

Thermodynamik im Unterricht: Chemisches Potential von Anfang an

Vortrag auf der Thermodynamik-Konferenz in Taormina (Sizilien) am 20.2.1991

Georg Job

Februar 1991

überarbeitet 2006-03-29

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Erste Grundannahme.....	4
3.	Anschauliche Deutung der Grundannahme	5
4.	Linearer Ansatz	6
5.	Anwendungen in nullter Näherung.....	8
6.	Anwendungen in erster Näherung	9
7.	Zweite Grundannahme, Massenwirkung	11
8.	Anwendung der Massenwirkungsformeln	12

Thermodynamik im Unterricht: Chemisches Potential von Anfang an

Vortrag auf der Thermodynamik-Konferenz in Taormina (Sizilien) am 20.2.1991

Georg Job

Zusammenfassung: Im Anfängerkurs für Chemiker wird an der Universität Hamburg seit 1973 ein neues Konzept der chemischen Thermodynamik benutzt, in dem das chemische Potential in der ersten oder zweiten Stunde eingeführt wird. Besondere Merkmale des Kurses sind:

(1) Der Antrieb (Affinität) einer Reaktion wird (wie Länge, Zeit oder Masse) durch ein direktes Meßverfahren eingeführt ohne Rückgriff auf Energie oder Entropie. Das chemische Potential eines Stoffes wird als Antrieb der Zerfallsreaktion des Stoffes in die Elemente in ihren Bezugszuständen definiert.

(2) Für die Druck-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials werden zunächst nur lineare Ansätze benutzt. Im nächsten Schritt werden zur Beschreibung der Massenwirkung gasförmiger oder gelöster Stoffe auch logarithmische Ansätze herangezogen.

(3) Als Anwendungen werden qualitativ und quantitativ erörtert: Beständigkeit von Verbindungen, Phasenumwandlungen, Berechnung von Schmelz- und Siedepunkten und ihre Druckabhängigkeit, Dampfdruckkurven, Löslichkeiten, Gleichgewichtskonstanten samt ihrer Druck- und Temperaturabhängigkeit ... bis hin zu MAXWELLScher Geschwindigkeitsverteilung, Einfrieren von Schwingungen, molekularen Zustandssummen ... (ferner – hier nicht beschrieben – kolligative Eigenschaften, Diffusion, Ionenwanderung, Reaktionskinetik, Mehrphasensystemen, galvanischen Zellen usw.).

(4) Der Entropiebegriff wird nur zur Beschreibung der Wärmeeffekte eingeführt (hier ebenfalls übergangen).

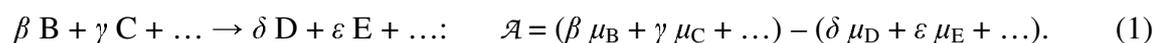
1. Einleitung

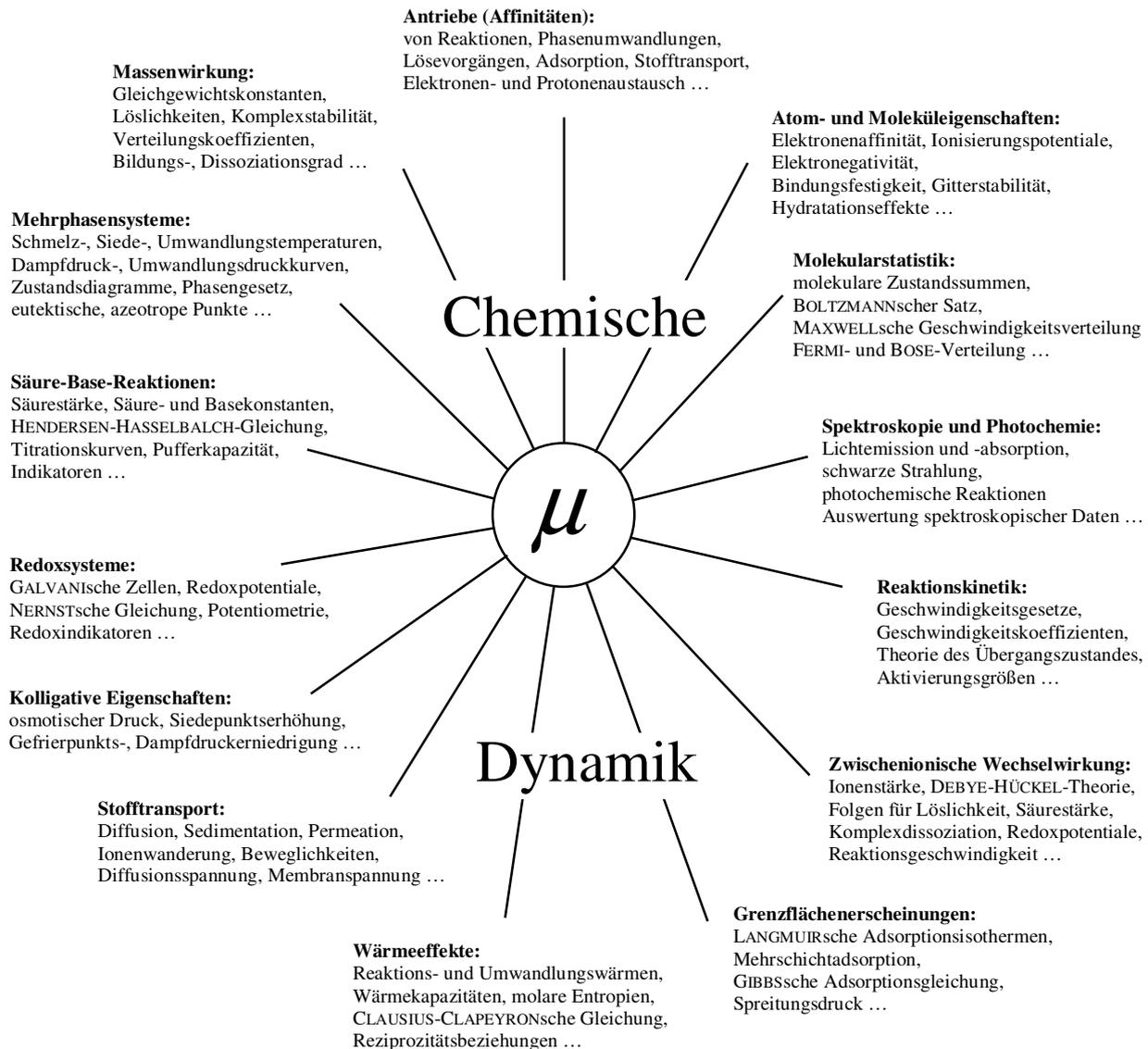
Wie man eine Beschreibung Mesopotaniens bei Adam und Eva im Garten Eden beginnen lassen kann – oder *in medias res* bei den aktuellen Ereignissen im Irak, so kann man auch die Berechnung chemischer Reaktionen mit einer Einführung in die Quantentheorie und Quantenstatistik beginnen – oder *in medias res* mit einer Definition des chemischen Potentials μ .

