

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Universität Duisburg-Essen  
Campus Essen

## **Physikalische Chemie 0**

# **Einführung in die Physikalische Chemie**

Prof. Dr. Reinhard Zellner

unter Mitarbeit von

Dipl.-Chem. Jan Großmann  
Monika Völker (Graphik)

Version 2.0

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Ordnung der Materie</b> .....	<b>1</b>
1.1 Klassifizierung und Aufbau der Materie .....	1
1.1.1 Struktur des Atoms .....	2
1.1.2 Begriff des chemischen Mols und Avogadro-Zahl .....	6
1.2 Aggregatzustände der Materie.....	9
1.3 Kraft, Druck und Energie, SI-Einheiten .....	13
<b>2. Der Gaszustand</b> .....	<b>15</b>
2.1 Eigenschaften von Gasen .....	15
2.1.1 Geschwindigkeitsverteilung, Stoßzahl und mittlere freie Weglänge .....	16
2.1.2 Druck und Temperatur, Nullter Hauptsatz .....	18
2.2 Das ideale Gasgesetz, Boyle- und Gay-Lussac-Gesetz.....	21
2.2.1 Die absolute Temperaturskala .....	24
2.2.2 Dalton-Gesetz der Partialdrucke.....	24
2.3 Reale Gase .....	25
2.3.1 Zwischenmolekulare Kräfte und Abweichungen vom idealen Verhalten.....	25
2.3.2 Virialgleichung .....	27
2.3.3 Kritische Konstanten und Prinzip der übereinstimmenden Zustände .....	27
2.3.4 Van der Waals-Gleichung .....	30
2.4 Phasenänderungen reiner Stoffe .....	32
2.4.1 Zustandsdiagramme und Phasendiagramme .....	32
2.4.2 Phasendiagramm des Wassers, Gibbs-Phasenregel.....	34
2.4.3 Phasendiagramme anderer Stoffe .....	35
2.4.4 Thermodynamische Betrachtung von Zustandsänderungen.....	37
2.4.5 Empirische Regeln für Phasenübergänge, Clausius-Clapeyron-Gleichung .....	38
<b>3. Zweistoffsysteme</b> .....	<b>44</b>
3.1 Begriffe und Definitionen.....	44
3.2 Partielle molare Größen.....	45
3.3 Verdünnte Lösungen .....	46
3.3.1 Raoult-Gesetz .....	46
3.3.2 Henry-Gesetz (Gesetz der Gaslöslichkeit) .....	49
3.3.3 Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung.....	52
3.3.4 Osmose und Nernst-Verteilungssatz .....	56
<b>4. Phasengleichgewichte / Binäre Mischungen</b> .....	<b>59</b>
4.1 Ideale flüssige binäre Mischungen, Dampf-/Flüssigkeitsgleichgewichte .....	59
4.2 Reale flüssige binäre Mischungen, Azeotrop .....	64
4.3 Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten .....	66
4.4 Binäre Mischungen mit Mischungslücke .....	67
4.4.1 „Vollkommen unmischbare“ Systeme .....	67
4.4.2 Teilweise nicht mischbare Systeme.....	68
4.5 Fest/Flüssig-Gleichgewichte, Schmelzdiagramme.....	69
<b>5. Oberflächen zwischen den Phasen</b> .....	<b>72</b>
5.1 Oberflächenspannung .....	72
5.2 Blasen, Hohlräumen und Tropfen .....	72
5.3 Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen.....	73
5.4 Kapillarkräfte.....	75

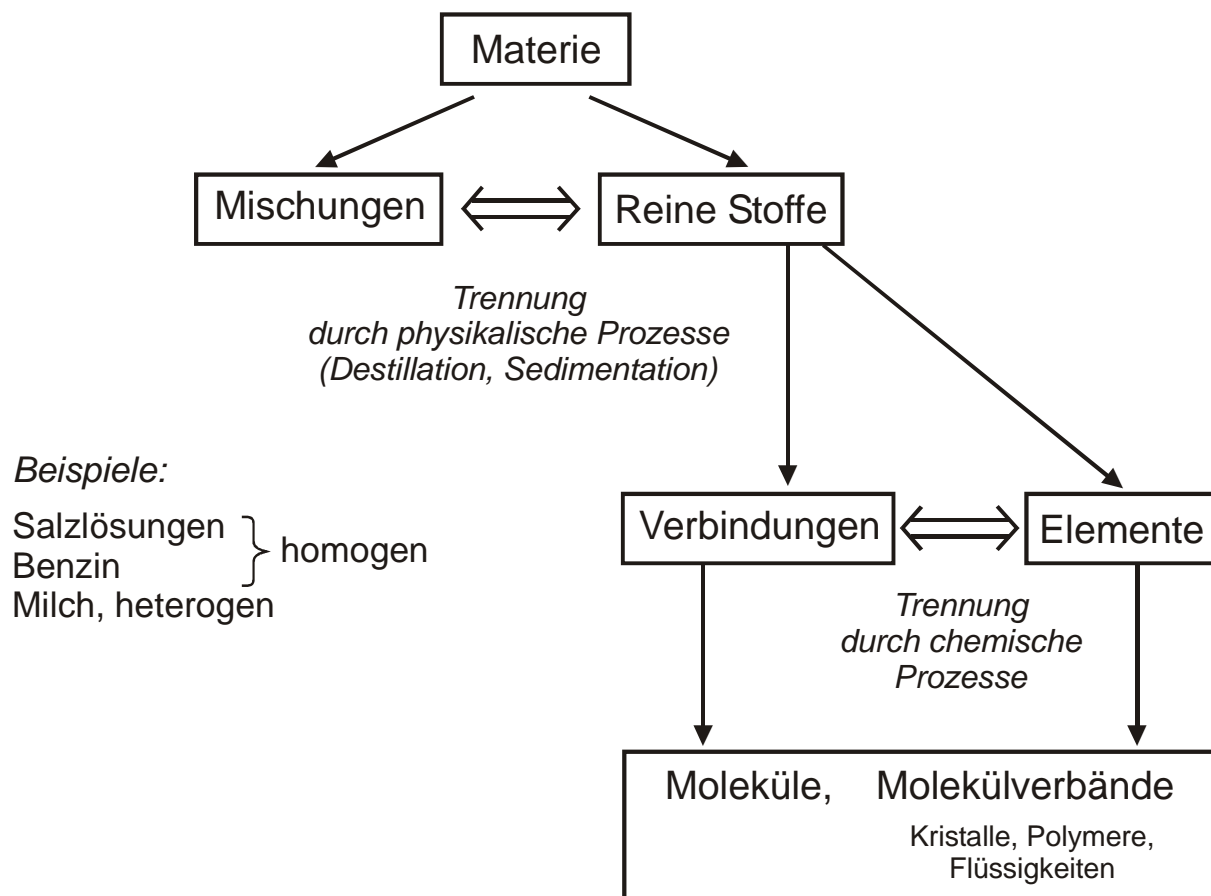
<b>6. Flüssigkeiten:</b> .....	<b>76</b>
6.1 Ordnung und Dynamik in Flüssigkeiten.....	76
6.2 Diffusionskoeffizienten .....	77
6.3 Flüssigkristalle und Kolloide.....	78
<b>7. Kristalline Festkörper</b> .....	<b>80</b>
7.1 Kristallstrukturen .....	81
7.2 Kristallsysteme und Gittertypen .....	83
<b>8. Ionen in Lösung</b> .....	<b>85</b>
8.1 Elektrolyte .....	85
8.2 Elektrische Leitfähigkeit .....	86
8.2.1 Ursachen der Konzentrationsabhängigkeit.....	90
8.3 Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung, Überföhrungszahlen .....	92
8.4 Ionenprodukt von H <sub>2</sub> O, Massenwirkungsgesetz .....	94
<b>9. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik</b> .....	<b>96</b>
9.1 Begriffe und Definitionen.....	96
9.1.1 System und Phase .....	96
9.1.2 ZustandsgröÖen und Zustandsgleichung .....	98
9.1.3 Extensive / intensive GröÖen.....	98
9.1.4 Reversible und irreversible Prozesse.....	99
9.1.5 Zustandsfunktion .....	100
9.2 Innere Energie, Arbeit und Wärme .....	101
9.2.1 Experimente von Joule .....	101
9.2.2 Spezialfall Volumenarbeit .....	104
9.2.3 Zustandsfunktion und totales Differential .....	106
9.2.4 Innere Energie, Wärmekapazität bei konstantem Volumen .....	108
9.2.5 Wärmekapazität bei konstantem Druck, Enthalpie .....	110
9.3 Einfache Anwendungen des 1. Hauptsatzes auf Zustandsänderungen.....	114
9.3.1 Isotherme, reversible Expansion .....	114
9.3.2 Isobare Expansion .....	115
9.3.3 Isochore Expansion .....	116
9.3.4 Adiabatische Expansion, Adiabaten-gleichung .....	118
9.4 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen, Thermochemie .....	120
9.4.1 Reaktionsenergie und -enthalpie .....	120
9.4.2 Standardbildungsenthalpien .....	122
9.4.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien .....	125
9.4.4 Enthalpieänderungen bei anderen Prozessen.....	126
9.4.5 Born-Haber-Kreisprozess .....	129
<b>10. Bindungskräfte und Bindungstypen</b> .....	<b>131</b>
10.1 Coulomb-Kraft .....	131
10.2 Dipolmoment.....	131
10.3 Bindungstypen.....	133
10.3.1 Kristallbindung .....	133
10.3.2 Metallbindung.....	134
10.3.3 Halbleiter .....	134
10.3.4 n- und p-Leitung .....	135

Während die Chemie die Art der Materie und die Umwandlungen der Materie untereinander behandelt, behandelt die Physikalische Chemie die physikalischen und energetischen Prinzipien (Phasenänderungen, Geschwindigkeiten von Stoffumwandlungen, Lage von Gleichgewichten u. a.), die diesen Umwandlungen zugrunde liegen. Außerdem wird die Struktur der Materie auf der Basis fundamentaler Begriffe wie Atome, Elektronen und Energien erklärt.

## 1. Ordnung der Materie

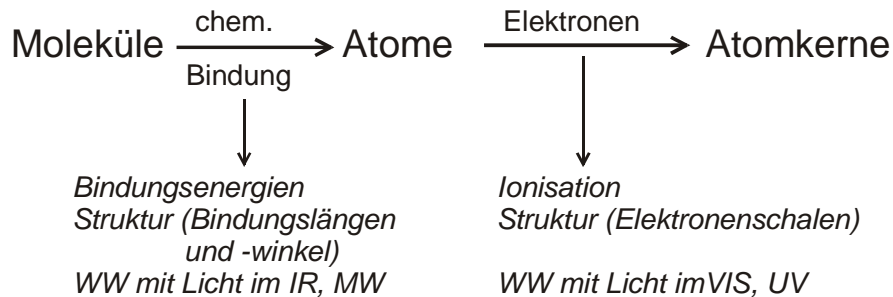
Materie ist der Gesamtbegriff aller stofflichen Erscheinungsformen. Die Materie kann nach unterschiedlichen Kriterien geordnet werden. Eines dieser Kriterien ist die Ordnung nach Mischungen und reinen Stoffen.

### 1.1 Klassifizierung und Aufbau der Materie



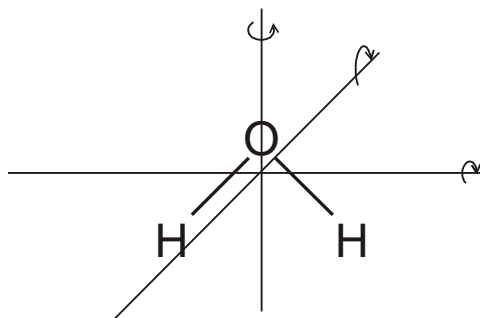
**Abb. 1.1** Einteilung der Materie

Die elementaren Bausteine der Materie sind die Atome. Durch Wechselwirkung der Elektronen untereinander werden chemische Bindungen gebildet und die Moleküle aufgebaut. Chemische Bindungen sind charakterisiert durch Bindungsenergien und Bindungswinkel.



**Abb. 1.2** Aufbau der Moleküle

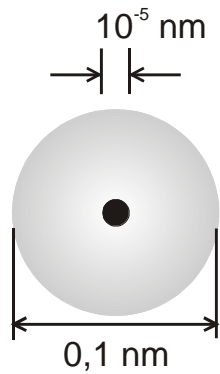
Das H<sub>2</sub>O-Molekül zum Beispiel ist als Ergebnis der Wechselwirkung aller Elektronen untereinander gewinkelt aufgebaut. Die „innere“ Bewegung des Moleküls erfolgt in Form von Schwingungen (2 Streck-, 1 Biegeschwingung) und durch Rotation um die 3 Rotationsachsen.



**Abb. 1.3** Wassermolekül mit Rotationsachsen

### 1.1.1 Struktur des Atoms

Das Atom ist räumlich nicht einheitlich, sondern hat eine charakteristische Struktur. Seine Hauptmasse ist im Kern konzentriert, dessen Dimension nur etwa das  $10^{-4}$ -fache der Gesamtdimension ausmacht.

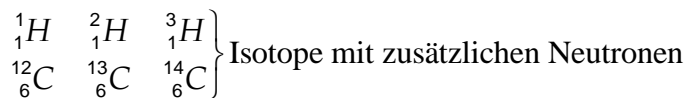


**Abb. 1.4** Charakteristische Dimensionen eines Atoms ( $0.1 \text{ nm} \hat{=} 1 \text{ \AA}$ )

**Element:**

Substanz, deren Atome alle dieselbe Zahl von Protonen = Elektronen hat. Die Anzahl der Protonen und damit auch der Elektronen entspricht der Ordnungszahl des Elementes im Periodensystem.

Die Massenzahl eines Atoms ergibt sich aus der Summe von Protonen und Neutronen. Atome mit derselben Ordnungszahl aber verschiedenen Massenzahlen heißen Isotope.

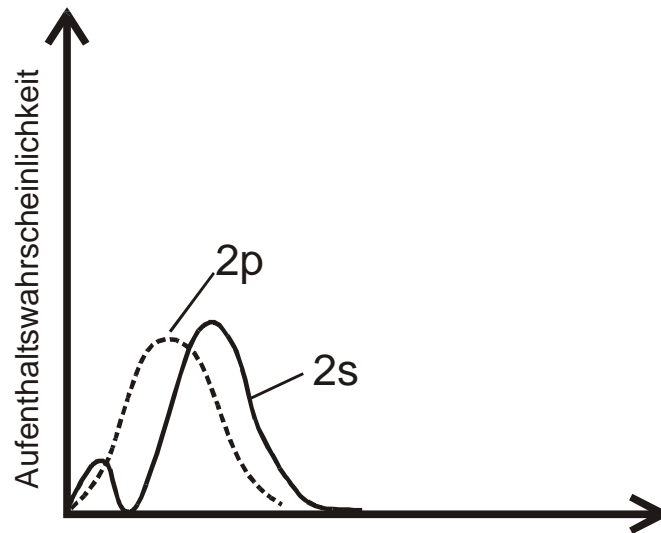


Die Massen von Protonen, Neutronen und Elektronen betragen:

$$m_p \approx m_n = 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$m_e = 1/1835 m_p$$

Auch die Verteilung (genauer: Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Elektronen in einem Atom ist r\u00e4umlich nicht einheitlich, da sich die Elektronen gegenseitig beeinflussen. Die Quantenmechanik lehrt, dass sich jedes Elektron in einem bestimmten Quantenzustand befindet, der r\u00e4umlich in Orbitalen geordnet wird.



**Abb. 1.5** Radialabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen in s- und p- Orbitalen mit der Hauptquantenzahl  $n = 2$

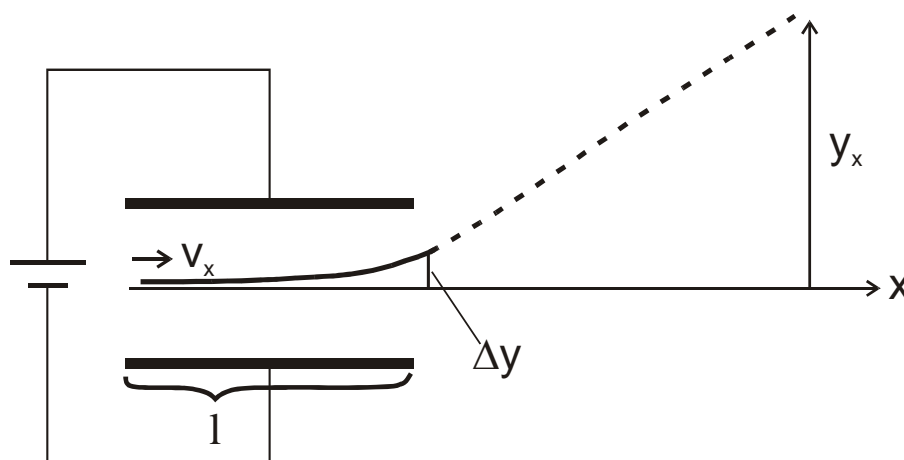
**Woher kennen wir den Aufbau eines Atoms, seine Masse und seine Ladung?**

*i) Massenverteilung*

Aus Streuexperimenten von  $\alpha$ -Teilchen ( $\text{He}^{2+}$ ) (Rutherford) gewann man Hinweise auf das sogenannte Kernmodell. Dieses besagt, dass die Masse des Atoms im Kern konzentriert ist.

*ii) Das Verhältnis von Ladung zu Masse ( $e/m$ )*

*J.J. Thomson* untersuchte 1897 das Verhalten von geladenen Teilchen im elektromagnetischen Feld. Er erhielt 1906 für die Bestimmung von  $e/m$  eines Elektrons den Nobelpreis.



**Abb. 1.6** Ablenkung von Elektronen im elektrischen Querfeld (Prinzip des Kathodenstrahlrohrs oder der Fernsehöhre)

Für die Bewegung eines Elektrons im elektrischen Querfeld (Kondensator) gilt:

$$\text{Elektrische Kraft: } F_{el} = eE$$

$$\text{Mechanische Kraft: } F_{mech} = m b = m \frac{d^2 y}{dt^2}$$

Im Gleichgewicht ist  $F_{el} = F_{mech}$  und damit

$$eE = m \frac{d^2 y}{dt^2}$$

Durch zweimalige Integration erhält man für die Ablenkung in  $y$ -Richtung am Ausgang des Kondensators:

$$y = \frac{1}{2} \left( \frac{e}{m} \right) E t^2$$

Mit Kenntnis der Geschwindigkeit des Elektrons ( $v_x$ ) und damit der Aufenthaltszeit ( $t$ ) im elektrischen Feld lässt sich diese Gleichung für  $(e/m)$  lösen. Das Ergebnis für das Elektron ist  $(e/m) = 1.758 \cdot 10^8 \text{ C/g} = \text{A s/g}$

*Nebenbemerkung:*

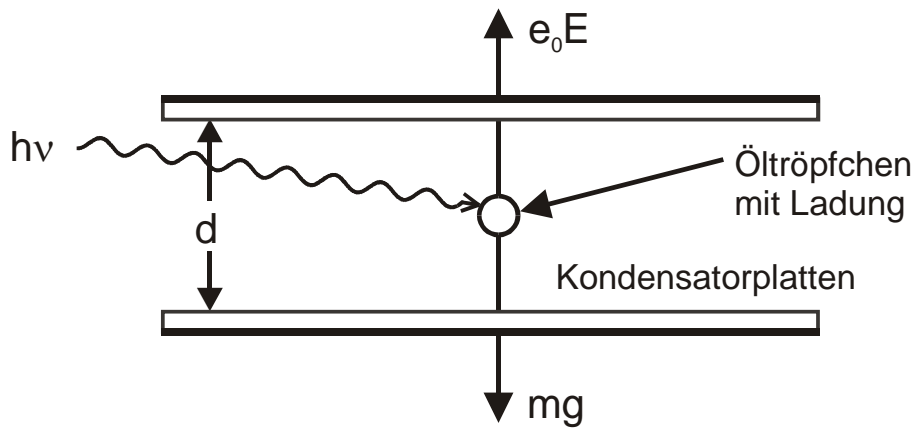
Ein Massenspektrometer erlaubt in analoger Weise die Bestimmung von  $(e/m)$  beliebiger Atome.

*iii) Ladung*

Wenn  $(e/m)$  bekannt ist, kann man zusätzlich  $e$  bzw.  $m$  selbst bestimmen. Experimentell wird dies zum Beispiel mit dem Öltropfenversuch nach Milikan durchgeführt.

Millikan beobachtete makroskopische Öltropfen, die durch Bestrahlen mit Röntgenstrahlen Ladungen an ihrer Oberfläche tragen. Sie befanden sich zwischen Kondensatorplatten.





**Abb. 1.7** Öltröpfchenversuch von Millikan

Ohne E-Feld sinken die Teilchen mit jeweils konstanter aber (je nach Größe und Gewicht der Teilchen) unterschiedlicher Geschwindigkeit nach unten; die Summe der wirksamen Kräfte ist Null, d. h.

$$(F_w - F_b) - F_R = m b = 0$$

wobei  $F_w$  die Gewichtskraft ( $m g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{Öl}} g$ ),  $F_b$  die Auftriebskraft ( $\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{Luft}} g$ ) und  $F_R$  die Stokes Reibung ( $6 \eta g r v$ ) ist.  $m$  ist die Masse des Öltröpfchens,  $\eta$  die Viskosität der Luft und  $v$  die Fallgeschwindigkeit des Öltröpfchens.

Mit eingeschaltetem elektrischen Feld wird die Sinkgeschwindigkeit gestoppt oder gar umgekehrt, da jetzt zusätzlich die elektrische Kraft  $e E$  wirkt.

Als Ergebnis wird gefunden, dass die Ladung auf den Öltröpfchen immer ein ganzzahliges Vielfaches von  $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  oder  $A s$ , der sogenannten Elementarladung, ist. Bruchteile von  $e$  kommen nicht vor; die Elementarladung ist eine gequantelte Größe.

### 1.1.2 Begriff des chemischen Mols und Avogadro-Zahl

1 Mol eines Elementes ist diejenige Menge dieses Elementes, die die gleiche Zahl von Atomen enthält wie 12 g  $^{12}_6\text{C}$ . Sie beträgt:

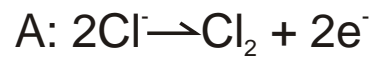
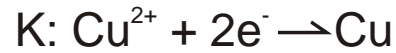
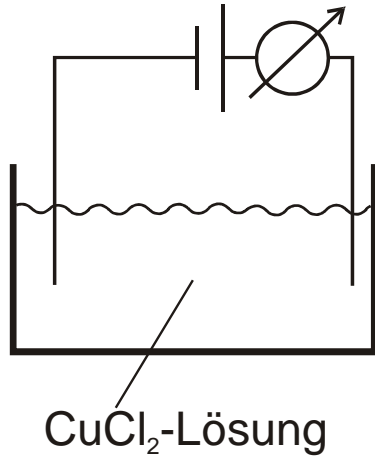
$$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Diese Zahl wird nach ihrem Entdecker Avogadro-Zahl genannt.

Wie kann man  $N_A$  bestimmen?

i) *Elektrolytische Abscheidung von Ionen:*

Faraday-Versuch z.B. mit  $\text{CuCl}_2$



**Abb. 1.8** Faraday-Versuch zur elektrolytischen Abscheidung von Ionen.

In diesem Versuch werden Strom, Zeit und die abgeschiedene Menge gemessen. Zur Abscheidung von 1 mol Cu sind 2 mol Elektronen notwendig. Die Ladung von  $1N_A$  Elektronen wird als 1 Faraday ( $F$ ) bezeichnet. Das heißt, dass  $F = N_A e$  oder

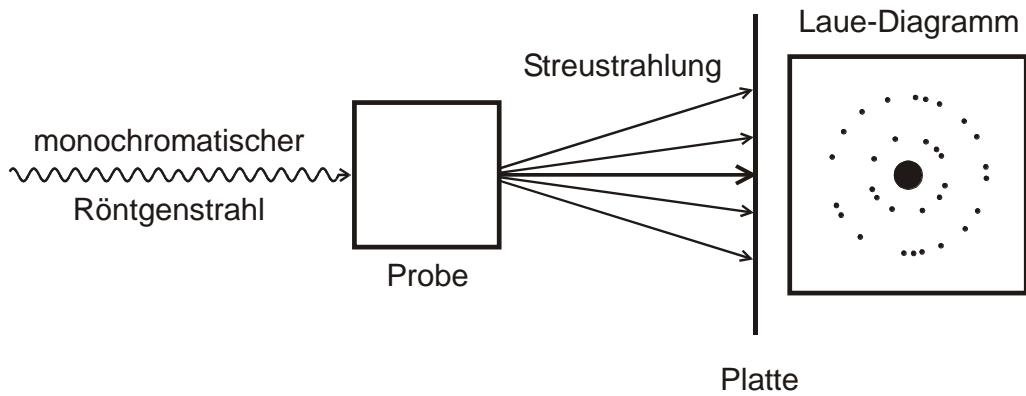
$$N_A = \frac{F}{e}$$

Durch Messung der makroskopisch transportierten Ladung und deren Verknüpfung mit der (gemessenen) abgeschiedenen Stoffmenge lässt sich  $N_A$  bestimmen. Zur Herleitung der Avogadro-Konstanten ist natürlich die Kenntnis von  $e$  erforderlich!

ii) *Aus Dichtemessung an Kristallen:*

Wenn man die Elementarzelle eines Kristalls, d. h. den Abstand zweier benachbarter Atome (Gitterkonstante), kennt, kann man  $N_A$  aus der makroskopischen Dichte berechnen.

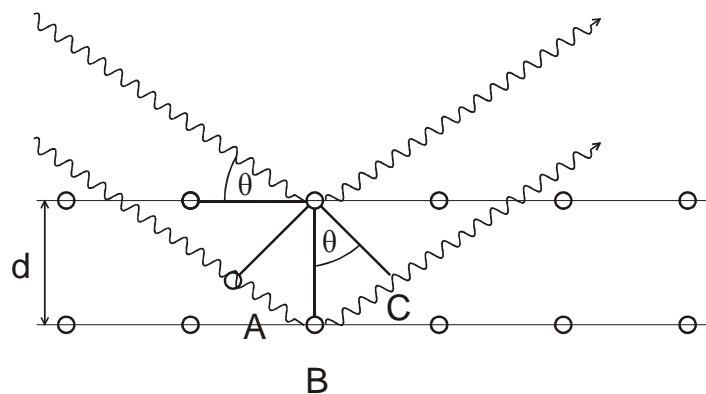
Die Gitterkonstante wird mit Hilfe der Röntgenbeugung bestimmt.



**Abb. 1.9** Die Röntgenstrukturanalyse von Kristallen dient zur Bestimmung der Anordnung der Bausteine (Gitterkonstanten)

Die Grundlage der Auswertung der Röntgenbeugung an Kristallen ist die Bragg'sche Beziehung:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad \text{wobei } n = 1, 2, 3, \dots$$



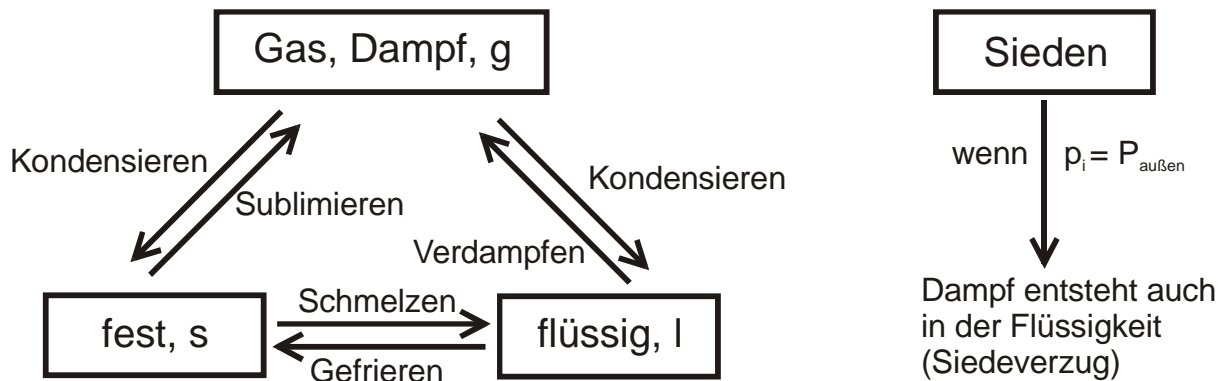
**Abb. 1.10** Grundlage für die Bildung von Interferenzbildern durch Kristalle

Die Strecken  $\overline{AB}$  und  $\overline{ABC}$  sind mit dem Einfallswinkel  $\Theta$  verknüpft ( $\overline{AB} = d \sin \Theta$ ,  $\overline{ABC} = 2d \sin \Theta$ ). Die Interferenzbedingung lautet:  $2d \sin \Theta = n\lambda$

Die möglichen Kristallsysteme und Gittertypen werden im Kapitel 7.2 beschrieben.

## 1.2 Aggregatzustände der Materie

Eine weitere Möglichkeit, die Materie zu ordnen, bieten die sogenannten Aggregatzustände. In der nachfolgenden Graphik sind die verschiedenen Aggregatzustände, gemeinsam mit den physikalischen Prozessen, die diese ineinander überführen, dargestellt.



**Abb. 1.11** Die verschiedenen Aggregatzustände und ihre Umwandlung ineinander.

Die Aggregatzustände sind gasförmig, flüssig und fest. Sie können jeweils folgendermaßen charakterisiert werden:

### a) Gas

- Fluider Zustand, der einen Behälter vollständig ausfüllt
- Keine Oberfläche
- Teilchen sind ständig in schneller, ungeordneter Bewegung
- Die Teilchen sind die meiste Zeit soweit voneinander entfernt, dass sie nur geringe Kräfte aufeinander ausüben
- Eigenschaften sind räumlich einheitlich (nur 1 Phase)

Aufgrund dieser Merkmale sind Gase am einfachsten zu behandeln. Sie sind deshalb auch der Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

## b) Flüssigkeit

- Fluider Zustand
- Oberfläche
- Hält sich in einem Behälter nur im unteren Teil auf (Gravitation)
- Teilchen sind miteinander in Kontakt, können jedoch aneinander vorbeifließen
- Teilchen sind in ständiger Bewegung, die sich aber nur über einen kleinen Teil ihres Durchmessers erstreckt, bevor sie mit Nachbarn stoßen
- Eigenschaften können sich räumlich unterscheiden  
(mehrere Phasen, wie z. B. 2 nicht-mischbare Flüssigkeiten)

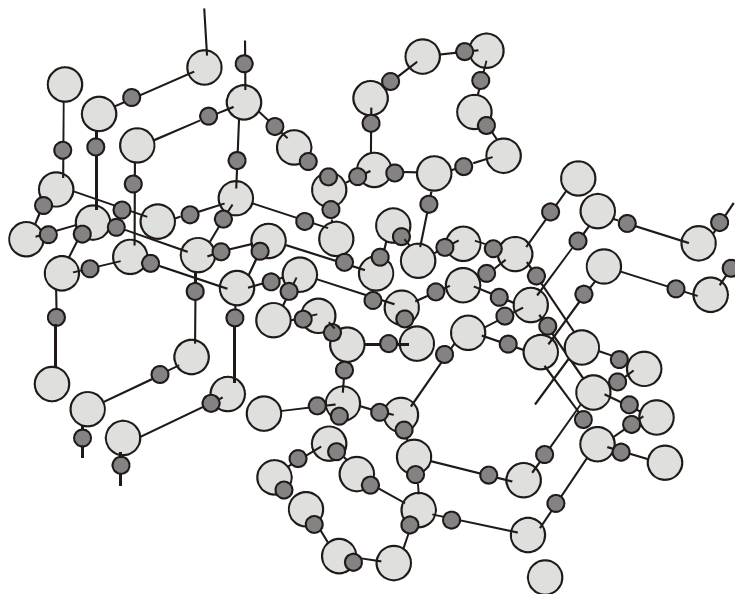
Flüssigkeiten sind unter anderem gekennzeichnet durch ihre Fließfähigkeit (Viskosität). Je größer die Viskosität, desto weniger beweglich ist eine Flüssigkeit. Feste Körper gehen am Schmelzpunkt in fluide Systeme über. Mit steigender T nimmt die Viskosität ab,

$$\text{Viskosität} \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \text{ mit } \Delta E \sim 3 - 20 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Fließfähigkeit} \sim \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$$

da die Teilchen mehr Bewegungsenergie haben und leichter ihren Nachbarn entkommen können.

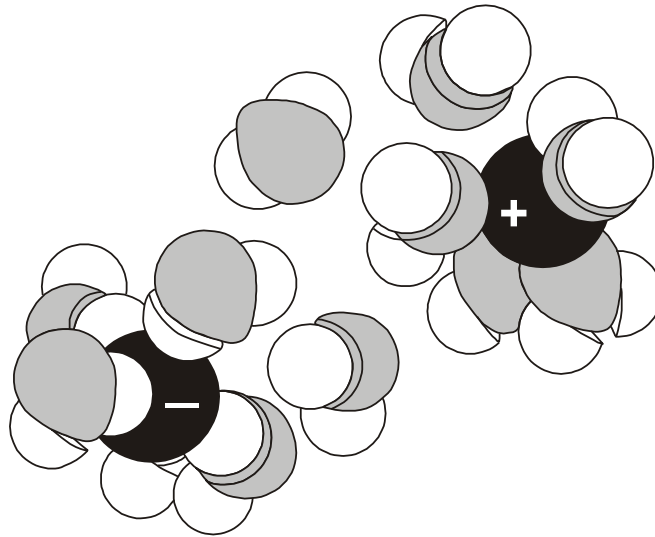
Van-der-Waals-Kräfte halten die Moleküle auf ihren Positionen.



**Abb. 1.12** Modell der „Struktur“ von flüssigem Wasser. Diese Struktur ist zeitlich veränderlich. Nur auf kurze Entfernungen besteht eine sogenannte Nahordnung.

Ein Spezialfall der Flüssigkeiten sind *Lösungen*:

Ionenkristalle erzeugen eine starke Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, was als Hydratation oder allgemein als Solvatation bezeichnet wird. Elektrolytlösungen leiten den elektrischen Strom (starke / schwache Elektrolyte). Nicht-ionische Moleküle lösen sich meist in unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln. Ähnliche Strukturen fördern die Löslichkeit.



**Abb. 1.13** Modell einer Lösung mit hydratisierten Ionen

Die *Strukturen* von Lösungen verschiedener Konzentrationen sind verschieden.

In 1M(= 1 mol/l) NaCl sind die Ionen etwa 1 nm voneinander entfernt, sodass etwa 3 Wassermoleküle dazwischen passen. Stärkere oder schwächere Lösungen haben entsprechend weniger oder mehr zwischenionische Wassermoleküle. Für Salze, die nicht vollständig dissoziiert sind, oder für Ionen in höherer Konzentration muss für die Betrachtung der Ionenkonzentration die effektive Konzentration oder auch Aktivität  $a$  betrachtet werden.

$$a_i = c_i f_i$$

$f$  wird dabei als Aktivitätskoeffizient (dimensionslos) bezeichnet.

### c) *Festkörper*

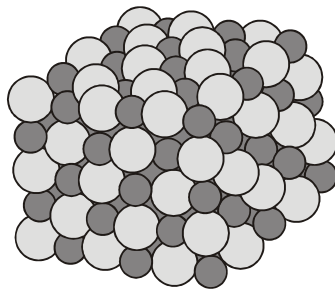
- Nicht fluid, behält seine Form unabhängig von der Form des Behälters
- Teilchen haben festem Kontakt zueinander; können nicht gegeneinander bewegt werden
- Sitzen auf einer Position fest und oszillieren um diese herum

- Eigenschaften können räumlich unterschiedlich sein (mehrere Phasen)

Feste Körper können kristallin, glasartig oder amorph sein.

*i) Kristalle*

(regelmäßige Anordnung) verfügen über eine durchgehende räumliche Ordnung (Fernordnung). Diese Ordnung ist je nach Molekülsorte (Element) verschieden.



**Abb. 1.14** Regelmäßige Anordnung von Teilchen in Kristallen

Kristalle entstehen aufgrund von *ionischen*, *kovalenten* oder *van-der-Waals*-Kräften.

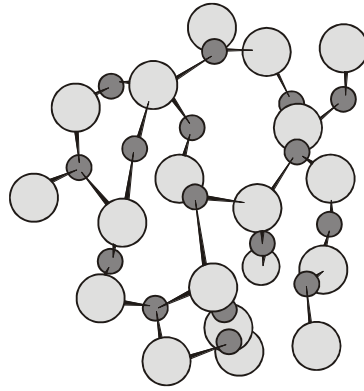
*Ionenkristalle* gewinnen ihre Geometrie überwiegend durch das geometrische Problem, Ionen verschiedener Größe elektrisch neutral anzuordnen. Dadurch entstehen vielfach starke Bindungen, die dem Kristall eine hohe Festigkeit verleihen.

*Molekülkristalle* sind Agglomerate von kovalenten Molekülen, die periodisch und symmetrisch angeordnet sind. Diese Art von Kristallen besitzen nur geringe Festigkeiten und niedrige Schmelzpunkte. Ein extremes Beispiel sind *Flüssigkristalle*, die aus Schwärmen gebündelter Moleküle bestehen, die wie Flüssigkeiten fließen.

Bei den *Metallen* handelt es sich um einen Sonderfall der Kristalle. Metalle bestehen aus Kationen in einem „See“ von Elektronen. Daraus ergibt sich eine hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit. Die hohe Verformbarkeit der Metalle resultiert aus der Fähigkeit der Kationen, sich unter Druck zu bewegen.

*ii) Gläser*

(unregelmäßige Anordnung) haben keine feste Fernstruktur. Sie haben im Gegensatz zum Kristall keinen festen Schmelzpunkt, sondern nur Erweichungs-Intervalle.



**Abb. 1.15** Unregelmäßige Anordnung von Teilchen in glasartigen Materialien

iii) *Amorphe Körper*

(formlose „Stäube“) sind meist nur pulverisierte Kristalle

### 1.3 Kraft, Druck und Energie, SI-Einheiten

$$\text{Kraft} \quad 1\text{N} = 1 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2}$$

$$\text{Druck} \quad = \text{Kraft} / \text{Fläche} \quad 1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{Energie} \quad = \text{Kraft} \cdot \text{Weg}; \quad 1\text{Nm} = 1\text{J} = 1 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = 1\text{Ws}$$

$$\text{früher: thermochemische Kalorie} \quad 1\text{cal} = 4.184\text{J}$$

$$1 \text{ eV} \hat{=} 96.485 \text{ kJ/mol}$$

$$1\text{cm}^{-1} \hat{=} 11.96 \text{ J/mol}$$



Das System Internationale (SI) legt für die 7 Basisgrößen die Basiseinheiten fest.

	Einheit	Definition
Länge ( $\ell$ )	m	$1.650 \cdot 10^6 \lambda$ $^{86}\text{Kr}(5 d_5 \rightarrow 2 p_{10})$
Masse ( $m$ )	kg	Prototyp
Zeit ( $t$ )	s	$9.129 \cdot 10^9 \nu$ $^{133}\text{Cs}$
Strom ( $I$ )	A	
Temperatur ( $T$ )	K	1/273.15 des Tripelpunktes von $\text{H}_2\text{O}$
Stoffmenge ( $n$ )	mol	12g $^{12}_6\text{C}$
Lichtstärke ( $I_V$ )	cd (Candela)	

Nebenbemerkung:

Dezimale Vielfache und Teile der Basiseinheiten sind erlaubt.

