wert für Helium aufgeführt.) Edelgase sind einatomig, haben also lediglich drei Translationsfreiheitsgrade und keine Rotations- oder Schwingungsfreiheitsgrade. Die zu erwartende mittlere Energie beträgt  $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$  je Molekül oder  $U = \frac{3}{2}RT$  je Mol. Die berechnete Wärmekapazität ist demnach  $C_V = (\partial U/\partial T)_V = \frac{3}{2}nR$  oder  $C_V/nR = \frac{3}{2}$ . Dies stimmt mit dem gefundenen Wert genau überein; Experiment und klassische Theorie liefern für Translationsbewegungen also das gleiche Ergebnis.

Bei zwei- und mehratomigen Molekülen ist das keineswegs der Fall. Die experimentellen Wärmekapazitäten in Tab. 3.2 liegen, mit Ausnahme derjenigen von Cl<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen, alle unterhalb der theoretischen Werte. Sie hängen außerdem von der Temperatur ab.

Für zweiatomige Moleküle ergibt sich nach der klassischen Theorie unabhängig von der Temperatur  $C_V/nR = 3,5$ . Die experimentellen Werte für N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> betragen bei Raumtemperatur ungefähr 2,5. Bei höheren Temperaturen nähern sie sich dem theoretischen Ergebnis an. Eine mögliche Erklärung wäre, daß bei tiefen Temperaturen nur die Translation und die Rotation angeregt wird, was  $C_V/nR = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} = 2,5$  ergäbe. Gestützt wird diese These durch die Werte für H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> in Tab. 3.2. Sie betragen bei tiefen Temperaturen ungefähr 3. Das ist der Wert, der sich ergibt, wenn man nur Translations- und Rotationsfreiheitsgrade berücksichtigt. Für Ethan ist  $C_V/nR = 3,35$ ; theoretisch vorhergesagt wurde dagegen 21.

Die Bestimmung der Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen zeigt also ganz klar, daß sich Moleküle nicht genauso verhalten, wie es nach der Newtonschen Mechanik zu erwarten wäre. Besonders die Schwingungsenergie ist offenbar an der Gleichverteilung der Energie nur bei höheren Temperaturen beteiligt. Anders ausgedrückt: Moleküle können zugeführte Energie bei normalen Temperaturen nicht in Form von Schwingungsenergie speichern, sondern erst bei höheren Temperaturen.

Die Quantentheorie hat die Richtigkeit dieser Aussage bestätigt. Die mit dieser Theorie berechneten  $C_V$ -Werte stimmen mit den experimentell ermittelten genau überein. (Können Sie erklären, warum das Verhältnis  $C_V/nR$  von Chlor bei 1000 K höher als der klassische Wert ist?)



## 4 Quantenniveaus in Molekülen

Die klassische Newtonsche Mechanik beschreibt das Verhalten großer Körper mit Geschwindigkeiten weit unterhalb der Lichtgeschwindigkeit völlig zufriedenstellend. In Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen z. B. über die Bewegung der Planeten oder das Fallen von Steinen behandelt sie die Energie als kontinuierliche Größe. Die Theorie versagt jedoch, wenn wir sie auf so kleine Körper wie Atome und Moleküle anwenden. Bei der Besprechung der Wärmekapazität von Gasen in Kap. 3 hat sich gezeigt, daß in manchen Fällen die klassische Mechanik zu ganz falschen Vorhersagen führt. In anderen Fällen ist ihr Versagen nicht so offensichtlich. Die Behandlung der Translation auf der Grundlage der klassischen Mechanik führte z. B. bei den Edelgasen zu theoretischen Wärmekapazitäten, die in Übereinstimmung mit dem Experiment sind. Es gibt jedoch Fälle, in denen diese Theorie auch bei Translationsenergien versagt – die Elektronen in einem Metall sind das berühmteste Beispiel dafür.