Der einfachste Weg hierzu ist die Angabe eines direkten Meßverfahrens, wie es bei verschiedenen Größen wie Länge, Zeit, Masse üblich ist. Dieser Weg ist elementar, setzt keine besonderen Vorkenntnisse voraus und führt sofort zu praktisch verwertbaren Ergebnissen. Mehr noch, es hat sich gezeigt, daß sich auf diesem Wege 95 ... 98 % dessen, wofür ein Chemiker die Thermodynamik oder Statistik bemüht, auch ohne sie bewältigen läßt.

In Übersicht 1 sind die Zusammenhänge graphisch dargestellt. Aufgeführt sind in Stichworten verschiedene Bereiche der Chemie, die etwa das umfassen, was man unter dem Oberbegriff *chemische Dynamik* zusammenfassen könnte. Das chemische Potential μ bildet die zentrale Drehscheibe, über die die einzelnen Bereiche erreichbar sind und über die sich Daten aus allen Richtungen in alle Richtungen verteilen lassen. Zur Thermodynamik im eigentlichen Sinne gehört nur der Bereich "Wärmeeffekte", der nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtgebietes ausmacht.

Historisch ist die chemische Dynamik von verschiedenen Seiten erschlossen worden. Die ältesten Ansätze hatten die Quantifizierung der sogenannten *Affinitäten* \mathcal{A} zum Ziel (ganz oben in Übersicht 1), das heißt aus moderner Sicht die Bestimmung der *Potentialunterschiede* zwischen Ausgangs- und Endstoffen einer Reaktion





Übersicht 1: Bereiche der Chemie, die sich unter dem Oberbegriff "Chemische Dynamik" zusammenfassen lassen. Das chemische Potential nimmt in dem Gesamtgebiet eine zentrale Stellung ein. Zur Thermodynamik im eigentlichen Sinne gehört nur der Bereich "Wärmeeffekte" ganz unten.

Die erste Tabelle mit Affinitätswerten wurde 1786 veröffentlicht¹. Da es für das chemische Geschehen nur auf diese Potentialunterschiede ankommt, sind auch nur diese auf chemischem Wege meßbar. Diese Einschränkung erlaubt es umgekehrt, die Potentialwerte der Elemente weitgehend willkürlich festzulegen, was man zur Vereinfachung der Potentialtabellen ausnutzen kann².

¹ von GUYTON DE MORVEAU laut H. KOPP: "Geschichte der Chemie", Braunschweig (1844), Band 2, S. 303. — Statt des Namens *Affinität* empfiehlt sich die neutralere Bezeichnung *Antrieb*. Der Name "Affinität" für die Größe \mathcal{A} kollidiert mit dem sonstigen Gebrauch des Wortes in der Chemie. Er ist strenggenommen nur bei Umsetzungen der Art $B + C + D + \dots \rightarrow BCD\dots$ brauchbar und bei Vorgängen wie Dissoziation, Phasenumwandlung, Diffusion sinnwidrig.