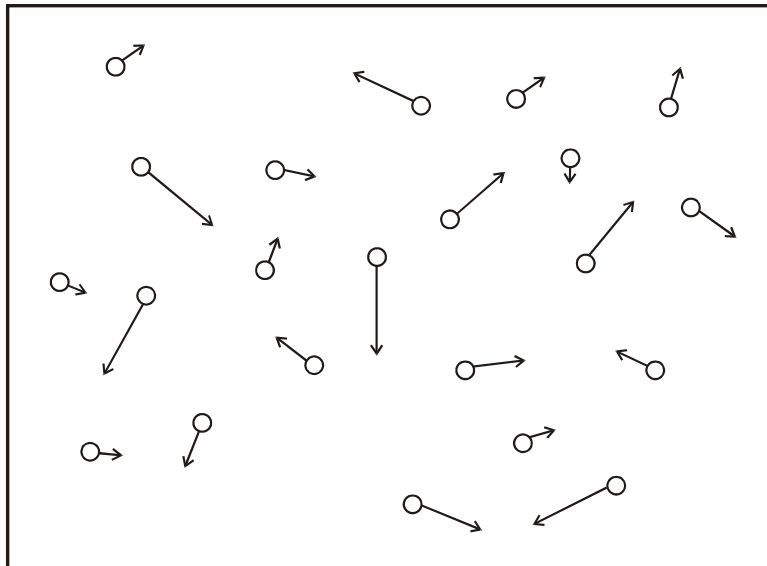
Faktor	Vorsilbe	Abkürzung	Faktor	Vorsilbe	Abkürzung
$10^{18}$	Exa	E	$10^{-18}$	Atto	a
$10^{15}$	Peta	P	$10^{-15}$	Femto	f
$10^{12}$	Tera	T	$10^{-12}$	Pico	p
$10^9$	Giga	G	$10^{-9}$	Nano	n
$10^6$	Mega	M	$10^{-6}$	Mikro	$\mu$
$10^3$	Kilo	k	$10^{-3}$	Milli	m
$10^2$	Hekto	h	$10^{-2}$	Centi	c
$10^1$	Deka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

## 2. Der Gaszustand

### 2.1 Eigenschaften von Gasen

Ein Gas besteht aus „Schwärmen“ von Molekülen, die in ständiger, regelloser Bewegung sind. Jedes Molekül wandert mit einer bestimmten Geschwindigkeit in eine bestimmte Richtung bis es

- mit einem anderen Molekül stößt, was eine Richtungs- und Geschwindigkeitsänderung bewirkt oder
- mit der Wand stößt, wodurch das Molekül elastisch reflektiert wird oder an der Wand haftet und anschließend wieder desorbiert wird.



**Abb. 2.1** Beispiele für die Bewegungsrichtung und Bewegungsgeschwindigkeit von Gasmolekülen. Die Länge und Richtung der Pfeile geben den Betrag bzw. die Richtung der Geschwindigkeiten an.

Der Abstand der Moleküle voneinander ist viel größer als deren Durchmesser, was nur eine geringe Wechselwirkung der Moleküle untereinander bewirkt. Bei Änderung der Temperatur ändert sich die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit; bei Änderung des Druckes ändern sich die Stoßzahlen untereinander und mit der Wand.

Bei genügend kleinen Drücken gilt für alle Gase das ideale Gasgesetz (siehe Absatz 2.2).

$$pV = nRT$$

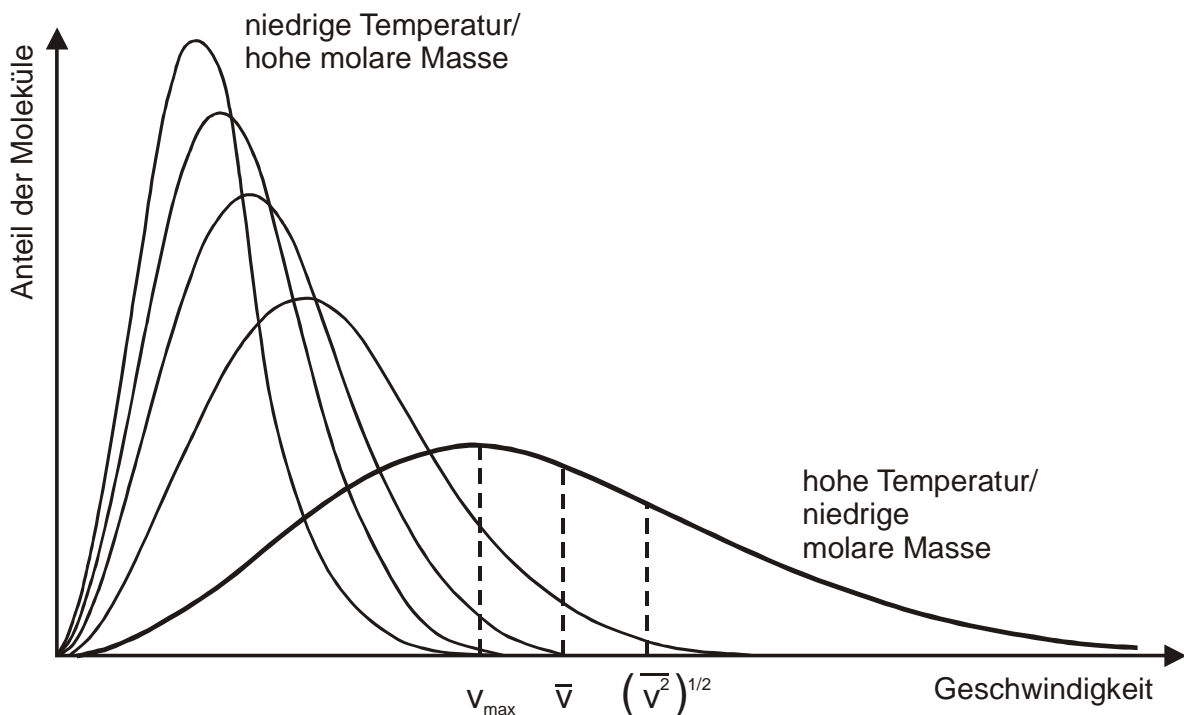
wobei  $R \equiv$  Gaskonstante ( $= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

### 2.1.1 Geschwindigkeitsverteilung, Stoßzahl und mittlere freie Weglänge

Die Geschwindigkeiten in Gasen sind nicht willkürlich verteilt, sondern folgen eigenen Gesetzmäßigkeiten, die zuerst von *J.C. Maxwell* abgeleitet und von *L. Boltzmann* bewiesen wurden.

Danach beträgt die Verteilungsfunktion für die Beträge der Geschwindigkeiten:

$$f(v)dv = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left( -\frac{Mv^2}{2RT} \right) dv$$



**Abb. 2.2** Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung in Gasen bei verschiedenen Temperaturen bzw. für verschiedene Massen

Diese Verteilungsfunktion besagt, dass es keine ruhenden ( $v = 0$ ) Teilchen gibt und dass auch sehr hohe Geschwindigkeiten unwahrscheinlich sind. Zu jeder Temperatur gehört eine bestimmte Verteilungsfunktion, die wiederum von der Masse der Teilchen abhängig ist.

Da die Geschwindigkeitsverteilungen nicht symmetrisch sind, existieren jeweils drei charakteristische Geschwindigkeiten:

$$\text{Mittlere Geschwindigkeit: } \bar{v} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit:  $v_{\max} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$

Mittlere quadratische Geschwindigkeit:  $\sqrt{\overline{v^2}} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$

Leichte Teilchen haben höhere mittlere Geschwindigkeiten als schwere.

Beispiele für *mittlere Geschwindigkeiten*  $\bar{v}$  [m/s] bei 25 °C:

He	1256
N <sub>2</sub>	475
CO <sub>2</sub>	379

Je schneller sich Teilchen bewegen, um so schneller werden sie den Raum zwischen ihnen überwinden und häufiger mit anderen Molekülen stoßen. Mit Hilfe eines einfachen geometrischen Modells (Abb. 2.3) lässt sich die Stoßhäufigkeit berechnen. Man unterscheidet zwischen Stoßfrequenz und Stoßzahl.

***Stoßfrequenz:***

Hierunter versteht man die Zahl der Stöße *eines* Teilchens der Sorte *A* mit *allen* Teilchen der Sorte *B*.

$$Z_A = \sigma \bar{v}_A N_B \quad [s^{-1}]$$

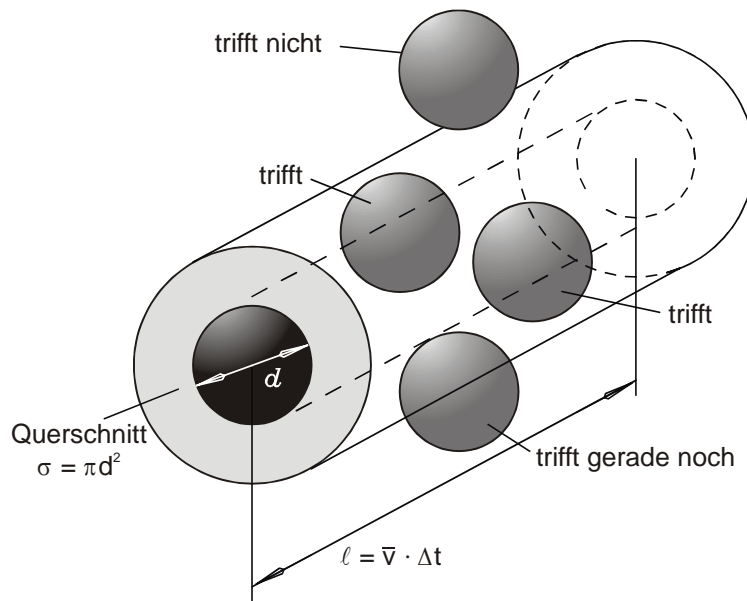
wobei  $\sigma$  der sogenannte Stoßquerschnitt ( $\pi d^2$ ),  $\bar{v}_A$  die mittlere Geschwindigkeit und  $N_B$  die Teilchenzahldichte [ $cm^{-3}$ ] von *B* bedeutet.

Bei 298 K und 1 bar beträgt  $Z_A$  typischerweise  $6 \cdot 10^9 s^{-1}$ .

***Stoßzahl:***

Hierunter versteht man alle Stöße *aller* Teilchen der Sorte *A* mit *allen* Teilchen der Sorte *B*.

$$Z_{AB,ges} = \sigma \bar{v}_A N_A N_B \quad [cm^{-3} s^{-1}]$$



**Abb. 2.3** Zur Ableitung von Stoßzahlen in Gasen

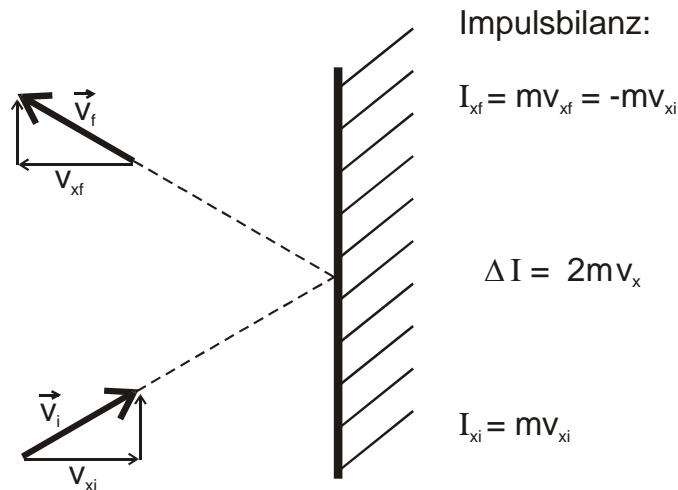
Die *Mittlere freie Weglänge*  $\lambda$  ist der Weg, den ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt. Diesen Wert erhält man durch Division von mittlerer Molekülgeschwindigkeit durch die Stoßfrequenz:

$$\lambda = \frac{\overline{v_A}}{Z_A}$$

Beispiel:  $\lambda(O_2)$  bei 1 bar und 298 K =  $7.3 \cdot 10^{-8}$  m = 73 nm. Die mittlere freie Weglänge ist also groß gegen das Molekül selbst. Sie nimmt aber mit wachsendem Druck ab ( $\lambda \sim p^{-1}$ ).

### 2.1.2 Druck und Temperatur, Nullter Hauptsatz

Der Druck eines Gases ist das Ergebnis einer elastischen Reflexion von Teilchen an der Wand und dem dabei erfolgenden Austausch eines Impulses.



**Abb. 2.4** Impulsaustausch von Gasmolekülen mit der Wand durch Reflexion an der Wand

Die Änderung des Impulses mit der Zeit entspricht einer Kraft: (Kraft =  $dI/dt$ ) bzw. einem

Druck  $\left( \text{Druck} = \text{Kraft/Fläche} = \frac{1}{A} \frac{dI}{dt} \right)$

Daraus folgt, dass

$$p = \frac{1}{A} 2 \frac{M v_x}{\Delta t}$$

Mit  $\Delta t$  als Zeit zwischen 2 Stößen ( $\Delta t = 2\ell/v_x$  wobei  $\ell =$  Abstand der Wände) und mit

$v_x^2 = \frac{1}{3} \overline{v^2}$  folgt weiter

$$p \overline{V} = \frac{1}{3} M \overline{v^2}$$

Mit  $\overline{v^2} = \left( \frac{3RT}{M} \right)$  folgt daraus:

$$p \overline{V} = RT$$

Dies ist die Herleitung des idealen Gasgesetzes aus der sogenannten kinetischen Gastheorie.

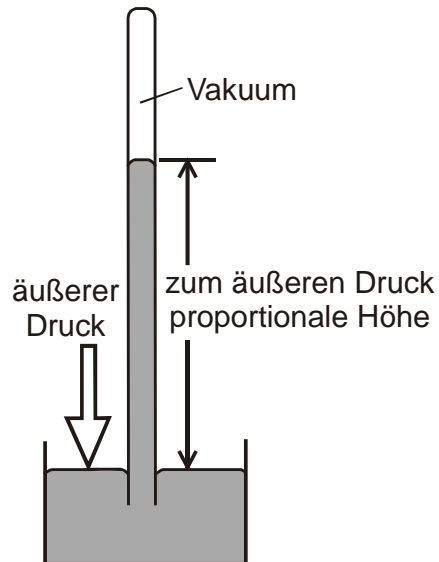
Wir kommen auf dieses Gesetz im Abschnitt 2.2 genauer zurück.

Druckmessung:

Zur Messung eines Druckes kann die Länge einer Flüssigkeitssäule dienen. Der äußere (zu messende Druck) ist dann gleich der Kraft (Gewicht) der Flüssigkeitssäule auf ihre eigene

Grundfläche. Mit Hg als Flüssigkeit entspricht der Druck von 1013 hPa einer Säulenlänge von 760 mm.

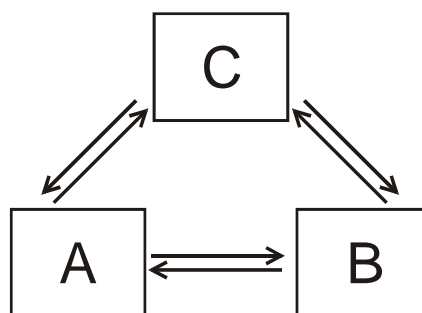
Heutige Druckmessverfahren sind durchgehend indirekt und benutzen die Auslenkung einer Membran, die elektrische Spannung an Kristallen oder die Wärmeleitfähigkeit von Gasen.



**Abb. 2.5** Manometer zur Druckmessung

### *Temperatur*

Die Eigenschaft „Temperatur“ beruht auf dem „Nullten Hauptsatz“:



**Abb. 2.6** Systeme im Gleichgewicht

Wenn A mit B im Gleichgewicht ist – das heißt, wenn man keine Temperaturänderungen beobachtet, wenn beide im thermischen Kontakt sind – und wenn B im thermischen Gleichgewicht mit C ist, so ist auch A mit C im Gleichgewicht.

Nullter Hauptsatz:

Es existiert eine Größe, die von der Zusammensetzung unabhängig ist und die die Bedingung des thermischen Gleichgewichtes formuliert. Diese Größe heißt Temperatur.

Der Zahlenwert der Temperatur ist gleichgültig, entspricht aber in jedem Fall der Längenausdehnung einer Flüssigkeit. Ein Beispiel ist die Celsius-Skala:

0 °C entspricht dem normalen Gefrierpunkt und 100 °C wird dem normalen Siedepunkt von Wasser zugeordnet.

Besser als eine Flüssigkeit eignet sich aber ein Gas als Referenzsystem für eine Temperaturskala. Denn mit dem Gas wird es möglich, die absolute Temperatur zu definieren (thermodynamische Temperaturskala).

## 2.2 Das ideale Gasgesetz, Boyle- und Gay-Lussac-Gesetz

Die charakteristischen Größen eines Gases sind Druck ( $p$ ), Volumen ( $V$ ), Temperatur ( $T$ ) und Molzahl. Wie nachfolgend gezeigt wird, hängen diese Größen über die Beziehung

$$pV = nRT$$

miteinander zusammen.  $R$  ist dabei die sogenannte Gaskonstante und hat den Wert  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Diese Beziehung nennen wir das ideale Gasgesetz.

Das ideale Gasgesetz ist:

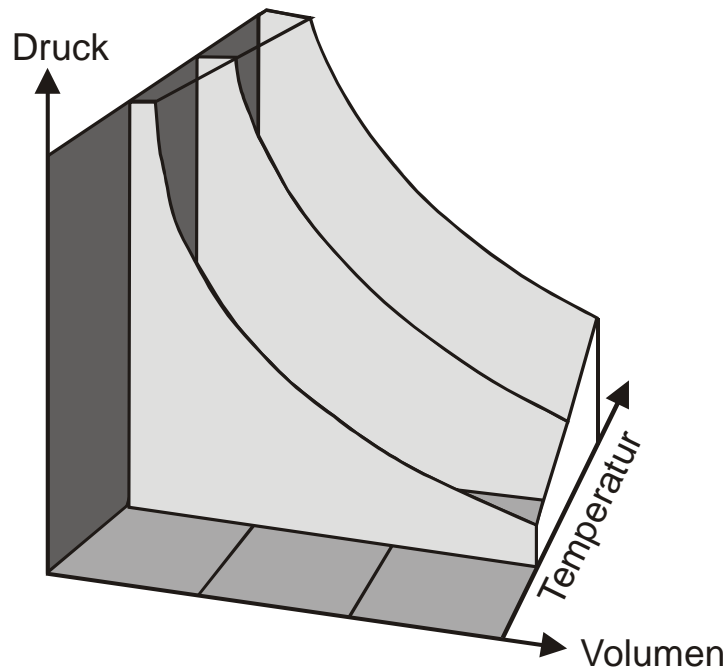
- ein Grenzgesetz für  $p \rightarrow 0$ ; d. h., es gilt nur für niedrige Drucke und für Gase, deren Verhalten nahezu ideal ist.
- eine Zustandsgleichung; d. h., man kann nicht durch die Wahl von  $p, T, V$  oder  $n$  Zustände erzeugen, die diese Gleichung nicht erfüllen.

### ***p-Abhängigkeit (Gesetz von Boyle)***

Für konstante Temperatur gilt für die Beziehung zwischen  $p$  und  $V$ :

$$p \sim \frac{1}{V} \quad \text{oder} \quad pV = \text{constant} \quad (\text{für } T = \text{constant})$$





**Abb. 2.7** Abhängigkeit des Drucks vom Volumen für ein ideales Gas: Die resultierenden Kurven (Hyperbeln) heißen Isothermen.

Diese Beziehung dient zur Vorrausberechnung eines Druckes  $p_f$  wenn  $p_i$  gegeben ist und  $V_i$  auf  $V_f$  geändert wird:

$$p_f V_f = p_i V_i \quad (\text{bei konstantem } n \text{ und } T)$$

### ***T-Abhängigkeit (Gay-Lussac-Gesetz)***

Die Temperaturabhängigkeit der Variablen  $p$  und  $V$  kann man in zwei Formen darstellen:

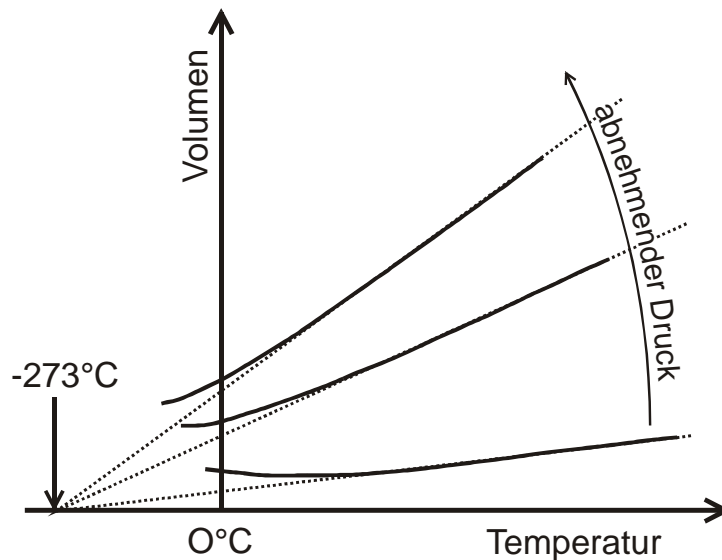
$$\text{bei konstantem } p: V \sim T$$

$$\text{bei konstantem } V: p \sim T$$

Hiermit kann man berechnen, welches Volumen eine Gasmenge einnimmt oder welcher Druck erreicht wird, wenn man es bei konstantem  $p$  bzw. konstantem Volumen erwärmt:

$$V_f = V_i \left( \frac{T_f}{T_i} \right) \quad \text{oder} \quad p_f = p_i \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

In beiden Fällen ist die Abhängigkeit von der Temperatur linear.



**Abb. 2.8** Aussage des Gay-Lussac-Gesetzes und seine Auswirkung. Die Geraden ( $p = \text{const.}$ ) heißen Isobaren.

Die Abweichungen vom linearen Verhalten bei niedrigen Temperaturen sind Hinweis auf nicht-ideales Verhalten. Die entsprechenden Geraden in einer  $p \sim T$ -Auftragung (hier nicht gezeigt) heißen Isochoren.

### **Koeffizienten der Ausdehnung und der Kompression von idealen Gasen**

Mit Hilfe der idealen Gasgleichung können die Koeffizienten für Ausdehnung und Kompression leicht berechnet werden.

- 1) *Thermische Ausdehnung* (bei konstanten Druck)

Definition:  $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left( \frac{nR}{p} \right) = \left( \frac{p}{nRT} \right) \left( \frac{nR}{p} \right) = \frac{1}{T}$$

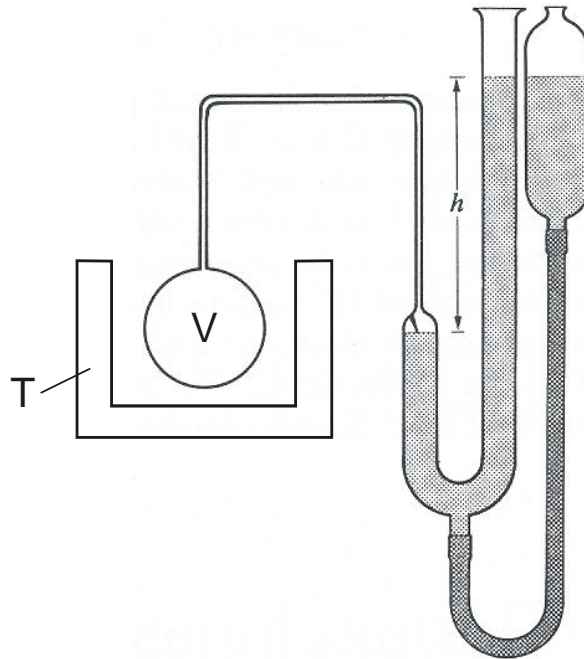
- 2) *Kompressibilität* (bei konstanter Temperatur)

Definition:  $\beta = -1/V(\partial V/\partial p)_T$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( -\frac{nRT}{p^2} \right) = \left( \frac{p}{nRT} \right) \left( \frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}$$

### 2.2.1 Die absolute Temperaturskala

Das Gay-Lussac Gesetz für die Temperaturabhängigkeit des Volumens bietet die Möglichkeit der Definition einer absoluten Temperaturskala. Dazu benutzt man ein sogenanntes „Gasthermometer“, dessen Volumen sich als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck ändert.



**Abb. 2.9** Schematischer Aufbau eines Gasthermometers

Es ergibt sich, dass über weite Bereiche  $V = aT$  (siehe Abb. 2.8) wobei  $T = t[^\circ\text{C}] + 273.15$  und  $a = R/p$  ist.  $T$  ist die absolute Temperatur in Grad Kelvin (K).

### 2.2.2 Dalton-Gesetz der Partialdrucke

Nach Dalton ist der Druck einer Mischung aus idealen Gasen gleich der Summe der Drücke, die die einzelnen Gase ausüben:

$$p = p_A + p_B + \dots$$
$$p = \sum_i p_i$$

wobei  $p_i = n_i(RT/V)$

Setzt man den Molenbruch ( $n_i/n = x_i$ ) in die obige Gleichung ein, so erhält man:

$$\sum_i p_i = p = n \sum_i x_i \frac{RT}{V}$$
$$p_i = n_i \frac{RT}{V} = x_i \left( \frac{n RT}{V} \right) = x_i p$$
$$p_i = x_i p$$

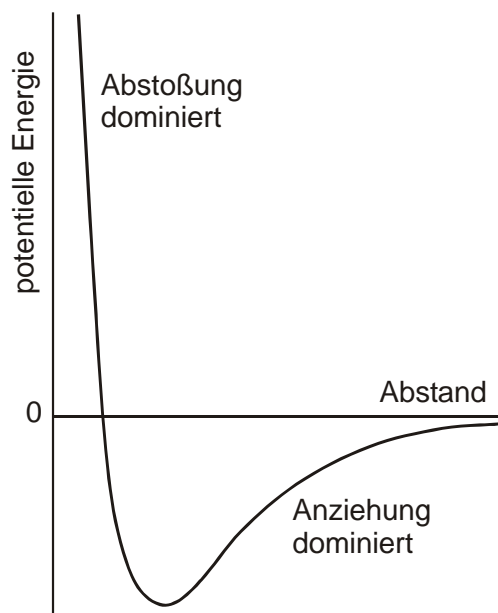
Diese einfache Beziehung heißt Dalton'sches Partialdruckgesetz.

## 2.3 Reale Gase

### 2.3.1 Zwischenmolekulare Kräfte und Abweichungen vom idealen Verhalten

Moleküle und Atome sind klein, aber nicht unendlich klein. Sie leisten dem Versuch, sie zusammenzudrücken, Widerstand. Daraus könnte man ableiten, dass es schwieriger ist, ein reales Gas zu komprimieren als ein ideales. Das Umgekehrte ist der Fall, da sich Moleküle auch anziehen. Nur so kann man die Bildung von Flüssigkeiten erklären.

Anziehungskräfte haben eine relativ große Reichweite; die Abstoßungskräfte dagegen sind von extrem kurzer Reichweite (siehe Abb. 2.10).



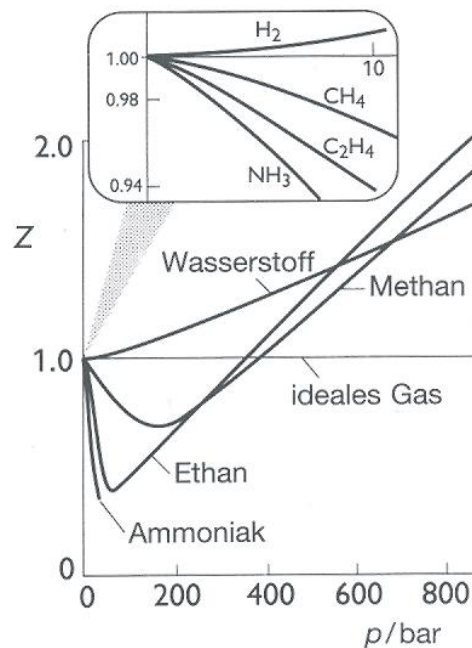
**Abb. 2.10** Potentielle Energie zweier Moleküle in Abhängigkeit von ihrem Abstand

Bei mäßigen Dichten (Drücken) überwiegen die Anziehungskräfte. Aus diesem Grund sind reale Gase mit stärkerer zwischenmolekularer Wechselwirkung leichter zu komprimieren als ideale.

Ein Maß für die Komprimierbarkeit eines Gases ist der sogenannte Kompressionsfaktor:

$$Z = \left( \frac{p \bar{V}}{RT} \right)$$

Dieser ist definitionsgemäß gleich 1.0 und unabhängig vom Druck für ein ideales Gas. Für reale Gase aber wird  $Z$  für Drucke bis zu einigen 100 bar  $< 1$ , da sich die anziehenden Kräfte auswirken. Für noch höhere Drucke wird  $Z$  wieder  $> 1$ , da die Kräfte der Abstoßung überwiegen (siehe Abb. 2.11). Eine Ausnahme unter den hier gezeigten Gasen ist  $H_2$ , für das stets die abstoßenden Kräfte überwiegen (Nebenbemerkung: Sehr niedriger Siedepunkt).



**Abb. 2.11** Druckabhängigkeit des Kompressionsfaktors  $\frac{p \bar{V}}{RT}$  einiger Gase bei 0 °C.

Zur genaueren Beschreibung dieser Druckabhängigkeiten eignet sich die sogenannte Virialgleichung.

### 2.3.2 Virialgleichung

In der sogenannte *Virialgleichung* (lat. vir = Kraft) wird die ideale Gasgleichung in einer Potenzreihe in  $p$  oder in  $1/V$  entwickelt:

$$p\bar{V} = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

oder

$$p\bar{V} = RT(1 + B/\bar{V} + C/\bar{V}^2 + \dots)$$

Hierin sind  $B$  und  $C$  der *zweite* bzw. der *dritte Virialkoeffizient*. Die Virialkoeffizienten  $B$  und  $C$  haben die Einheiten:  $\text{cm}^3/\text{mol}$  bzw.  $\text{cm}^6/\text{mol}^2$ .

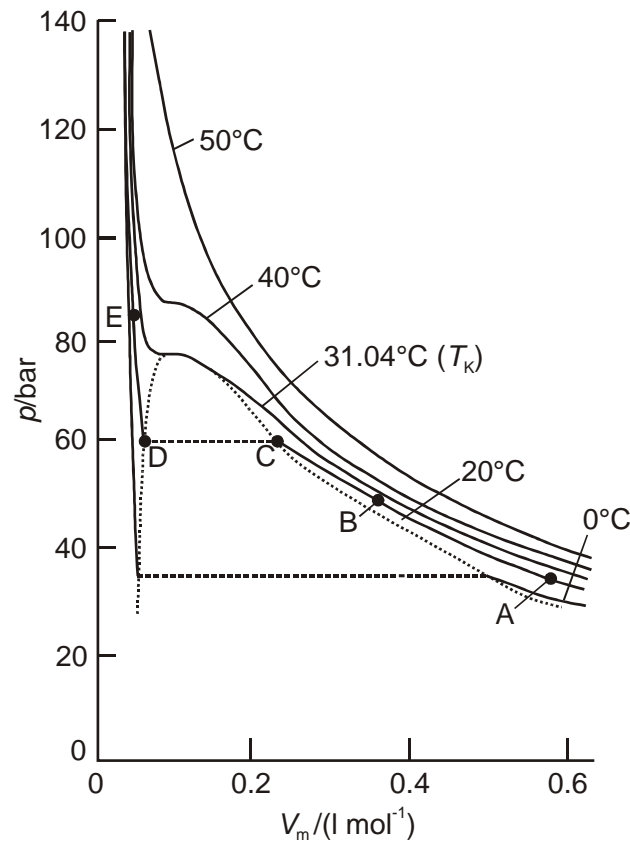
$B$  und  $C$  hängen von  $T$  ab und sind spezifisch für ein bestimmtes Gas. Auch wechseln sie mit  $T$  häufig das Vorzeichen. Diejenige Temperatur, bei der  $B = 0$  ist, das heißt, dass sich das reale Gas genauso wie ein ideales verhält, wird *Boyle-Temperatur* genannt.

	Zweite Virialkoeffizienten $B$ [ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ]	
	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
Xe	-153.7	-19.6
N <sub>2</sub>	-10.5	21.7
CO <sub>2</sub>	-149.7	-12.4

### 2.3.3 Kritische Konstanten und Prinzip der übereinstimmenden Zustände

Isothermen realer Gase unterscheiden sich von denen idealer Gase, insbesondere bei tiefen Temperaturen, bei denen die Kondensation einsetzt. Abb. 2.12 zeigt die (realen) Isothermen des CO<sub>2</sub>. Wir betrachten die Isotherme bei 20 °C. Dann hat am Punkt A ein mol CO<sub>2</sub> bei etwa 35 bar ein Volumen von 0.58 ℓ. Bei weiterer Druckerhöhung bis etwa 60 bar über Punkt B nach C nimmt das Molvolumen weiter ab bis auf 0.23 ℓ. Dieser Vorgang entspricht der normalen isothermen Kompression eines Gases. Wird der Punkt C allerdings erreicht, wird das Volumen spontan kleiner, ohne dass dazu der Druck weiter erhöht werden muss. Dies ist die Kondensation. Beim Punkt D liegt alles CO<sub>2</sub> flüssig vor; das entsprechende Molvolumen beträgt nur noch etwa 0.08 ℓ. Weitere Druckerhöhung (Punkt E) erzeugt nur noch eine

geringe Volumenänderung, da das flüssige CO<sub>2</sub> weitaus weniger gut komprimierbar ist als das gasförmige.



**Abb. 2.12** Isothermen des Kohlendioxids bei verschiedenen Temperaturen. Die kritische Isotherme liegt bei 31.04 °C.

Die Isotherme mit  $T_K$  spielt in der Theorie der Aggregatzustände eine besondere Rolle. Bei  $T_K$  schrumpft die horizontale Isotherme von  $T < T_K$  auf einen einzigen Punkt zusammen. Dieser Punkt wird als *kritischer Punkt* bezeichnet.

Bei  $T > T_K$  tritt keine Flüssigkeit mehr auf. Zu  $T_K$  gehören auch  $p_K$  und  $\bar{V}_K$ . Nur unterhalb  $T_K$  ist ein Gas komprimierbar.

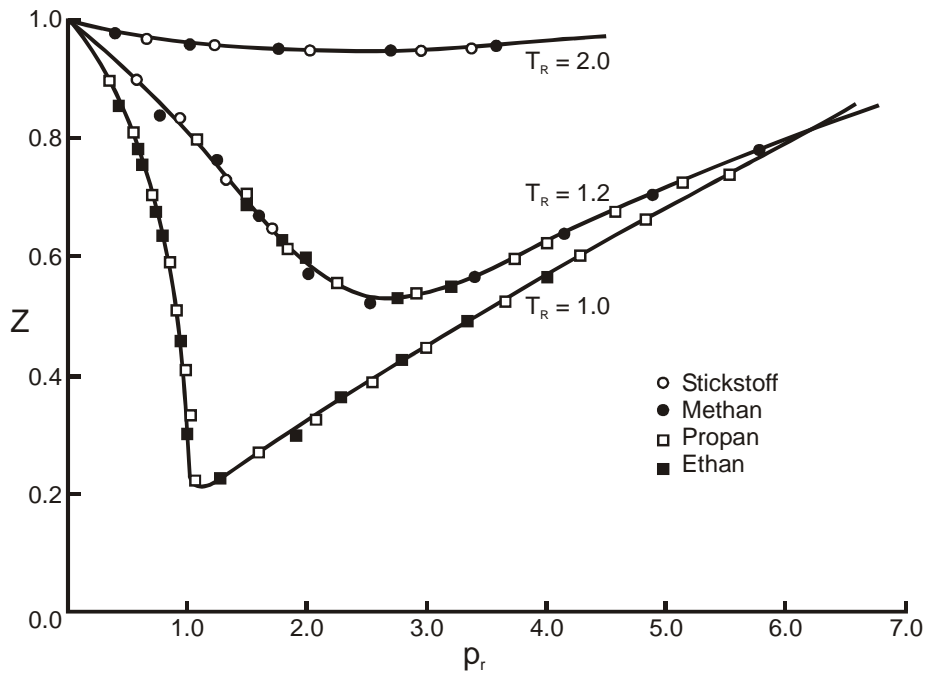
### *Die kritischen Temperaturen einiger Gase*

Gas	kritische Temperatur [°C]
Edelgase	
He	- 268 (5.2 K)
Ne	- 229
Ar	- 123
Kr	- 64
Xe	17
Halogene	
Cl <sub>2</sub>	144
Br <sub>2</sub>	311
Kleine anorganische Moleküle	
H <sub>2</sub>	- 240
O <sub>2</sub>	- 118
H <sub>2</sub> O	374
N <sub>2</sub>	- 147
NH <sub>3</sub>	132
CO <sub>2</sub>	31
Organische Verbindungen	
CH <sub>4</sub>	- 83
CCl <sub>4</sub>	283
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	289

#### *Vergleich von Gasen untereinander:*

Mit Einführung der reduzierten Größen  $T_R = T/T_K$ ,  $p_R = p/p_K$  und  $\bar{V}_R = \bar{V}/\bar{V}_K$  fallen die Kompressionsfaktoren  $Z$  verschiedener Gase zusammen.





**Abb. 2.13** Kompressionsfaktoren verschiedener Gase bei verschiedenen reduzierten Temperaturen.

Dies bedeutet, dass das Verhalten realer Gase bezogen auf ihre kritischen Konstanten ähnlich ist. Dies ist ein Beispiel des sogenannten *Prinzips der übereinstimmenden Zustände*.

### 2.3.4 Van der Waals-Gleichung

Eine weitere Form, das Verhalten realer Gase zu beschreiben, ist die van-der-Waals-Gleichung. In dieser werden zwei Korrekturterme eingefügt, um das reale Verhalten mit einer Gleichung zu beschreiben, die dem idealen Verhalten ähnlich ist:

- Volumenkorrektur:  $V \rightarrow (V - nb)$  berücksichtigt das Eigenvolumen
- Druckkorrektur:  $p \rightarrow p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2$  berücksichtigt die Anziehungskräfte („innerer Druck“)

Setzt man die beiden Korrekturen in die ideale Gasgleichung ein, so erhält man:

$$\left( p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$$

Diese Gleichung wird als *van der Waals-Gleichung* bezeichnet.

Van der Waals-Konstanten einiger Gase

	$a \left[ \ell^2 \text{ bar/mol}^2 \right]$	$b \left[ 10^{-2} \ell/\text{mol} \right]$
Ammoniak	4.21	0.037
Argon	1.36	0.032
Ethan	5.55	0.064
Ethen	4.52	0.057
Helium	0.034	0.024
Luft	1.41	0.039
Kohlendioxid	3.62	0.043
Sauerstoff	1.374	0.032
Stickstoff	1.404	0.039
Wasserstoff	0.246	0.027
Xenon	4.24	0.051

**Van der Waals-Isothermen**

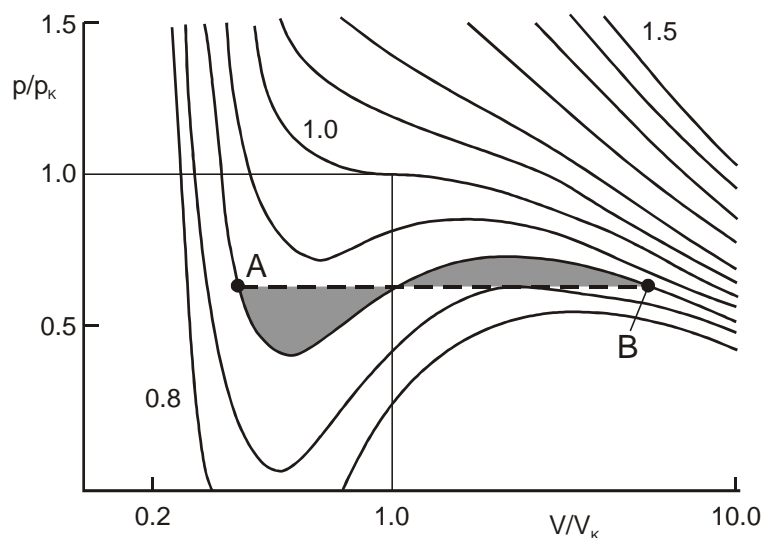
Die van-der-Waals-Gleichung ist 3. Grades in  $\bar{V}$ . Durch Ausmultiplizieren und Sortieren der Terme nach Potenzen in  $\bar{V}$  erhält man:

$$\bar{V}^3 - \left( b + \frac{RT}{p} \right) \bar{V}^2 + \left( \frac{a}{p} \right) \bar{V} - \left( \frac{ab}{p} \right) = 0$$

Es handelt sich also um eine kubische Gleichung.