Die theoretische Mechanik, die im molekularen und atomaren Bereich gültig ist, ist die *Quantenmechanik* oder *Wellenmechanik*. Einer der Hauptunterschiede zur Newtonschen Mechanik ist der, daß in ihr die Energie keine kontinuierliche Variable mehr ist, sondern in diskreten Energiepaketen, den *Quanten*, auftritt. Die Grundlagen der Quantelung werden wir in späteren Kapiteln behandeln. Im Folgenden stellen wir einige Tatsachen vor, die diskrete Energiezustände in Molekülen betreffen. Wir beginnen mit einem Überblick über einige Eigenschaften des Lichtes.

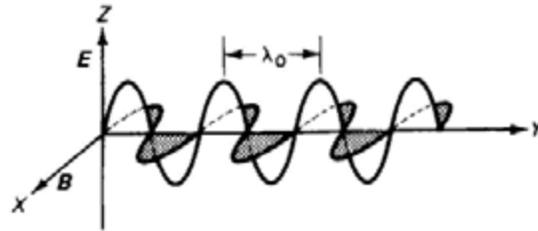
### 4.1 Elektromagnetische Strahlung: Teilchen und Wellen

In der Geschichte des Lichts wogte der Kampf um die Vorherrschaft zwischen der Teilchentheorie und der Wellentheorie hin und her, bis schließlich eine Synthese erreicht wurde, in der beide Ansichten zu ihrem Recht kamen. Ein Lichtstrahl ist zum einen ein Strom von Teilchen, den sogenannten *Photonen*; er ist aber gleichzeitig auch ein elektrisches und magnetisches Feld, das sich als elektromagnetische Welle im Raum ausbreitet (Abb. 4.1). Die Energie  $\varepsilon$  der Photonen ist über die Beziehung

$$\varepsilon = h\nu \quad (4.1)$$

mit der Frequenz  $\nu$  der elektromagnetischen Welle verknüpft. Diese wichtige Gleichung wurde im Jahre 1900 von Max Planck entdeckt. Die *Planck-Konstante*  $h$  hat die Dimension Energie mal Zeit (eine solche Größe heißt *Wirkung*); sie hat den Wert  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ .

**Abbildung 4.1** Momentaufnahme einer ebenen elektromagnetischen Welle. Der Vektor der magnetischen Induktion  $\mathbf{B}$  liegt in der  $XY$ -Ebene, der Vektor der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  in der  $YZ$ -Ebene. Die Frequenz im leeren Raum ist  $\nu = c/\lambda_0$  ( $\lambda_0 =$  Wellenlänge,  $c =$  Lichtgeschwindigkeit).



Im leeren Raum breitet sich Licht mit der Geschwindigkeit  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$  aus. Die Messung dieser Geschwindigkeit hat ihre historischen Wurzeln bereits im 17. Jahrhundert.

Zwischen der Frequenz  $\nu$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  besteht der Zusammenhang

$$\nu = c \left( \frac{1}{\lambda} \right) = c\tilde{\nu} \quad (4.2)$$

Die Größe  $1/\lambda = \tilde{\nu}$  ist die *Wellenzahl*. Sie wird fast immer in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und nicht in der SI-Basiseinheit  $\text{m}^{-1}$ .

Ein Photon hat die Ruhemasse null. Seine Energie ist über die Einstein-Gleichung

$$\varepsilon = mc^2 \quad (4.3)$$

mit den Teilcheneigenschaften Masse und Geschwindigkeit verknüpft. Die Plancksche Beziehung  $\varepsilon = h\nu$  stellt dagegen die Verbindung zwischen der Photonenenergie und der Welleneigenschaft Frequenz her. Durch Kombination dieser beiden Beziehungen folgt  $h\nu = mc^2$  oder, mit  $\lambda = c/\nu$ ,  $\lambda = h/mc$ . Diese Gleichung verknüpft eine Welleneigenschaft des Photons ( $\lambda$ ) mit einer Teilcheneigenschaft ( $mc$ ).