² In der Chemie werden nur \mathcal{A} -Werte von Reaktionen betrachtet, bei denen 1) die Mengen der Elemente (in freier oder gebundener Form) erhalten bleiben, 2) die Temperaturen von Ausgangs- und Endstoffen gleich sind, 3) die Isotopenzusammensetzung der Elemente nicht geändert wird. \mathcal{A} -Werte dieser Art sind invariant gegenüber der Potential-Transformation $\mu \rightarrow \mu^\#$:

$$\mu^\#(A_a B_b C_c \dots, T, \dots) = \mu(A_a B_b C_c \dots, T, \dots) + a \eta(A, T) + b \eta(B, T) + c \eta(C, T) + \dots,$$

wobei $A_a B_b C_c \dots$ einen aus den Elementen A, B, C, ... zusammengesetzten Stoff und $\eta(E, T)$ eine willkürliche Funktion der Art des Elementes E und der Temperatur T bezeichnet. Wählt man beispielsweise $\eta(E, T) = \mu(E, T, p_0)$, dann wird $\mu^\#(E, T, p_0) \equiv 0$. Dabei steht $\mu(E, T, p_0)$ für den Potentialwert des Elementes E in reinem Zustand bei der Temperatur T und dem Normdruck $p_0 = 101 \text{ kPa}$. Umgekehrt sind die aus \mathcal{A} -Werten ermittelten μ -Werte erst dann eindeutig bestimmt, wenn über die Funktion $\eta(E, T)$ in irgendeiner Weise verfügt worden ist.

In Hamburg greifen wir in der Anfängerausbildung der Chemiker auf diese alten Ansätze zurück, keineswegs aus nostalgischen, sondern aus pragmatischen Gründen. Es ist unter den gegebenen Voraussetzungen der schnellste und einfachste Weg. Man kann auf diese Weise in etwa einer Stunde zu den chemischen Potentialen gelangen und von dort leicht in viele andere Bereiche vorstoßen. Wie zügig der Ablauf gestaltet werden kann, läßt der in Übersicht 2 dargestellte Zeitplan erkennen.

1. Stunde: Antrieb chemischer Umsetzungen: Konstruktion der Größe \mathcal{A} , Einheit, \mathcal{A} -Messung durch Kopplung von Reaktionen, Arten der Reaktionskopplung (chemisch, elektrisch, mechanisch), Stand ξ und Umsatz $\Delta\xi$ einer Reaktion, Reaktionsarbeit $W = -\mathcal{A}\Delta\xi$, die \mathcal{A} -Einheit des SI-Systems ...
2. Stunde: Chemisches Potential: Anschauliche Bedeutung und Haupteigenschaften, Bezugszustände für die Elemente, Werte des chemischen Potentials, Benutzung von Tabellen, Anwendungen auf Umsetzungen und Phasenumwandlungen ...
3. Stunde: Einfluß von Druck und Temperatur auf stoffliche Umwandlungen: Der negative Temperaturkoeffizient von μ , Berechnung von Schmelz-, Siede-, Umwandlungs-, Zersetzungs-, Reaktionstemperaturen; Druckkoeffizient von μ , Umwandlung unter Druck, Verhalten von Gasen unter Druck, Berechnung von Dampfdruckkurven ...
4. Stunde: Massenwirkung: Geschichte und Bedeutung des Begriffs, Konzentrationskoeffizient des chemischen Potentials, Massenwirkungsformeln, $\mu(c)$ -Kurven, Potentialgrundwerte, pH-Wert, Massenwirkungsgesetz, Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ...
5. Stunde: Geschwindigkeit chemischer Umsetzungen: Umsatzgeschwindigkeit bei homogenen und heterogenen Reaktionen, Elementarreaktionen, Übergangszustand, Aktivierung, chemisches Potential des aktivierten Komplexes, Temperaturabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit ...
6. Stunde: Elektrolytlösungen: chemische Potentiale gelöster Ionen, Ursache der elektrolytischen Dissoziation, elektrisches Potential, Kräfte im chemischen und elektrischen Potentialgefälle, Beweglichkeiten, Herleitung des Diffusionsgesetzes, Ionenwanderung, Leitfähigkeit ...
7. Stunde: Galvanische Zellen: Begriff der Galvanispannung, Redoxsysteme, chemisches Potential der Elektronen in Metallen und in Redoxsystemen, Galvanispannung zwischen verschiedenen Metallen und zwischen Metall und Lösung, Spannung galvanischer Zellen, Diffusionsspannung ...
8. Stunde: Entropie und Temperatur:

Übersicht 2: Beispiel für den Zeitplan einer in die "chemische Dynamik" einführenden Vorlesung für Chemiestudenten im ersten Semester. In mehr oder minder ähnlicher Form wird dieser Zeitplan an der Universität Hamburg seit etwa 1973 benutzt. Dargestellt sind nur die ersten 7 bis 8 Stunden. (1 Vorlesungsstunde = 45 Minuten).

Eine konsequente Vermeidung der Thermodynamik würde bedeuten, daß man nicht nur auf die Entropie, sondern auch auf den Temperaturbegriff verzichtet. Ein so puristisches Verfahren ist zwar durchführbar, aber umständlicher. Die Schwierigkeiten sind von derselben Art wie in der Mechanik, wenn es darum geht, ohne den Temperaturbegriff vorauszusetzen, Längen mit Hilfe von Maßstäben zu bestimmen. Angesichts des Umstandes, daß die Temperatur eine aus dem Alltag geläufige, problemlose Größe ist, lassen wir sie von Anfang an zu, und zwar als vorläufigen empirischen Parameter, der erst später im Rahmen der Thermodynamik genauer definiert wird.