**„Van der Waals-Schleifen“**

Die Lösungen der kubischen Gleichung haben folgendes Aussehen:



**Abb. 2.14** Mit der van der Waals-Gleichung berechnete Isothermen. Die mit 1.0 bezeichnete Isotherme ist die kritische Isotherme.

Hierbei wird das 2-Phasengebiet und damit der Prozess der Kondensation bzw. des Verdampfens als „Schleifen“ wiedergegeben. Die „Schleifen“ können aber aus physikalischen Gründen in der Realität nicht auftreten, da mit wachsendem Druck das Volumen nicht zunehmen darf. Nach Maxwell müssen die Schleifen so überbrückt werden, dass sich zwischen ihnen und der Überbrückungsgeraden gleich große Flächen bilden. Nur in diesem Fall ist die Volumenarbeit bei der Kondensation gleich Null.

Die van der Waals-Konstanten hängen mit den kritischen Größen und den Virialkoeffizienten zusammen.

$$\begin{aligned}\bar{V}_K &= 3b \\ p_K &= \frac{a}{3\bar{V}_K^2} = \frac{a}{27b^2} \\ T_K &= \frac{8a}{27Rb} \\ Z_K &= \frac{3}{8} = 0.375 \\ B &= b - \left( \frac{a}{RT} \right)\end{aligned}$$

Man kann also die einen in die anderen umrechnen.

## 2.4 Phasenänderungen reiner Stoffe

Bereits im vorangehenden Abschnitt wurde erwähnt, dass Gase kondensieren können. Darüberhinaus können Flüssigkeiten gefrieren. Reine Stoffe existieren also in verschiedenen Phasen, die gemeinsam in einem Zustandsdiagramm, das heißt durch eine Fläche in einem dreidimensionalen  $p, V, T$ -Diagramm, bzw. einem sogenannten Phasendiagramm, das heißt durch Kurven in einem  $p, T$ -Diagramm, dargestellt werden können. Dabei existieren 3 verschiedene 2-Phasengebiete:  $g/\ell$ ,  $\ell/s$ ,  $g/s$

### 2.4.1 Zustandsdiagramme und Phasendiagramme

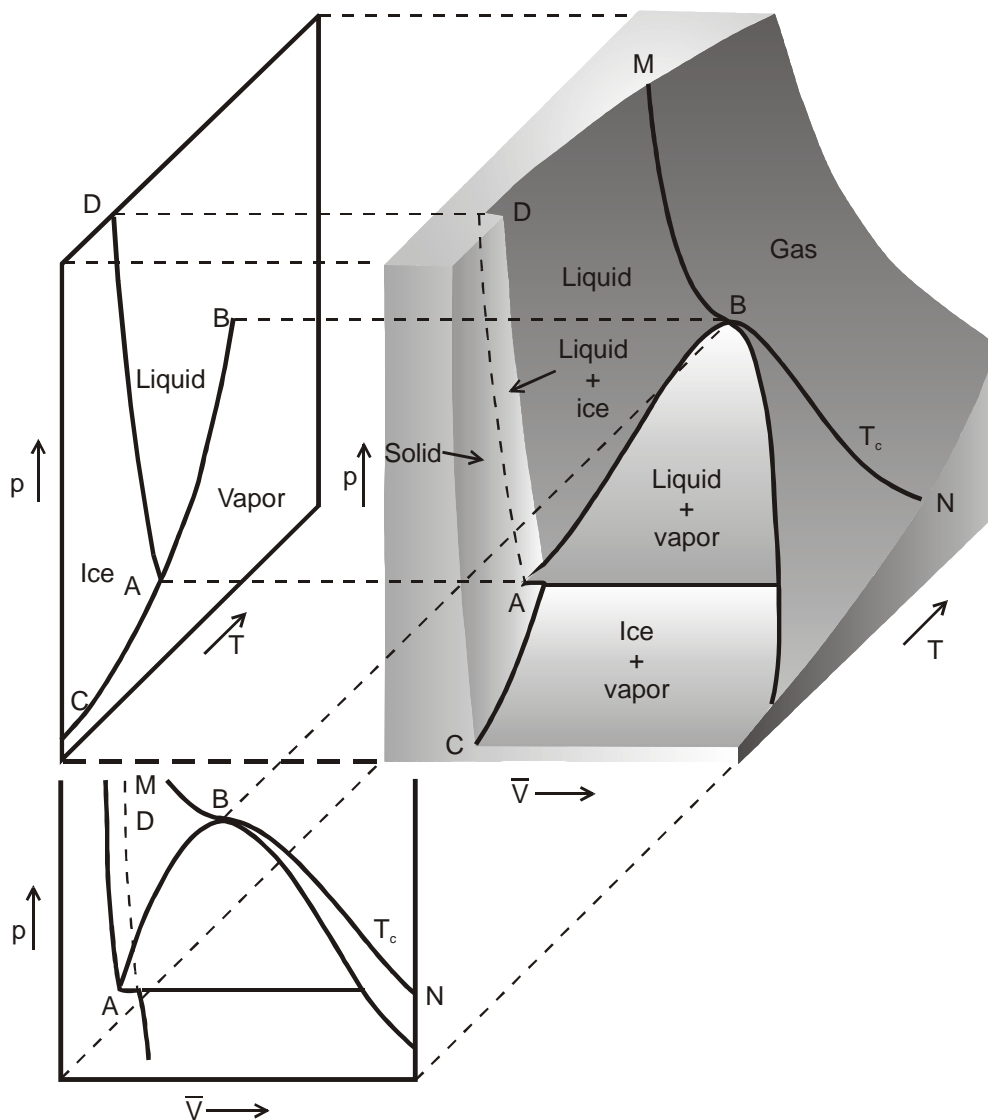
#### *Zustandsdiagramme*

Das Zustandsdiagramm eines Gases in  $p, V, T$ -Darstellung ist eine Fläche, die durch zwei Geraden (Isobaren, Isochoren) und Hyperbeln (Isothermen) begrenzt wird. Dies ist ähnlich für

einen reinen kondensierbaren Stoff; es muss allerdings ein 2-Phasengebiet auftreten. Im Falle des Gefrierens kommen zwei weitere 2-Phasengebiete hinzu. Das Zustandsdiagramm des Wassers sowie seine Fortsetzung nach noch tieferen Temperaturen ist in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

**Phasendiagramme:**

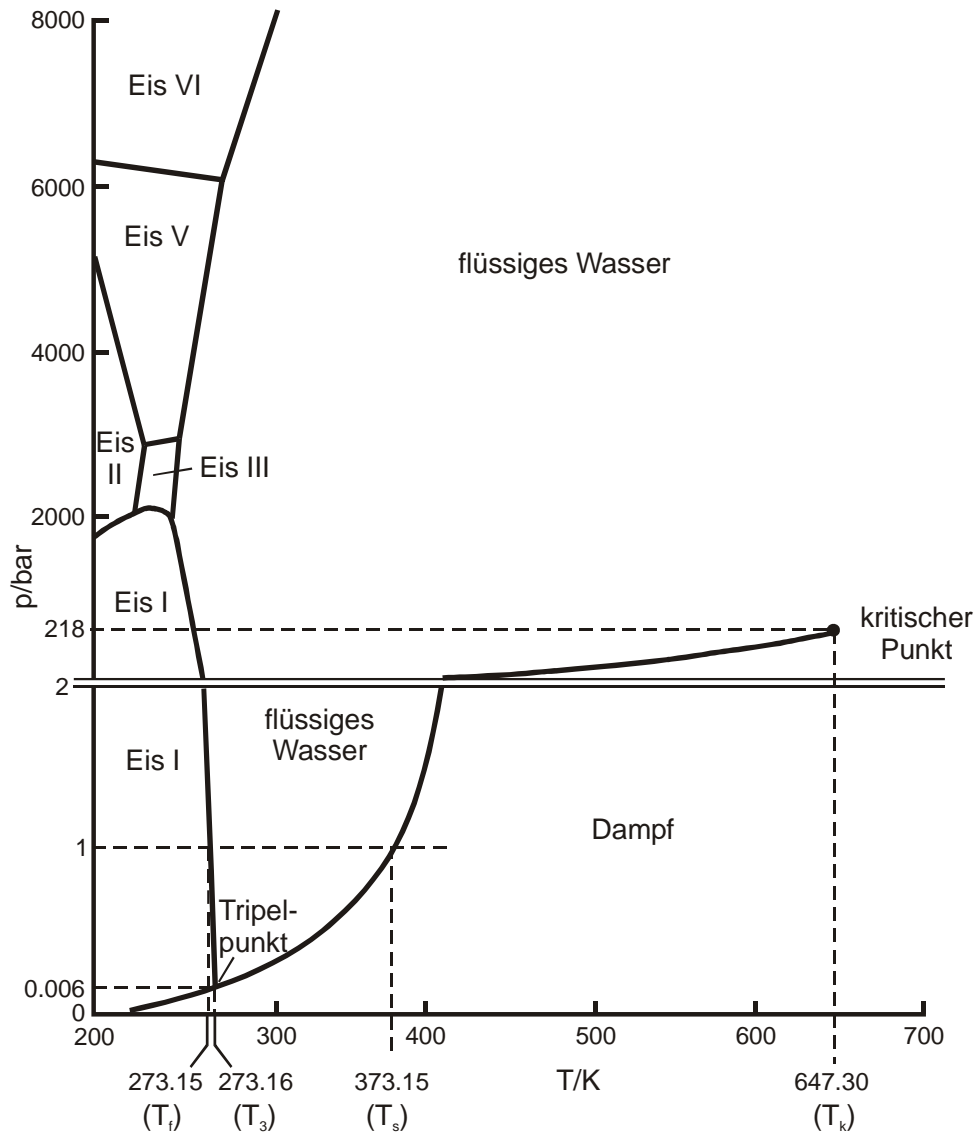
Im Gegensatz zu den Zustandsdiagrammen werden Phasendiagramme nicht unterteilt nach Isothermen, Isochoren und Isobaren, sondern allein nach der Phase (g: gas,  $\ell$ : liquid, s: solid).



**Abb. 2.15** Zustandsfläche eines reinen Stoffes ( $\text{H}_2\text{O}$ ) mit fester, flüssiger und gasförmiger Phase. Die drei horizontalen Flächen repräsentieren die 2 Phasengebiete  $g/\ell$ ,  $g/s$  und  $\ell/s$ . Die beiden linken Abbildungen sind Projektionen der Zustandsfläche in die  $p/T$  (oben)- bzw.  $p/V$  (unten) - Ebene

## 2.4.2 Phasendiagramm des Wassers, Gibbs-Phasenregel

Als Phasendiagramm bezeichnet man die resultierenden Koexistenzkurven zwischen jeweils 2 Phasen, die man aus der Projektion des Zustandsdiagramms in die  $p/T$ -Ebene erhält.



**Abb. 2.16** Phasendiagramm des Wassers mit charakteristischen Punkten

Die entsprechenden Koexistenzkurven heißen *Dampfdruckkurve* ( $g/\ell$ ), *Schmelzdruckkurve* ( $s/\ell$ ) und *Sublimationsdruckkurve* ( $s/g$ ). Das Phasendiagramm des Wassers ist darüberhinaus durch mehrere charakteristische Punkte ausgezeichnet:

- Der Schmelzpunkt von mit Luft gesättigtem Wasser bei 1 bar und  $0^\circ\text{C} = 273.15$  K nennt man den *Eispunkt*.
- Der Siedepunkt bei 1 bar und  $373.15$  K heißt „normaler“ *Siedepunkt*.

- Der Schmelzpunkt von reinem, also nicht mit Luft gesättigtem Wasser bei 1 bar, beträgt  $273.15\text{ K} + 0.003\text{ K}$ . Die  $0.003\text{ K}$  resultieren aus der Gefrierpunktserniedrigung aufgrund der Lösung der Luft (siehe unten).
- Die Schmelzdruckkurve ist leicht nach links geneigt, da das Eis ein größeres Molvolumen hat als flüssiges Wasser (Anomalie!).
- Der *Tripelpunkt* ist derjenige Punkt, an dem gleichzeitig 3 Phasen im Gleichgewicht sind. Er liegt für  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $6\text{ mbar}$ ; die zugehörige Temperatur ist  $273.16\text{ K}$ , also  $0.01\text{ K}$  oberhalb des normalen Siedepunktes.
- Am *kritischen Punkt* ( $T = 647.3\text{ K}$ ;  $p_K = 218\text{ bar}$ ) verschwindet der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit.
- Bei hohen Drucken existiert Eis in strukturell verschiedenen Modifikationen.

### ***Gibbs-Phasenregel:***

Die Gibbs'sche Phasenregel ist eine Beziehung zwischen der Zahl der Komponenten ( $K$ ), der Zahl der Phasen ( $P$ ) und den sogenannten Freiheitsgraden ( $F$ ), das heißt, der Zahl der restlichen Variablen, in denen diese Phasen existieren. Sie lautet:

$$P + F = K + 2$$

Für einen reinen Stoff ( $K = 1$ ) gilt:

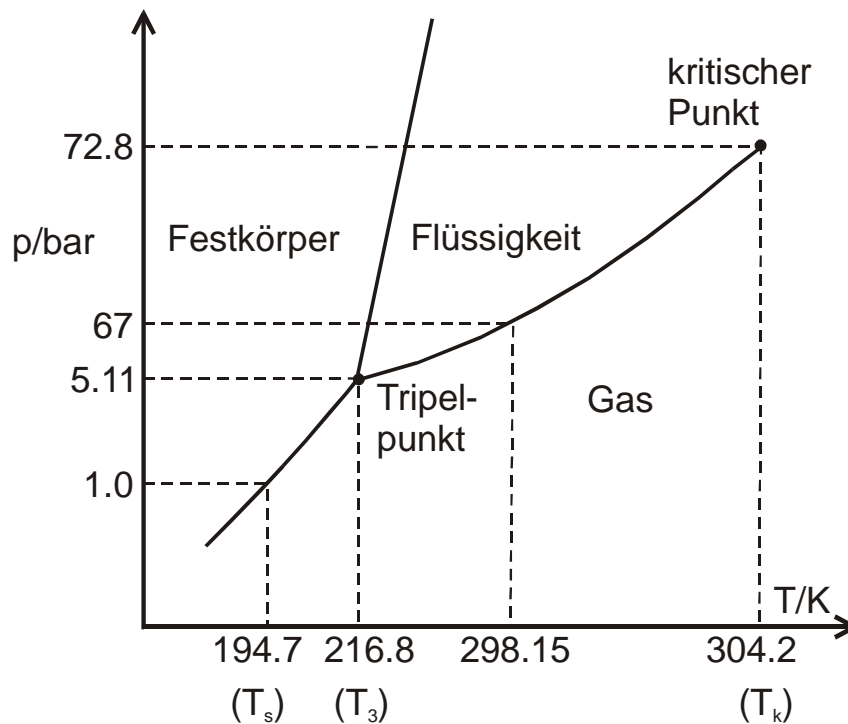
Entlang der Koexistenzkurven ist  $P = 2$  und damit  $F = 1$ . Das heißt, wenn  $T$  gewählt wird, liegt  $p$  fest. Es gibt eine feste und eindeutige Beziehung zwischen  $p$  und  $T$ , die Dampfdruckkurven bzw. die Schmelzdruckkurve. Am Tripelpunkt ist  $P = 3$  und damit  $F = 0$ . Der Tripelpunkt ist invariant;  $p$  und  $T$  liegen fest. In den Bereichen des Phasendiagramms, in denen jeweils nur eine Phase existiert ist  $F = 2$ . Das heißt, dass  $p$  und  $T$  in weiten Bereichen variiert werden können, ohne die Phase zu verlassen. Im Bereich der Gasphase gelten die ideale oder reale Zustandsgleichung für Gase. Entsprechende Gleichungen existieren für die flüssige und die feste Phase.

### **2.4.3 Phasendiagramme anderer Stoffe**

Phasendiagramme sind stoffspezifisch. In den nachfolgenden beiden Abbildungen sind die Phasendiagramme des  $\text{CO}_2$  (Abb. 2.17) und des Kohlenstoffs (Abb. 2.18) gezeigt.

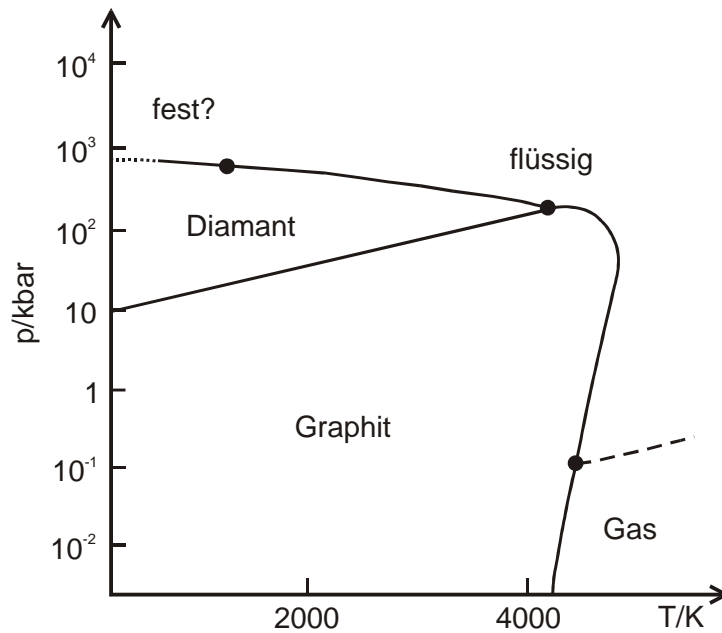
Im Vergleich zum Phasendiagramm des Wassers zeigt das des  $\text{CO}_2$  drei Besonderheiten:

- Der Tripelpunkt liegt bei 5.11 bar. Das heißt, bei Atmosphärendruck kann  $\text{CO}_2$  nicht im flüssigen Zustand existieren, sondern nur als Gas oder Festkörper.
- Um die flüssige Phase zu erzeugen, muss  $p \geq 5.11 \text{ bar}$  sein. ( $\text{CO}_2$  als Lösungsmittel erfordert hohe Drucke!)
- Die Schmelzdruckkurve ist nach rechts geneigt, da im Gegensatz zum Wasser  $\text{CO}_2(\text{s})$  eine höhere Dichte hat als  $\text{CO}_2(\ell)$ .



**Abb. 2.17** Phasendiagramm von  $\text{CO}_2$

Das Phasendiagramm des Kohlenstoffs ist durch den großen Existenzbereich des Graphits gekennzeichnet. (Bemerkung: Die Existenz des Diamants bei  $p = 1 \text{ bar}$  und  $298 \text{ K}$  entspricht einer Nicht-Gleichgewichtssituation. Die Umwandlung in den thermodynamisch stabileren Graphit ist aber kinetisch gehemmt.)



**Abb. 2.18** Phasendiagramm des Kohlenstoffs

#### 2.4.4 Thermodynamische Betrachtung von Zustandsänderungen

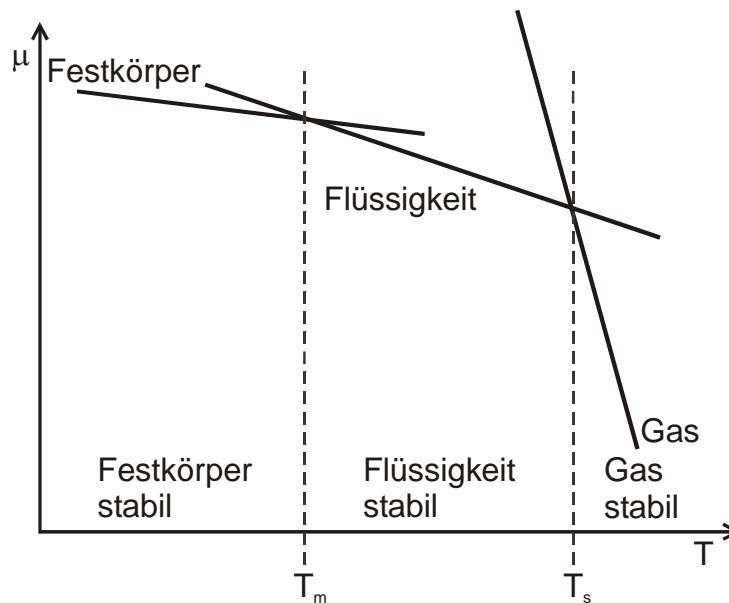
Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck hat jedes System die Tendenz, sich in Richtung einer niedrigeren Freien Enthalpie ( $G$ ) zu verändern. In einem Reinstoffsystem ist  $G = \mu$ , sodass die Veränderung auch mit einer Minimierung von  $\mu$ , dem chemischen Potential, verbunden ist.

*Prinzip:*

Das chemische Potential eines Stoffes ist überall gleich, wenn dieser im Gleichgewicht ist, unabhängig von der Zahl der Phasen.

$$\mu(g) = \mu(\ell) = \mu(s)$$





**Abb. 2.19** Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale der festen, flüssigen und gasförmigen Phase eines reinen Stoffes. Die Steigungen der Geraden sind durch die unterschiedlichen Entropien festgelegt. Die Phase mit dem kleinsten  $\mu$  ist jeweils die stabilste.

Dies entspricht den jeweiligen Schnittpunkten der Geraden. Im Bereich jeweils einer Phase ist diejenige mit dem kleinsten  $\mu$  am stabilsten.

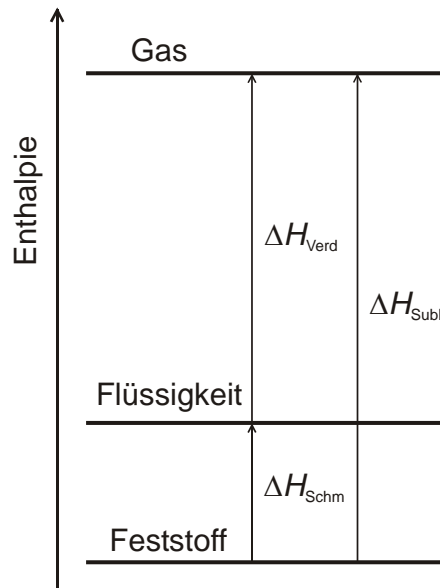
Im chemischen Potential ist die Änderung der Entropie bereits enthalten. Veränderungen, die mit Ordnungszunahme ( $\Delta S < 0$ ) verbunden sind (Kristallisation) können dennoch ablaufen, wenn sie nur von einer entsprechend starken Energieabnahme begleitet sind.

#### 2.4.5 Empirische Regeln für Phasenübergänge, Clausius-Clapeyron-Gleichung

Phasengleichgewichte, das heißt die Kurven im  $p/T$ -Phasendiagramm, werden im allgemein durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\alpha,\beta}}{T(\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha})}$$

$\Delta H_{\alpha,\beta} \equiv$  molare Umwandlungsenthalpie zwischen den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , wobei  $\beta$  die flüchtige Phase ist. Da die Enthalpie der flüchtigeren Phase immer größer ist als die der weniger flüchtigeren Phase (siehe Abb. 2.20), ist  $\Delta H_{\alpha,\beta}$  immer größer Null.



**Abb. 2.20** Verknüpfung der Enthalpien, die mit den verschiedenen Phasenübergängen eines reinen Stoffes verbunden sind.

Das Schmelzen eines Festkörpers oder das Verdampfen einer Flüssigkeit erfordern Energie. Umgekehrt wird Energie frei, wenn ein Dampf kondensiert oder eine Flüssigkeit kristallisiert. Die Sublimationsenthalpie ist die Summe aus Schmelz- und Verdampfungsenthalpie.

Betrachtung der einzelnen Koexistenzkurven:

*a) Dampfdruckkurve ( $\ell, g$ )*

Hierfür lautet die oben genannte Beziehung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\ell, g}}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_\ell)}$$

mit  $\bar{V}_g \gg \bar{V}_\ell$  und  $\bar{V}_g = RT/p$  sowie  $\Delta \bar{H}_{\ell, g} \equiv \Delta \bar{H}_v$  folgt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (\text{Clausius-Clapeyron})$$

Durch Umstellen dieser Gleichung bzw. durch Umrechnen des Differentialquotienten ergeben sich folgende andere Formen dieser Gleichung:

- Division durch  $p$ :  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2}$  ( genauer:  $\frac{d \ln(p/p^\ominus)}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v^\ominus}{RT^2}$  )

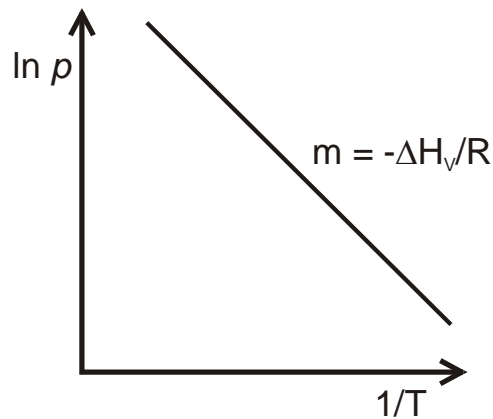
- Umschreiben auf  $d(T^{-1})$ : Dazu bildet man den Differentialquotienten

$$\frac{dT^{-1}}{dT} = T^{-2} \text{ und erh\u00e4lt damit die Substitution: } dT = -T^2 d(T^{-1})$$

Einsetzen in vorangehende Gleichung liefert:

$$\frac{d \ln p}{-T^2 d(T^{-1})} = \frac{\Delta \bar{H}_V}{RT^2}$$

und damit: 
$$\frac{d \ln p}{d(T^{-1})} = -\frac{\Delta \bar{H}_V}{R}$$



**Abb. 2.21** Graphische Auftragung zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie eines reinen Stoffes.

Diese Form ist deshalb von Bedeutung, weil sie eine Bestimmungsmethode für  $\Delta \bar{H}_V$  darstellt. Man muss nämlich  $p(T)$  messen und  $\ln p$  gegen  $1/T$  auftragen (siehe Abb. 2.21).

Die Steigung der erhaltenen Geraden ist  $m = -\Delta \bar{H}_V/R$ .

Beispiel Wasser:

$$\Delta \bar{H}_V(298 \text{ K}) = 44 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta \bar{S}_V(298 \text{ K}) = 119 \text{ J/(mol K)})$$

Nebenbemerkung:

Wegen der Änderungen von  $\Delta \bar{H}_V$  mit  $T$  ist die Auftragung  $\ln p$  gegen  $1/T$  streng genommen keine Gerade. Im Grenzfall der Näherung an den kritischen Punkt muss nämlich die Verdampfungsenthalpie verschwinden ( $\Delta \bar{H}_V \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow T_K$ ).

### ***Integrale Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung***

Aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \bar{H}_V}{R}$$

kann leicht durch Integration

$$\int_{p_0}^p d \ln p = -\int_{T_0}^T (\Delta \bar{H}_V / R) d(1/T) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{wegen} \\ \Delta \bar{H}_V \neq f(T)}}{\approx} -\left(\frac{\Delta \bar{H}_V}{R}\right) \int_{T_0}^T d(1/T)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta \bar{H}_V}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

ein Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks einer Substanz hergeleitet werden. Man erhält:

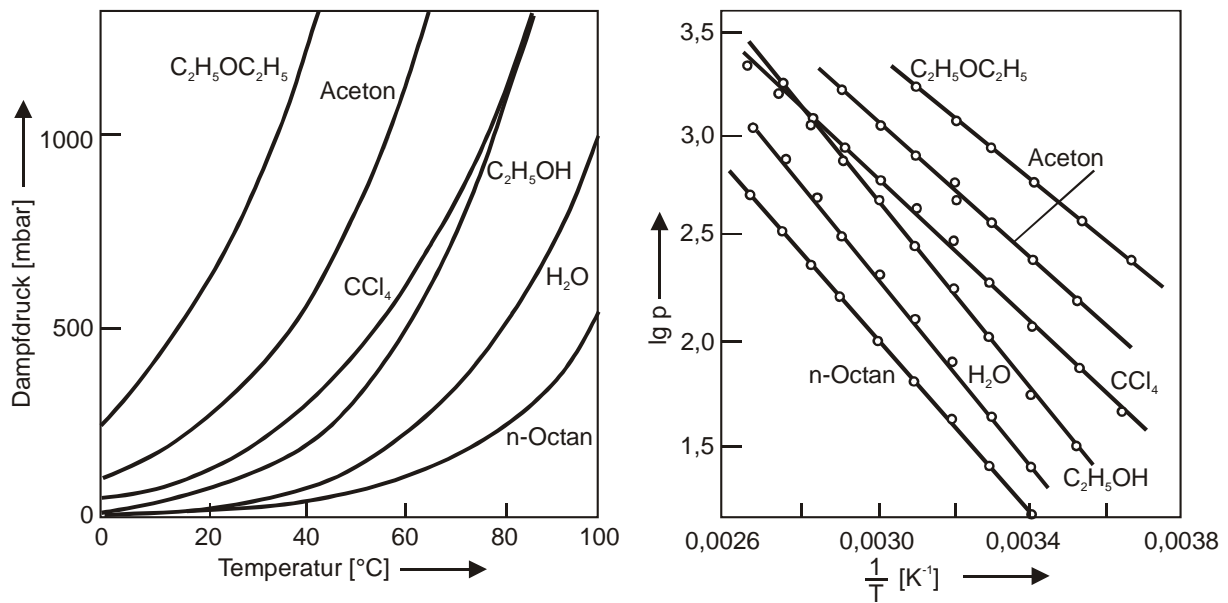
$$p = p_0 \left[ \exp\left(\frac{\Delta \bar{H}_V}{RT_0}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \bar{H}_V}{RT}\right) \right]$$

und damit:

$$p = A \exp\left(-\frac{\Delta \bar{H}_V}{RT}\right)$$

Dampfdrücke nehmen immer exponentiell mit der Temperatur zu. Sie sind in ihren Absolutwerten aber gegeneinander verschoben. Niedrigsiedende Stoffe haben kleine  $\Delta \bar{H}_V$ 's und damit höhere Dampfdrucke.

## Beispiele von Dampfdruckkurven



**Abb. 2.22** Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks für verschiedene Stoffe

### *Pictet-Trouton'sche Regel*

Für viele Stoffe gilt für die Verdampfungsentropie am normalen Siedepunkt:

$$\Delta \bar{S}_V \approx 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (Pictet-Trouton'sche Regel)}$$

Da  $T_S \Delta \bar{S}_V = \Delta \bar{H}_V$  (Nachweis benötigt den 2. Hauptsatz) ist  $T_S \propto \Delta H_V$ , vorausgesetzt  $\Delta S_V$  ist konstant. Man kann also mit Hilfe dieser Regel die Verdampfungsenthalpie abschätzen.

Beispiel Wasser:

In diesem Fall ist nach Pictet-Trouton  $T_S \cdot \Delta S_V = 373 \cdot 88 = 31.5 \text{ kJ/mol}$ . Der experimentell bestimmte Wert dagegen beträgt  $44 \text{ kJ/mol}$ . Die Pictet-Trouton-Regel ist also nicht gut erfüllt, da das Wasser wegen der Wasserstoffbrückenbindungen beim Verdampfen eine größere Entropieänderung erfährt als andere Flüssigkeiten ( $\Delta S_V(\text{H}_2\text{O}) \approx 119 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

**b) Schmelzdruckkurve:**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{s,\ell}}{T(\bar{V}_\ell - \bar{V}_s)}$$

In diesem Fall ist  $\Delta \bar{H}_{s,\ell}$  die Schmelzenthalpie ( $\Delta \bar{H}_m$ ). Da normalerweise  $\bar{V}_\ell > \bar{V}_s$  ist, ist  $dp/dT > 0$ ; die Schmelzdruckkurve hat also eine positive Steigung. Für Wasser allerdings ist  $\bar{V}_\ell < \bar{V}_s$ , sodass  $dp/dT < 0$  ist. Die Schmelzdruckkurve ist also nach links geneigt (siehe oben).

**c) Sublimationsdruckkurve:**

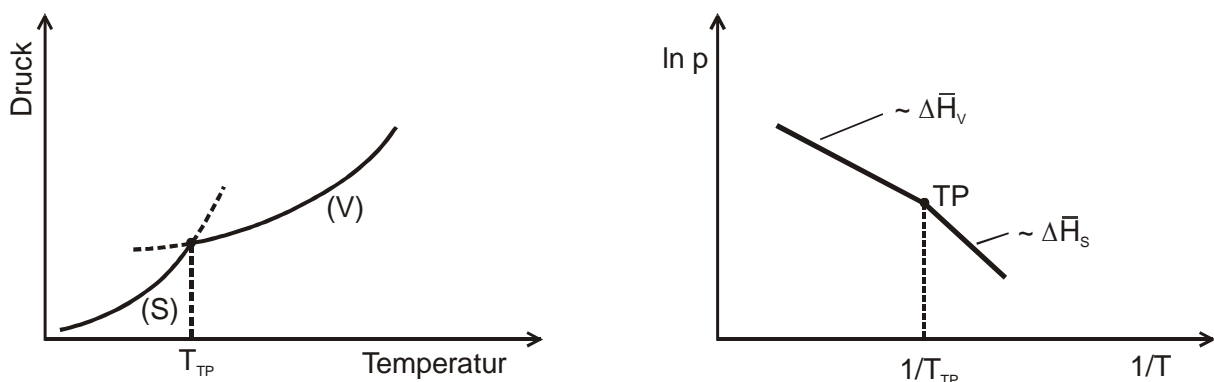
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{s,g}}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_s)}$$

$\bar{V}_g$  ist immer  $\gg \bar{V}_s$  und näherungsweise  $\bar{V}_g = \frac{RT}{p}$ .

Mit den ähnlichen Operationen wie bei der Dampfdruckkurve ergibt sich:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \bar{H}_s}{T}$$

Da  $\Delta \bar{H}_s \approx \Delta \bar{H}_v + \Delta \bar{H}_m$ , ist die Steigung der Sublimationskurve größer als die der Dampfdruckkurve. Die Sublimationsenthalpie bestimmt man ähnlich wie die Verdampfungsenthalpie durch Auftragen von  $\ln p$  (des festen Stoffes) gegen  $(1/T)$ .



**Abb. 2.23** Verlauf von Dampfdruckkurven als Funktion der Temperatur in der Nähe des Tripelpunktes (TP), bei dem die Sublimation (S) in die Verdampfung (V) übergeht.

### 3. Zweistoffsysteme

#### 3.1 Begriffe und Definitionen

Zweistoffsysteme, in denen die Konzentrationen der Stoffe  $A$  und  $B$  in etwa vergleichbar sind, werden als (homogene) Mischungen bezeichnet. In Lösungen dagegen ist  $[A] \gg [B]$ , wobei  $A$  als das Lösungsmittel und  $B$  als gelöster Stoff bezeichnet wird.

*Beispiele für Lösungen von Stoffen unterschiedlicher Aggregatzustände:*

gelöster Stoff    Lösungsmittel

gelöster Stoff	Lösungsmittel	
$g$	$g$	Gasmischungen (z. B. Luft)
$g$	$\ell$	$\text{CO}_2$ in $\text{H}_2\text{O}$
$g$	$s$	$\text{H}_2$ in Pt
$\ell$	$\ell$	$\text{CH}_3\text{OH}$ in $\text{H}_2\text{O}$
$\ell$	$s$	Hg in Cu
$s$	$s$	Au in Pt
$s$	$\ell$	Salz in $\text{H}_2\text{O}$

Für Zweistoff- oder (allgemein) Mehrstoffsysteme gelten folgende Definitionen für die Teilmengen:

- Molenbruch  $x_i = n_i/n$  ;  $\sum x_i = 1$
- Massenbruch  $w_i = m_i/\sum m_i$  ;  $\sum w_i = 1$
- Molarität  $c_i = n_i/V_{\text{Lösung}}$  (mol/ $\ell \equiv M$ )
- Molalität  $\hat{c}_i = n_i/m_L$  (mol/kg Lösungsmittel)

*Nebenbemerkung:*

Die Molarität ist in flüssigen Zweistoffsystemen die gängige Konzentrationsangabe. Sie ist aber für genauere Messungen ungeeignet, da das Volumen wegen der Temperaturänderung der Dichte von der Temperatur abhängig ist:  $V_{\text{Lösung}} = \sum m_i/\bar{\rho} = f(T)$ .

### 3.2 Partielle molare Größen

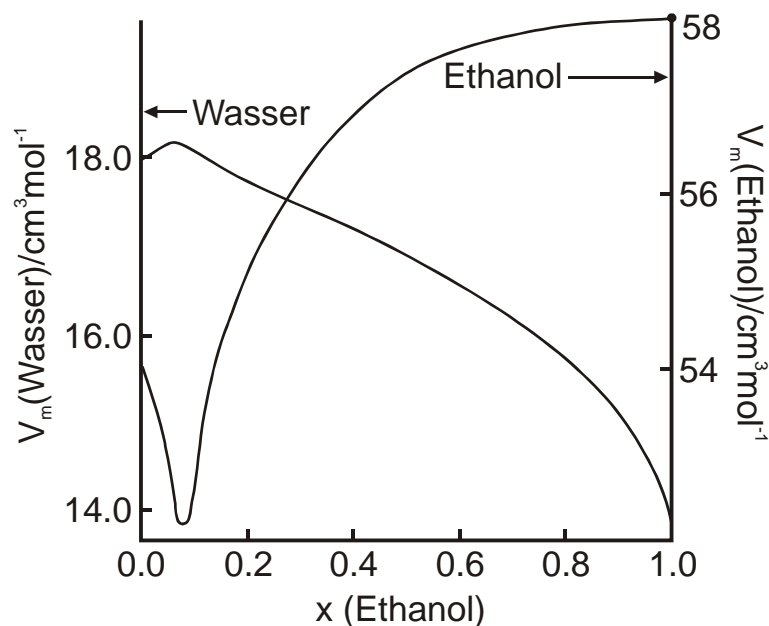
Das Molvolumen von Wasser beträgt  $18\text{cm}^3$ . Wenn man 1 mol Wasser zu einer großen Menge Ethanol gibt, so ändert sich das Gesamtvolumen aber nur um  $14\text{cm}^3$ . Die Molvolumina sind beim Mischen also nicht additiv. Man führt deshalb die sogenannten partiellen Molvolumina ein.

$$\text{Definition: } \bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}$$

Partielle Molvolumina sind also die Änderung des Gesamtvolumens  $V$  mit der Molzahl des Stoffes  $i$  bei sonst konstanten anderen Größen, insbesondere der Molzahlen der anderen Komponenten  $j$ . Aus dieser Definition folgt, dass sich das Gesamtvolumen  $V$  einer Mischung aus  $i$  Stoffen bei einer Änderung der Zusammensetzung um

$$\begin{aligned} dV &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_{j \neq 1}} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_{j \neq 2}} \cdot dn_2 + \dots \\ &= \bar{V}_1 \cdot dn_1 + \bar{V}_2 \cdot dn_2 + \dots \end{aligned}$$

ändert. Das Gesamtvolumen beträgt  $V = \sum n_i \bar{V}_i$



**Abb. 3.1** Partielle molare Volumina von Wasser und Ethanol



In einer binären Mischung bestehend aus  $A$  und  $B$  gilt für die Volumina und die partiellen Molvolumina:

$$V = n_A \cdot \bar{V}_A + n_B \cdot \bar{V}_B$$

$V$  ist eine Zustandsfunktion. Daher muss gelten:

$$dV = \bar{V}_A \cdot dn_A + \bar{V}_B \cdot dn_B + n_A \cdot d\bar{V}_A + n_B \cdot d\bar{V}_B$$

Da  $dV = \bar{V}_A \cdot dn_A + \bar{V}_B \cdot dn_B$  (siehe oben), so muss

$$n_A \cdot d\bar{V}_A + n_B \cdot d\bar{V}_B = 0$$

und damit

$$n_A d\bar{V}_A = -n_B d\bar{V}_B$$

Das heißt, wenn das eine partielle Molvolumen größer wird, muss das andere kleiner werden (siehe Abbildung).