Das Produkt  $mc$  ist der Impuls  $p$  des Photons. Es gilt somit

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.4)$$

Genauso, wie Gasmoleküle einen Druck ausüben, wenn sie auf eine Wand treffen, üben auch Photonen einen Strahlungsdruck aus, wenn sie mit Materie zusammenstoßen. Dieser Strahlungsdruck ist es, der die Wolken interstellaren Staubes durch die Weiten des Universums treibt.

## 4.2 Spektroskopie: das experimentelle Fenster zu den Energieniveaus

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Licht und Atomen sowie Molekülen wurde klar, daß Licht sowohl Wellen- als auch Teilchennatur hat. Zur Erklärung der Lichtstreuung verwendet man meistens die Wellennatur und zur Erklärung der Absorption und Emission die Teilchennatur des Lichtes. Messungen der Strahlungsabsorption und -emission sind die am häufigsten angewendeten Methoden zur Bestimmung von Energiezuständen in Molekülen und Atomen.

Der Zweig der Wissenschaft, der sich mit der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie befaßt, ist die *Spektroskopie*; eine graphische Darstellung der Strahlungsemission, -absorption oder -streuung in Abhängigkeit von der Frequenz wird als *Spektrum* bezeichnet. Der in der Molekülspektroskopie verwendete Frequenzbereich ist sehr groß; er reicht von weicher Röntgenstrahlung ( $\nu \approx 10^{16}$  Hz) bis zu Radiowellen ( $\nu \approx 10^8$  Hz). Sichtbares Licht liegt im schmalen Bereich von  $4,3 \cdot 10^{14}$  Hz bis  $7,5 \cdot 10^{14}$  Hz, doch bezeichnen wir auch noch die angrenzende ultraviolette und infrarote Strahlung als Licht, auch wenn wir diese mit dem Auge nicht mehr wahrnehmen können. Die Wellenlänge der in der Molekülspektroskopie eingesetzten Strahlung liegt zwischen  $10^{-8}$  m (weiche Röntgenstrahlung) und 3 m (Radiowellen). Die Wellenlänge des sichtbaren Lichts beträgt  $4 \cdot 10^{-7}$  m bis  $7 \cdot 10^{-7}$  m. Die Wellenlängen, die für die unterschiedlichen spektroskopischen Fragestellungen eingesetzt werden, sind in Tab. 26.1 aufgeführt. (Zum Vergleich: Atomradien und Bindungslängen liegen in der Größenordnung von  $10^{-10}$  m.)

Moleküle können Energie nur diskontinuierlich in Form von *Quanten* abgeben oder aufnehmen. Die wichtigste Tatsache in der Atom- und Molekülspektroskopie ist, daß Atome und Moleküle Strahlung nur dann absorbieren oder emittieren können, wenn die Energie  $h\nu$  der emittierten oder absorbierten Quanten genauso groß ist wie die Differenz  $\Delta\varepsilon$  zwischen zwei Energieniveaus in den Atomen oder Molekülen. (Dies ist eine *notwendige* Voraussetzung. Wenn es tatsächlich zu einer Strahlungsabsorption oder -emission kommen soll, müssen jedoch weitere Bedingungen erfüllt sein.) Es gilt also:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = h\nu \quad (4.5)$$

Immer, wenn ein Atom oder Molekül ein Energiequant aufnimmt oder abgibt, geht es von einem diskreten Energieniveau,  $\varepsilon_1$ , auf ein anderes,  $\varepsilon_2$ , über. Die Quantelung der Energie ist nicht auf Energieübergänge durch elektromagnetische Strahlung beschränkt. Wir finden sie auch beim Zusammenstoß von Gasmolekülen oder beim Wärmeübergang zwischen Festkörpern oder Flüssigkeiten. Moleküle können nur in ganz bestimmten, diskreten Energiezuständen existieren. Energien, die dazwischenliegen, sind verboten.