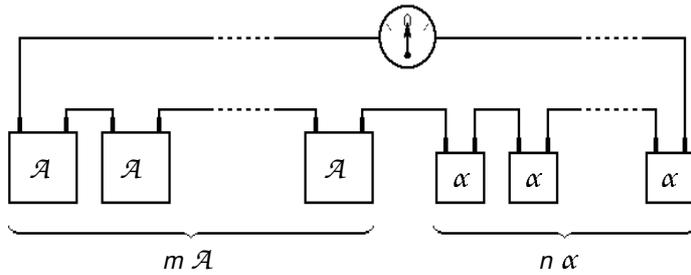


Bild 2: Antriebsmessung durch elektrische Kopplung von Reaktionen. Die Zellen links verkörpern den zu messenden Wert \mathcal{A} , die Zellen rechts die Einheit α . Wenn die letzteren umgekehrt gepolt sind, geht ihr Antrieb mit negativem Vorzeichen in den Antrieb des Gesamtvorgangs ein. Ihre Anzahl sei dann durch ein negatives n ausgedrückt. Gleichgewicht ist erreicht, wenn der Kreis bei passenden Zellenzahlen m und n stromlos wird. In diesem Fall gilt
 $\mathcal{A}_{\text{ges.}} = m \cdot \mathcal{A} + n \cdot \alpha = 0$ oder $\mathcal{A} = -(n/m) \cdot \alpha$.

Man kann auf demselben Wege, wenn man will, auch leicht den Bezug zu den begleitenden Energieumsätzen herstellen und zeigen, daß die *Reaktionsarbeit* W für kleine Umsätze $\Delta\zeta$ dem Produkt $\mathcal{A} \cdot \Delta\zeta$ proportional sein muß, $W \sim \mathcal{A} \cdot \Delta\zeta$. Der erwähnte freie Maßstabsfaktor bei den \mathcal{A} -Werten läßt sich so wählen, daß der Proportionalitätsfaktor 1 oder, damit die abgegebene Energie ein negatives Vorzeichen erhält, -1 wird:

$$W = -\mathcal{A} \cdot \Delta\zeta. \quad (2)$$

Wegen des häufigen Umgangs mit \mathcal{A} - und μ -Werten empfiehlt sich hierfür eine eigene Einheit. Wir verwenden die Einheit "Gibbs"⁴, abgekürzt G,

$$1 \text{ G} = 1 \text{ J mol}^{-1}.$$

3. Anschauliche Deutung der Grundannahme

Man kann den obigen Satz in abstrakter Form benutzen, man kann ihm aber auch leicht eine anschauliche Vorstellung unterlegen. Man kann etwa zur Deutung der oben eingeführten Größe μ unterstellen, daß jeder Stoff das Bestreben besitzt, zu verschwinden, indem er sich in irgendwelche anderen Materieformen umzuwandeln oder sich irgendwie im Raum zu verteilen sucht. Die Größe μ ist in diesem Sinne das quantitative Maß für diesen "Umwandlungs-" oder "Umverteilungstrieb" eines Stoffes.

Es ist nicht schwer, einen solchen Sachverhalt bereits Schulkindern in ihren ersten Chemiestunden verständlich zu machen⁵. Die Annahme, daß alle Stoffe eine Neigung zur Umwandlung besitzen, ist nicht anspruchsvoller als die Annahme, daß alle schweren Körper einander anziehen. Der Schluß daraus, daß sich ein Stoff B dann freiwillig in einen Stoff C umwandelt, $B \rightarrow C$, wenn B das größere Umwandlungsbestreben besitzt, $\mu_B > \mu_C$, ist sofort einleuchtend. Auch die Verallgemeinerung, daß eine Umsetzung $B + C + \dots \rightarrow D + E + \dots$ dann freiwillig abläuft, wenn $\mu_B + \mu_C + \dots > \mu_D + \mu_E + \dots$ ist, erscheint fast selbstverständlich. Allerdings ist der Name "chemisches Potential" für Kinder nicht sonderlich hilfreich und man täte gut daran, sich nach einer treffenderen Bezeichnung umzuschauen⁶.

Unserer ersten Grundannahme können wir mit Hilfe dieser Vorstellung folgende anschauliche Fassung geben:

⁴ nach einem Vorschlag von E. WIBERG: "Die chemische Affinität", 2. Aufl., de Gryter, Berlin, New York (1972)

⁵ vgl. G. JOB: "Das chemische Potential im Physik- und Chemie-Elementarunterricht" in "Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts", Heft 2, Schroedel, Hannover (1978), S. 67

⁶ Der Bedeutung als "Umwandlungs-" oder "Umverteilungstrieb" eines Stoffes näher käme ein Name wie "Trieb" oder "Umtrieb".

(a) Die Neigung eines Stoffes B, sich mit irgendwelchen anderen Substanzen umzusetzen oder sich in irgendeine andere Zustandsform umzuwandeln oder an einen anderen Ort abzuwandern, läßt sich zahlenmäßig durch eine einzige Größe, die wir mit μ_B bezeichnen wollen, ausdrücken.

(b) Die Stärke dieser Neigung, also der Wert von μ_B , wird durch die Art des Stoffs, aber auch durch die Beschaffenheit des Materiebereiches bestimmt, in dem sich der Stoff befindet.

(c) Eine Umsetzung, Umwandlung oder Abwanderung eines Stoffes B läuft nach Beseitigung etwaiger Hemmungen freiwillig ab, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand, das heißt

- bei einer Umsetzung, wenn die Summe der μ -Werte aller Ausgangsstoffe größer ist als die aller Endstoffe,
- bei einer Umwandlung, wenn μ_B in der Ausgangsform von B größer ist als in der Endform,
- beim Stofftransport, wenn μ_B am Startort größer ist als am Zielort.