### 3.3 Verdünnte Lösungen

#### 3.3.1 Raoult-Gesetz

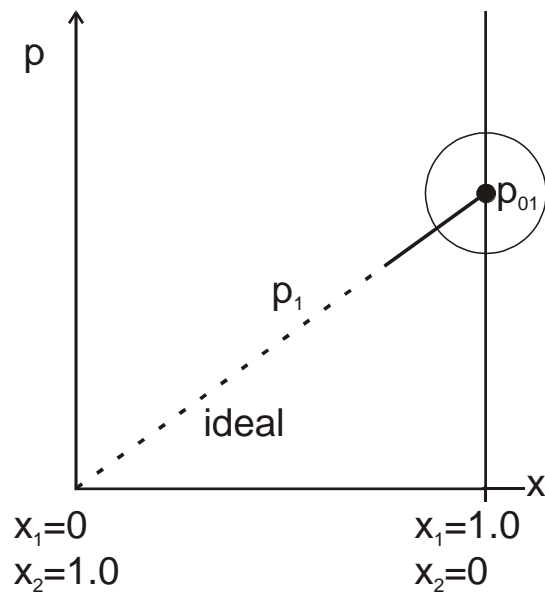
Für eine reine Substanz  $i$  ist der Dampfdruck nur eine Funktion der Temperatur ( $p_{0i} = f(T)$ ). Wie sieht der Dampfdruck aus, wenn zu einer Komponente 1 (Lösungsmittel) eine geringe Menge eines gelösten Stoffes 2 zugegeben wird?

Erfahrungssatz:

$$p_1 = p_{01} \cdot x_1 \quad (\text{Raoult'sches Gesetz})$$

Das heißt, der resultierende Dampfdruck ist proportional dem Molenbruch des „Lösungsmittels“ oder: „Der Dampfdruck des Lösungsmittels in Gegenwart eines gelösten Stoffes ist stets kleiner als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels“.

Das Raoult'sche Gesetz ist gültig für  $x_1 \rightarrow 1$ . Durch den Molenbruch  $x_1$  ist auch  $x_2$  bestimmt;  $x_2$  geht also gegen Null, was verdünnten Lösungen entspricht.



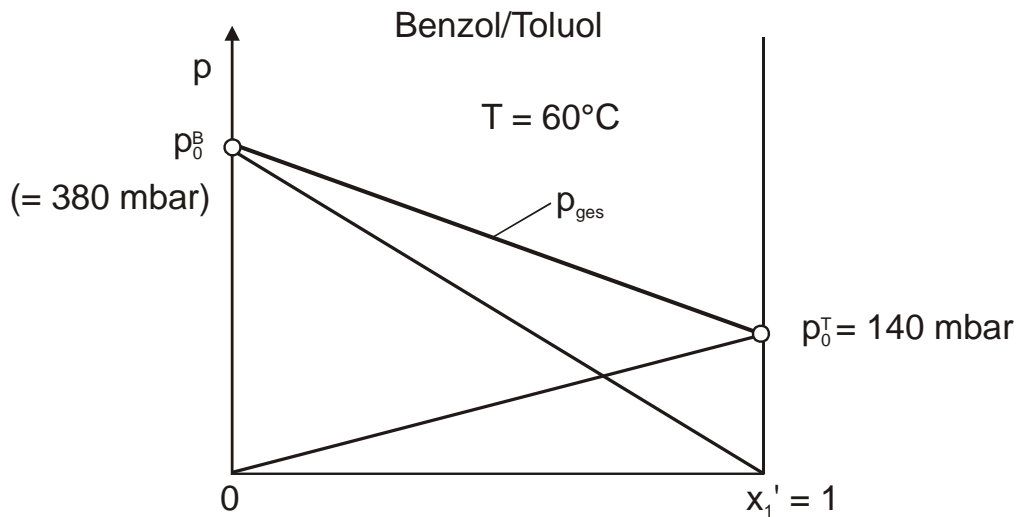
**Abb. 3.2** Dampfdruck eines Lösungsmittels als Funktion seines Molenbruchs (Raoult-Gesetz) Dieses Gesetz gilt immer für  $x_1 \rightarrow 1$ ; bei idealen Mischungen zusätzlich im gesamten Mischungsbereich

Der Gültigkeitsbereich des Raoult'schen Gesetzes wird häufig benutzt, um ideale Mischungen von realen zu unterscheiden:

- ideale Mischungen:  
das Raoult'sche Gesetz gilt über den gesamten  $x$ -Bereich
- reale Mischungen:

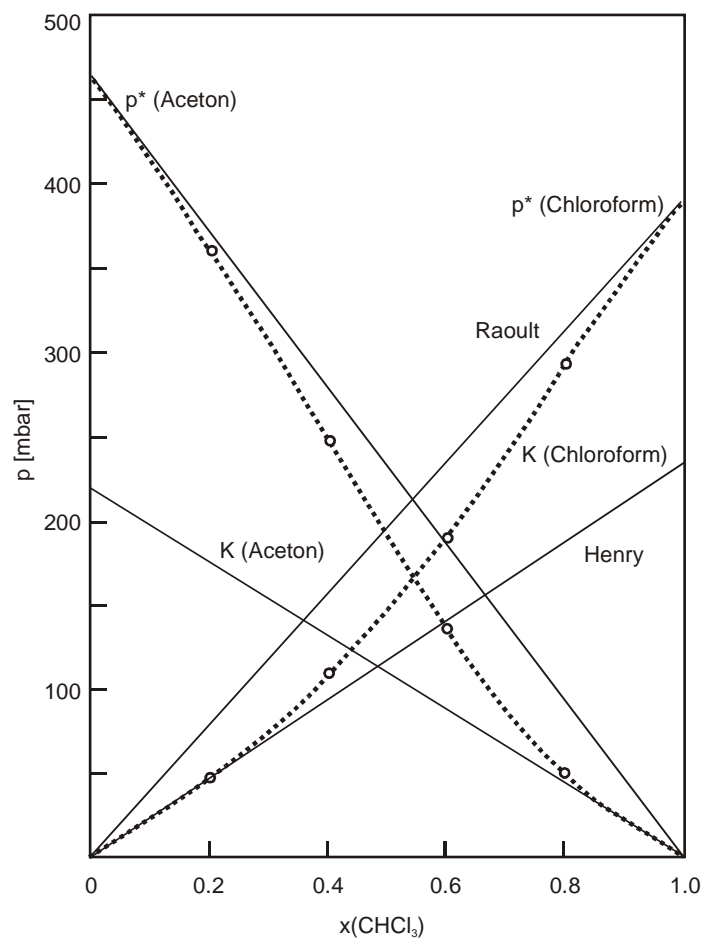
das Raoult'sche Gesetz gilt nur im Grenzfall  $\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{dp_1}{dx_1} = p_{01}$

In Mischungen aus zwei Flüssigkeiten gilt das Raoult'sche Gesetz für jede einzelne Komponente. Im Falle einer idealen Mischung ist deshalb der Dampfdruck jeder Komponente und auch der Gesamtdampfdruck linear mit dem Molenbruch verknüpft (siehe Abb. 3.3).



**Abb. 3.3** Das Benzol/Toluol-Gemisch als Beispiel für ein sich ideal verhaltendes Gemisch. Die jeweiligen Partialdrücke ändern sich linear mit den Molenbrüchen.

Im realen Fall gilt dies nur im Bereich des „Lösungsmittels“ (siehe Abb. 3.4); also wenn sich die Molenbrüche dem Wert 1 nähern.



**Abb. 3.4** Das Aceton/Chloroform-Gemisch als Beispiel für eine reale Mischung. Das Verhalten der Partialdrücke bei  $x \rightarrow 1$  bzw.  $x \rightarrow 0$  wird durch das Raoult'sche bzw. Henry'sche Gesetz geregelt.

### **Dampfdruckerniedrigung:**

Mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes lässt sich die Dampfdruckerniedrigung eines „Lösungsmittels“ auch wie folgt ausdrücken:

$$p_1 = p_{01} x_1$$

$$p_1 = p_{01} (1 - x_2) = p_{01} - p_{01} x_2$$

$$p_1 - p_{01} = -p_{01} x_2$$

$$\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = x_2$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels ist also gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes. Im Fall, dass der gelöste Stoff nur einen sehr geringen Dampfdruck hat, gilt:

$$p_2 \approx 0 \text{ und damit } p_1 + p_2 = p_{ges} \approx p_1$$

Das heißt, der Dampfdruck der Lösung ist in einem solchen Fall *immer* kleiner als der des reinen Lösungsmittels.

### **3.3.2 Henry-Gesetz (Gesetz der Gaslöslichkeit)**

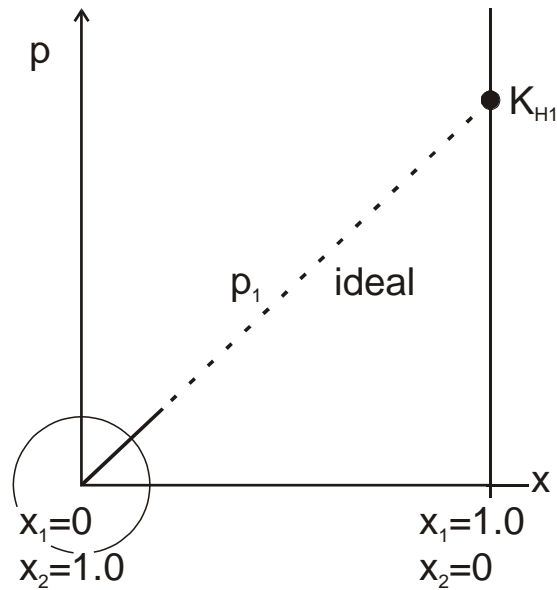
Was geschieht mit dem Dampfdruck der gelösten Substanz, also der Komponente, die nur in geringer Konzentration vorhanden ist?

Auch für diese gilt die Proportionalität von Dampfdruck und Molenbruch. Allerdings ist jetzt die Proportionalitätskonstante nicht mehr identisch mit dem Dampfdruck der reinen Komponente. Es gilt:

$$p_1 = K_{H1} x_1$$

Dies ist das sogenannte Henry'sche Gesetz und  $K_H$  ist die Henry-Konstante.

Gültigkeitsbereich:  $x_1 \rightarrow 0$  ( $x_2 \rightarrow 1$ ).  $K_H$  ist eine Funktion der Temperatur und der Art der beteiligten Stoffe.



**Abb. 3.5** Dampfdruck des gelösten Stoffes als Funktion seines Molenbruchs (Henry-Gesetz). Dieses Gesetz gilt ausschließlich im Bereich  $x_1 \rightarrow 0$

Die Aussagen des Henry-Gesetzes sind:

- Der Partialdruck ist proportional dem Molenbruch
- Der Molenbruch eines gelösten Stoffes ist proportional zum Partialdruck über der Lösung. Aus diesem Grund heißt das Henry-Gesetz auch häufig das Gesetz der Gaslöslichkeit.

Beispiele von Henry-Konstanten in Wasser:

$T$ [°C]		$K_H$ [bar]	$x_1$ ( $p = 1\text{bar}$ )
0	N <sub>2</sub>	$5.2 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
	O <sub>2</sub>	$2.6 \cdot 10^4$	$3.9 \cdot 10^{-5}$
25	N <sub>2</sub>	$9.0 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
	O <sub>2</sub>	$4.5 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^{-5}$

Die Angabe  $x_1$  ( $p = 1\text{bar}$ ) bedeutet, dass es sich hier um die Gleichgewichtsmolenbrüche bei  $p = 1\text{bar}$  für die Substanz in der Gasphase handelt.

Nebenbemerkung:

Häufig findet man das Henry-Gesetz auch in der Form:

$$p_1 = K_{H1} c_1$$

In diesem Fall hat  $K_H$  die Dimension [bar  $\ell$ /mol]

*Beispielrechnung:*

Wieviel  $O_2$  ( $p_{O_2}$  in Luft: 250 mbar) löst sich in 1 kg Wasser bei 298 K

( $K_H = 4.5 \cdot 10^7$  mbar)?

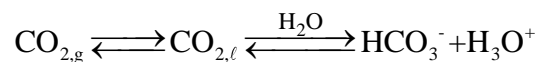
Für den Molenbruch des  $O_2$  in Wasser gilt nach Henry:  $x_{O_2} = p_{O_2} / K_H$ , also

$$x_{O_2} = \frac{250 \text{ mbar}}{4.5 \cdot 10^7 \text{ mbar}} = 5.5 \cdot 10^{-6}. \text{ Aus diesem Molenbruch läßt sich dann die gelöste Menge}$$

$$\text{berechnen: } n_{O_2} = x_{O_2} n_{H_2O} = 5.5 \cdot 10^{-6} \cdot 55 \text{ mol}/\ell = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\ell$$

*Nebenbemerkung:*

Für  $CO_2$  oder andere Gase, die mit Wasser reagieren, muss bei der Gaslöslichkeit die Reaktion mit Wasser berücksichtigt werden:



Es gelten folgende Gleichgewichte:

- Henry-Gesetz:  $x_{CO_2} = p_{CO_2} / K_H$  ;  
das heißt  $[CO_2] = x_{CO_2} \cdot 55 \text{ (mol}/\ell) = 55 \text{ (mol}/\ell) p_{CO_2} / K_H$
- Massenwirkungsgesetz:  $K = [HCO_3^-][H^+] / [CO_2]$

Da  $[HCO_3^-] \gg [CO_2]_\ell$  wird durch  $[HCO_3^-]$  die Gesamtmenge an gelöstem  $CO_2$  wiedergegeben. Auflösen nach  $[HCO_3^-]$  liefert:

$$\begin{aligned} [HCO_3^-] &= K[CO_2] / [H^+] = (K/[H^+]) (55 \text{ (mol}/\ell) p_{CO_2} / K_H) \\ &= p_{CO_2} / [H^+] \cdot K_H^* \end{aligned}$$

wobei  $K_H^* = K_H / (55 \text{ (mol}/\ell) \cdot K)$  [bar  $\ell^2$ /mol<sup>2</sup>].  $K_H^*$  ist eine modifizierte Henry-Konstante.

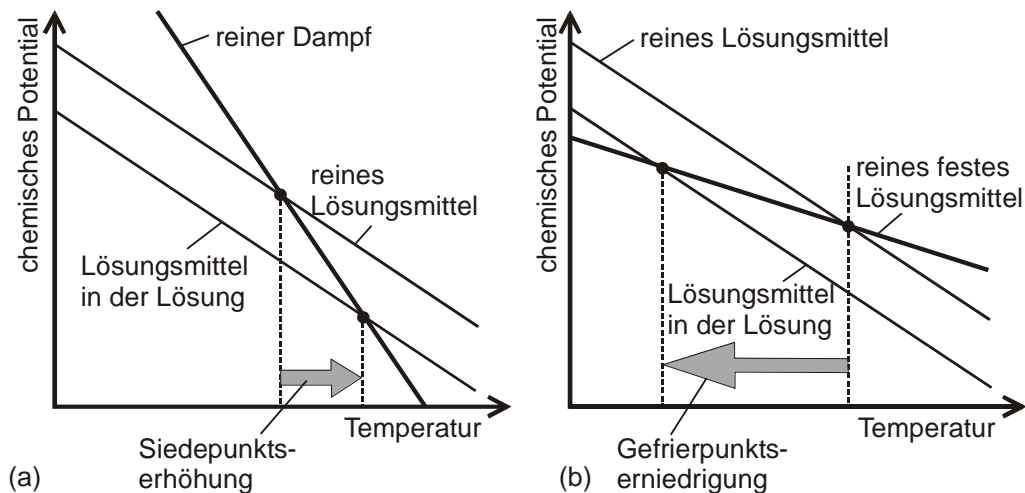
### 3.3.3 Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung

Aus der Dampfdruckerniedrigung eines Lösungsmittels bei Zusatz eines gelösten Stoffes

$$\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = x_2 \text{ folgen zwei wichtige Eigenschaften von verdünnten Lösungen:}$$

- Siedepunktserhöhung
- Gefrierpunktserniedrigung

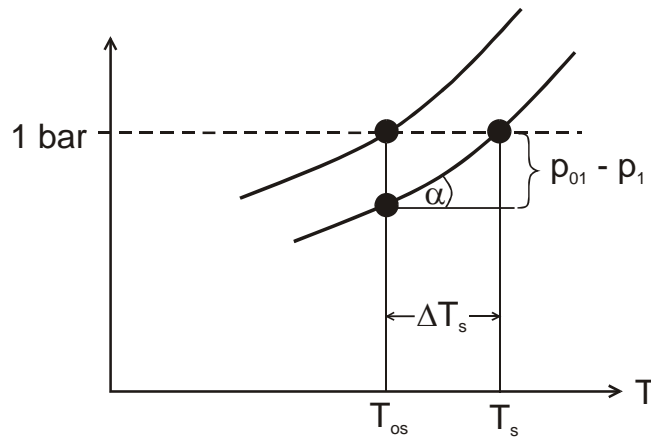
Beide haben damit zu tun, dass das chemische Potential des Lösungsmittels in Gegenwart eines gelösten Stoffes abgesenkt wird. Damit Gleichgewicht mit dem Dampf bzw. dem kristallinen Festkörper herrscht, muss sich der Siedepunkt erhöhen bzw. der Gefrierpunkt absenken.



**Abb. 3.6** Die Absenkung des chemischen Potentials eines Lösungsmittels in Gegenwart eines gelösten Stoffes führt zur Siedepunktserhöhung (links) und zur Gefrierpunktserniedrigung (rechts).

Beide sind sogenannte kolligative Eigenschaften, die nicht vom Stoff, sondern nur von der zugesetzten Menge abhängig sind.

Die *Erhöhung des Siedepunktes* und deren Herleitung kann anhand folgender Grafik deutlich gemacht werden:



**Abb. 3.7** Zur Herleitung der Siedepunkterhöhung.

Berechnung von  $\tan \alpha$  mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\tan \alpha \equiv \frac{p_{01} - p_1}{\Delta T_s} \approx \frac{dp_{01}}{dT} = \frac{\Delta H_V p_{01}}{RT^2}$$

Mit  $(p_{01} - p_1)/p_{01} = x_2$  folgt für die Siedepunkterhöhung  $\Delta T_s$ :

$$\Delta T_s = \left( \frac{RT^2}{\Delta H_V} \right) x_2$$

Ersetzen der Molenbrüche  $x_2$  durch die Molalität  $\hat{c}_2$ :

$$x_2 = n_2 / \sum n \approx n_2 / n_1 = \frac{n_2}{m_1} M_1 = \hat{c}_2 M_1$$

führt auf

$$\Delta T_s = \left( \frac{RT^2}{\Delta H_V} \right) M_1 \hat{c}_2 = K_{EB} \hat{c}_2$$

Die Proportionalitätskonstante  $K_{EB} = \left( \frac{RT^2 M_1}{\Delta H_V} \right)$  heißt *Ebullioskopische Konstante*.

Diese Formel für  $\Delta T_s$  enthält nur Eigenschaften des Lösungsmittels. Die Natur des gelösten Stoffes ist unwichtig.

Beispiele:

Für Wasser ( $\Delta H_V = 40.5 \text{ kJ/mol}$ ,  $M_1 = 18 \text{ g/mol}$ ,  $T_s = 373 \text{ K}$ ) beträgt  $K_{EB} = 0.512 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

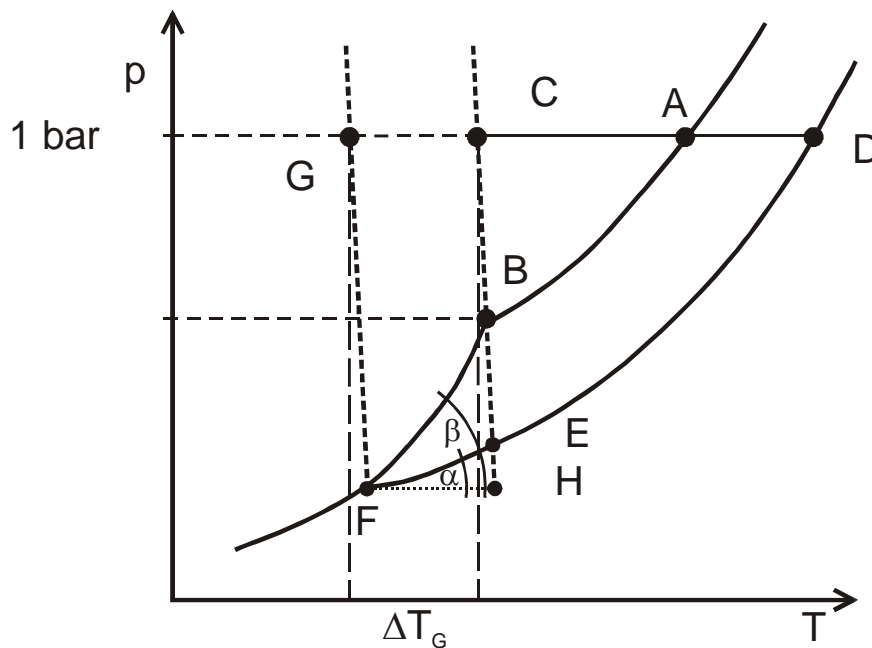


Andere Lösungsmittel:

	$K_{EB} [\text{K kg mol}^{-1}]$	$T_S [^\circ\text{C}]$
Benzol	2.53	80
Essigsäure	2.93	118
Chloroform	3.63	61.2

Für die Herleitung der *Erniedrigung des Gefrierpunktes* macht man folgende Voraussetzungen:

- Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes
- Gelöster Stoff hat keinen Dampfdruck
- Auskristallisation des reinen Lösungsmittels



**Abb. 3.8** Zur Herleitung der Gefrierpunktserniedrigung

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist definitionsgemäß auf 1 bar bezogen. In der Herleitung von  $\Delta T_G$  wird angenommen, dass die Veränderung des Gefrierpunktes bei 1 bar gleich der Veränderung der Tripelpunktstemperatur ist:

$$\Delta T_G = T_C - T_G \approx T_B - T_F$$

Trigonometrische Ansätze:  $\tan \alpha = \frac{p_E - p_H}{\Delta T_G}$  und  $\tan \beta = \frac{p_B - p_H}{\Delta T_G}$

Daraus folgt:

$$\tan \beta - \tan \alpha = \frac{p_B - p_E}{\Delta T_G} \text{ oder nach Umformen } \Delta T_G = \frac{p_B - p_E}{\tan \beta - \tan \alpha}$$

Mit der Anwendung von Raoult bei  $T_B$  ( $(p_B - p_E)/p_B = x_2$ ) folgt weiter:

$$\Delta T_G = \frac{p_B - p_E}{\tan \beta - \tan \alpha} = \frac{p_B x_2}{\tan \beta - \tan \alpha} \equiv \text{const. } x_2$$

Die Konstante enthält wiederum nur Eigenschaften des Lösungsmittels, nämlich

- $p_B$ , den Dampfdruck des reinen Stoffes
- über  $\tan \alpha = \left( \frac{dp}{dT} \right)_V$  die Verdampfungsenthalpie
- über  $\tan \beta = \left( \frac{dp}{dT} \right)_S$  die Sublimationsenthalpie

Mit Einführen der Molalität erhält man:

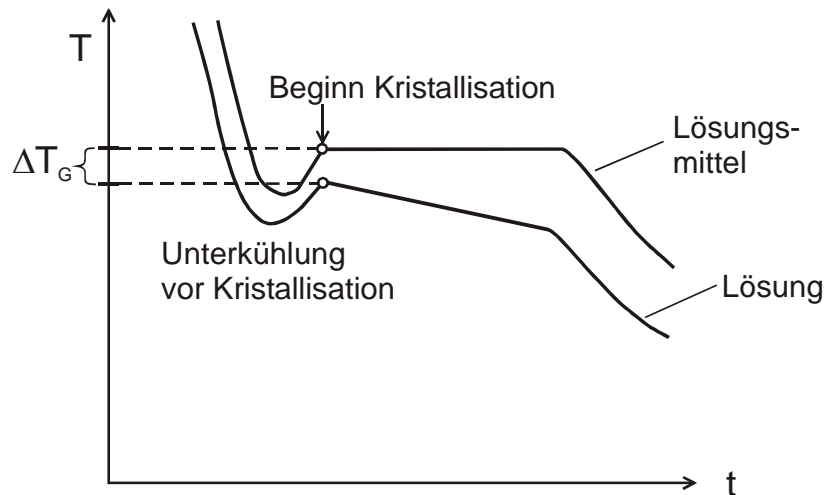
$$\Delta T_G = \text{const. } M_1 \hat{c}_2 = K_{Kr} \hat{c}_2$$

wobei  $K_{Kr}$  die sogenannte *Kryoskopische Konstante* ist.

Lösungsmittel	$T_G$ [°C]	$K_{Kr}$ [K kg mol <sup>-1</sup> ]
Wasser	0	1.86
Benzol	5.4	5.12
Essigsäure	17	3.9
Naphthalin	80.5	6.8

### **Abkühlungskurven**

Abkühlungskurven sind Messungen des Verlaufs der Temperatur einer Schmelze oder Lösung als Funktion der Zeit für eine konstante Abkühlrate. Wegen der Gefrierpunktniedrigung aufgrund von Verunreinigungen kann man aus sogenannten Abkühlungskurven unter anderem auf die Reinheit von Stoffen schließen.



**Abb. 3.9** Abkühlungskurven eines reinen Lösungsmittels und einer Lösung

Reine Stoffe und Lösungen (d. h. Lösungsmittel plus „Verunreinigung“) zeigen unterschiedliches Verhalten:

- Reines Lösungsmittel:  
 $T = const.$  bis alles Lösungsmittel ausgefroren.
- Lösung:  $T$  fällt ab.  
Da nur das Lösungsmittel auskristallisiert, konzentriert sich die Lösung auf.  
Damit fällt die Gefriertemperatur weiter ab, denn  $\Delta T_G \sim x_2$ .

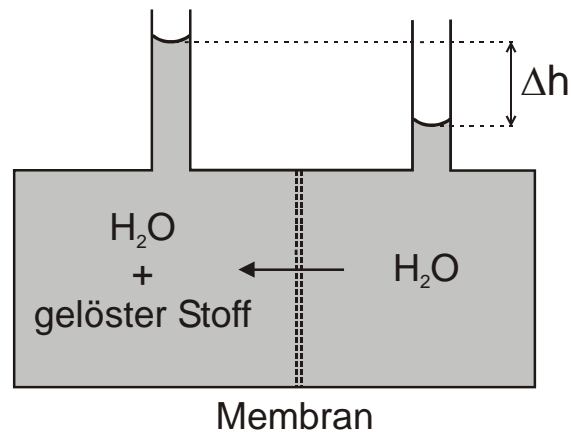
Die Steigung der Abkühlungskurve ist  $\propto x_2$

Dieses Verhalten ermöglicht eine empfindliche, aber unspezifische Kontrolle der Reinheit eines Lösungsmittels. Nach ihrem Entdecker wird sie „*Reinheitskontrolle nach Rossini*“ genannt.

### 3.3.4 Osmose und Nernst-Verteilungssatz

#### *Osmose*

Bei der Osmose wirkt eine Membran als künstliche Phasengrenze zwischen einer Lösung und dem reinem Lösungsmittel. Die Membran ist durchlässig für die Lösungsmittelmoleküle, aber nicht für die gelösten Stoffe. Nach Einstellen des Gleichgewichtes ist der Druck über der Lösung höher als der über dem Lösungsmittel.



**Abb. 3.10** Schema einer osmotischen Zelle

Die Osmose kann thermodynamisch wie folgt gedeutet werden:

- Das Lösungsmittel in der Lösung hat ein kleineres chemisches Potential als das reine Lösungsmittel. Diese Differenz bewirkt, dass ein Fluss einsetzt, der die Differenz auszugleichen bestrebt ist. Als Folge strömt Lösungsmittel in die Lösung und erhöht deren Druck.
- Das Lösungsmittel hat einen höheren Dampfdruck als die Lösung, deren Dampfdruck aufgrund des gelösten Stoffes erniedrigt ist. Als Folge findet eine isotherme „Destillation“ statt, bei der Lösungsmittel in die Lösung übergeht.

*Experimenteller Befund:*

Der osmotische Druck ( $\Pi$ ) ist proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes und der Temperatur:

$$\Pi = cRT$$

Diese Gleichung ähnelt formal der idealen Gasgleichung.

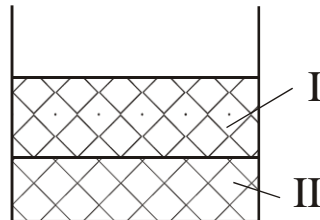
Nebenbemerkung: Messungen des osmotischen Drucks sind unter anderem geeignet zur Molmassenbestimmung des gelösten Stoffes. Wegen  $c = n_2/V$  folgt

$$\Pi V = n_2 RT = \frac{m_2}{M_2} RT$$

Daraus folgt  $M_2$  bei bekannter Einwaage  $m_2$ .

### **Nernst-Verteilungssatz**

Der Nernst'sche Verteilungssatz beschreibt die Verteilung einer Substanz zwischen 2 Flüssigkeiten, die nicht miteinander mischbar sind.



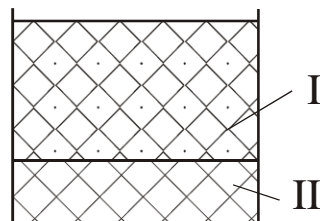
**Abb. 3.11** Schematische Darstellung zweier nicht-mischbarer Flüssigkeiten.

Erfahrungssatz:

Die Verteilung (Konzentration) einer dritten Substanz  $i$  zwischen den beiden Phasen ist bei einer bestimmten Temperatur konstant und unabhängig von den Mengen der Phasen I und II.

$$\frac{c_i(\text{I})}{c_i(\text{II})} = \text{const.}(f(T))$$

Dies bedeutet aber, dass die Menge des Stoffes  $i$  in einer bestimmten Phase ( $n_i = c_i V$ ) von deren Volumen abhängig ist. Was passiert also, wenn die Menge der Phase I verdoppelt wird?



**Abb. 3.12** Wie vorherige Abbildung, jedoch größere Menge der Phase I.

- Auch für die neue Situation muss gelten:  $c_I/c_{II} = \text{const.}$
- Es wandert aber der Stoff  $i$  von II nach I. Dies ist das Prinzip des „Ausschüttelns“ einer gelösten Substanz mit Hilfe eines anderen Lösungsmittels.

*Nebenbemerkung:*

Der Nernst'sche Verteilungssatz gilt nur, wenn in keiner der Phasen chemischen Reaktionen zwischen dem gelösten Stoff  $i$  und dem Lösungsmittel auftreten!

## 4. Phasengleichgewichte / Binäre Mischungen

Im Gegensatz zu verdünnten Lösungen sollen jetzt binäre Mischungen über den gesamten  $x$ -Bereich betrachtet werden. Dabei ergibt sich eine große Vielfalt der Möglichkeiten. Im einfachsten Fall sind solche Systeme vollständig über den gesamten  $x$ -Bereich mischbar. Sie können sich ideal oder real (z.B. Azeotrop) verhalten. Daneben gibt es auch Fälle, bei denen Mischbarkeit nicht über den gesamten Bereich gegeben ist, also eine Mischungslücke oder gar vollständige Unmischbarkeit vorliegt. Was für binäre flüssige Phasen gilt, gilt sinngemäß auch für die festen Phasen. Vollständige Löslichkeit entspricht hier der Bildung von Mischkristallen. Nicht-Mischbarkeit bedeutet das Entstehen von kristallinen Gemischen.

### 4.1 Ideale flüssige binäre Mischungen, Dampf-/Flüssigkeitsgleichgewichte

Flüssige Mischungen haben Dampfdrucke, die sich von denen der reinen Komponenten unterscheiden. Darüberhinaus hat in der Regel der Dampf über der Mischung eine andere Zusammensetzung wie die Mischung selbst.

Die interessierende Größe ist zunächst der Dampfdruck über der Mischung

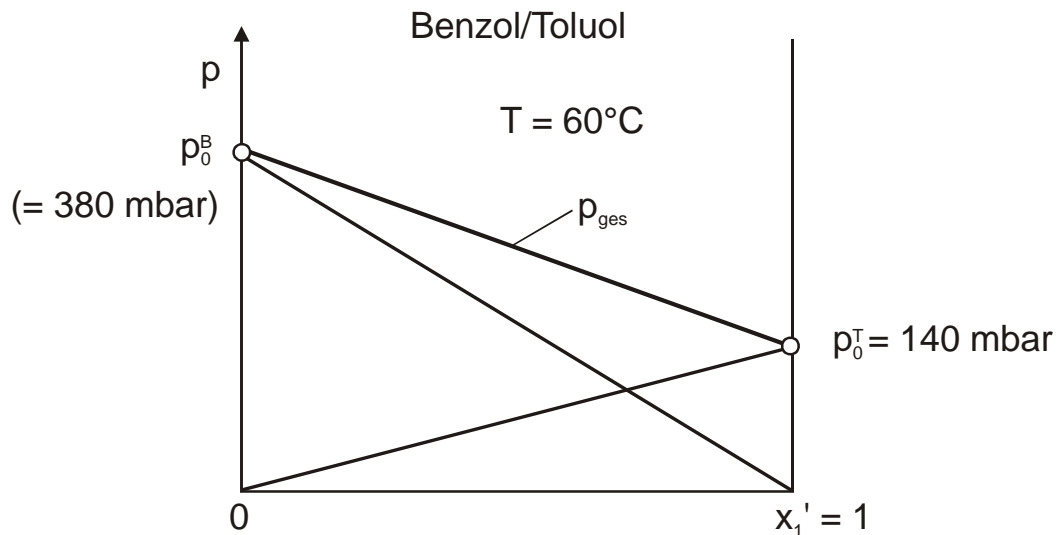
$$p = f(x', x'') \text{ für } T = \text{const.}$$

wobei  $x'$  und  $x''$  die Molenbrüche in der flüssigen Phase bzw. im zugehörigen Dampf bedeuten.

Folgende Voraussetzungen gelten:

- Molenbrüche:  $x'_1 + x'_2 = 1$  (Flüssigkeit);  $x''_1 + x''_2 = 1$  (Gas)
- $\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta H_V}{RT^2}$  Clausius-Clapeyron'sche Gleichung
- Raoult:  $p_1 = p_{01} x'_1 = p_{01} (1 - x'_2)$
- Dalton:  $p_1 = p_{ges} x''_1$ ;  $p_2 = p_{ges} x''_2$ ;  $p_1 + p_2 = p$

Für eine Mischung aus Benzol und Toluol, die sich annähernd ideal verhält, gilt für das  $p$ - $x'$ -Dampfdruckdiagramm für  $T = \text{const.}$  :



**Abb. 4.1** Dampfdruckdiagramm für die Mischung von Toluol und Benzol

Der Gesamtdampfdruck ist linear vom Molenbruch  $x'$  in der flüssigen Mischung abhängig. Dies entspricht dem Raoult'schen Gesetz und damit idealem Verhalten (siehe 3.3.1). Der Dampfdruck allein macht aber keine Aussage über die Zusammensetzung der Gasphase, also über die Frage, ob diese gleich der in der Flüssigkeit ist oder ob eine der Komponenten angereichert ist.

Wie sieht die zugehörige Dampfzusammensetzung aus? Welches ist das entsprechende Phasendiagramm?

Mit Hilfe von Dalton:  $p_1 = p x''_1 \rightarrow x''_1 = p_1/p$

und Raoult:  $p_1 = p_{01} x'_1 \rightarrow x'_1 = p_1/p_{01}$  erhält man:

$$\frac{x''_1}{x'_1} = \frac{p_1}{p} \frac{p_{01}}{p_1} = \frac{p_{01}}{p}$$

$$= \frac{p_{01}}{p_1 + p_2} = \frac{p_{01}}{p_{01} x'_1 + p_{02} x'_2} = \frac{1}{x'_1 + x'_2 \frac{p_{02}}{p_{01}}} = \frac{1}{x'_1 + (1-x'_1) \frac{p_{02}}{p_{01}}}$$

$$\frac{x''_1}{x'_1} = \frac{1}{\frac{p_{02}}{p_{01}} + x'_1 \left(1 - \frac{p_{02}}{p_{01}}\right)} \quad \text{das heißt } x''_1 = f(x'_1), \text{ aber komplizierte Abhängigkeit von } x'_1.$$

Zum Erkennen der Bedeutung dieser Beziehung hilft eine einfache Fallunterscheidung:

- $p_{02} > p_{01} \rightarrow x_1''/x_1' < 1$
- $p_{02} < p_{01} \rightarrow x_1''/x_1' > 1$

Das heißt, jeweils die leichter flüchtige Komponente ist im Dampf angereichert.

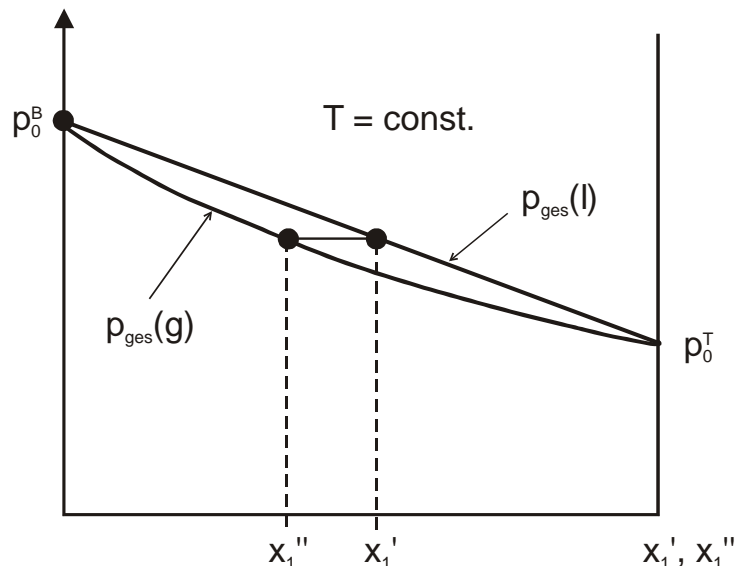
*Beispiel: Benzol/Toluol* ( $p_{01} = 140 \text{ mbar}$ ,  $p_{02} = 380 \text{ mbar}$ ):

Für den Molenbruch des Toluols in der Dampfphase ( $x_1''$ ) als Funktion von  $x_1'$  berechnet man

z. B. für  $x_1' = 0.5$  mit Hilfe der Gleichung

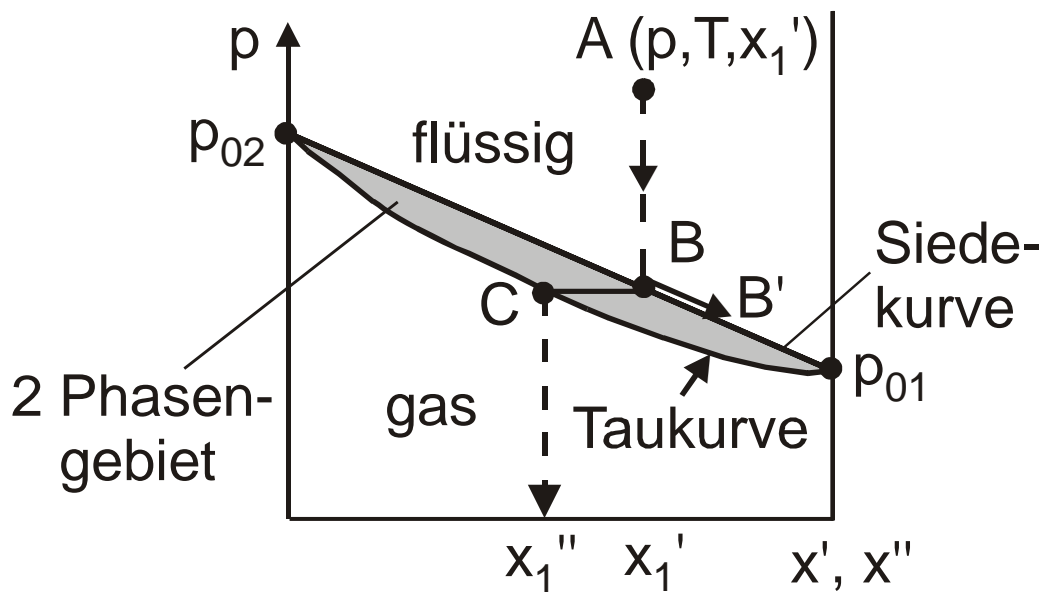
$$x_1'' = \frac{x_1'}{\frac{p_{02}}{p_{01}} + x_1' \left(1 - \frac{p_{02}}{p_{01}}\right)}$$

einen Wert von  $x_1'' < 0.5$ . Das Toluol ist also aufgrund seines geringeren Dampfdrucks im Vergleich zum Benzol in der Gasphase abgereichert (siehe folgende Abbildung). Über den gesamten Konzentrationsbereich folgt für den Gesamtdampfdruck als Funktion des Molenbruchs in der flüssigen Phase ( $x_1'$ ) und in der Gasphase ( $x_1''$ ) folgendes Bild:



**Abb. 4.2** Phasendiagramm des Systems Benzol/Toluol bei vorgegebener Temperatur. Die Gerade  $p_{ges}(l)$  und die Kurve  $p_{ges}(g)$  sind die koexistierenden Zusammensetzungen für die jeweiligen Dampfdrücke.