4. Linearer Ansatz

Wegen der Annahme (b) können wir μ_B als Funktion von Temperatur T und Druck p und im Falle gelöster Stoffe auch von der Zusammensetzung $x_B, x_C \dots$ betrachten, $\mu_B(T, p, x_B, x_C \dots)$. Da wir die chemischen Potentiale als meßbar ansehen, denken wir uns diese Funktionen für alle betrachteten Stoffe B gegeben, im einfachsten Falle etwa durch Angabe der TAYLOR-Koeffizienten für eine gewisse Auswahl von Bezugszuständen ($T_0, p_0, x_{0,B}, x_{0,C} \dots$), insbesondere für den in der Praxis üblichen Normzustand⁸. Wenn man die Reihe nach den linearen Gliedern abbricht, läuft dies für einen gelösten Stoff beispielsweise auf den Ansatz hinaus:

$$\mu_B(T, p, x_B, x_C \dots) = \mu_{0,B} + \alpha_B \Delta T + \beta_B \Delta p + \gamma_B \Delta x_B + \delta_B \Delta x_C + \dots \quad (3)$$

Es sind μ_0 der Potentialwert, α der Temperaturkoeffizient, β der Druckkoeffizient, $\gamma, \delta \dots$ die Gehaltskoeffizienten des chemischen Potentials im Bezugszustand:

$$\begin{aligned} \mu_{0,B} &= \mu_B(T_0, p_0, x_{0,B}, x_{0,C} \dots), \\ \alpha_B &= \frac{\partial \mu_B}{\partial T}(T_0, p_0, x_{0,B}, x_{0,C} \dots), \quad \beta_B = \frac{\partial \mu_B}{\partial p}(T_0, p_0, x_{0,B}, x_{0,C} \dots) \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Der Anwendungsbereich ist bei mäßigen Anforderungen an die Genauigkeit ganz grob:

$$\begin{aligned} |\Delta T| &\ll 10^3 \text{ K}, \\ |\Delta p| &\ll 10^9 \text{ Pa} \quad \text{bei kondensierten Stoffen}, \quad |\Delta p| \ll p_0 \quad \text{bei Gasen}, \\ |\Delta x| &\ll x_0. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Tabelle 1 zeigt Beispiele für die Werte der Koeffizienten. Für qualitative Überlegungen sind folgende Regeln nützlich⁷:

$$\begin{aligned} 0 > \alpha_{B|c} > \alpha_{B|l} \approx \alpha_{B|A} \gg \alpha_{B|g}, & \quad 0 < \gamma_{B|c} = \gamma_{B|l} = \gamma_{B|g} \ll \gamma_{B|A}, \\ 0 < \beta_{B|c} < \beta_{B|l} \approx \beta_{B|A} \ll \beta_{B|g}, & \quad 0 \approx \delta_{B|A}. \end{aligned} \quad (5)$$

⁷ Index lc lies "im kristallinen Zustand" oder kurz "fest", Zeichen << lies "deutlich kleiner als",
lg lies "im Gaszustand" oder kurz "gasig", <<< lies "viel kleiner als",
ll lies "im flüssigen Zustand" oder kurz "flüssig", >> lies "deutlich größer als",
lA lies "gelöst in A" oder kurz "in A", ≈ lies "größenordnungsmäßig gleich".

Tabelle 1: Chemische Potentiale im Normzustand⁸

α Temperaturkoeffizient, β Druckkoeffizient, γ Gehaltskoeffizient; $1 \text{ G} = 1 \text{ J mol}^{-1}$. Als Nullniveau der Potentialscale sind bei allen Temperaturen die reinen Elemente in ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung und ihren unter normalem Druck stabilsten Modifikationen gewählt.

Stoff	Zustand	Formel	$\frac{\mu}{\text{kG}}$	$\frac{\alpha}{\text{GK}^{-1}}$	$\frac{\beta}{10^{-6} \text{GPa}^{-1}}$	$\frac{\gamma}{\text{kG}}$
<i>Feststoffe</i>						
Graphit	fest	C	0	0	5,4	2,48
Diamant	fest	C	2,9	3,3	3,4	2,48
Branntkalk	fest	CaO	-604,2	104,3	16,5	2,48
Kochsalz	fest	NaCl	-384,0	67,9	27,0	2,48
Wassereis	fest	H ₂ O	-236,6	188,3	19,7	2,48
Silberoxid	fest	Ag ₂ O	-11,2	66,3	32,4	2,48
Kalkstein	fest	CaCO ₃	-1128,8	261,9	36,9	2,48
Rohrzucker	fest	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-1543,5	2272,3	217,0	2,48
Fichtenholz	fest	C _{0,32} H _{0,47} O _{0,21}	≈ -10		≈ 10	2,48
<i>Flüssigkeiten</i>						
Quecksilber	flüssig	Hg	0	0	14,8	2,48
Wasser	flüssig	H ₂ O	-237,2	163,2	18,1	2,48
Ethanol	flüssig	C ₂ H ₆ O	-174,7	344,9	58,8	2,48
<i>Gase</i>						
Sauerstoff	gasig	O ₂	0	0	24465	2,48
Kohlendioxid	gasig	CO ₂	-394,4	-3,0	24465	2,48
Ammoniak	gasig	NH ₃	-16,4	99,0	24465	2,48
Wasserdampf	gasig	H ₂ O	-228,6	44,4	24465	2,48
Ethin	gasig	C ₂ H ₂	+209,2	-58,9	24465	2,48
Ethanol	gasig	C ₂ H ₆ O	-168,6	223,6	24465	2,48
Luft	gasig	N _{1,56} O _{0,42} Ar _{0,01}	-1,4	-4,7	24465	2,48
<i>gelöste Stoffe</i>						
Sauerstoff	in Wasser	O ₂	-16,4	95,6	≈ 10 ¹	137,59
Ammoniak	in Wasser	NH ₃	-26,6	180,3	24,1	137,59
Kohlendioxid	in Wasser	CO ₂	-386,0	91,1	≈ 10 ¹	137,59
Rohrzucker	in Wasser	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-1552		219,9	137,59
Sauerstoff	in Ethanol	O ₂	-12,6		≈ 10 ¹	53,81
<i>gelöste Ionen</i>						
Wasserstoff(I)	in Wasser	H ⁺	0	0	0,2	137,59
Natrium(I)	in Wasser	Na ⁺	-261,9	-72,8	-1,6	137,59
Calcium(II)	in Wasser	Ca ²⁺	-553,0	-33,8	-7,7	137,59
Chlorid	in Wasser	Cl ⁻	-131,3	120,3	18,0	137,59
Carbonat	in Wasser	CO ₃ ²⁻	-527,9	500,7	-3,5	137,59

⁸ Normzustand bedeutet Temperatur $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$, Druck $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$ und

a) Mengengehalt $x^\ominus = 1$ für Stoffe, die als *rein* oder *vermischt* (d. h. in einem Gemisch als gleichberechtigte Partner aufgefaßt) oder als *Lösemittel* betrachtet werden,

b) Molalität $b^\ominus = 1 \text{ mol/kg}$ für Stoffe, die als *gelöst* gelten, was einem vom Lösemittel abhängigen Bezugswert $x^\ominus_A = b^\ominus M_A$ entspricht, das heißt zum Beispiel für Wasser als Lösemittel $x^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 0,01802$.

Die Tatsache, daß α und β mit der molaren Entropie und dem molaren Volumen des Stoffes zusammenhängen⁹, ist für numerische Berechnungen belanglos, so daß kein Grund besteht, sich an dieser Stelle damit zu befassen.

5. Anwendungen in nullter Näherung

Wenn man sich auf Bedingungen beschränkt, die nicht zu weit vom Normzustand entfernt liegen, also Umsetzungen bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck zwischen Stoffen betrachtet, die mehr oder minder rein sind oder in Lösungen üblicher Konzentration (Größenordnung 1 kmol m^{-3}) vorliegen, dann genügt es, die chemischen Potentiale als konstant anzusehen. Schon in dieser nullten Näherung sind viele nützliche Folgerungen möglich.

1. **Stabilität von Verbindungen:** Da wir die Potentiale der Elemente (in ihren stabilsten Modifikationen) willkürlich null gesetzt haben, beschreibt das Potential $\mu(A_a B_b C_c \dots)$ einer Verbindung $A_a B_b C_c \dots$ aus den Elementen A, B, C ... die Stärke der Zerfallsneigung – den "Zerfallstrieb" – der Verbindung in die Elemente (in ihren stabilsten Modifikationen):

$$A_a B_b C_c \dots \rightarrow a A + b B + c C + \dots, \quad \mathcal{A} = \mu(A_a B_b C_c \dots) - \underbrace{a \mu_A - b \mu_B - c \mu_C - \dots}_{0}$$

Stoffe mit negativem Potential, das heißt mit negativem "Zerfallstrieb", sind folglich gegenüber dem Zerfall in die Elemente stabil. Sie entstehen umgekehrt freiwillig aus den Elementen.

2. **Beständigkeit von Zustandsformen:** Stabil ist jeweils diejenige Zustandsform eines Stoffes mit dem niedrigsten chemischen Potential. Unter Zimmerbedingungen sind z. B. Kohlenstoff als Graphit, Wasser und Ethanol als Flüssigkeiten beständig:

$$\mu/\text{kG}: \quad \begin{array}{ccc} \text{Diamant} \rightarrow \text{Graphit} & \text{H}_2\text{Olc} \rightarrow \text{H}_2\text{Oll} \leftarrow \text{H}_2\text{Olg} & \text{C}_2\text{H}_6\text{Oll} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{Olg} \\ 2,9 > 0 & -236,9 > -237,2 < -228,6 & -174,7 < -168,6 \end{array}$$

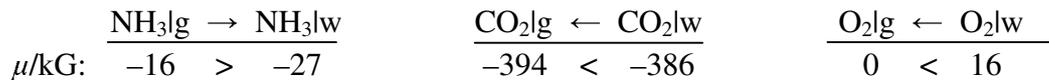
3. **Voraussage von Umsetzungen:** Um zu entscheiden, ob ein chemischer Vorgang freiwillig eintreten kann oder nicht, genügt es, die Potentialsummen im Anfangs- und Endzustand zu vergleichen. Zwei Beispiele mögen das Verfahren veranschaulichen, Binden von Kohlendioxid durch Branntkalk und die Verbrennung von Ethanol:

$$\mu/\text{kG}: \quad \begin{array}{ccc} \text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 & \text{C}_2\text{H}_6\text{Oll} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{Oll} \\ \underbrace{-604 \quad -394}_{-998} & & \underbrace{-175 \quad 3 \cdot 0}_{-175} \quad \underbrace{2 \cdot (-394) \quad 3 \cdot (-237)}_{-1499} \\ & > -1129 & > -1499 \\ \mathcal{A} = 131 \text{ kG}, & & \mathcal{A} = 1324 \text{ kG} . \end{array}$$