**Abb. 4.3** Verlauf des Molenbruchs während der isothermen „Entspannung“ einer Flüssigkeit über den Siedepunkt hinaus

Solche Diagramme sind wie folgt zu lesen (siehe Abb. 4.3):

Man betrachtet eine flüssige binäre Mischung am Punkt A ( $p, T, x_1'$ ). Was passiert, wenn  $p$  reduziert wird?

Am Punkte B (Siedepunkt) beginnt das Gemisch zu sieden und produziert einen Dampf mit der Zusammensetzung  $x_1''$ . Die verbleibende Flüssigkeit wird reicher an der Komponente 1. Der Punkt B wandert auf die Siedekurve nach rechts; der Dampfdruck nimmt ab. Die Flüssigkeit kann nur durch weitere Verringerung des Druckes am Sieden gehalten werden ( $B'$ ).

Von ähnlicher Bedeutung wie Dampfdruckdiagramme als Phasendiagramme sind auch *Siedediagramme*, das heißt  $T-x'$ -Diagramme für konstanten Druck. Sie werden mit Hilfe von Dampfdruckdiagrammen konstruiert, indem man sich überlegt, wie der Siedepunkt einer Mischung von der Zusammensetzung abhängig ist:

Voraussetzung:

- Dalton/Raoult

$$p = p_1 + p_2 = p_{01} x'_1 + p_{02} x'_2 = x'_1 p_{01} + (1 - x'_1) p_{01}$$

- Clausius-Clapeyron:

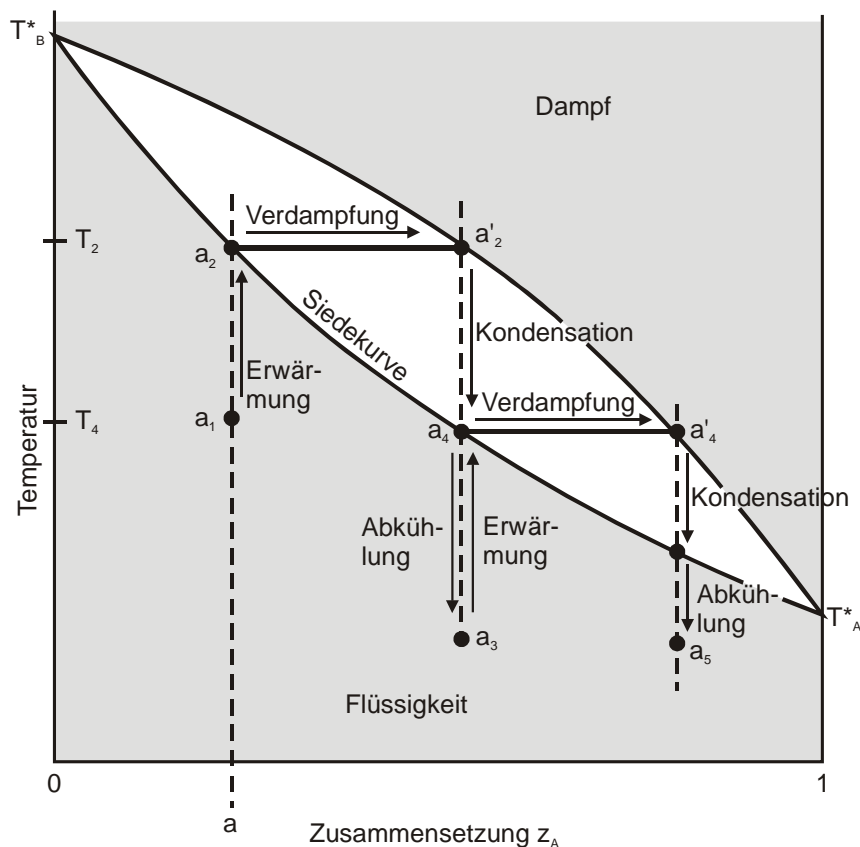
$$p = p_0^{(T)} \exp\left[-\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad \text{wobei } p_0 \text{ den Dampfdruck bei der}$$

Referenztemperatur  $T_0$  darstellt.

- $$p = x'_1 p_{01}^{(T)} \exp\left[-\frac{\Delta H_{V1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] + (1 - x'_1) p_{02}^{(T)} \exp\left[-\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

Für  $p$  z.B. 1atm impliziert diese Gleichung, dass die Siedetemperatur

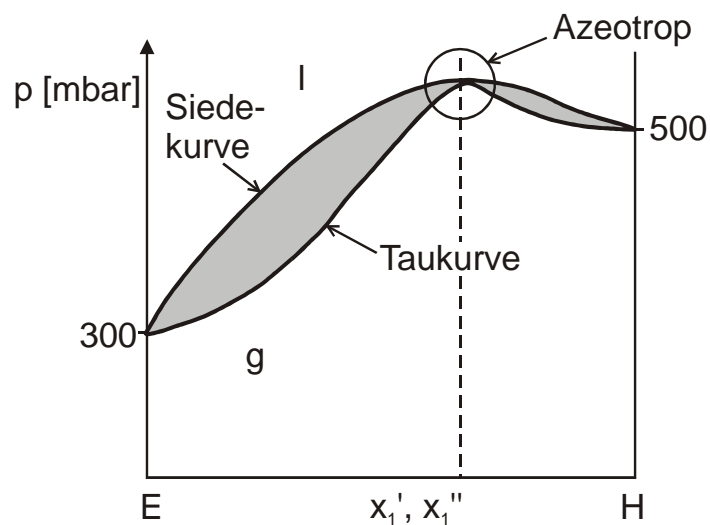
$T_s = f(x'_1)$ . Es handelt sich aber nicht um einen linearen Zusammenhang!



**Abb. 4.4** Phasendiagramm eines idealen Gemisches in  $T = T(x'_1, x''_1)$ -Darstellung (Siedediagramm). Die einzelnen Pfeile repräsentieren die Prozesse, durch die die Übergänge zwischen den Phasen erreicht werden.

## 4.2 Reale flüssige binäre Mischungen, Azeotrop

Wechselwirkungen in Flüssigkeiten können Abweichungen vom idealen Verhalten verursachen. Diese Abweichungen können sowohl positiv (stärkere Abstoßung, erhöhter Dampfdruck) als auch negativ (stärkere Anziehung, verringerter Dampfdruck) sein. Als Beispiel für eine positive Abweichung sind nachfolgend das Dampfdruck- bzw. das Siedediagramm von Heptan und Ethanol gezeigt.



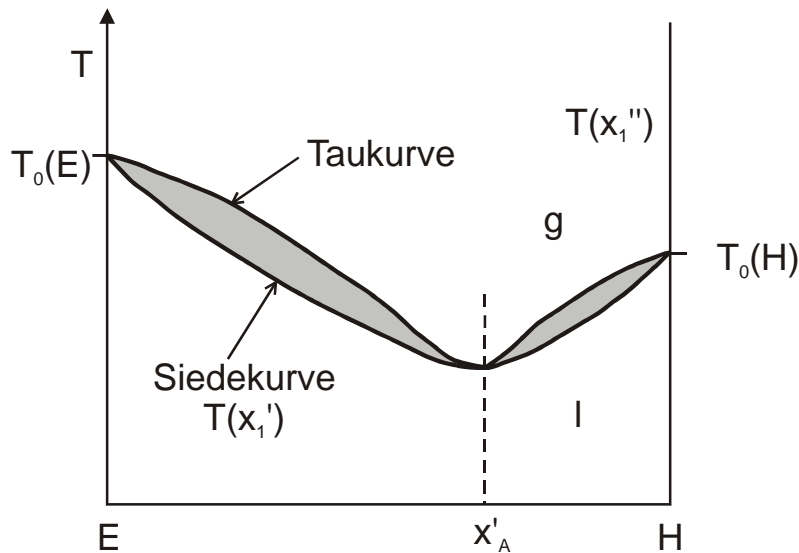
**Abb. 4.5** Dampfdruck- und Phasendiagramm des Systems Ethanol/Heptan bei 70 °C mit Maximums-Azeotrop

Die Gesetze von Raoult ( $p_1 = p_{01} x_1'$  für  $x_1' \rightarrow 1$ ) und Henry ( $p_1 = K_{H1} x_1'$  für  $x_1' \rightarrow 0$ ) gelten weiterhin. Aus dem Dampfdruckdiagramm  $p = f(x_1')$  konstruiert man wie üblich das Phasendiagramm, indem man zugehörige  $x_1''$  sucht und einträgt. Man erhält in diesem Fall das gleiche  $p_{\max}$  für beide Kurven (und bei gleichem  $x$ -Wert). Der Punkt, an dem  $x_1' = x_1''$  ist, nennt man azeotropen Punkt. Hier ist ein Gemisch dieser Zusammensetzung destillativ nicht trennbar. In dem gezeigten Fall liegt ein sogenanntes Maximums-Azeotrop vor.

Nebenbemerkung:

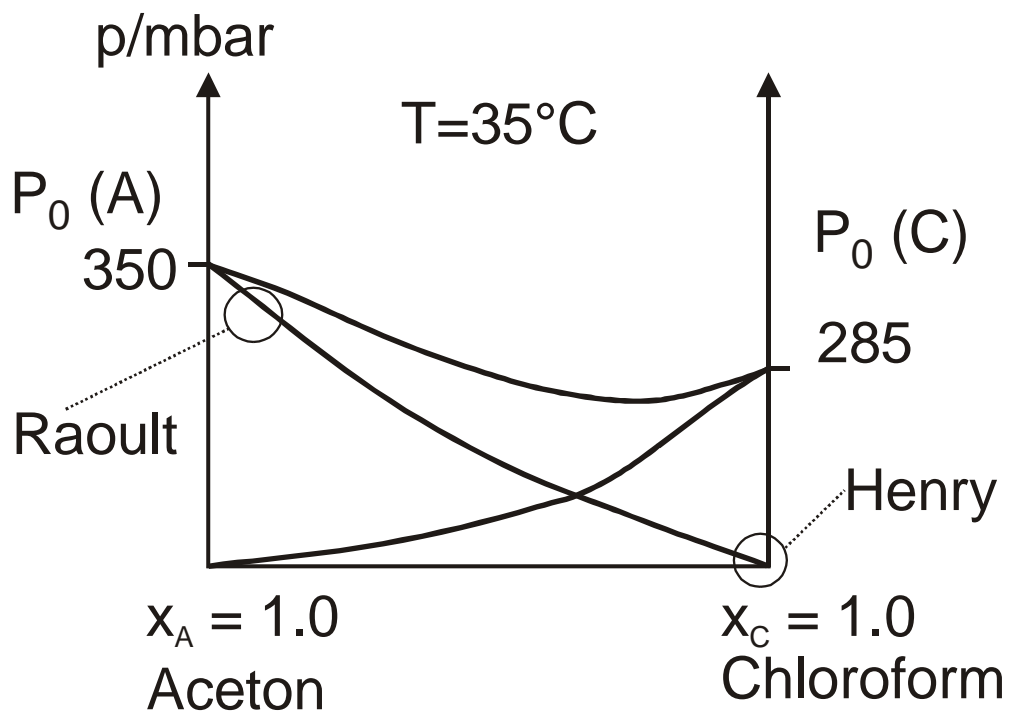
Ein Azeotrop tritt nur auf, wenn die Dampfdruckkurven ein Maximum bzw. Minimum haben.

Aus den Dampfdruckdiagrammen lassen sich entsprechende Siedediagramme konstruieren. Was vorher ein Maximum in der  $p(x')$ -Auftragung war, wird nun zu einem Minimum in der  $T(x')$ -Auftragung. Man spricht deshalb in diesem Fall von einem Minimums-Azeotrop.



**Abb. 4.6** Siede- und Phasendiagramm des Systems Ethanol/Heptan bei  $p = 1$  bar mit Minimums-Azeotrop.

Als Beispiel für ein binäres Gemisch mit negativer Abweichung von der Idealität (stärkere Anziehung) ist nachfolgend das Dampfdruckdiagramm des Systems Aceton/ $\text{CHCl}_3$  gezeigt.



**Abb. 4.7** Dampfdruck- und Phasendiagramm des Systems Aceton/ $\text{CHCl}_3$ .

Das entsprechende Siedediagramm (nicht gezeigt) hat ein Maximum (Maximums-Azeotrop).

### 4.3 Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten

Zur Beschreibung der Abweichung von der Idealität werden die sogenannten Aktivitäten eingeführt. Die genauere Definition der Aktivität erfolgt über das chemische Potential  $\mu$  (siehe Thermodynamik-Vorlesung)

Hier vorweg: Für die Beziehung zwischen Aktivität und Molenbruch gilt:

**Lösungsmittel**

$$a_i = f_i x_i$$

$$\lim_{(x_i \rightarrow 1)} f_i = 1$$

**Gelöster Stoff**

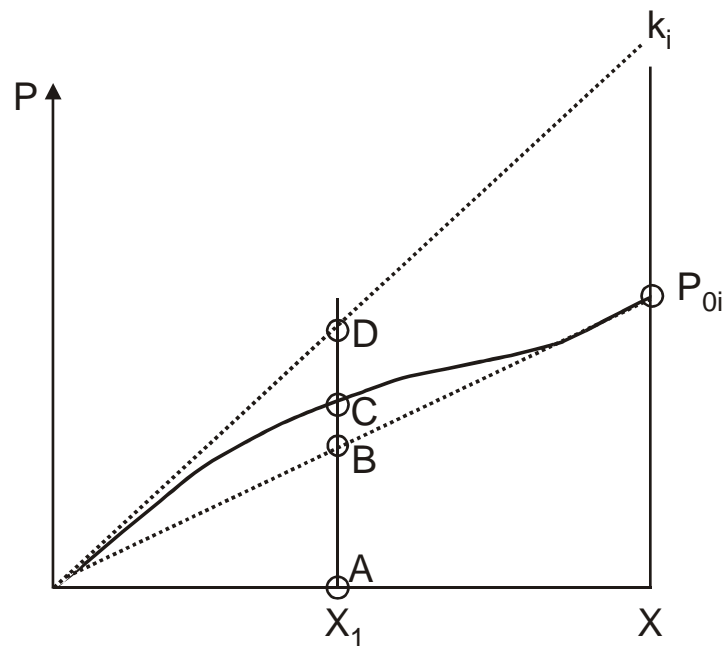
$$a_i = f_i^\infty x_i$$

$$\lim_{(x_i \rightarrow 0)} f_i^\infty = 1$$

$f_i$  und  $f_i^\infty$  sind die sogenannten Aktivitätskoeffizienten.

Woher gewinnt man Aktivitätskoeffizienten?

Zum Beispiel aus Dampfdruckmessungen:



**Abb. 4.8** Vergleich von idealen und realen Dampfdrücken einer Komponente in einem binären Gemisch. Die Abweichungen von der Idealität erlauben die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten.

Für die in Abb. 4.8 gezeigte Situation gilt:

- Für das Lösungsmittel:

$$p_i(\text{ideal}) = p_{0i} x_i \text{ (Raoult)}$$

$$p_i(\text{real}) = p_{0i} a_i = p_{0i} f_i x_i$$

$$f_i = \frac{p_i(\text{real})}{p_i(\text{ideal})} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} > 1$$

- Für den gelösten Stoff:

$$p_i(\text{ideal}) = K_{Hi} x_i \text{ (Henry)}$$

$$p_i(\text{real}) = K_{Hi} a_i = K_{Hi} f_i^\infty x_i$$

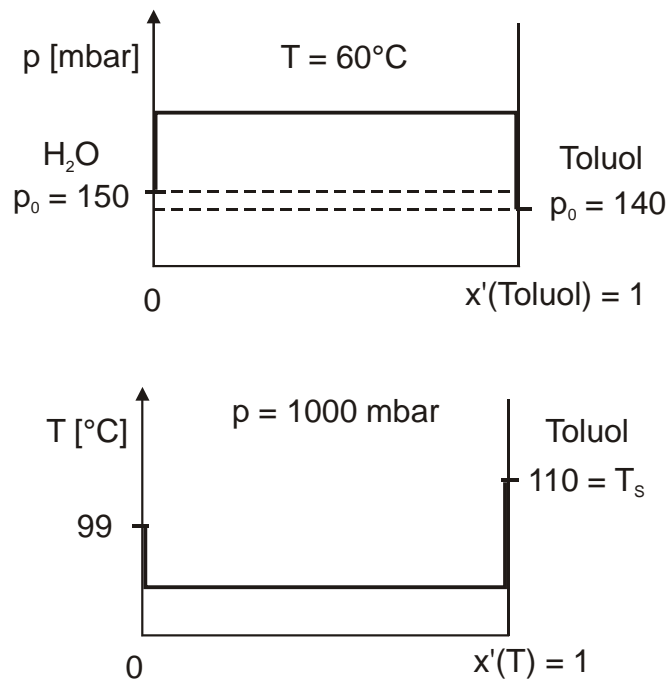
$$f_i^\infty = \frac{p_i(\text{real})}{p_i(\text{ideal})} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AD}} < 1$$

## 4.4 Binäre Mischungen mit Mischungslücke

### 4.4.1 „Vollkommen unmischbare“ Systeme

Vollkommen unmischbare binäre Systeme existieren nur in zwei verschiedenen Phasen. Aber selbst bei diesen besteht jeweils noch eine geringe gegenseitige Mischbarkeit in sehr engen Grenzen um  $x_1'' = 0$  bzw. 1.

In Abb. 4.9 ist das Dampfdruckdiagramm für das unmischbare System Toluol/H<sub>2</sub>O gezeigt.

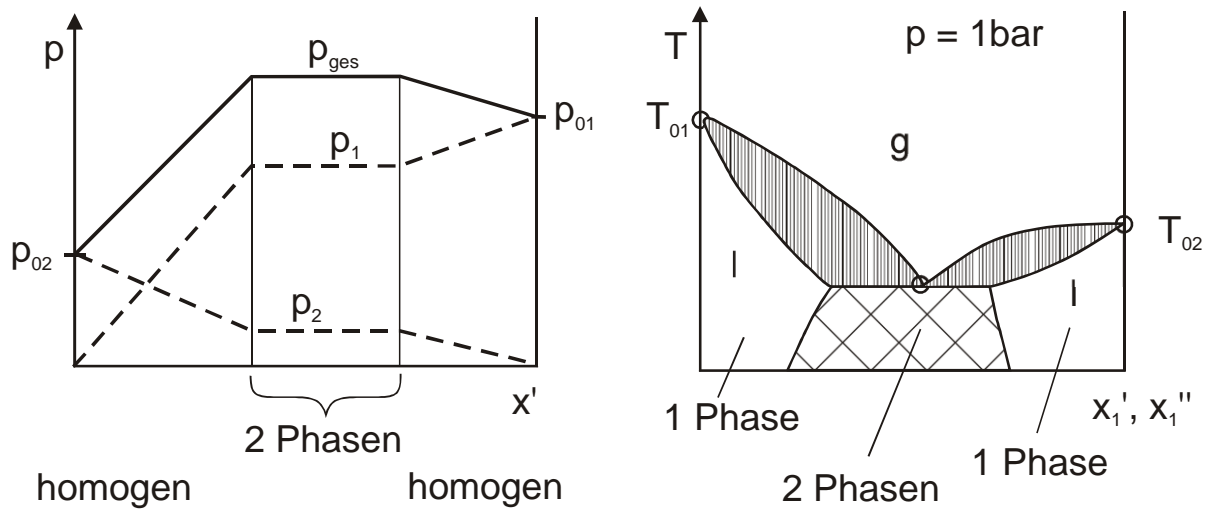


**Abb. 4.9** Dampfdruckdiagramm (oben) und Siedediagramm (unten) des Systems Toluol/H<sub>2</sub>O.

Dieses ist dadurch gekennzeichnet, dass für alle Mischverhältnisse die Dampfdrücke der einzelnen Komponenten gleich denen der reinen Komponenten sind ( $p_i = p_{0i}$ ). Der Dampfdruck der Mischung ist gleich der Summe der Dampfdrücke der reinen Komponenten ( $p_{ges} = p_1 + p_2$ ). Thermodynamisch gesehen sind zwei nicht mischbare Flüssigkeiten nichts anderes als zwei getrennte Flüssigkeiten in derselben Umgebung.

#### 4.4.2 Teilweise nicht mischbare Systeme

Neben den vollständig mischbaren und den vollkommen unmischbaren Systemen existieren auch solche, die nur teilweise, das heißt für bestimmte Verhältnisse der Mengen, nicht mischbar sind. Die Weite des nicht mischbaren Bereichs ändert sich häufig stark mit der Temperatur.



**Abb. 4.10** Dampfdruck (links) und Siedediagramm/Phasendiagramm (rechts) für eine binäre Mischung mit Mischungslücke.

Für teilweise mischbare Systeme gelten die Regeln für mischbare und nicht-mischbare Systeme gemeinsam. Insbesondere gilt für den Bereich der Nicht-Mischbarkeit die Konstanz des Dampfdruckes  $p_{ges} = p_1 + p_2$  unabhängig von  $T$ .

#### 4.5 Fest/Flüssig-Gleichgewichte, Schmelzdiagramme

Im Gleichgewicht zwischen festen und flüssigen Phasen (Schmelzen) gilt eine ähnliche Vielfalt wie für Flüssigkeit/Gas-Gleichgewichte. Auch hier treten ideale und reale Systeme auf.

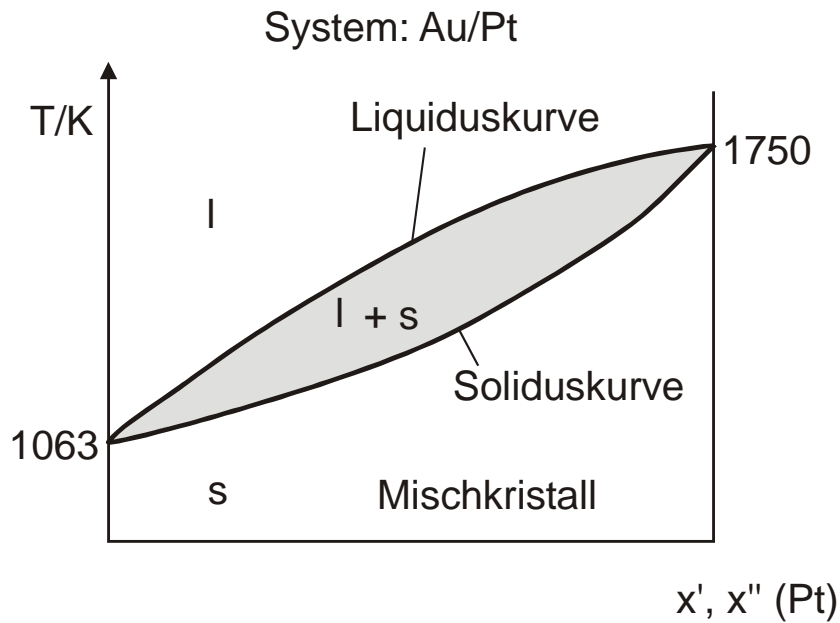
Für ideale fest/flüssig Gleichgewichte gilt:

$\ell$ : vollständig mischbar  
 $s$ : lückenlose Reihe von Mischkristallen

} ideale Mischung

Beispiel: Au/Pt oder Ag/Au

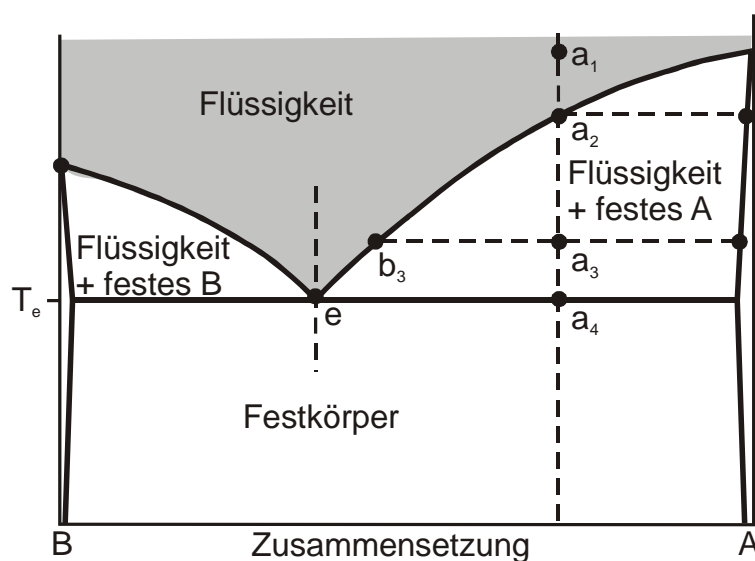




**Abb. 4.11** Schmelzdiagramme des Systems Au/Pt. Dieses System zeigt nahezu ideales Verhalten. Insbesondere bildet der Festkörper Mischkristalle jeder beliebigen Zusammensetzung aus.

In diesem Fall ist das Schmelzdiagramm  $(T - x', x'')$  ähnlich wie ein Siedediagramm. Die Koexistenzkurven heißen Liquidus-Kurve  $(T - x'')$  bzw. Soliduskurve  $(T - x')$ .

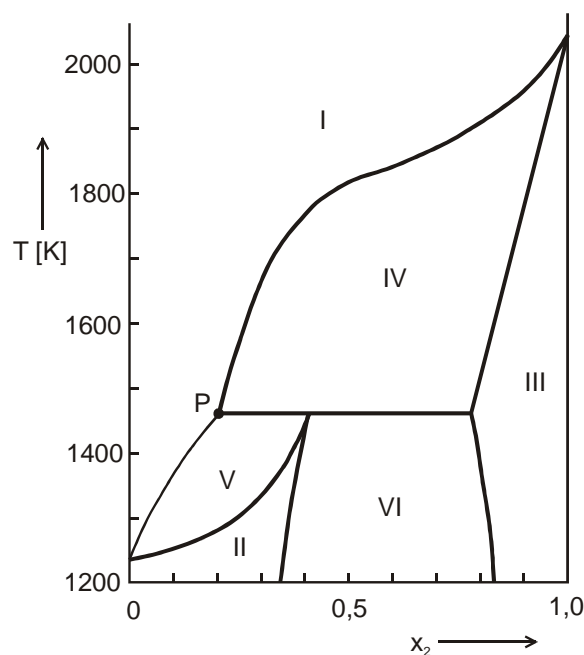
Falls die feste Phase nicht mischbar ist, das heißt nicht die Bildung von Mischkristallen erlaubt, sondern die reinen Feststoffe nebeneinander (kristallines Gemisch) erzeugt, entsteht ein sogenanntes *Eutektikum*.



**Abb. 4.12** Schmelzdiagramm eines binären Systems mit Mischungslücke und Mischkristallbildung. Der Punkt mit der niedrigsten Schmelztemperatur (e) wird Eutektischer Punkt genannt.

In einem solchen Fall wirken die jeweils zugesetzten zweiten Komponenten im Sinne einer Gefrierpunktniedrigung der reinen Stoffe und führen zu einer Absenkung der Schmelzpunkte. Das eutektische Gemisch hat den niedrigsten Schmelzpunkt. Eutektische Punkte existieren auch in Systemen mit partieller Mischungslücke in der festen Phase (siehe obige Abbildung). In den jeweiligen Randzonen der Molenbrüche werden Mischkristalle gebildet. Am eutektischen Punkt entsteht ein kristallines Gemisch aus zwei verschiedenen Mischkristallen.

Wenn der Gleichgewichtspunkt von Schmelze und zwei verschiedenen Mischkristallen nach außen wandert, spricht man von einem *peritektischen Punkt* (siehe Abb. 4.13).



**Abb. 4.13** Schmelzdiagramm des Systems Silber/Platin mit peritektischem Punkt. Im Gebiet I existiert die reine Schmelze, im Gebiet II und III der silberreiche bzw. platinreiche Mischkristall. Die Gebiete IV, V und VI sind zweiphasig wobei in IV und V Schmelze und platinreicher bzw. silberreicher Mischkristall im Gleichgewicht sind. Im Gebiet VI zerfällt das System in platin- und silberreiche Mischkristalle.

## 5. Oberflächen zwischen den Phasen

Flüssigkeiten haben die Tendenz, ihre Oberfläche möglichst klein zu halten, denn dann befinden sich viele Moleküle in der Flüssigkeit und nicht an der Oberfläche, wo sie von weniger Nachbarmolekülen umgeben sind. Tropfen sind kugelförmig, denn die Kugel ist das geometrische Gebilde mit dem kleinsten Verhältnis von Oberfläche zu Volumen.

### 5.1 Oberflächenspannung

Verändert man die Oberfläche um den Betrag  $d\sigma$ , so ist die dazu erforderliche Arbeit:

$$dW = \gamma d\sigma$$

$\gamma$  heißt Oberflächenspannung [ $\text{N m}^{-1}$ ]

Einige beispielhafte Werte bei 298 K:

Flüssigkeit	$\gamma$ [ $\text{N m}^{-1}$ ]
H <sub>2</sub> O	$7.2 \cdot 10^{-2}$
CH <sub>3</sub> OH	$2.26 \cdot 10^{-2}$
Hg	$47.2 \cdot 10^{-2}$

Oberflächeneffekte zwischen Flüssigkeiten und der Gasphase sind wichtig bei Blasen, Hohlräumen und Tropfen.

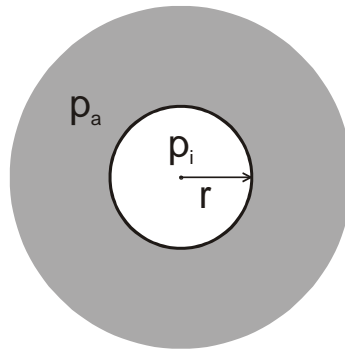
### 5.2 Blasen, Hohlräumen und Tropfen

*Blasen:* Gebilde, bei denen Luft und Dampf durch einen dünnen Film getrennt sind.

*Hohlräume:* Löcher in einer Flüssigkeit, die mit Dampf gefüllt sind. „Blasen“ im Sektglas sind Hohlräume.

*Tropfen:* Flüssigkeitskugeln, die im Gleichgewicht mit ihrem Dampf stehen.

Hohlräume sind im Gleichgewicht, wenn die Tendenz zur Verkleinerung der Oberfläche durch den Überdruck kompensiert wird. An ihnen lässt sich der Effekt der Oberflächenspannung sehr anschaulich demonstrieren.



**Abb. 5.1** Druckverhältnisse in einem Hohlraum in einer Flüssigkeit.

Für die an der Phasengrenze wirkenden Kräfte gilt:

$$K_i = \text{Fläche} \cdot \text{Druck} = 4 \pi r^2 p_i$$

$$K_a = 4 \pi r^2 p_a + \text{Kraft aus Oberflächenspannung} (K_o)$$

Die Energie der Oberfläche,  $E = \int K dr$ , ist  $4 \pi r^2 \gamma$ . Also ist die entsprechende Kraft aus der Oberflächenspannung:

$$K_o = dE/dr = 8 \pi \gamma r$$

Die Kräfte innen und außen müssen gleich groß sein, sodass

$$4 \pi r^2 p_i = 4 \pi r^2 p_a + 8 \pi \gamma r$$

$$\text{und damit } p_i = p_a + 2\gamma/r \quad (\text{Laplace-Gleichung})$$

Auf der Innenseite einer gekrümmten Oberfläche ist immer ein größerer Druck als auf der Außenseite. Diese Differenz wird kleiner, wenn die Oberfläche größer wird und verschwindet im Grenzfall einer ebenen Oberfläche.

### 5.3 Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen

Als Ergebnis der Oberflächenspannung hat ein Tropfen einen höheren Dampfdruck als eine ebene Oberfläche. Die Herleitung muss streng genommen über die  $p$ -Abhängigkeit des chemischen Potentials bei Phasengleichgewichten (ebene Oberfläche) erfolgen. Diese Herleitung führt darauf, dass der Dampfdruck einer Flüssigkeit ansteigt, wenn man auf sie einen zusätzlichen Druck ausübt:

$$p = p^* \exp\left(\frac{\bar{V} \Delta p}{RT}\right), \quad \text{wobei } \Delta p \text{ der zusätzlich ausgeübte Druck ist.}$$

Durch den erhöhten Druck werden Teilchen sozusagen aus der Flüssigkeit „herausgequetscht“.

Die Übertragung auf ein rundes Tröpfchen ( $\Delta p = 2\gamma/r$ ) liefert:

$$p = p^* \exp\left(\frac{\bar{V} 2\gamma}{r RT}\right) \text{ Kelvin-Gleichung}$$

wobei  $p$  für den Druck im Tropfen und  $p^*$  für den Druck über der ebenen Flüssigkeit steht.

Dies ist die sogenannte *Kelvin-Gleichung*, die den Dampfdruck von kleinen Tröpfchen beschreibt. Er ist gegenüber der ebenen Oberfläche erhöht, wobei diese Überhöhung exponentiell anwächst, wenn das Tröpfchen schrumpft.

Beispiel Wassertropfen:

$$\begin{aligned} p/p^* &= 1.001 \quad \text{für } r = 10^{-3} \text{ mm} \\ &= 3.0 \quad \text{für } r = 10^{-6} \text{ mm} \end{aligned}$$

Die Dampfdruckerhöhung wird also erst wirksam für Tröpfchen, die kleiner  $1\mu\text{m}$  sind.

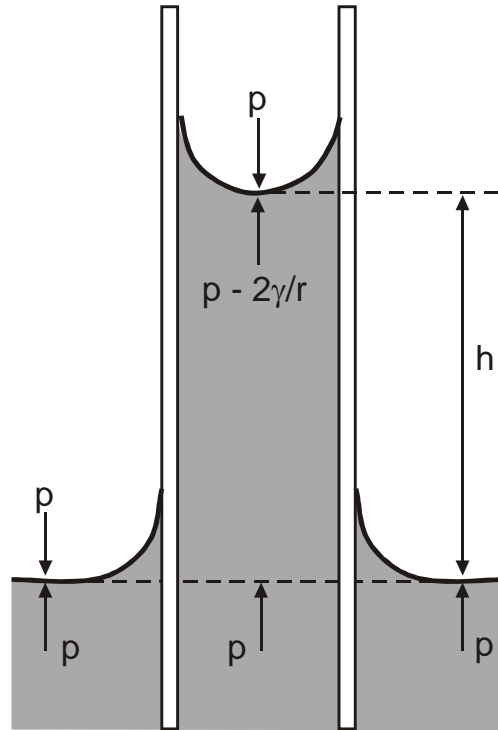
Eine analoge Beziehung gilt für den Dampfdruck im Inneren eines Hohlraumes:

$$p = p^* \exp\left(-\frac{\bar{V} 2\gamma}{r RT}\right)$$

In dieser Gleichung steht  $p$  für den Druck im Hohlraum und  $p^*$  für den Druck über der ebenen Flüssigkeit.

## 5.4 Kapillarkräfte

Als Folge der Oberflächenspannung steigen Flüssigkeiten in einer Kapillare nach oben.



**Abb. 5.2** Auswirkung der Oberflächenspannung auf eine Flüssigkeit in einer Kapillare.

Außerhalb der Kapillare ist der Druck gleich dem Atmosphärendruck. Innerhalb ist er nur  $p - 2\gamma/r$ . Diese Differenz bewirkt, dass die Flüssigkeit nach oben steigt, bis der hydrostatische Überdruck erreicht ist.

$$\text{Druck} = \text{Kraft/Fläche} = \frac{\overbrace{(\rho \pi r^2 h g)}^{\text{Gewicht}}}{\underbrace{\quad}_{\text{Volumen}}} / (\pi r^2)$$

Daraus folgt für  $h$ :

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$$

Die Steighöhe in einer Kapillare ist deshalb eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung.

## 6. Flüssigkeiten:

In Flüssigkeiten herrscht teilweise Ordnung und teilweise Chaos.

Die Teilchen in Flüssigkeiten werden durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten. Da ihre kinetische Energie aber den potentiellen vergleichbar sind, ist eine Flüssigkeit leicht beweglich.

### 6.1 Ordnung und Dynamik in Flüssigkeiten

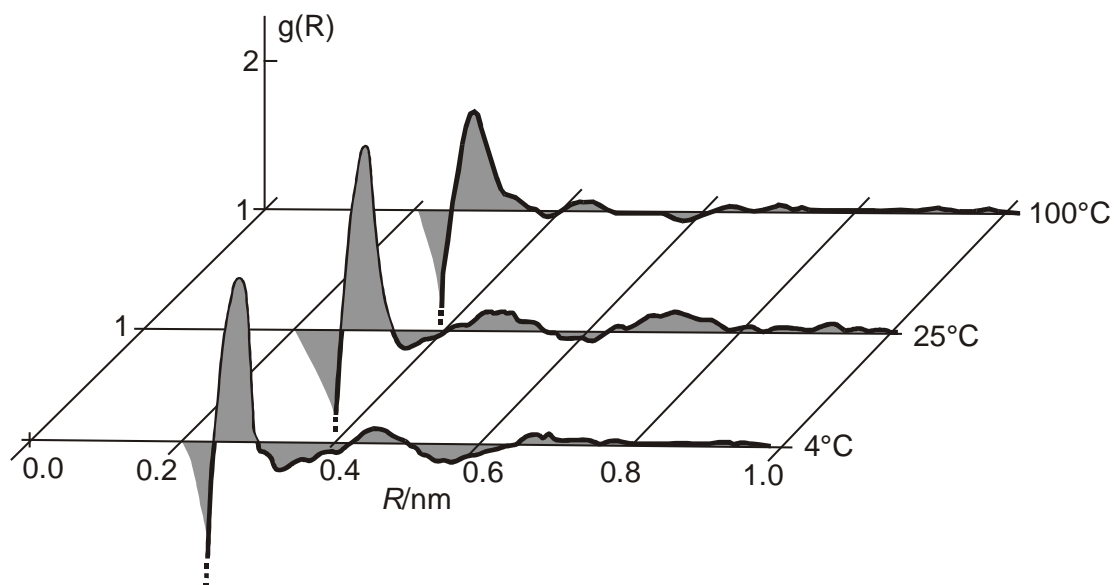
Die Ordnung in einer Flüssigkeit wird durch die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  wiedergegeben.

Def:  $g(r)$  = Wahrscheinlichkeit, im Volumenelement  $dV$  im Abstand  $dr$  ein anderes Atom zu finden dividiert durch Volumen  $\cdot$  mittlere Anzahldichte.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

Beispiel:

Hat  $g(r)$  bei 0.3nm ein Maximum, so ist dies der Abstand mit der größten Wahrscheinlichkeit, ein zweites Teilchen zu vorfinden.



**Abb. 6.1** Typische Paarverteilungsfunktion einer Flüssigkeit. Mit wachsender Temperatur wird das Maximum breiter und zu etwas größeren Abständen verschoben.

Dieses Bild ist typisch für eine sogenannte *Nahordnung*. Sie wird mit wachsender Temperatur etwas „breiter“, da die Moleküle eine höhere kinetische Energie haben. Im Falle einer *Fernordnung*, wie sie bei einem geordneten Kristall vorliegt, hat  $g(r)$  eine periodische Folge scharfer Maxima. Diese geht aber beim Schmelzen verloren.

### ***Molekulardynamik von Flüssigkeiten***

Die Bewegung von Molekülen in Flüssigkeiten kann mit molekulardynamischen Simulationen theoretisch untersucht werden. Dazu sind erforderlich:

- Anfangswerte für  $\vec{v}_j$  und  $\bar{v}_j$ ;
- Periodische Randbedingungen. z.B. Lenard-Jones Potential;
- Lösen der Newton'schen Bewegungsgleichungen.

Aus diesen Vorgaben kann man Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  wie aus einem Experiment erhalten. Experimentell wird diese Funktion z. B. durch inelastische Neutronenbeugung bestimmt. Die Energie, die die Neutronen beim Durchgang durch die Probe aufnehmen bzw. abgeben, wird dabei als Teilchenbewegung interpretiert.