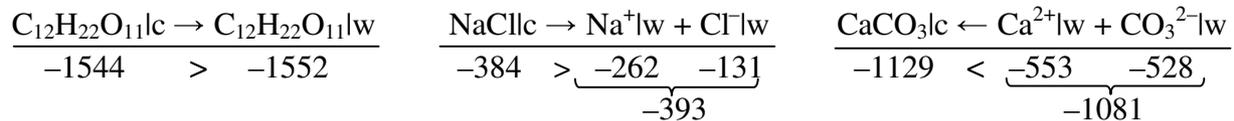
Beide Vorgänge haben also einen starken Antrieb \mathcal{A} . Wenn die Gase mit anderen Gasen (wie etwa O_2 in Luft) oder miteinander (in vergleichbaren Mengen) vermischt sind, dann sind ihre Potentiale ein wenig niedriger (um einige kG). Wegen der hohen \mathcal{A} -Werte ($\mathcal{A} \gg 10 \text{ kG}$) spielen jedoch solche kleinen Abweichungen keine Rolle. Ebenso ändert sich der Antrieb nicht nennenswert, wenn man statt des flüssigen Ethanol und des flüssigen Wassers die entsprechenden Dämpfe einsetzt: $\mathcal{A} = 1308 \text{ kG}$.

⁹ Für die Werte in der Tabelle gilt $-\alpha = \Delta_B S_B$ (molare Bildungsentropie von B) $\beta = V_B$ (molares Volumen von B).

4. Lösungsverhalten: Aus den Potentialwerten ist sofort ersichtlich, daß sich Ammoniak in Wasser leicht löst, während Kohlendioxid und Sauerstoff umgekehrt dazu neigen, sich aus wäßrigen Lösungen zu verflüchtigen¹⁰:



Ähnlich erkennt man, daß Rohrzucker und Kochsalz in Wasser löslich sind, nicht dagegen Kalkstein, der umgekehrt ausfällt, wenn Ca^{2+} und CO_3^{2-} zusammentreffen:



6. Anwendungen in erster Näherung

Wenn man die Temperatur-, Druck-, und Gehaltsabhängigkeit der chemischen Potentiale berücksichtigt, läßt dies natürlich viel weiterreichende Schlüsse zu. Wenn man sich auf lineare Ansätze beschränkt, sind die Ergebnisse numerisch zwar noch nicht sonderlich genau, aber durchaus brauchbar. Wir betrachten hierzu die vier oben angesprochenen Bereiche noch einmal.

1. Stabilität von Verbindungen: Eine Verbindung, die bei Zimmertemperatur stabil ist, braucht dies unter anderen Bedingungen nicht zu sein. Silberoxid besitzt ein schwach negatives Potential μ , während der Temperaturkoeffizient α stark positiv ist. Erwärmt man folglich das Oxid, dann kehrt sich das Vorzeichen von μ um und die Verbindung wird instabil. Die Zersetzungstemperatur T_Z , bei der μ gerade verschwindet, läßt sich leicht berechnen:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \Delta T = 0 \quad \text{oder} \quad T_Z = T_0 - \frac{\mu_0}{\alpha} \quad (6)$$

Die Werte eingesetzt, ergibt $T_Z = 298 \text{ K} - (-11,2 \text{ kG}/66,3 \text{ G K}^{-1}) = 467 \text{ K}$ (gemessen 455 K). Dieselbe Rechnung, auf Ammoniak oder Wasserdampf angewandt, liefert Zersetzungstemperaturen von 467 und 5450 K (tatsächlich 456 und 4310 K). Das Ergebnis für Wasser liegt weit außerhalb des Gültigkeitsbereichs des linearen Ansatzes ($\Delta T \ll 10^3$), ist aber trotzdem noch leidlich brauchbar.

2. Beständigkeit von Zustandsformen: Ähnlich wie Zersetzungstemperaturen kann man auch die Phasenumwandlungstemperaturen näherungsweise berechnen. Um die Siedetemperatur T_V des Ethanol's zu bestimmen, gehen wir von der Bedingung aus, daß die Potentiale von Flüssigkeit und Dampf dort übereinstimmen, $\mu_{\text{fl}} = \mu_{\text{lg}}$ oder

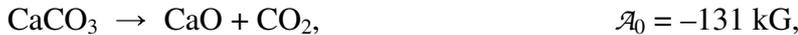
$$\mu_{0\text{fl}} + \alpha_{\text{fl}} \cdot \Delta T = \mu_{0\text{lg}} + \alpha_{\text{lg}} \cdot \Delta T \quad \text{oder} \quad T_V = T_0 - \frac{\Delta \mu_0}{\Delta \alpha} \quad (7)$$

Mit den Werten aus der Tabelle erhalten wir $T_V = [298 - \frac{(-168600) - (-174700)}{223,6 - 344,9}] \text{ K} = 348 \text{ K}$ (tatsächlich 351 K). Ähnlich ergibt sich für den Gefrier- und Siedepunkt des Wassers $T_F = 274 \text{ K}$ und $T_V = 370 \text{ K}$. Die Druckabhängigkeit der Fixpunkte erhalten wir in erster Näherung, wenn wir in der letzten Gleichung μ_0 durch $\mu_0 + \beta \cdot \Delta p$ ersetzen. So lautet die Gleichung für die Schmelzkurve

$$T_F = T_0 - \frac{\Delta \mu_0 + \Delta \beta \cdot \Delta p}{\Delta \alpha} \quad (8)$$

¹⁰ Zeichen $|\text{w}$ lies "gelöst in Wasser" oder kurz "in Wasser".