## **6.2 Diffusionskoeffizienten**

Diffusionskoeffizienten sind ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich ein Molekül durch ein Medium wie z.B. eine Flüssigkeit, fortbewegt. In Flüssigkeiten liegen diese Koeffizienten typischerweise im Bereich von  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Beispiele:

	Diffusionskoeffizient $D$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
H <sub>2</sub> O in H <sub>2</sub> O	$2.2 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> OH in H <sub>2</sub> O	$1.58 \cdot 10^{-5}$
Saccharose in H <sub>2</sub> O	$0.522 \cdot 10^{-5}$



### *Molekulares Bild der Diffusion:*

Die Diffusion ist eine Folge von kurzen Schritten oder Sprüngen in beliebigen Richtungen. Diese ungeordnete Bewegung heißt „random walk“. Aus der Theorie läßt sich ein sogenanntes „mittleres Verschiebungsquadrat“ ( $\langle \Delta x \rangle^2$ ) herleiten, welches eine Aussage darüber macht, wie weit eine Substanz in eine andere in vorgegebener Zeit diffundiert.

$$\langle \Delta x \rangle^2 = 2Dt$$

Der Diffusionskoeffizient nimmt mit  $T$  zu, weil ein Molekül bei höherer Temperatur den Nachbarmolekülen mit deren anziehenden Kräften eher entkommen kann.

Formal gilt:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Diese Ableitung ist angelehnt an die Arrhenius-Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

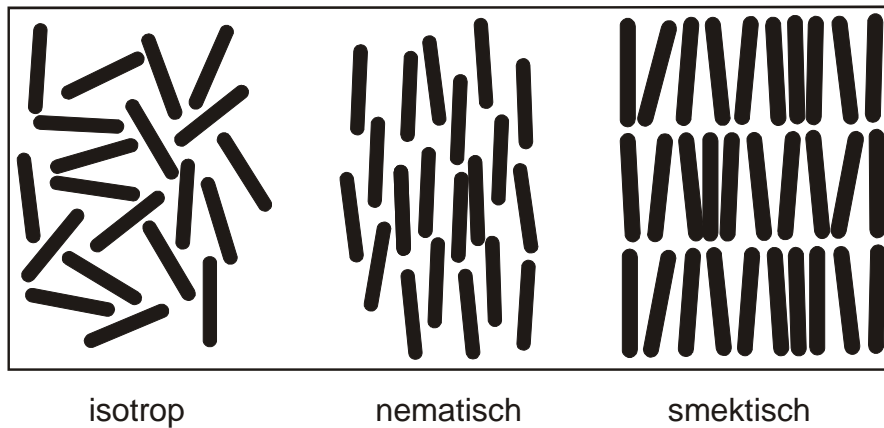
## **6.3 Flüssigkristalle und Kolloide**

### *Flüssigkristalle*

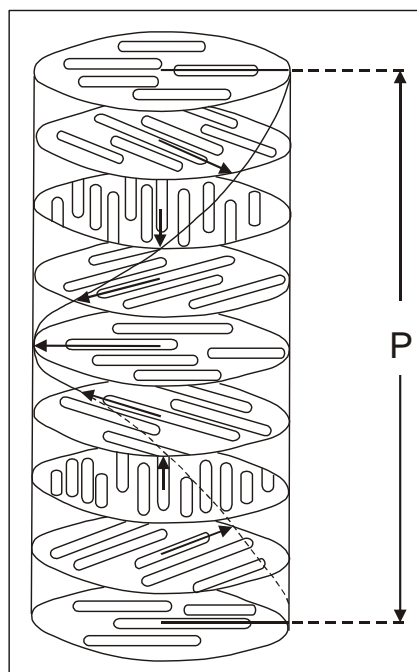
Flüssigkeiten haben eine Nahordnung und diese ist isotrop, das heißt unabhängig von der Raumrichtung. Wenn Moleküle in Flüssigkeiten ausgeprägte anisotrope Formen haben (z. B. lang und dünn oder flach und scheibenförmig), so kann bei diesen beim Schmelzen ein Teil ihrer Fernordnung erhalten bleiben. Es entstehen sogenannte Flüssigkristalle. Das ist eine Schmelze mit flüssigkeitsähnlichen, nicht-idealer Fernordnung aber mit kristallinen Eigenschaften in der Nahordnung.

Man unterscheidet:

- smektische Phasen (Ausbildung von Schichten aus Molekülen)
- nematische Phasen (Moleküle bauen fadenförmige Strukturen auf)
- cholesterinische Phasen (schraubenförmige Zusammenschlüsse)



**Abb. 6.2** Ordnung in einer isotropen Flüssigkeit (Normalfall) sowie in nematischen und smektischen flüssigkristallinen Phasen.



**Abb. 6.3** Cholesterische flüssig-kristalline Phase

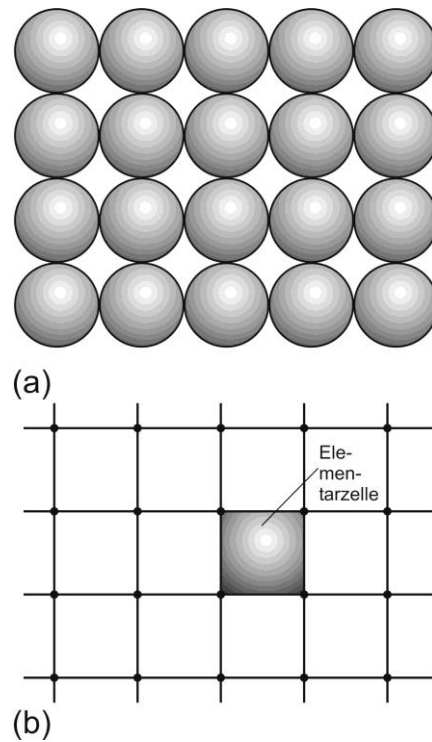
### ***Kolloide***

Die Verteilung kleiner Teilchen eines Materials in einem anderen nennt man kolloidale Verteilung. Die genauere Bezeichnung hängt von der Art der beteiligten Phasen ab:

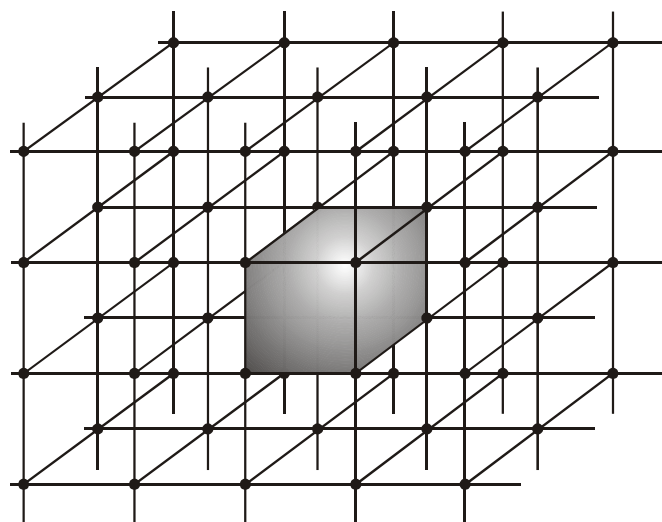
- *Sole:* Dispersion von festen Teilchen in einer Flüssigkeit
- *Aerosole:* Dispersion von fest oder flüssig in Gasen
- *Emulsion:* Dispersion von einer festen Substanz in einer flüssigen
- *Gele:* halbstarre Masse eines lipophilen (hydrophoben) Sols, in dem das gesamte Dispersionsmedium von den Solteilchen absorbiert wird.

## 7. Kristalline Festkörper

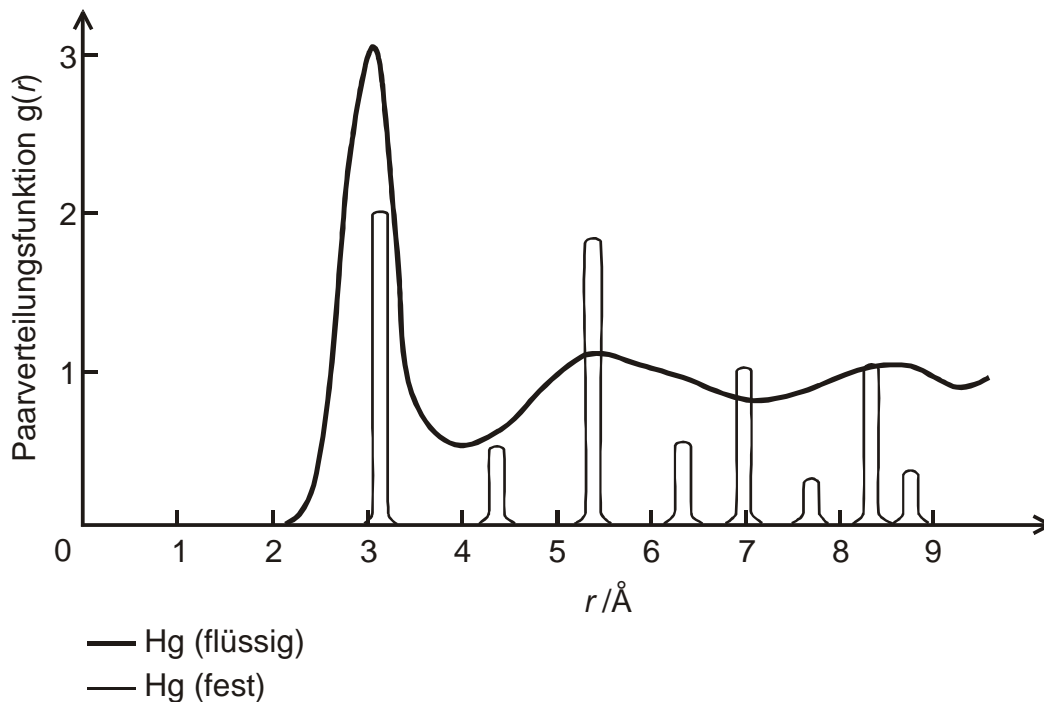
Im Gegensatz zu Flüssigkeiten sind kristalline Festkörper durch eine regelmäßige Anordnung von Atomen, Molekülen oder Ionen gekennzeichnet. Die Paarkorrelation ist regulär.



**Abb. 7.1** Ein Kristall besteht aus einer gleichförmigen Anordnung von Atomen, Molekülen oder Ionen



**Abb. 7.2** Die Grundeinheit des Kristalls ist die Elementarzelle



**Abb. 7.3** Vergleich der Paarkorrelationsfunktion von flüssigem und festem Quecksilber. Nur in der festen Phase ist die reguläre Struktur eines geordneten Kristalls zu erkennen.

## 7.1 Kristallstrukturen

Wenn die Moleküle in kondensierten Phasen sich so nahe kommen, dass zwischen ihnen Kräfte wirksam werden können, ergeben sich zwangsweise bestimmte Strukturen. Da alle Kräfte eine  $(1/r)^n$ -Abhängigkeit aufweisen (siehe Kapitel: Bindungskräfte), müssen die Gase aus den Überlegungen ausgeschlossen werden, da sie so weit voneinander entfernt sind, dass  $1/r$  gegen Null geht.

Da die Kräfte symmetrisch sind, sollte man erwarten, dass auch die sich ergebenden Strukturen symmetrisch sind. Tatsächlich ist dies in Kristallen, die ausreichend Zeit zur Bildung hatten, der Fall. In der Schmelze ist diese Nahordnung zwar bereits vorbereitet, aber noch nicht perfekt. Beim Abschrecken der Schmelze ergibt sich ein Glas, das einen deutlich geringeren Symmetriegrad aufweist.

Der Kristall weist eine perfekte dreidimensionale Ordnung auf, die ideale Flüssigkeit ist vollständig ungeordnet. Gibt man, vom Kristall her gesehen die Ordnung in einer und dann in zwei Richtungen auf, kommt man zu den Flüssigkristallen.

Zum Verständnis der Kristallstruktur ist es nötig, sich die möglichen Packungen zu überlegen:

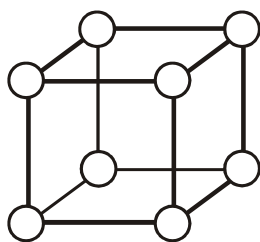
1. Lage: dichteste Packung, eindeutig
2. Lage: in Lücken, zwei nicht unterscheidbare Möglichkeiten
3. Lage: a) wie Lage 1: hexagonal  
b) in Lücken von 1, die nicht von 2 besetzt sind: kubisch flächenzentriert

Eine Elementarzelle ist die kleinste Einheit, aus der der Kristall lückenlos aufgebaut werden kann.

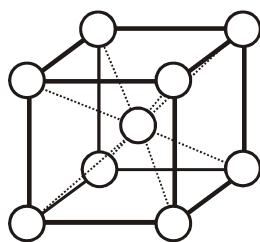
Beispiel: kubische Kristallstruktur

In den Würfel können weitere Atome eingebracht werden:

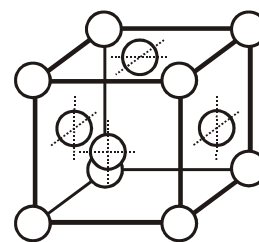
- in die Mitte: kubisch raumzentriert
- auf die Seiten: kubisch flächenzentriert
- ist ein Ausschnitt aus der hexagonal dichtesten Kugelpackung



kubisch



kubisch-raumzentriert



kubisch-flächenzentriert

**Abb. 7.4** Varianten der kubischen Kristallstruktur

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Bindungskräfte nicht gerichtet sind. Im allgemeinen gilt aber, dass die Kräfte anisotrop, das heißt in den Raumrichtungen unterschiedlich stark sind.

Anhand der Symmetrieelemente werden die Kristalle in Systeme und Klassen eingeteilt. Jedes Kristallsystem umfasst mehrere Kristallklassen, die nach ihrem Symmetriegrad eingeteilt sind.

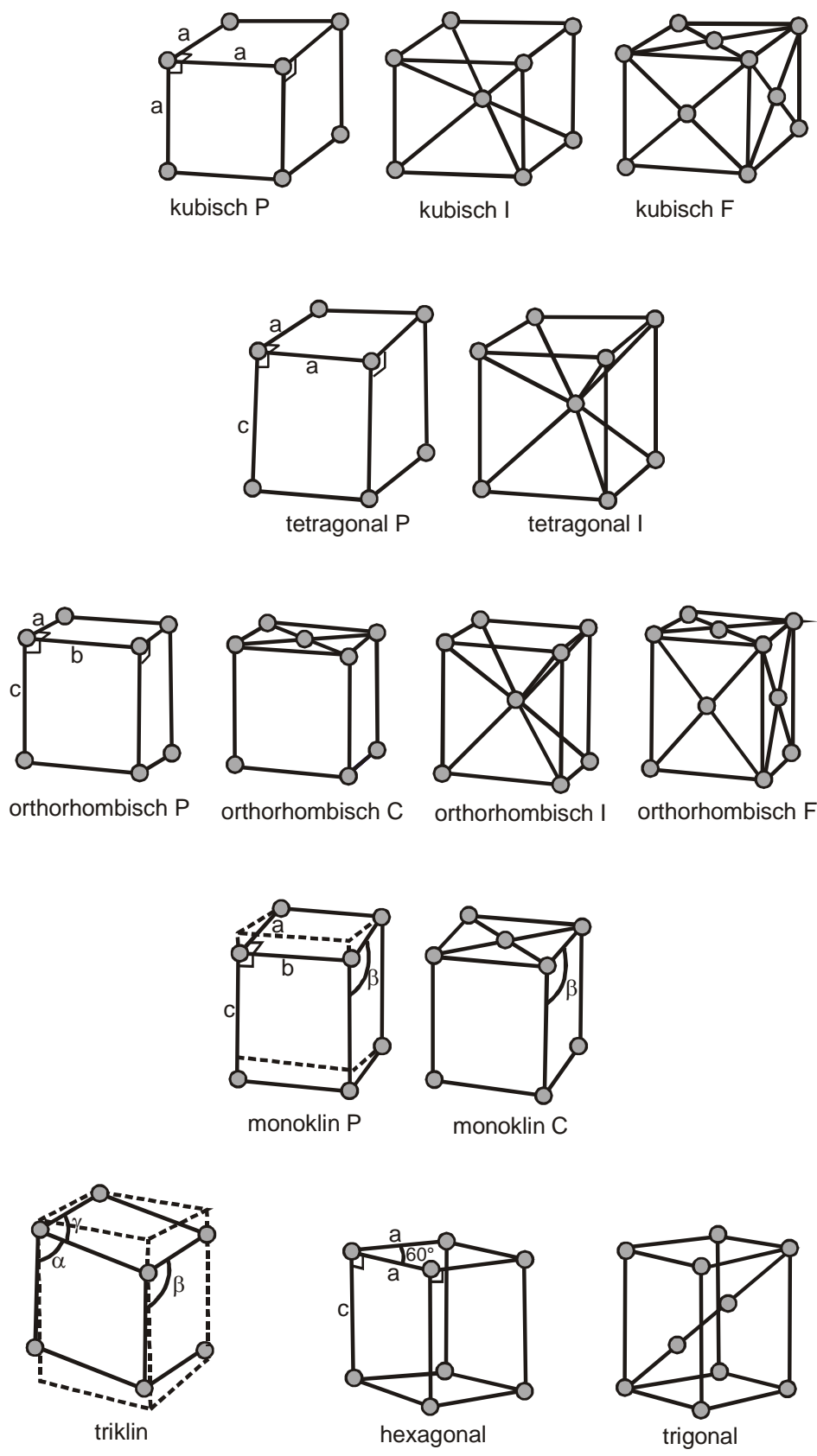
## 7.2 Kristallsysteme und Gittertypen

Kristalline Festkörper haben eine substanzspezifische Ordnung. Dennoch ist die Zahl der möglichen regulären Anordnungen nicht unbegrenzt.

Es gibt 7 Kristallsysteme, die sich in ihrer Symmetrie, das heißt der Zahl der Symmetrieelemente unterscheiden (Abb. 7.5).

<b>System</b>	<b>Symmetrieelemente</b>
triklin	keine
monoklin	eine zweizählige Achse
orthorhombisch	drei $\perp$ zweizählige Achsen
rhomboedrisch	eine dreizählige Achse
tetragonal	eine vierzählige Achse
hexagonal	eine sechszählige Achse
kubisch	vier dreizählige Achsen tetraedrisch angeordnet

Einige der Kristallsysteme haben mehrere Gittertypen. Z. B. tritt das kubische Kristallsystem in den Gittertypen kubisch (P), kubisch-raumzentriert (I) und kubisch flächenzentriert (F) auf (siehe auch Abb. 7.5).



**Abb. 7.5** Die sieben Kristallsysteme und ihre 14 Gittertypen

## 8. Ionen in Lösung

Die Lösungen einer Reihe von Verbindungen leiten den elektrischen Strom. Sie zeigen elektrische *Leitfähigkeit*. Hierzu gehören z. B. Salze (NaCl, KCl, ZnSO<sub>4</sub>, . . . ), Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HAc, . . . ) und andere. Im Gegensatz zur Elektronenleitung in Metallen, werden aus solchen Lösungen Stoffe abgeschieden oder es gehen Stoffe in Lösung.

Erklärung: Die betreffenden Stoffe sind Elektrolyte und in Ionen dissoziiert (siehe auch: Faraday-Experiment zur atomistischen Struktur der Ladung).

### 8.1 Elektrolyte

Elektrolyte werden unterschieden in:

- *Wahre Elektrolyte*

Wahre Elektrolyte sind bereits im festen Zustand ionisch aufgebaut, wie z. B. NaCl (s).

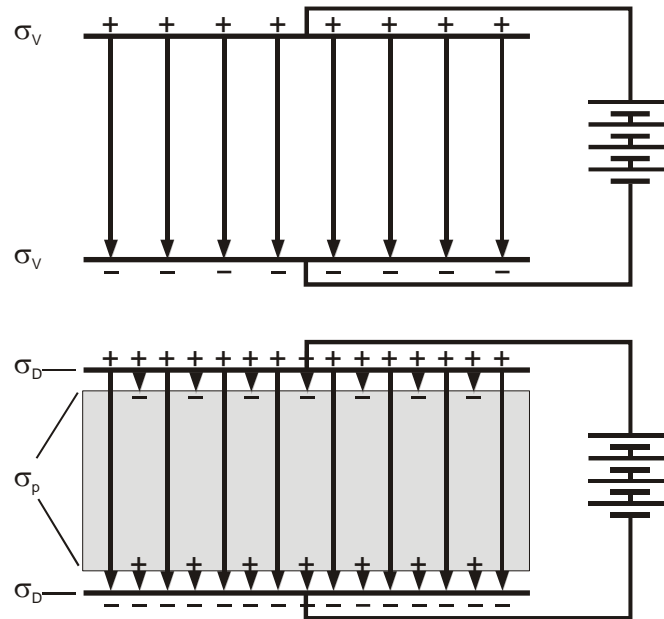


Die Energie für die Auflösung des Gitters wird geliefert durch die Hydratation. Hydratation senkt die Energie von Ionen. Das Lösungsmittel H<sub>2</sub>O hat eine besonders hohe *Dielektrizitätskonstante* (DK). Deshalb ist der Energiegewinn besonders hoch.

Nebenbemerkung:

Bringt man zwischen die Platten eines Kondensators einen nicht leitenden Stoff, ein sogenanntes Dielektrikum, so erhöht sich die Flächenladungsdichte. Dabei fließt ein Strom; es erhöht sich die Kapazität  $C = Q/U$  des Kondensators.





**Abb. 8.1** Schematische Darstellung der Wirkung eines Dielektrikums

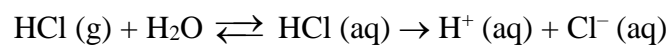
Die Erhöhung der Flächenladungsdichte heißt *relative Dielektrizitätskonstante*.

Dielektrizitätskonstanten bei 298 K:

H <sub>2</sub>	1.00007
H <sub>2</sub> O	78.54
Benzol	2.24
AgBr	13.1

- *Potentielle Elektrolyte*

Potentielle Elektrolyte sind Stoffe die außerhalb einer wässrigen Lösung kovalent gebunden sind und erst in Reaktion mit dem H<sub>2</sub>O Ionen bilden.



## 8.2 Elektrische Leitfähigkeit

In metallischen Leitern gilt das Ohm'sche Gesetz:

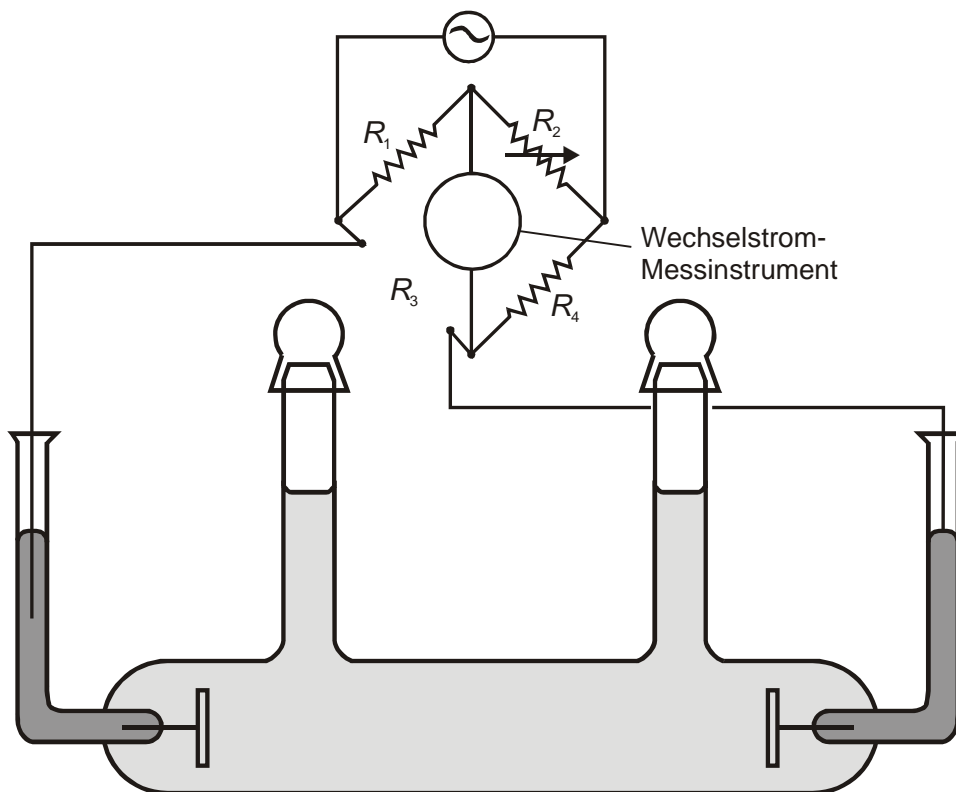
$$R = U/I \text{ und } R = \frac{\ell}{a} \frac{1}{\kappa} \text{ mit } [R] = \Omega$$

wobei  $\ell$  für die Länge des Leiters steht und  $a$  für dessen Querschnitt.  $\kappa$  heißt spezifische Leitfähigkeit  $[\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ . Ihr Kehrwert ist der spezifische Widerstand.

In Elektrolyten gilt eine ähnliche Betrachtung. Wegen der komplizierten Geometrien von Elektroden und Elektrodenabstand führt man die sogenannte Zellkonstante  $= \frac{\ell}{a} [\text{cm}^{-1}]$  ein. Sie wird üblicherweise experimentell bestimmt.

Weitere nützliche Begriffe sind:

- Elektrische Feldstärke  $E = \frac{U}{\ell} [\text{V/cm}]$
- Stromdichte  $\frac{I}{a} = [\text{A/cm}^2]$



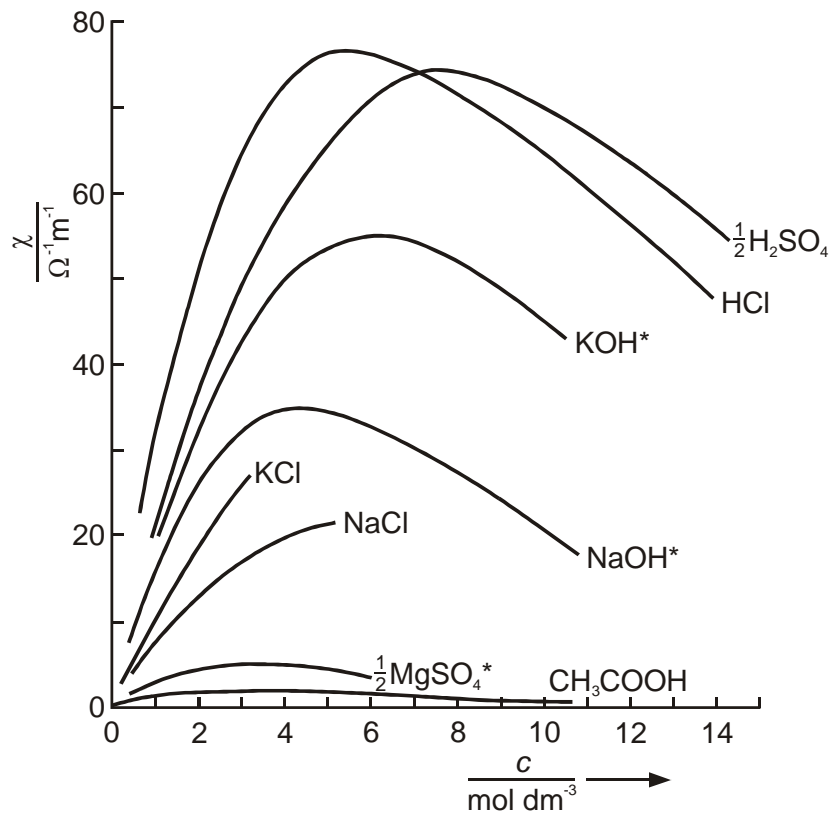
**Abb. 8.2** Schema einer elektrochemischen Zelle

Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  einiger elektrolytischer und metallischer Leiter

Stoff	$t$ [°C]	$\kappa$ [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
Ionenleiter		
Wasser	18	$4.3 \cdot 10^{-8}$
Sog. Leitfähigkeitswasser	18	0.3 bis $1.0 \cdot 10^{-6}$
20% HCl-Lösung	18	0.76
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung	18	0.74
25% NaCl-Lösung	18	0.21
25% CaCl <sub>2</sub> -Lösung	18	0.18
LiCl geschmolzen	800	6.6
AgNO <sub>3</sub> geschmolzen	209	0.65
NaOH geschmolzen	318	2.1
$\alpha$ -AgI fest	150	1.3
NaCl fest	700	$7 \cdot 10^{-5}$
Elektronenleiter		
Ag	18	625000
Fe	18	~ 100000
Retortenkohle	18	~ 200
Gesättigte Lösung von Na in NH <sub>3</sub>	-33.5	5047
Isolator		
Xylol		~ $10^{-17}$

### Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

In erster Näherung würde man erwarten, dass  $\kappa \sim c$  ist, die Leitfähigkeit einer Lösung also mit  $c$  anwächst. Dies stimmt nur bedingt. Zwar nimmt in allen Fällen  $\kappa$  zunächst mit  $c$  zu; diese Zunahme wird aber mit steigender Konzentration schwächer.

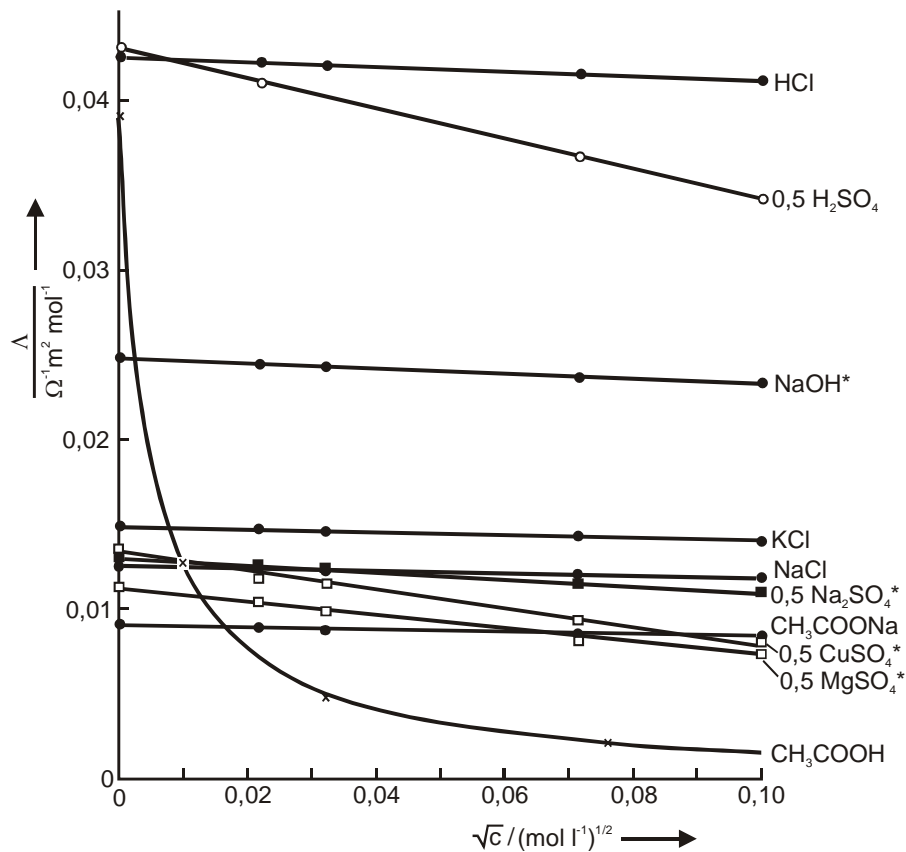


**Abb. 8.3** Abhängigkeit der Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte von der Konzentration

Um den Effekt der Konzentration zu berücksichtigen, wird eine *molare Leitfähigkeit* (Äquivalenzleitfähigkeit) definiert:

$$\Lambda = \kappa / c \quad [\text{cm}^2 / \Omega \text{ mol}]$$

Die nachfolgende Abbildung zeigt Beispiele für gemessene Konzentrationsabhängigkeiten der molaren Leitfähigkeit verschiedener Lösungen.



**Abb. 8.4** Molare Leitfähigkeiten als Funktion der Konzentrationen einiger „starker“ und „schwacher“ Elektrolyte.

### 8.2.1 Ursachen der Konzentrationsabhängigkeit

Die Ursachen für die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit sind die Ionenkräfte bzw. der Dissoziationsgrad.

- *Einfluss der elektrischen Ionenkräfte (starke Elektrolyte)*

Jedes Ion ist von einer „Ionenwolke“ von Gegenionen umgeben. Beim Anlegen eines Stromes muss es „gegen den Strom“ schwimmen.

Empirisch: Kohlrausch´sches Quadratwurzelgesetz:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - a\sqrt{c}$$

Theoretische Deutung durch *Debye-Hückel-Onsager*:

$$\Lambda \sim \sqrt{c} \text{ für starke Elektrolyte}$$

Für den Fall der sogenannten starken Elektrolyte, ist also  $\Lambda$  linear mit  $\sqrt{c}$  verknüpft.  $\Lambda$  nimmt mit wachsender Konzentration leicht ab. Elektrolyte mehrwertiger Ionen (siehe  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zeigen eine stärkere Abnahme.

- *Einfluss des Dissoziationsgrades (schwache Elektrolyte):*

Der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten ist als  $\alpha = \frac{c_{\pm}}{c_0}$  [ $\alpha \rightarrow 1$  für  $c \rightarrow 0$ ] definiert. Führt

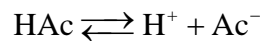
man diesen in die molare Leitfähigkeit ein, so erhält man:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_0} = \frac{\kappa}{c_{\pm}} \alpha \equiv \Lambda_{\infty} \alpha \quad [\Lambda \rightarrow \Lambda_{\infty} \text{ für } c \rightarrow 0]$$

$\Lambda$  geht bei unendlicher Verdünnung, für die  $c_{\pm} \approx c_0$  ist, in  $\Lambda_{\infty}$  über.

*Zusammenhang von  $\alpha$  mit der Dissoziationskonstanten (Säurekonstanten) einer schwachen Säure:*

Beispiel Essigsäure:



$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = f(T)$$

Einführen von  $\alpha = [\text{H}^+]/[\text{HAc}]_0$  mit Hilfe der Massenbilanz:

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = \alpha [\text{HAc}]_0$$

$$[\text{HAc}] = [\text{HAc}]_0 - [\text{H}^+] = [\text{HAc}]_0 (1 - \alpha)$$

Daraus folgt für die Säurekonstante:

$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{\alpha^2 [\text{HAc}]_0^2}{[\text{HAc}]_0 (1 - \alpha)} = [\text{HAc}]_0 \left( \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \right)$$

Im Falle  $\alpha \ll 1$  (schwache Elektrolyte) folgt vereinfacht:

$$K_s \approx [\text{HAc}]_0 \alpha^2$$

und damit

$$\alpha = (K_s / [\text{HAc}]_0)^{\frac{1}{2}}$$

Dies ist das sogenannte Ostwald'sche Verdünnungsgesetz.

Die Anwendung dieses Zusammenhangs auf die Leitfähigkeit führt zu:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} \alpha = \Lambda_{\infty} (K_s / [\text{HAc}]_0)^{\frac{1}{2}}$$

Damit ist  $\Lambda \sim 1/\sqrt{c_0}$ . Dieser Befund wird experimentell bestätigt (siehe obige Abbildung für HAc).

### 8.3 Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung, Überführungszahlen

Nach Kohlrausch setzt sich die Leitfähigkeit eines jeden Elektrolyten aus unabhängigen Beiträgen der Anionen und Kationen zusammen.

$$\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

Was ist die Ursache?

Die einzelnen Ionen haben eine jeweils eigene Wanderungsgeschwindigkeit ( $v_+$ ,  $v_-$ ). Wenn ein Strom fließt, stellt sich eine stationäre Wanderungsgeschwindigkeit ein. Der Strom bzw. die Stromdichte besteht jetzt aus Anteilen von Anionen und Kationen:

$$j \text{ (Stromdichte)} = \frac{I}{a} = \frac{\text{Ladung}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$$

$$j = \underbrace{\frac{e N_+ (a \ell)}{a (\ell/v_+)}}_{\substack{\text{Fläche} \\ \text{positive Ionen}}} + \underbrace{\frac{e N_- (a \ell)}{a (\ell/v_-)}}_{\substack{\text{negative Ionen}}}$$

Hieraus folgt

$$j = e N_+ v_+ + e N_- v_-$$

Die Stromdichte  $j$  ist verknüpft mit der Leitfähigkeit  $\kappa$  über

$$j = \kappa E, \text{ da } E = \frac{U}{\ell} = \frac{(I/a)}{\kappa} = \frac{j}{\kappa}$$

Damit wird

$$\kappa = j/E = e N_+ u_+ + e N_- u_- \quad \text{mit } u_{\pm} = v_{\pm}/E \text{ (Beweglichkeit)}$$

Die Produkte  $e N_{\pm}$  sind gleich  $e N_A c_{\pm} = F c_{\pm}$  wobei  $N_A$ : Avogadro-Zahl und  $F$ : Faraday-Konstante

sodass  $\kappa = F(u_+ c_+ + u_- c_-)$  und im Falle starker Elektrolyte  $c_+ = c_- = c_0$ .

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_0} = F(u_+ + u_-) = \Lambda_+ + \Lambda_- \quad (\text{Kohlrausch Gesetz})$$

### Überführungszahlen

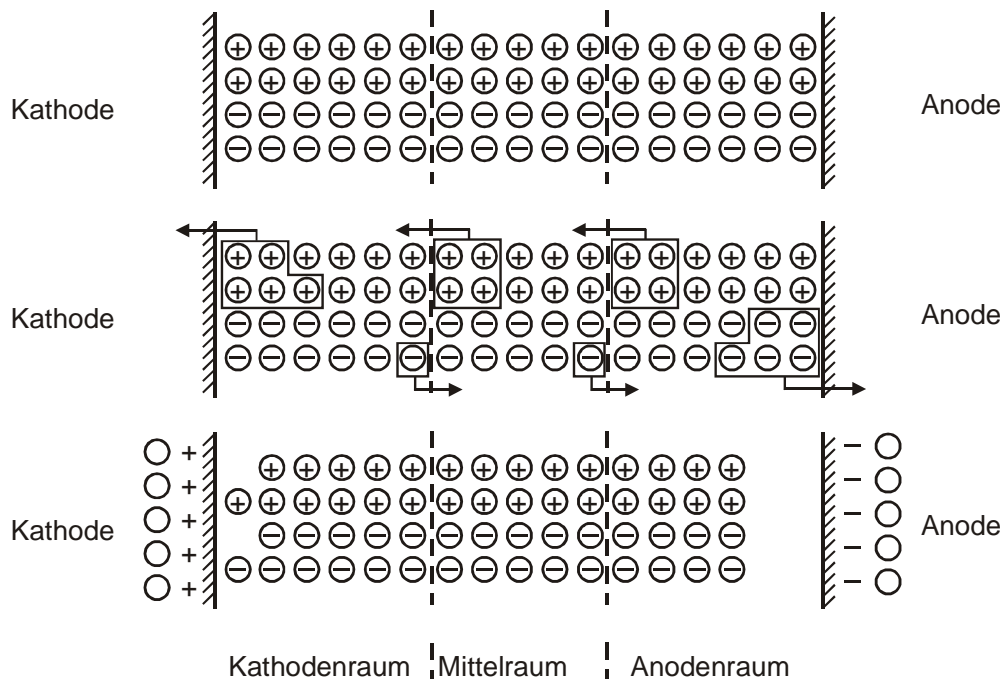
Nach Kohlrausch ist der Anteil des Stromes, der von einer bestimmten Ionenart getragen wird, proportional zur Beweglichkeit der Ionensorte. Hittorf nennt die relativen Beweglichkeiten „Überführungszahlen“ ( $t_{\pm}$ ).

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{und} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

Unterschiede der Beweglichkeiten bedeuten geänderte Konzentrationen in der Nähe der Elektroden, aber keine Verletzung der elektrischen Neutralität. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung verdeutlicht.

Beispiele:



**Abb. 8.5** Schematische Darstellung der unabhängigen Wanderung von Anionen und Kationen. Im gezeigten Beispiel wandern die Kationen viermal so schnell wie die Anionen.



Der obere Teil der Abbildung zeigt die Konzentrationsverteilung vor Anlegen einer Spannung. Der mittlere Teil zeigt die Bewegung der Ionen, wenn sich die Kationen viermal schneller als die Anionen bewegen. Der untere Teil zeigt das Ergebnis, nämlich eine Anreicherung (Konzentrationserhöhung) im Kathodenraum und eine Abreicherung im Anodenraum. Die Lösung ist nicht mehr homogen gemischt.

## 8.4 Ionenprodukt von H<sub>2</sub>O, Massenwirkungsgesetz

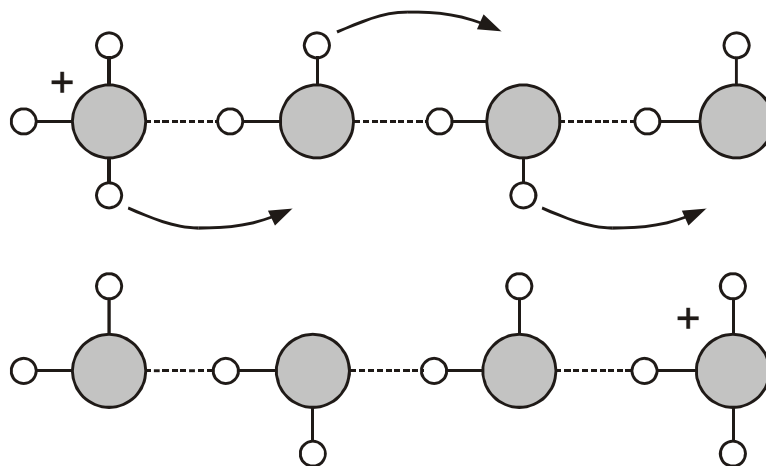
Das Ionenprodukt des Wassers  $K_W = [H^+][OH^-]$  ist ein Maß für den Dissoziationsgrad des Wassers. Da die Leitfähigkeit mit der Zahl der Ladungsträger und deren Beweglichkeit verknüpft ist, kann das Ionenprodukt auch aus der Leitfähigkeit des Wassers bestimmt werden.

$$\begin{aligned} \text{Leitfähigkeit: } \kappa &= F(c_+ u_+ + c_- u_-) \\ \kappa_{H_2O} &= 5.5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} (25^\circ\text{C}) \\ &= 4.0 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} (18^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

Die Beweglichkeiten von Protonen und Hydroxidionen sind besonders hoch

$$\begin{aligned} u_{H^+} &= 3.62 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \\ u_{OH^-} &= 2.06 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \end{aligned}$$

da ihre Bewegung über Wasserstoffbrücken erfolgt (siehe folgende Abbildung).



**Abb. 8.6** Mechanismus der Ionenwanderung in reinem Wasser

Mit Hilfe der Elektroneutralität ( $c_+ = c_-$ ) folgt nach dem Umstellen:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{\kappa}{F} \left( \frac{1}{u_{\text{H}^+} + u_{\text{OH}^-}} \right) = 10^{-7} \text{ mol}/\ell$$

und damit für das Ionenprodukt:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14} (\text{mol}/\ell)^2 = f(T)$$

$T [^\circ\text{C}]$	0	10	25	40	50
$10^{14} K_W$	0.113	0.292	1.008	2.917	5.494

Hinweis: Das Ionenprodukt des Wassers ist von der Temperatur abhängig, weil die Dissoziation mit steigender Temperatur zunimmt. Der pH-Wert ( $\text{pH} = 7.00$ ) einer „neutralen“ Lösung gilt deshalb nur für 25 °C.

## 9. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist einer der fundamentalsten Erhaltungssätze der Physik, nämlich der Erhaltung der Energie. Er wurde 1842 durch *J. Robert Mayer* entdeckt und experimentell von *Joule* bewiesen.

### 9.1 Begriffe und Definitionen

Die Thermodynamik arbeitet mit wohldefinierten Begriffen, über deren Sinn und Bedeutung eingangs Klarheit verschafft werden muss. Folgende Begriffe sind gebräuchlich:

- *System*
- *Phase*
- *Zustandsgrößen (insbesondere  $T$ )*
- *Zustandsfunktionen*
- *Arbeit – reversibel / irreversibel*
- *Gleichgewicht*
- *Innere Energie*
- *Wärme*

#### 9.1.1 System und Phase

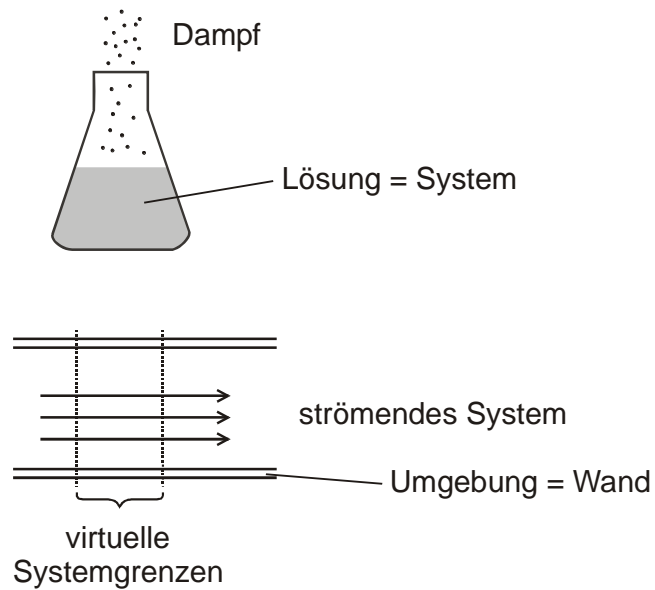
Ein *System* ist ein Teil des Universums, das im Experiment untersucht werden soll. Der Rest ist „Umgebung“. Ein System ist zum Beispiel die Menge eines interessierenden Stoffes in bestimmter Anordnung, z. B. 1 mol Gas im Zylinder, das durch  $p, T$  und  $V$  charakterisiert ist.

System und Umgebung sind abgeteilt durch Grenzen. Man unterscheidet *offene*, *geschlossene* und *abgeschlossene* Systeme, je nachdem ob Energie, Wärme oder Materie ausgetauscht werden kann.

- *Offenes System:*

Sowohl Energie- und Wärme- als auch Materieaustausch sind erlaubt.

$$\text{offen} = (\leftrightarrow M, E, Q)$$

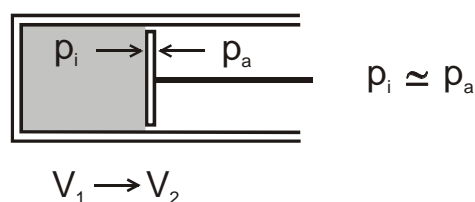


**Abb. 9.1** Beispiele für offene Systeme. Oben: Lösung im Kontakt mit Umgebung, unten: Strömungsrohr

- *Geschlossenes System:*

Kein *Materieaustausch*, jedoch grundsätzlich andere Wechselwirkung: Aufheizen, Rühren, Druck- und Temperaturengleich, Austausch von Energie und Wärme

$$\text{geschlossen} = (\nleftrightarrow M, \leftrightarrow E, Q)$$



**Abb. 9.2** Ein in einem Kolben eingeschlossenes Gas entspricht einem geschlossenem System, an dem Arbeit (z. B. Kompression) geleistet oder Wärme (über die Wände) zu- oder abgeführt werden kann

- *Abgeschlossenes System:*

Kein Materieaustausch, kein Wärmeaustausch (adiabatische Wände)

$$\text{abgeschlossen} = (\nleftrightarrow M, E, Q)$$

Eine *Phase* ist ein homogener Teil der Materie mit räumlich konstanter Beschaffenheit (gas, flüssig, fest). Dies gilt für Reine Stoffe und für Mischungen. Ausgenommen wird allerdings die Oberfläche, deren Eigenschaften von denen des Volumens verschieden sind.

Gase kommen nur in einer Phase vor. Bei Flüssigkeiten und Festkörpern können mehrere Phasen existieren.

### 9.1.2 Zustandsgrößen und Zustandsgleichung

*Zustandsgrößen* sind Größen, die den Zustand charakterisieren, wie zum Beispiel

- Druck  $p = \text{Kraft/Fläche}$
- Volumen  $V$
- Mengen  $n, m$
- Temperatur  $T$

*Zustandsgleichungen* sind Gleichungen der Form  $F(p, T, n, \dots) = 0$ , die den Zustand eines Systems vollständig charakterisieren. Beispiele:

$$\text{ideales Gas: } pV = nRT$$

$$\text{reales Gas: } (p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (\text{van der Waals})$$

Festkörper: Grüneisen-Gleichung

In den meisten Fällen ist der Zustand eines Systems durch zwei intensive Größen vollständig festgelegt. Z. B. ist bei einem idealen Gas (1 mol) durch die intensiven Größen  $p, T$  das Volumen eindeutig bestimmt.

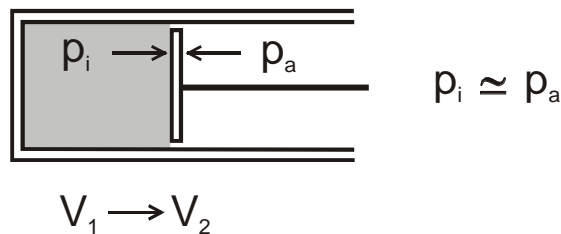
### 9.1.3 Extensive / intensive Größen

Die Eigenschaft des ganzen Körpers ist die Summe der Eigenschaften seiner einzelnen Teile, wie z. B. das Volumen, die Innere Energie oder die Masse  $(V, U, m, \dots)$ . Solche Größen nennt man *extensive* Größen.

Demgegenüber gibt es Größen, die jedem einzelnen Punkt des Körpers zuzuordnen sind und nicht von der Menge des Körpers abhängig sind. Beispiele sind die Temperatur, der Druck oder die Dichte ( $T, p, \rho, \dots$ ). Solche Größen heißen *intensive* Größen.

#### 9.1.4 Reversible und irreversible Prozesse

Ein reversibler Prozess ist ein solcher, der in jedem Augenblick rückgängig gemacht werden kann. Ein Beispiel ist ein Gas mit dem Druck  $p_i$ , das von einem Kolben mit dem Druck  $p_a$  ( $p_i \approx p_a$ ) nach außen abgeschlossen ist. Dieser Zustand kann jederzeit durch Kompression oder Dilatation in jede Richtung geändert werden.



**Abb. 9.3** Die Kompression eines Gases mit dem Druck  $p_i$  durch einen Kolben mit dem Druck  $p_a$  ( $p_i \approx p_a$ ) entspricht einem reversiblen Prozess.

Bei einem irreversiblen Prozess dagegen ist eine Umkehr seiner Richtung nicht ohne weiteres möglich. Beispiele sind die Expansion eines Gases vom Druck  $p_i$  ins Vakuum ( $p_a = 0$ ) oder die irreversible Mischung zweier Gase (siehe Abb. 9.4).



**Abb. 9.4** Durch Herausziehen einer Trennwand zwischen 2 Gasen werden diese irreversibel gemischt

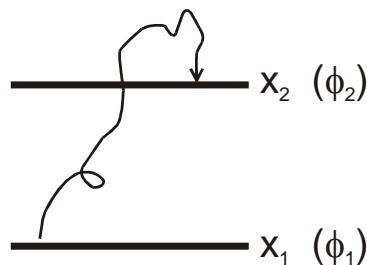
### 9.1.5 Zustandsfunktion

Eine Funktion  $Z$  ist eine Zustandsfunktion, wenn ihr Wert nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig ist ( $Z_E - Z_A = \text{const.}$ ) und nicht von dem Weg, auf dem der Endzustand erreicht wurde.

$$\oint dZ = 0$$

Beispiele:

- Das ideale Gasgesetz ist eine Zustandsfunktion für  $V = f(T, p)$
- Arbeit an einem mechanischem System



**Abb. 9.5** Die Arbeit an einem mechanischen System (Gewinn an potentieller Energie) ist nicht vom Weg abhängig.

$$dW = K dx$$

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= \int_1^2 K dx = K x_2 - K x_1 = K(x_2 - x_1) \\ &= \phi_2 - \phi_1 = \Delta\phi \end{aligned}$$

wobei  $\phi(x) \equiv$  potentielle Energie. Die aufzuwendende Arbeit ist unabhängig vom Weg, auf dem der Körper von  $1 \rightarrow 2$  gehoben wird, oder mathematisch

$$\oint K dx = 0$$

## 9.2 Innere Energie, Arbeit und Wärme

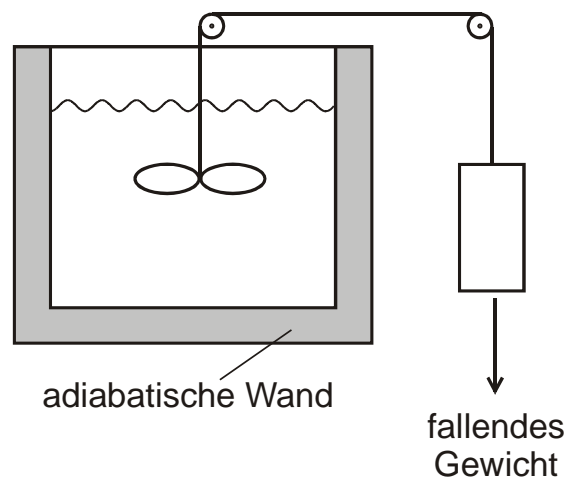
### 9.2.1 Experimente von Joule

Der 1. Hauptsatz ist qualitativ begründet durch Experimente von *Joule* (~ 1850). Er macht Aussagen über die Energieerhaltung in einer beschränkten Form.

Es gibt verschiedene Energiearten:

- Arbeit ( $W$ )
- innere Energie ( $U$ )
- Wärme ( $Q$ )
- Kernenergie
- Oberflächenarbeit usw.

In seinem Experiment hat Joule die Äquivalenz verschiedener Energiearten, insbesondere von Arbeit, Wärme und Innerer Energie, überprüft.



**Abb. 9.6** Schema des Joule-Experimentes zur Prüfung der Äquivalenz von Arbeit und innerer Energie.

Das verwendete System ist geschlossen (adiabatisch geschlossen), das heißt es findet kein Materieaustausch und kein Wärmeaustausch statt. Aber die Verrichtung von mechanischer Arbeit ist erlaubt. Dazu dient ein Rührer, der über ein fallendes Gewicht betrieben wird.



*Ergebnisse des Experimentes:*

- Es wird eine Temperaturerhöhung des Wassers beobachtet. Die Erhöhung ist proportional zu der verrichteten Arbeit ( $W$ ).
- Die Proportionalitätskonstante ist:

$$\text{const.} = 4.185 \text{ Joule/cal}$$

Resümee:

Die Veränderung eines adiabatisch eingeschlossenen Körpers von einem bestimmten Anfangszustand zu einem bestimmten Endzustand erfordert immer die gleiche Menge an Arbeit ( $W$ ), unabhängig davon auf welche Weise die Zustandsänderung vorgenommen wird. Dabei ist der innere Zustand geändert worden.

Das Ergebnis legt nahe, analog zur Potentialfunktion eine neue Zustandsfunktion  $U$  (Innere Energie) einzuführen:

$$U \equiv \text{Innere Energie}$$

Dann gilt für das Ergebnis des Experimentes von Joule:

$$W = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (\text{Übergang von } 1 \rightarrow 2)$$

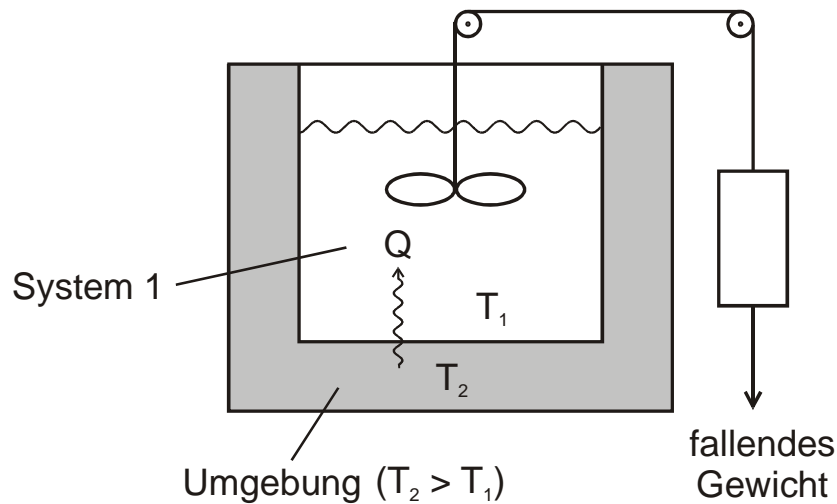
Der Absolutwert von  $U$  ist nicht anzugeben, da kein absoluter Energienullpunkt definiert ist. Anschaulich kann man  $U$  als Gesamtenergie betrachten.

**Die Arbeit, die von einem Körper in einem adiabatischen Prozess geleistet wird, ist gleich der Abnahme der Zustandsfunktion  $U$ . Für völlig abgeschlossene Systeme ist  $U = \text{const.}$**

Die Erfahrung zeigt, dass die Zustandsänderung ( $\Delta T$ ) auch anders (ohne Arbeit) erreicht werden kann, dann nämlich, wenn das System (ohne adiabatische Wand) in Kontakt mit einem heißerem Wärmebad ist. In diesem Fall gibt es Energieübertragung in Form von Wärme. Wenn die gleiche Temperaturerhöhung erreicht wird und sonst  $p = \text{const.}$  und  $n = \text{const.}$  sind, gilt:

$$U_2 - U_1 = Q$$

Diese Aussage wird im modifizierten Joule'schen Versuch geprüft. Das System soll auch gleichzeitig noch Wärme aufnehmen!



**Abb. 9.7** Schema des Joule-Experimentes zur Prüfung der Äquivalenz von Arbeit, Wärme und Innerer Energie.

Ergebnis: In diesem Fall muss weniger Arbeit geleistet werden, um dieselbe Temperaturerhöhung wie zuvor zu erreichen. Die nicht-adiabatisch zugeführte Arbeit ist kleiner als  $\Delta U$ .

$$W_{n.a.} < \Delta U$$

Der Rest stammt aus der zugeführten *Wärme*.

Definition:

**Die Energie, die einem System nicht in Form von Arbeit zugeführt wird und die gleich der Differenz zwischen  $\Delta U$  und der zugeführten Arbeit ist, nennt man zugeführte Wärme ( $Q$ ):**

$$Q = \Delta U - W_{n.a.}$$

Aus den beiden Joule-Experimenten folgt, dass die Summe der Arbeits- und Wärmeleistungen an einem System gleich der Änderung der inneren Energie ist:

$$\Delta U = Q + W$$

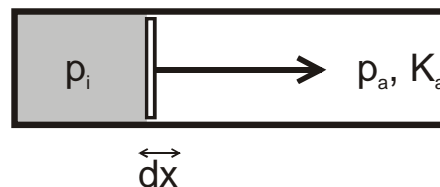
$$\text{Genauer: } dU = \delta W + \delta Q$$

Dies ist die Aussage des 1. Hauptsatzes.  $U$  ist eine Zustandsfunktion und  $dU$  ist ein totales Differential.  $\delta$  heißt in diesem Fall: kein totales Differential, denn  $Q$  und  $W$  sind keine Zustandsgrößen. In Worten:

- Es existiert eine Zustandsfunktion  $U$ . Für ein abgeschlossenes System (kein Austausch von Materie, Wärme oder Arbeit) ist  $U = \text{const.}$
- Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die ständig Arbeit oder irgendeine andere Form der Energie aus dem Nichts erzeugt (Unmöglichkeit eines *perpetuum mobile* erster Art).

### 9.2.2 Spezialfall Volumenarbeit

Gase sind relativ leicht komprimierbar. Aus diesem Grunde hat die mit der Kompression oder Expansion von Gasen verbundene Arbeit eine besondere Bedeutung. Man nennt sie „Volumenarbeit“.



**Abb. 9.8** Modell zur Herleitung der Volumenarbeit an einem Gas

$$dW = K_a dx = p_a F dx = p_a dV$$

Mit der Konvention:

$dW > 0$ , falls Kompression ( $dV < 0$ ): Energiegewinn des Systems

$dW < 0$ , falls Expansion ( $dV > 0$ ): Energieverlust des Systems

ergibt sich die Volumenarbeit zu

$$\Rightarrow dW = -p dV \text{ oder } W = -\int p dV$$

Für die Volumenarbeit werden, je nach Durchführung der Expansion, verschieden Werte erhalten.

- Arbeit gegen konstanten Außendruck ( $p_a = \text{const.}$ )

$$W = -p_a (V_2 - V_1)$$

- Arbeit bei Expansion ins Vakuum ( $p_a = 0$ )

$$W = 0$$

Nebenbemerkung: Es handelt sich um irreversible Formen der Arbeitsleistung.

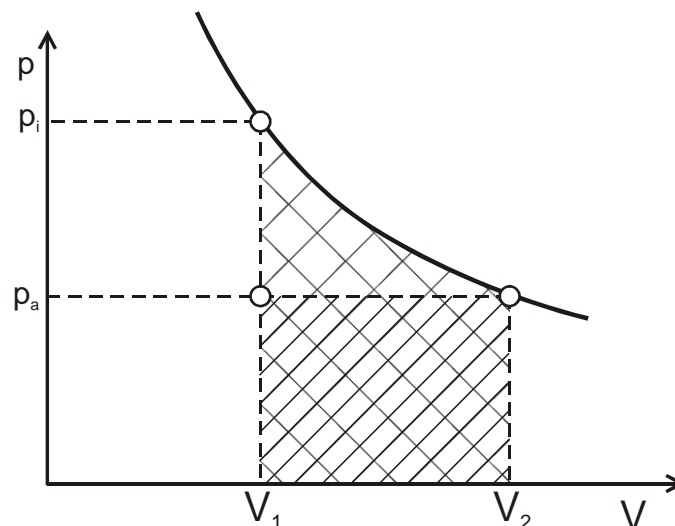
- Reversible ( $p_i = p_a$ ) isotherme ( $p = RT/V$ ) Arbeit:

$$dW = -p dV = -\frac{RT}{V} dV$$

$$W = \int p dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Die Expansionsarbeiten gegen einen konstanten Außendruck bzw. gegen den Druck Null („ins Vakuum“) sind irreversible Formen der Arbeitsleistung. Sie sind kleiner als die reversible Arbeit, sodass gilt:

$$W_{rev} > W_{irr}$$



**Abb. 9.9** Vergleich von irreversibler ( $p_a = \text{const.}$ ) und reversibler ( $p = RT/V$ ) Volumenarbeit. Die reversible Arbeit ist stets größer als die irreversible Arbeit.

Aus dem Vergleich von irreversibler und reversibler Arbeit wird auch deutlich, dass die Volumenarbeit keine Zustandsfunktion ist. Obwohl man in beiden Fällen dieselben Anfangs- und Endzustände hat, sind die Integrale über die Wege nicht gleich.

### 9.2.3 Zustandsfunktion und totales Differential

$f(x, y)$  sei eine Funktion von zwei Variablen. Dann gilt für ihr Differential:

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

Dieses Differential heißt *totales Differential*, wenn es integriert werden kann, wie es dort steht. Die notwendige Bedingung ist, dass die Reihenfolge der Differentiationen vertauscht werden kann oder die 2. Ableitungen identisch sind.

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]_y \Big|_x = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) \right]_x \Big|_y = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right)$$

Daraus lässt sich schließen, dass die Funktion  $Z = Z(x_1, x_2)$  dann eine Zustandsfunktion ( $\oint dZ = 0$ ) ist, wenn  $dZ$  ein totales Differential ist:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{\partial Z}{\partial x_2} \right) = \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{\partial Z}{\partial x_1} \right) = \frac{\partial^2 Z}{\partial x_1 \partial x_2}$$

Beispiele:

1) Ideales Gasgesetz ( $p$  ist eine Funktion von  $V, T$ ):

$$p = p(V, T) = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{Differential: } dp = \left( \frac{dp}{dT} \right)_V dT + \left( \frac{dp}{dV} \right)_T dV = \left( \frac{nR}{V} \right) dT - \frac{nRT}{V^2} dV$$

Die 2. Ableitungen sind entsprechend:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{nR}{V} \right) = -\frac{nR}{V^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{nRT}{V^2} \right) = -\frac{nR}{V^2}$$

und damit

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V} \right) = -\frac{nR}{V^2}$$

Die ideale Gasgleichung ist also eine Zustandsfunktion.

2) Ist  $dZ = y^2 dx + x^2 dy$  ein totales Differential?

Dazu müssten die gemischten Ableitungen  $\left( \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} \right)$  gleich groß sein. Da die 1. Ableitungen

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = y^2; \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = x^2$$

sind, müsste also gelten:

$$\left( \frac{\partial}{\partial y} y^2 \right)_x \stackrel{?}{=} \left( \frac{\partial}{\partial x} x^2 \right)_y$$
$$2y \neq 2x$$

Dies ist nicht der Fall.  $dZ$  ist deshalb kein totales Differential.

Überprüfen durch *Integration*:

$$\int_{(0,0)}^{(1,1)} dZ = Z_E - Z_A = Z(1,1) - Z(0,0)$$

1. Weg

$$y = x$$

$$dZ = x^2 dx + y^2 dy$$

$$\int dZ = \frac{x^3}{3} + \frac{y^3}{3} \Big|_0^1 = \frac{2}{3}$$

2. Weg

$$y = x^2$$

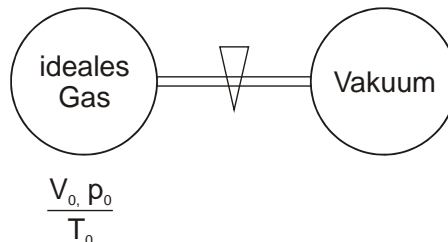
$$dZ = x^4 dx + y dy$$

$$\int dZ = \frac{x^5}{5} + \frac{y^2}{2} \Big|_0^1 = \frac{1}{5} + \frac{1}{2} \neq \frac{2}{3}$$

Auf beiden Wegen werden unterschiedliche Ergebnisse für  $Z_E - Z_A$  erhalten.  $Z$  ist deshalb keine Zustandsfunktion.

### 9.2.4 Innere Energie, Wärmekapazität bei konstantem Volumen

Ein ideales Gas wird gemäß der Anordnung in Abb. 9.10 ins Vakuum expandiert. Das System sei adiabatisch abgeschlossen ( $\leftrightarrow Q, \leftrightarrow \text{Arbeit}$ ). Nach dem 2. Gay-Lussac-Gesetz bleibt dabei die Temperatur des Gases unverändert.



**Abb. 9.10** Schematische Anordnung des Gay-Lussac-Versuches

Beobachtung: Nach Öffnen des Hahnes:  $V \rightarrow 2V_0$ ;  $p = p_0/2$ ;  $T = T_0$ . Die Temperatur des Gases hat sich nicht geändert.

Was ist mit  $U$  und seinen partiellen Ableitungen passiert? Dazu schreibt man das totale Differential von  $U$  in den Variablen  $V, T$  (oder  $p, T$ ).

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

$dU$  muss gleich Null sein, da  $U$  eine Zustandsfunktion ist und diese sich in einem abgeschlossenem System nicht ändern darf.

Da laut Gay-Lussac Versuch  $dT = 0$  bei  $dV \neq 0$  so muss auch

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

$U$  ist also unabhängig vom Volumen und nur eine Funktion der Temperatur.

$$U = U(T)$$

Diese Beziehung gilt aber nur für ideale Gase und nicht allgemein.

### **Wärmekapazität bei konstantem Volumen:**

Wie ändert sich  $U$  mit  $T$ ?

$$\text{Definition: } \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = n c_V$$

Dies ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

Die Anwendung des 1. Hauptsatzes liefert die Meßvorschrift für  $c_V$ :

$$dU = dQ + dW = dQ - p dV$$

Bei konstantem Volumen ( $dV = 0$ ) folgt daraus:

$$(dU)_V = dQ \text{ und damit } c_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V$$

$dU$  wird also im Falle eines konstanten Volumens gemessen als  $dQ$ . Bei konstantem Volumen (keine Volumenarbeit) ist  $dU$  identisch mit  $dQ$  (siehe Joule-Experimente).

Beispiele für  $c_V$ :

Die statistische Mechanik lehrt, dass jeder aktive Freiheitsgrad eines Moleküls  $\frac{1}{2}RT$  zur Inneren Energie und damit  $\frac{1}{2}R$  zur spezifischen Wärme  $c_V$  beiträgt.

- Gase (eiatomig, 3 Translationsfreiheitsgrade)  $c_V = \frac{3}{2}R$
- Gase (zweiatomig, 3 Translations-, 2 Rotationsfreiheitsgrade, 1 Schwingungsfreiheitsgrad)  $c_V = \frac{3}{2}R + R (+R) = \left( \frac{5}{2} \right)R \quad \left( \text{bzw. } \left( \frac{7}{2} \right)R \right)$

(Ob  $\frac{5}{2}R$  oder  $\frac{7}{2}R$  hängt davon ab, ob zusätzlich die Schwingung ebenfalls „angeregt“ ist oder nicht. )



Zahlenwerte experimenteller Messergebnisse von  $c_V$  für einige Gase bei Zimmertemperatur:

	$c_V \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$
He	12.48
Ar	12.48
N <sub>2</sub>	20.74
CO <sub>2</sub>	28.46

Die Zahlen für He und Ar bzw. N<sub>2</sub> entsprechen den einfachen Voraussagen der statistischen Mechanik für 3 bzw. 5 Freiheitsgrade. Im Falle des CO<sub>2</sub> wird der Wert  $\frac{7}{2}R$  nicht ganz erreicht, da selbst die niederenergetischen Schwingungen des CO<sub>2</sub> nicht vollständig angeregt ist.

- Festkörper (Metalle)  $c_V \rightarrow 25 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$  (*Dulong-Petit Regel*)

*Temperaturabhängigkeit von U :*

Umformen von  $(\partial U / \partial T)_V = c_V$  ergibt

$$dU = c_V dT$$

und damit

$$U(T_2) = U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $U$  wird also allein durch die Wärmekapazität  $c_V$  bestimmt.

### 9.2.5 Wärmekapazität bei konstantem Druck, Enthalpie

Chemische Umsetzungen erfolgen meist nicht bei konstanten Volumina, sondern bei konstantem Druck. Dies bedeutet, dass mit Wärmezufuhr nicht nur die Temperatur erhöht wird, sondern dass sich auch das Volumen vergrößert und damit *Volumenarbeit* geleistet wird.

Die zugehörige Wärmekapazität nennt man  $c_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$ .

Ist  $c_p$  ebenso wie  $c_v$  mit einer Zustandsfunktion verknüpft? Ja, diese Zustandsfunktion nennen wir  $H$  (*Enthalpie*). Ihre „zweckmäßige“ Definition ist

$$H = U + pV$$

In differentieller Form folgt:

$$dH = dU + d(pV) = dU + \underbrace{p dV + V dp}_{\text{Produktregel}}$$

Mit der Definition von  $dU$

$$dU = dQ - p dV$$

folgt weiter:

$$dH = dQ + V dp$$

und bei konstantem Druck

$$(dH)_p = (dQ)_p$$

und damit

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p.$$

*Temperaturabhängigkeit von  $H$ :*

Ansatz wie bei  $U(T)$  verwenden:

$$dH = c_p dT$$

und damit

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $H$  wird also allein durch die Wärmekapazität  $c_p$  bestimmt.

Zahlenwerte experimenteller Messergebnisse von  $c_p$  für einige Gase bei Zimmertemperatur:

	$c_p \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$
He	20.79
Ar	20.79
N <sub>2</sub>	29.12
CO <sub>2</sub>	37.11

Der Vergleich mit  $c_v$  zeigt, dass  $c_p$  immer größer als  $c_v$  ist, weil für dieselbe Temperaturerhöhung mehr Wärme zugeführt werden muss. Die überschüssige Wärme leistet Volumenarbeit.

Wie ist  $H$  vom Druck abhängig? Dazu greift man auf das 2. Gay-Lussac Experiment zurück [ $U = f(T) \neq f(V)$ ]:

Für  $H$  als totales Differential gilt:

$$dH = dU + V dp + p dV$$

Nach Gay-Lussac ist bei isothermer Expansion ( $dT = 0$ ) ins Vakuum  $dU = 0$  und damit ist

$$dH = V dp + p dV$$

Für ein ideales Gas ist

$$\begin{aligned} V dp + p dV &= RT d \ln p + RT d \ln V \\ &= RT \left( \ln \frac{p_2}{p_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \equiv 0 \quad (\text{da } p_2/p_1 = (V_2/V_1)^{-1}) \end{aligned}$$

Damit ist für die Expansion ins Vakuum  $dH = 0$  und damit  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$ .

$H$  ist wie  $U$  beim idealen Gas nur eine Funktion der Temperatur.

### **Quantitative Beziehung zwischen $c_v$ und $c_p$**

Zwischen den beiden Wärmekapazitäten besteht eine feste Beziehung, die sich leicht durch Anwendung des 1. Hauptsatzes herleiten lässt:

$$dU = dQ - p dV = c_v dT$$

$$dQ = c_v dT + p dV$$

Mit dem idealen Gasgesetz  $pV = nRT$  und dessen Differential  $RdT = p dV + V dp$  kann  $p dV$  durch  $RdT - V dp$  ersetzt werden, sodass

$$dQ = c_v dT + RdT - V dp$$

und damit

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = c_v + R - V \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p}_0$$

Somit ergibt sich für den Unterschied zwischen den beiden Wärmekapazitäten:

$$c_p - c_v = R$$

Dieses einfache Ergebnis gilt nur für ideale Gase. Der Vergleich der Zahlenwerte auf den vorangestellten Tabellen zeigt, dass für He und Ar die Gültigkeit sehr gut ist.

Zur Herleitung der allgemeinen, das heißt nicht nur auf ideale Gase beschränkten, Beziehung zwischen  $c_p$  und  $c_v$  muss man partielle Ableitungen umrechnen:

Den Ansatz zur Berechnung wählt man mit Hilfe der Definitionsgleichungen:

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

Hierin ist  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$  eine unbequeme Größe, die man besser durch  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = c_v$  ausdrücken

möchte. Dies kann man tun, wenn man eine der Regeln für das Rechnen mit partiellen Ableitungen berücksichtigt:

Ist  $U = U(T, V)$  und  $T, V = f(p)$  so gilt:

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

Damit wird  $c_p - c_V$ :

$$c_p - c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$c_p - c_V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$$

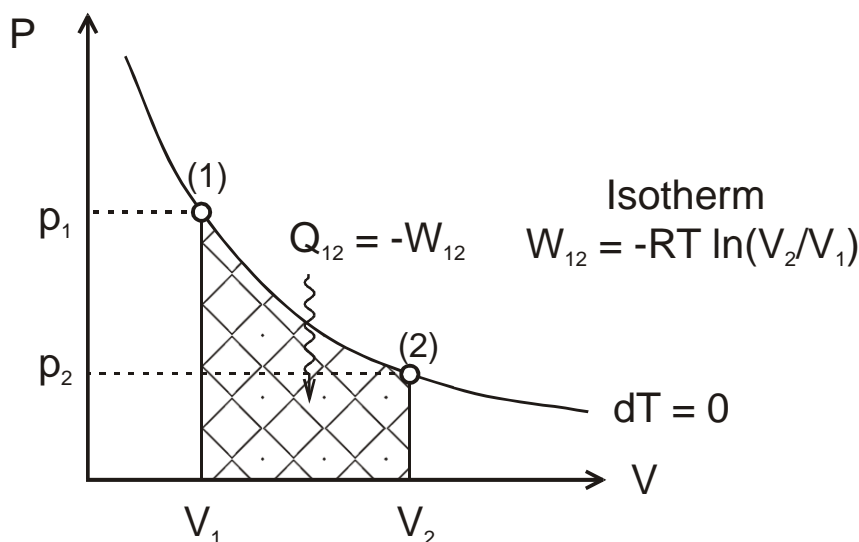
Diese Gleichung gilt allgemein. Wie leicht zu erkennen ist, geht sie mit  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  für ein ideales Gas sofort in  $c_p - c_V = R$  über.

### 9.3 Einfache Anwendungen des 1. Hauptsatzes auf Zustandsänderungen

Im folgenden soll der erste Hauptsatz auf einfache Zustandsänderungen von idealen Gasen angewendet werden. Das Ziel ist, die dabei auftretenden Energieänderungen (Arbeit, Wärme, Innere Energie, Enthalpie) quantitativ zu berechnen.

#### 9.3.1 Isotherme, reversible Expansion

Bei einer isothermen Expansion bleibt die Temperatur konstant. Druck und Volumen ändern sich entsprechend dem Verhalten einer Isotherme ( $p \propto 1/V$ ), also entlang einer Hyperbel im  $p/V$ -Diagramm.



**Abb. 9.11** Wärmeaufnahme und Arbeitsleistung bei der reversiblen isothermen Expansion.

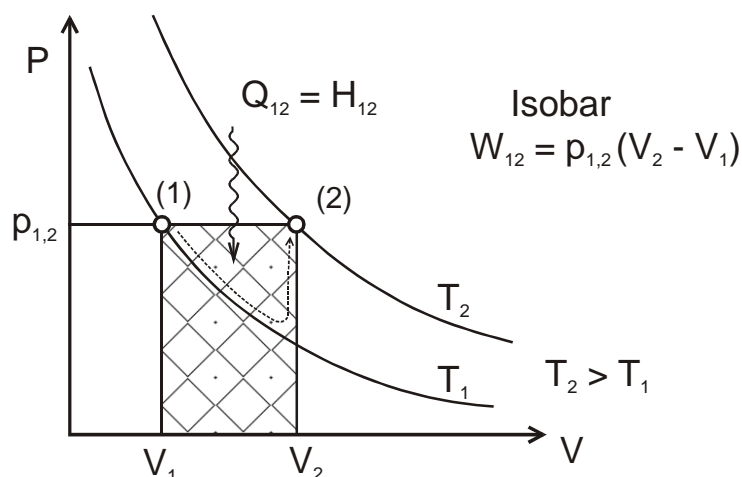
Isotherm heißt  $dT = 0$ . Wie ändern sich  $U, H, W$  und  $Q$  bei der Expansion eines idealen Gases von (1) nach (2)?

- *Arbeit:*  $W_{12} = -\int_1^2 p dV = -RT \int_1^2 d \ln V = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$
- *Innere Energie:*  $U_{12} = \int c_V dT = 0$  da  $dT = 0$
- *Enthalpie:*  $H_{12} = \int c_p dT = 0$  da  $dT = 0$   
 $= U_{12} + \int p dV + \int V dp = 0$   
 $0 \quad \underbrace{RT d \ln V + RT d \ln p}_0$
- *Wärme:*  $dQ = p dV$   
 $Q_{12} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -W_{12}$

Resümee: Bei der isothermen, reversiblen Expansion wird Arbeit geleistet allein auf Kosten der zugeführten Wärme. Die Innere Energie bleibt konstant.

### 9.3.2 Isobare Expansion

Bei der isobaren Expansion bleibt der Druck konstant. Da die Menge des Gases (Molzahl) nicht geändert wird, muss zwangsweise die Temperatur ansteigen.



**Abb. 9.12** Wärmeaufnahme und Arbeitsleistung bei der isobaren Expansion.

Isobar heißt  $p = \text{const.}$  Wie ändert sich  $U, H, Q, W$  bei der Expansion eines Gases von (1) nach (2)?

- *Arbeit:*  $dW = -p dV$ ;  $W_{12} = -p_{1,2} (V_2 - V_1)$
- *Enthalpie:*  $H_{12} = \int c_p dT = c_p (T_2 - T_1)$   
 $dH = dU + p dV + V dp = dQ + V dp$   
 $(dH)_p = dQ + \cancel{V dp} = (dQ)_p = c_p dT$

Da  $T_2 = \frac{p}{R} V_2$  bzw.  $T_1 = \frac{p}{R} V_1$  so folgt für  $H_{12}$ :

$$H_{12} = \frac{c_p}{R} (V_2 - V_1) p_{1,2}$$

- *Wärme:*  $Q_{12} = H_{12} = \frac{c_p}{R} p_{1,2} (V_2 - V_1)$
- *Innere Energie:*  $U_{12} = \int c_v dT$

$$dU = dH - d(pV) = dH - p dV - V dp$$

$$(dU)_p = (dH)_p - p dV$$

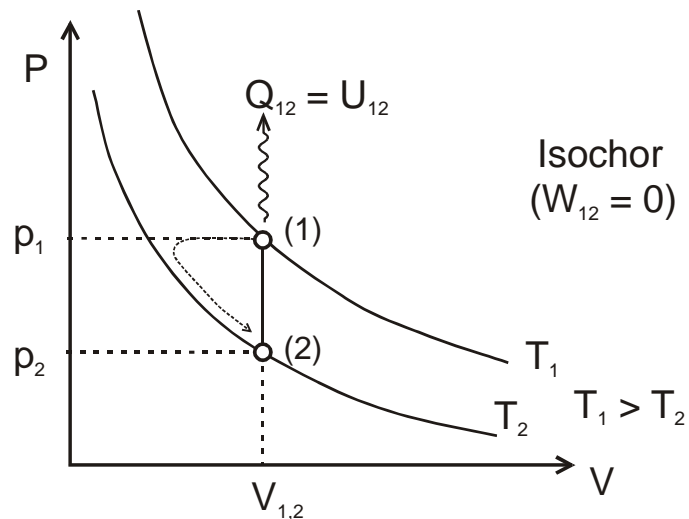
$$U_{12} = H_{12} - p_{1,2} (V_2 - V_1)$$

$$U_{12} = \left( \frac{c_p}{R} - 1 \right) p_{1,2} (V_2 - V_1)$$

Resümee: Bei der isobaren Expansion wird Wärme zugeführt, die zur Erhöhung der Enthalpie dient. Der Bruchteil  $c_p/R$  wird in Arbeit verwandelt.

### 9.3.3 Isochore Expansion

Bei einer isochoren Expansion bleibt das Volumen konstant; es verringert sich lediglich der Druck. Dies kann nur durch eine Absenkung der Temperatur erreicht werden.



**Abb. 9.13** Wärmeaufnahme bei der isochoren Expansion

Isochor heißt  $dV = 0$ . Wie ändern sich  $U, H, Q, W$  bei der Expansion von (1) nach (2)?

- *Arbeit:*  $W_{12} = -\int p dV = 0$
- *Innere Energie:*  $U_{12} = \int c_V dT = c_V (T_2 - T_1) < 0$

Ausdrücken mit  $p$  und  $V$ :

$$T_1 = \frac{p_1 V}{R} \text{ bzw. } T_2 = \frac{p_2 V}{R}$$

Daraus folgt:

$$U_{12} = \frac{c_V}{R} V (p_2 - p_1) < 0$$

- *Enthalpie:*  $H_{12} = \int c_p dT = c_p (T_2 - T_1) < 0$   
 $= \frac{c_p}{R} V_{1,2} (p_2 - p_1)$

Da  $c_p = c_V + R$  folgt

$$H_{12} = \left( \frac{c_V}{R} + 1 \right) (p_2 - p_1) V_{1,2}$$

- *Wärme:*  $Q_{12} = U_{12}$  da  $W_{12} = 0$

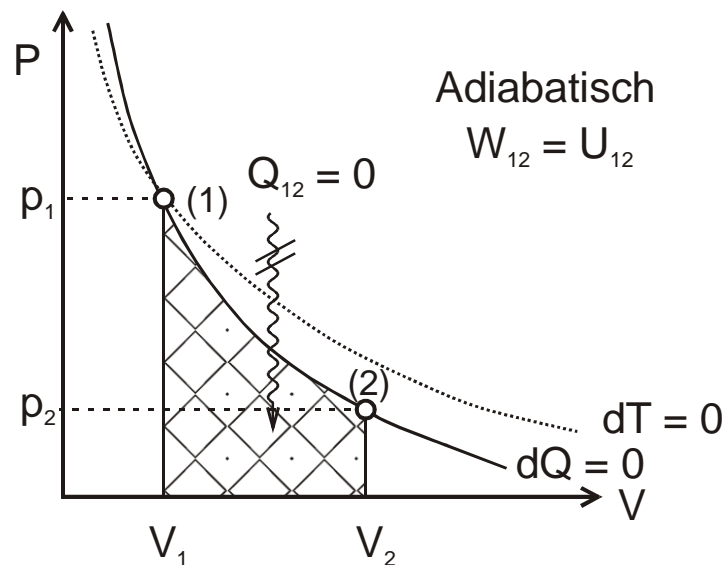


Nebenbemerkung:  $H_{12} > U_{12}$  ist kein Widerspruch zu  $W_{12} = 0$ , da  $W_{12}$  nur die Volumenarbeit angibt und der Unterschied von  $H$  und  $U$  auch den Term  $V dp$  enthält.

Resümee: Bei der isochoren Expansion wird keine Arbeit geleistet. Der Wärmeentzug erfolgt auf Kosten der Inneren Energie.

### 9.3.4 Adiabatische Expansion, Adiabategleichung

Neben der isothermen Expansion gehört die adiabatische Expansion zu den wichtigsten Zustandsänderungen eines Gases. Sie führt auch auf die sogenannte Adiabategleichung.



**Abb. 9.14** Volumenarbeit bei der adiabatischen Expansion.

Adiabatisch heißt  $dQ = 0$ . Wie ändern sich  $U, H, W$  bei der Expansion von (1) nach (2)?

- *Wärme:*  $Q_{12} = 0$  per definitionem

- *Innere Energie:*  $U_{12} = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$

- *Arbeit:*  $W_{12} = U_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$

- *Enthalpie:*  $H_{12} = U_{12} + \int V dp + \int p dV = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$

Resümee: Bei der adiabatischen Expansion wird Arbeit geleistet auf Kosten der Inneren Energie. Da keine Wärme zugeführt wird, kühlt sich das System ab.

Bei der Berechnung von  $U_{12}$ ,  $W_{12}$  und  $H_{12}$  besteht das Problem, dass  $T_2$  und auch  $p = f(V)$  nicht bekannt sind. Die Integrale über  $V$  und  $T$  können nicht gelöst werden.

Um dies Problem zu umgehen, benutzt man die folgende Regel der Thermodynamik.

**Wenn eine Größe nicht direkt berechnet werden kann, ersetzt man sie durch eine Zustandsfunktion und berechnet diese auf dem einfachsten Weg.**

Zu lösen ist:

$$-p dV = c_v dT = dU$$

Dazu wird zunächst  $dT$  in  $dV$ ,  $dp$  umgerechnet:

$$\text{aus } \frac{pV}{R} = T \text{ folgt } dT = \frac{1}{R} d(pV) = \frac{1}{R} (p dV + V dp)$$

$$\text{somit ist } c_v dT = \frac{c_v}{R} (p dV + V dp) = dU.$$

Wegen  $dQ = 0$  (adiabatisch) ist auch  $dU = dW = -p dV$ , sodass

$$p dV + V dp = -\frac{R}{c_v} p dV$$

$$\left(1 + \frac{R}{c_v}\right) p dV = -V dp$$

Mit  $c_p - c_v = R$  und  $c_p/c_v = \kappa$  folgt weiter

$$\left(1 + \frac{c_p}{c_v} - 1\right) p dV = -V dp$$

$$\kappa p dV = -V dp$$

$$\kappa \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

$$-d \ln p = \kappa d \ln V$$

nach Integration für  $\kappa = \text{const.}$  folgt:

$$\ln p = -\kappa \ln V + \text{const.}$$

und nach Entlogarithmieren

$$pV^\kappa = \text{const.}$$

$$pV^\kappa = p_0 V_0^\kappa$$

Dies ist die sogenannte Adiabatangleichung. Sie unterscheidet sich von der Isothermen ( $pV = \text{const.}$ ) durch eine größere Steigung im  $p/V$ -Diagramm. Anders ausgedrückt:

Adiabatische Zustandsänderungen, wie z. B. eine Expansion, führen bei gleicher Volumenänderung zu einer Abkühlung und zu einem geringeren Druck. Die geleistete Arbeit ist kleiner als im isothermen Falle. Da keine Wärme zugeführt wurde, ist die Arbeit ausschließlich auf Kosten der Inneren Energie gewonnen.

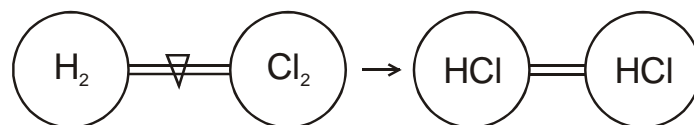
## 9.4 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen, Thermochemie

### 9.4.1 Reaktionsenergie und -enthalpie

Bisher wurden Zustandsänderungen von Gasen (isotherm, adiabatisch, isochor, . . . ) bei Änderungen von  $p, V$  und  $T$  betrachtet. Nicht geändert wurden Molzahlen und die Art der Stoffe. Was ändert sich bei chemischen Reaktionen?

Ein chemischer Reaktor ist im thermodynamischen Sinne ebenfalls ein *System*. Die während der Reaktion freigesetzte Wärme ist eine Wegfunktion und hängt demzufolge von der Reaktionsführung ab. Bequemer ist es aber, Zustandsfunktionen zu diskutieren, die unabhängig vom Weg sind. Sie sind auch unabhängig davon, ob die Reaktion reversibel oder irreversibel abläuft.

Experiment:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$

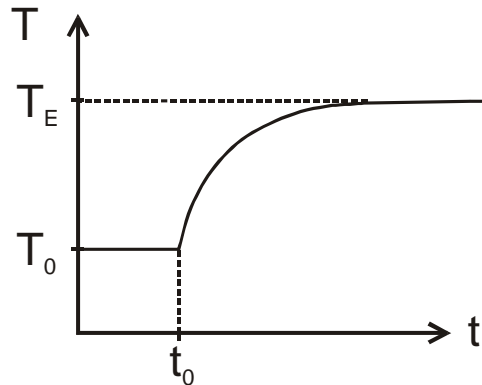


**Abb. 9.15** Schematische Darstellung eines „Reaktors“ für die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$

vorher:  $p, T, V, n_{H_2}, n_{Cl_2}$       nachher:  $p, T, V, n_{H_2}, n_{Cl_2}, n_{HCl}$

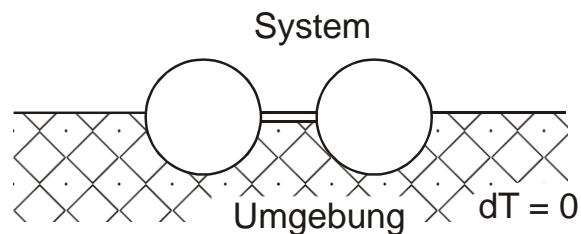
Die Energiebilanz für diesen Prozess in Form der zeitlichen Änderung der Temperatur sieht folgendermaßen aus:

- ohne Wärmeabfuhr ( $dQ = 0$ )



**Abb. 9.16** Zeitlicher Verlauf der Temperatur in einem adiabatischen Reaktor als Folge einer exothermen Reaktion.

- mit Wärmeabfuhr ( $dQ \neq 0$ ), sodass  $dT = 0$ , durch Kontakt mit Wärmebad



**Abb. 9.17** Reaktor in Kontakt mit einem unendlich großen Wärmebad, durch das Wärme abgeführt werden kann. In diesem Fall führt eine exotherme Reaktion nicht zu einem Temperaturanstieg wie in Abb. 9.16.

Die Bedingungen, unter denen die Reaktion in einem nicht-adiabatischen Reaktor abläuft, sind also:

$$T = \text{const.}, p = \text{const.}, V = V_1 + V_2$$

Das System kann Wärme austauschen mit dem Wärmebad. System und Wärmebad sind aber abgeschlossen gegenüber der Umgebung. Dann gilt nach dem 1. Hauptsatz

$$dU = dQ - p dV$$

bzw.

$$dH = dU + d(pV) = dQ + V dp$$

- *Innere Energie:*

Für  $V = \text{const.}$  gilt  $p dV = 0$  und damit

$$\underbrace{\Delta Q_{V=\text{const.}}}_{\substack{\text{abgegebene Wärme} \\ \text{an das Wärmebad}}} = \underbrace{\Delta U_R}_{\substack{\text{Innere Energie-Änderung} \\ \text{aufgrund der Reaktion}}}$$

- *Enthalpie:*

Für  $p = \text{const.}$ , gilt  $V dp = 0$  und damit

$$\Delta Q_{p=\text{const.}} = \Delta H_R \quad (\text{Reaktionsenthalpie})$$

Andere Betrachtungsweise für die Reaktionsenthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta H_R &= \text{Enthalpie, Ende} - \text{Enthalpie, Anfang} \\ &= 2 H_{\text{HCl}} - H_{\text{Cl}_2} - H_{\text{H}_2} \end{aligned}$$

Da Enthalpien sowohl vom Druck (im allgemeinen, Ausnahme: ideale Gase) als auch von der Temperatur abhängig sind, schreibt man

$$\Delta H_{R,298}^\circ = 2 H_{298}^\circ(\text{HCl}) - H_{298}^\circ(\text{Cl}_2) - H_{298}^\circ(\text{H}_2)$$

wobei die Indizes die Temperatur (298 K) und die Referenzdrucke ( $^\circ$ ) bedeuten.

$\Delta H_R > 0$  heißt *endotherm*

$\Delta H_R < 0$  heißt *exotherm*

### 9.4.2 Standardbildungsenthalpien

Reaktionsenthalpien kann man bestimmen durch Messung der „Wärmetönung“ chemischer Reaktionen bei konstantem Druck. Dies ist im allgemeinen sehr umständlich. Ein einfacherer Weg ist es, jeder Substanz eine Standardbildungsenthalpie zuzuordnen. Dann muss man nur noch Differenzen bilden, um die Reaktionsenthalpien zu erhalten.

*Konvention:* Für reine Stoffe (Elemente) in ihrem Normalzustand und bei  $p = 1 \text{ bar}$  und  $T = 298.15 \text{ K}$  wird die Bildungsenthalpie (Index  $f$ , englisch: „formation“) willkürlich gleich Null gesetzt.

$$\Delta H_f^{298}(\text{O}_2, p = 1 \text{ bar}) = 0$$

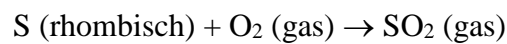
$$\Delta H_f^{298}(\text{Br}_2, p = 1 \text{ bar, flüssig}) = 0$$

$$\Delta H_f^{298}(\text{C, Graphit}) = 0$$

$$\Delta H_f^{298}(\text{Schwefel, rhombisch}) = 0$$

Dann ergeben sich die Standardbildungsenthalpien anderer Stoffe wie folgt:

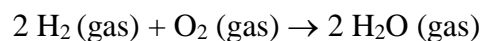
- *Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>)*



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^{298}(\text{SO}_2) - \underbrace{\Delta H_f^{298}(\text{S})}_0 - \underbrace{\Delta H_f^{298}(\text{O}_2)}_0$$

$$\Delta H_f^{298}(\text{SO}_2) = \Delta H_R^{298}$$

- *Wasser (H<sub>2</sub>O)*



$$\Delta H_R^{298} = 2 \Delta H_f^{298}(\text{H}_2\text{O}) - \underbrace{\Delta H_f^{298}(\text{H}_2)}_0 - \underbrace{\Delta H_f^{298}(\text{O}_2)}_0$$

$$\Delta H_f^{298}(\text{H}_2\text{O, g}) = \Delta H_R^{298} / 2$$

*Bemerkung:* In der Berechnung von  $\Delta H_R$  tritt nur die Bildung von gasförmigen Wasser auf. Dies ist solange richtig, solange der Partialdruck nicht dem Sättigungsdampfdruck übersteigt. Sollte dies der Fall sein, wird zusätzlich die Kondensationsenthalpie frei. Im Falle, dass in einer Messung der Reaktionsenthalpie alles Wasser kondensiert, wird mit  $\Delta H_R$  die Bildungswärme des flüssigen Wassers ( $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell)$ ) gemessen.

Beispiele von  $\Delta H_f^\circ$ -Werten [kJ/mol]

H <sub>2</sub> O (l)	-285.8
NO <sub>2</sub> (g)	+33.2
NaCl (s)	-411.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.8

**Allgemeine Formel für die Berechnung von Standard-Reaktionsenthalpien:**

Für eine Reaktion in der allgemeinen Form  $a A + b B \rightarrow c C + d D$  gilt:

- *Massenbilanz:*  $c C + d D - a A - b B = 0$

$$\sum v_i J = 0$$

- *Energiebilanz: Reaktionsenthalpie:*

$$c \Delta H_f (C) + d \Delta H_f (D) - a \Delta H_f (A) - b \Delta H_f (B)$$

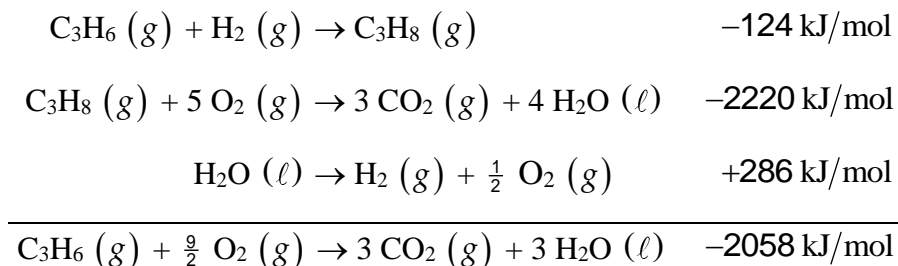
$$\sum v_i \Delta H_{fi} = \Delta H_R^\circ$$

Man kann Energien wie Massen in Reaktionsgleichungen aufaddieren.

Die Standard-Reaktionsenthalpie einer zusammengesetzten Reaktion ist gleich der Summe der Standard-Reaktionsenthalpien von Reaktionen (bei derselben  $T$ ), in die die Reaktion formal zerlegt werden kann.

Beispiel:

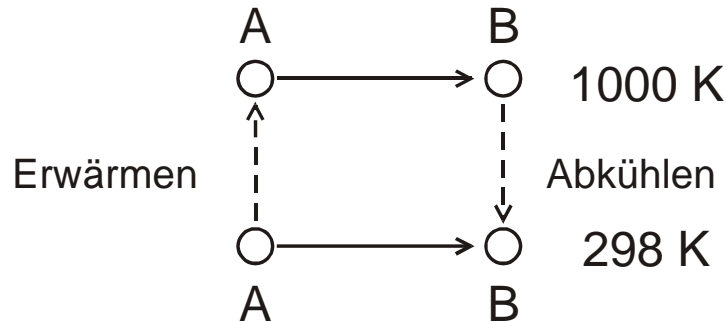
Wie groß ist die Standard-Verbrennungsenthalpie von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Propen). Bekannt sei die Verbrennungsenthalpie von Propan und die Enthalpie der Hydrierung von Propen:



Dies ist das sogenannte *Gesetz der konstanten Wärmesummen*, oder auch *Hess'scher Satz*.

### 9.4.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien

Viele Reaktionen lassen sich nicht bei 298 K durchführen. Deshalb braucht man eine Möglichkeit, auf andere Temperaturen umzurechnen.



**Abb. 9.18** Schematischer Zyklus der Durchführung einer Reaktion  $A \rightarrow B$  bei 298 K und 1000 K.

Dies wird geleistet durch ein Verfahrenszyklus der oben genannten Form und der isobaren Wärmekapazität ( $c_p$ ). Für jede Substanz (i) gilt:

$$H_i(T_2) = H_i(T_1) + c_{p_i}(T_2 - T_1) \quad (\text{falls } c_p \text{ unabhängig von } T)$$

Für die Reaktionsenthalpie gilt deshalb

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \Delta c_{p_i}(T_2 - T_1)$$

wobei  $\Delta c_{p_i} = \sum_i \nu_i c_{p_i}$  bedeutet.

Wenn man die Bedingung, dass  $c_p \neq f(T)$  ist, fallen lässt, dann gilt allgemein für die Enthalpie einer jeden Substanz (i)

$$H_i(T_2) = H_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_{p_i} dT$$

und damit für die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_{p_i} dT$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie wird also durch die Wärmekapazität der beteiligten Substanzen geregelt.



Nebenbemerkung:  $c_p(T)$ -Werte werden meist in Potenzreihen der Form  $c_p = a + bT + c/T^2$  angegeben.

### **Zusammenhang von $\Delta H_R$ und $\Delta U_R$**

Wegen  $H = U + pV$  unterscheiden sich Innere Energie und Enthalpie um den Energiebetrag  $pV$ . Allgemein gilt:

$$\Delta H_R = \Delta U_R + (pV)_{\text{Produkte}} - (pV)_{\text{Reaktanden}}$$

Bei Festkörpern und Flüssigkeiten ist  $\Delta(pV) \approx 0$ , sodass  $\Delta H_R \approx \Delta U_R$ .

Bei Gasen (ideal) kann man das Produkt  $pV$  für jedes einzelne Gas durch  $nRT$  ersetzen, sodass

$$\Delta H_R = \Delta U_R + RT \sum_i \nu_i$$

## **9.4.4 Enthalpieänderungen bei anderen Prozessen**

- *Bindungs-Dissoziationsenthalpien*

Man unterscheidet *Bindungs-Dissoziationsenthalpien* (BDE) und mittlere Bindungs-Dissoziationsenthalpie  $\equiv$  *Bindungsenthalpie*  $\equiv$  Mittelwert der BDE der Bindung A-B in einer Reihe von Verbindungen.

Beispiele für *Bindungs-Dissoziationsenthalpien* (BDE) bei 298 K:

H-H	436 kJ/mol
H-Cl	431 kJ/mol
H-O	428 kJ/mol
H-OH	492 kJ/mol
H-CH <sub>3</sub>	435 kJ/mol
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	368 kJ/mol

Beispiele für mittlere Bindungs-Dissoziationsenthalpien (*Bindungsenthalpien*) in kJ/mol :

	H	C	O
H	436		
C	413	348	
O	463	360	146

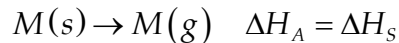
- *Atomisierungsenthalpie*

Enthalpieänderung bei vollständiger Zerlegung in Atome.

Beispiel:

$$\Delta H_A(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_D(\text{HO}-\text{H}) + \Delta H_D(\text{O}-\text{H}) + 920 \text{ kJ/mol}$$

Bei Metallen ist die Atomisierungsenthalpie gleich der Sublimationsenthalpie:



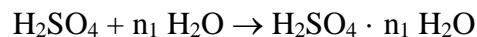
- *Lösungsenthalpien:*

Enthalpieänderung beim Auflösen einer Substanz in einer vorgegebenen Menge

Lösungsmittel.

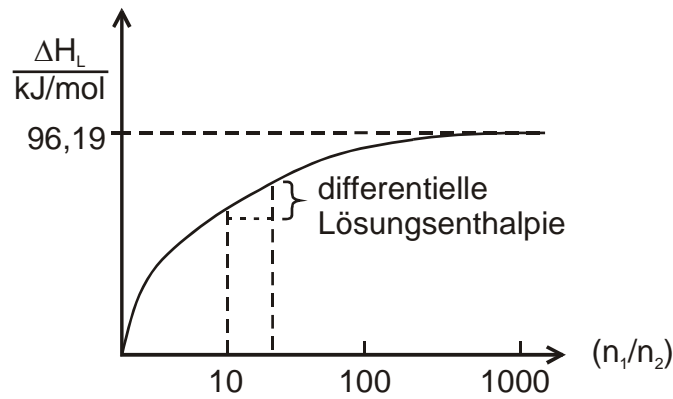
Beispiel: Herstellung einer verdünnten Schwefelsäurelösung.

Beobachtung: Lösung wird ständig heißer. Die Geschwindigkeit der  $T$ -Zunahme nimmt aber ab, wenn man  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bereits zu einer sehr konzentrierten Lösung gibt.



Die nachfolgende Tabelle zeigt die sogenannten differentiellen Lösungswärmen als Funktion des Verdünnungsgrades.

$n_1/n_2$ ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ )	$\Delta H_L(298 \text{ K})$ [kJ/mol $\text{H}_2\text{SO}_4$ ]
1	28
2	42
10	67
50	73
100	73.9
1000	78.6
$\infty$	96.19



**Abb. 9.19** Verlauf der Lösungsenthalpie von Schwefelsäure als Funktion der Verdünnung

Den inkrementellen Anstieg von  $\Delta H_L$  für einen bestimmten Verdünnungsschritt nennt man *differentielle Lösungsenthalpie*.

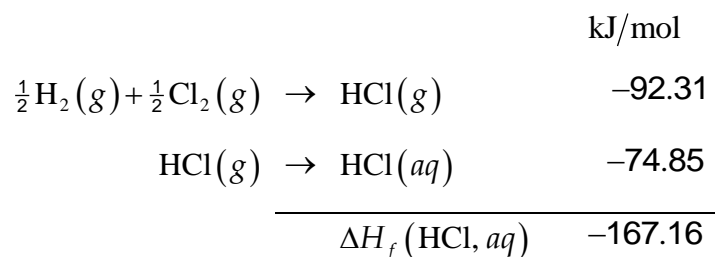
### ***Enthalpien von Ionen in Lösung:***

Die Bildungsenthalpien einer ionischen Verbindung in Lösung kann man als die Summe der Bildungsenthalpien ihrer Ionen auffassen.

Beispiel:

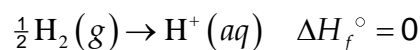
$$\Delta H_f(\text{HCl}, aq) = \Delta H_f(\text{H}^+, aq) + \Delta H_f(\text{Cl}^-, aq)$$

wobei  $\Delta H_f(\text{HCl}, aq)$  gewonnen wird aus der Summe der Reaktionen:



Wie ist aber die Summe zu verteilen auf die beiden Ionen?

Konvention: Die Standardbildungsenthalpien des Protons und damit die Reaktionsenthalpie für die Reaktion

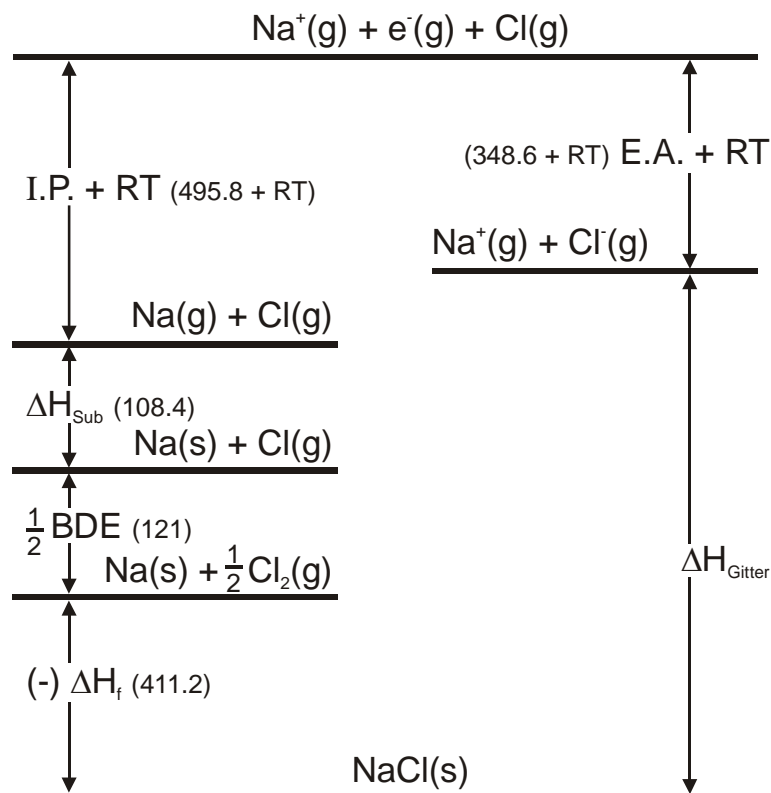
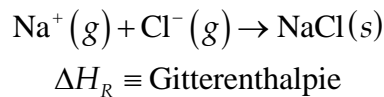


wird Null gesetzt.

Danach wird  $\Delta H_f(\text{Cl}^-) = -167.16 \text{ kJ/mol}$ . Wird dieser Wert mit  $\Delta H_f(\text{NaCl}, aq)$  kombiniert, so gewinnt man  $\Delta H_f(\text{Na}^+, aq)$  usw.

### 9.4.5 Born-Haber-Kreisprozess

In der Thermodynamik werden aus Gründen der sauberen Begriffsbestimmung manchmal Energien definiert, die nicht oder nur schwer direkt gemessen werden können. Ein Beispiel ist die sogenannte *Gitterenthalpie* eines Kristalls. Diese ist definiert als die Reaktionsenthalpie für den Einbau der gasförmigen Fragmente in den Kristall. Im Falle des Kochsalzes gilt:



**Abb. 9.20** Born-Haber-Kreisprozess zur Bestimmung der Gitterenthalpie ( $\Delta H_{\text{Gitter}}$ ) von NaCl. I.P. steht für das Ionisierungspotential und E.A. für die Elektronenaffinität.

Dann muss man eine Reihe von Schritten wählen, um diese Größe zu bestimmen. Dazu dient der *Born-Haber-Kreisprozess*. Dieser verknüpft Standardbildungsenthalpien,

Bindungsenergien, Sublimationsenthalpien, Ionisierungspotentiale und andere miteinander, um die gewünschte Größe zu erhalten.

## 10. Bindungskräfte und Bindungstypen

### 10.1 Coulomb-Kraft

Die Coulomb-Kraft sowie die potentielle Energie zwischen zwei Ladungen beträgt:

$$F \propto \frac{-Q_1 Q_2}{r^2}$$

$$V = \text{Kraft} \cdot \text{Weg} \propto \frac{-Q_1 Q_2}{r} \quad \text{Potential} = \text{Energie}$$

In der Chemie findet man geladene Teilchen zum Beispiel als Ionen in den Elektrolyt-Lösungen oder in den Ionenkristallen.

Bindungskraft eines Elektrons:

Drei-Körper-Problem: Proton-Elektron-Proton

$$V_1 \propto \frac{-Q_1 Q_e}{r_{1e}}$$

$$V_2 \propto \frac{-Q_e Q_2}{r_{e2}}$$

$$Q_1 = Q_2 = -Q_e = Q \quad V_3 \propto \frac{-Q_e Q_2}{r_{12}}$$

$$\text{gesamt } V \propto Q^2 \left( \frac{1}{r_{1e}} + \frac{1}{r_{e2}} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

$$r_{1e}, r_{e2} < r_{12} \quad \text{daraus folgt } V > 0 \quad \text{also anziehend}$$

Das Problem kann erweitert werden auf Systeme, in denen zwei gleichartige Ladungen durch eine dazwischen liegende entgegengesetzt geladene stabilisiert werden (Wasserstoff-Brücke).

### 10.2 Dipolmoment

Ein Dipol ist ein Gebilde aus zwei entgegengesetzt geladenen gleich großen Ladungen, die nahe beieinander sind.

Potential der Wechselwirkung eines Dipols und einer äußere Ladung:

$$V \propto -\frac{Q_1 q}{r+a}$$

$$V \propto -\frac{Q_2 q}{r}$$


---


$$\text{gesamt: } V \propto Qq \left( -\frac{1}{r+a} + \frac{1}{r} \right)$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 \dots \quad x = \frac{a}{r} \ll 1$$

$$V \propto Qq \left( -\frac{1}{r} + \frac{a}{r^2} + \frac{1}{r} \right) = Qq \frac{a}{r^2}$$

$(Qa)$  ist das Dipolmoment.

Das Potential einer Ionen-Dipol-Bindung ist also sehr viel weniger weitreichend als die Coulomb-Wechselwirkung. Zum Vergleich gilt für die Potentiale aus verschiedenen Wechselwirkungen:

$$\text{Ion-Ion} \quad \propto \frac{1}{r}$$

$$\text{Ion-Dipol} \quad \propto \frac{1}{r^2}$$

$$\text{Dipol-Dipol} \quad \propto \frac{1}{r^3}$$

Gemeinsame Elektronen stabilisieren positiv geladene Ionen. Nach außen ist das Molekül elektrisch neutral. Die Bindung wird als „kovalent“ bezeichnet.

Eine äußere Zusatzladung  $Z^+$  (z. B. ein Ion) zieht die Elektronen an und stößt die Kerne ab. Es kommt also zu einer Verschiebung der ursprünglichen symmetrischen Ladungsdichte der Elektronen. Es entsteht also ein induzierter Dipol.

Zu solchen Verschiebungen der Ladungsdichte kommt es bereits innerhalb eines Moleküls, wenn die Kerne ungleich in ihrer *effektiven* Ladung sind. Zum Beispiel haben Chlorwasserstoff und Wasserdampf ohne äußere Kraft ein Dipolmoment.

## 10.3 Bindungstypen

*Kovalente* Bindungen herrschen in *homonuklearen* Molekülen vor. In *Salzen* sind die Bausteine Ionen, d.h. Teilchen mit jeweils vollbesetzten Orbitalen, die positiv und negativ geladen sind. Zwischen diesen Ionen wirkt somit eine Coulomb-Kraft, die immer anziehend wirkt.

Da sich die Elektronenhüllen bei der Annäherung zweier Atome oder Radikale im gegenseitigen Feld deformieren und Dipole bilden, besitzen diese Teilchen ebenfalls effektive Ladungen und es herrschen zwischen ihnen Coulomb-Kräfte. Es gibt also einen kontinuierlichen Übergang zwischen der kovalenten Bindung und der Ionenbindung. Das Gleiche gilt für *van der Waals-Bindungen*, d.h. Bindungen, die auf Ionen-Dipol-, Dipol-Dipol-, Dipol-Quadrupol-, usw. -Kräften beruhen.

### 10.3.1 Kristallbindung

Bisher hatten wir die Kristalle nach ihrer makroskopischen Erscheinung angeordnet. Nun soll die Einteilung entsprechend den Bindungskräften geschehen.

- *Ionen-Kristalle*

Bausteine: Ionen

Bindung: Coulomb-Kräfte

Beispiel: NaCl, MgO, CaCO<sub>3</sub>

- *Atom-Kristalle*

Bausteine: Atome

Bindung: kovalent (gemeinsame Elektronen)

Der Übergang von den reinen Atom-Kristallen wie Diamant zu den Metall-Kristallen ist fließend.

Beispiel: Diamant und Graphit sowie Metalle

- *Molekül-Kristalle*

Bausteine: Moleküle

Bindung:

i) van der Waals-Kräfte

ii) Wasserstoff-Brücken



Beispiele:

i) CO<sub>2</sub>

ii) Eis

Zu den Molekül-Kristallen gehören auch die Edelgas-Kristalle, da hier das „Molekül“ aus einem einzigen Atom besteht (abgeschlossene Schale).

### 10.3.2 Metallbindung

Eine andere Klasse bilden diejenigen Kristalle, die aus einem festem Gerüst aus positiv geladenen Bausteinen bestehen, zwischen dem sich die Bindungselektronen frei bewegen können (*Elektronengas-Modell*). Solche Kristalle werden z.B. von den *Metallen* gebildet. Jeder positive Baustein besitzt in erster Näherung sein eigenes Potential. Nach dem *Pauli-Prinzip* muss aber jedes Potential eindeutig sein, d.h. die Potentiallinien dürfen sich nicht schneiden. Die Potentiale deformieren also zu wellenförmigen *Bändern*, zwischen denen dann eine *verbotene Zone* auftritt, in der sich die Elektronen nicht aufhalten dürfen. Ausserdem darf nach dem Pauli-Prinzip jedes Potential nur von einer endlichen Menge an Elektronen besetzt werden.

Zuerst werden dabei wegen des Le Chatelier'schen Prinzips die energieärmeren Potentiale besetzt. Die Zustände werden bis zu einer gewissen Grenze aufgefüllt, die als *Fermi-Niveau* bezeichnet wird. Bei Metallen, deren Atome ja keine abgeschlossene äussere Schale und eine ungerade Anzahl von Elektronen besitzen, liegt dieses Fermi-Niveau in der Mitte eines Bandes. Bei Nichtmetall-Kristallen liegt es in der verbotenen Zone zwischen zwei Bändern, bei den Metallen liegt es im *Valenzband*. Daraus erklärt sich die elektrische Leitfähigkeit der Metalle. Da das oberste Band (das Valenzband) nicht vollbesetzt ist, können sich die Elektronen darin frei bewegen, d.h. das Metall leitet den elektrischen Strom.

In den Nichtmetallen ist das Valenzband voll besetzt und damit haben die Elektronen keine Möglichkeit mehr, sich zu bewegen. Diese Stoffe sind also *Isolatoren*.

### 10.3.3 Halbleiter

Eine Zwischenstellung zwischen den Isolatoren und den Metallen nehmen die *Halbleiter* und *Halbmetalle* ein. Beides sind im strengen Sinn Isolatoren, deren Valenzband voll besetzt ist. Ist die Energielücke zwischen dem Valenzband und dem nächsten Band, *Leitungsband*

genannt, jedoch so klein, dass Elektronen aus dem Valenzband aufgrund ihrer thermischen Anregung in das Leitungsband gelangen können, so sind sie dort frei beweglich und können den elektrischen Strom leiten. Da jedoch nur wenige Elektronen ins Leitungsband gelangen, ist die elektrische Leitfähigkeit dieser Substanzen geringer als die der Metalle. Sie werden deshalb Halbleiter genannt.

Halbleiter findet man besonders in den Kristallen der 4. Gruppe des Periodensystems, oder aber auch kombiniert aus Elementen der 3. und 5. Gruppe. *Halbmetalle* nennt man solche Halbleiter, deren Leitungsband praktisch ohne Lücke an das Valenzband stösst oder sogar mit dem Valenzband überlappt. Hier sind wieder alle Elektronen beweglich, die Leitfähigkeit ist also ebenso groß wie die der Metalle. Halbmetalle sind z.B. bestimmte Modifikationen des Zinn.

Die bisher am häufigsten verwendeten Halbleiter sind Einkristalle aus *Silizium* und *Germanium*. Bei Si ist die verbotene Zone 1.1 eV breit, bei Ge 0.8 eV. Die thermische Energie  $kT$  bei 300 K beträgt etwa  $1/40$  eV. Damit werden die Boltzmann-Faktoren sehr klein

$$\text{Si} : 7.8 \cdot 10^{-20} \quad \text{Ge} : 1.27 \cdot 10^{-14}$$

Da die Elektronen eines Halbleiters aufgrund ihrer thermischen Energie aus dem Valenzband in das Leitungsband gelangen, steigt die Leitfähigkeit dieser Stoffe mit wachsender Temperatur an. Dieser Anstieg folgt einer Exponentialfunktion, da die Anzahl der Elektronen, die einen Schwellwert  $\varepsilon_0$  überschreiten, wegen des Boltzmann-Faktors

$$f \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

exponentiell mit der Temperatur anwächst.

### 10.3.4 n- und p-Leitung

Reines Silizium und reines Germanium sind Isolatoren. Ist der Einkristall jedoch verunreinigt, so können diese Verunreinigungen Energieniveaus haben, die in der verbotenen Zone des reinen Elementes liegen. Dadurch wird die Energielücke kleiner, mehr Elektronen können sie also überspringen. Und damit steigt die Leitfähigkeit an.

Diese Verunreinigungen können auch ganz gezielt eingesetzt werden, der Kristall wird "*dotiert*". Diese Dotierung kann einmal so erfolgen, dass die Energieniveaus der Dotierungsatome knapp unterhalb des Leitungsbands liegen. Dann benötigen die Elektronen nur eine

geringe Energie, um in das Leitungsband zu springen, wo sie frei beweglich sind. Man spricht dann von *Elektronen- oder n-Leitung*.

Liegen unbesetzte Niveaus der Dotierungsatome knapp oberhalb des Valenzbandes eines Nichtleiters, so können Elektronen aus dem Valenzband in diese freien Plätze gelangen. Dort sind sie allerdings unbeweglich, tragen also nicht zur Leitfähigkeit bei. Im Valenzband können aber die „Löcher“ benachbarte Elektronen in diese überwechseln, es ergibt sich also dort eine Verschiebung der Elektronen. Pauschal gesehen sieht es so aus, als ob im Valenzband jetzt die Löcher (oder positive Ladungen) wandern. Man spricht in diesem Fall von einer *Löcher- oder p-Leitung*.