3. Voraussage von Umsetzungen: Vorgänge, bei denen aus kondensierten Stoffen Gase entstehen, werden durch eine Temperatursteigerung begünstigt, durch eine Drucksteigerung benachteiligt. Der Antrieb nimmt im ersten Falle zu, im zweiten ab. Das ergibt sich aus den früher genannten Regeln (5), $\alpha_{\text{B|c}} > \alpha_{\text{B|l}} \gg \alpha_{\text{B|g}}$ und $\beta_{\text{B|c}} < \beta_{\text{B|l}} \ll \beta_{\text{B|g}}$, nach denen der Temperaturkoeffizient des chemischen Potentials von Gasen beträchtlich niedriger liegt als der von kondensierten Stoffen, während umgekehrt der Druckkoeffizient sehr viel höher liegt. Daher wirkt sich eine Änderung dieser Parameter bei Gasen besonders stark aus. Der Zersetzungsvorgang



läuft bei Zimmertemperatur wegen des negativen Antriebs nicht ab. Da hierbei ein Gas entsteht, erwarten wir, daß der Vorgang bei hinreichend hoher Temperatur einsetzt. Der Temperaturkoeffizient α und Druckkoeffizient β des Antriebs $\mathcal{A} = -\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}$ einer Umsetzung $0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}$ ist gemäß

$$\alpha = -\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \alpha_{\text{B}}, \quad \beta = -\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \beta_{\text{B}} \quad (9)$$

berechenbar. Im betrachteten Fall ergibt sich $\alpha = \alpha(\text{CaCO}_3) - \alpha(\text{CaO}) - \alpha(\text{CO}_2) = 161 \text{ G K}^{-1}$. Die Temperatur T_z , bei der der Antrieb \mathcal{A} sein Vorzeichen wechselt und das Carbonat sich zu zersetzen beginnt, erhalten wir aus der Gleichung

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha \cdot \Delta T = 0 \quad \text{oder} \quad T_z = T_0 - \frac{\mathcal{A}_0}{\alpha}. \quad (10)$$

Einsetzen des \mathcal{A}_0 - und α -Wertes liefert $T_z = 1110 \text{ K}$ oder $\vartheta_z \approx 840^\circ\text{C}$ (gemessen 880°C). Die Zersetzung wird durch Drucksenkung begünstigt. Zur Berechnung des Druckeinflusses braucht man nur \mathcal{A}_0 in Gleichung (10) durch $\mathcal{A}_0 + \beta \cdot \Delta p$ zu ersetzen. Allerdings ist der Anwendungsbereich dieser linearen Formel nur sehr beschränkt, wenn Gase an der Umsetzung beteiligt sind, $\Delta p \ll p_0$.

4. Lösungsverhalten: Die Lösungstendenz eines Gases B in einem Lösemittel A wird wegen $\beta_{\text{B|A}} \ll \beta_{\text{B|g}}$ (Regel (5)) durch Drucksteigerung stark erhöht. Ähnlich sieht man durch Vergleich der β -Werte,

$$\beta / (10^{-6} \text{ G Pa}^{-1}) \quad \begin{array}{c} \text{NaCl|c} \rightarrow \text{Na}^+|\text{w} + \text{Cl}^-|\text{w} \\ \hline 27 \quad \underbrace{-2 \quad 18}_{16} \\ \beta = 11 \cdot 10^{-6} \text{ G Pa}^{-1} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CaCO}_3|\text{c} \leftarrow \text{Ca}^{2+}|\text{w} + \text{CO}_3^{2-}|\text{w} \\ \hline 37 \quad \underbrace{-18 \quad -4}_{-22} \\ \beta = 59 \cdot 10^{-6} \text{ G Pa}^{-1} \end{array}$$

daß erhöhter Druck sowohl beim Natriumchlorid als auch beim Calciumcarbonat die Auflösung begünstigt. Bei Anwendung der Regel $\alpha_{\text{B|A}} \gg \alpha_{\text{B|g}}$ muß man vorsichtiger sein, da der tabellierte $\alpha_{\text{B|A}}$ -Wert für eine Molalität von 1 mol kg^{-1} gilt, der Koeffizient aber im Gegensatz zu $\beta_{\text{B|A}}$ mit sinkendem Gehalt ziemlich stark abfällt, so daß $\alpha_{\text{B|g}}$ dann unterschritten werden kann. Mit den im nächsten Abschnitt besprochenen Mitteln lassen sich auch Fragen dieser Art leicht lösen.

7. Zweite Grundannahme, Massenwirkung

Beim Vergleich der Tabellenwerte fällt auf, daß der Druckkoeffizient $\beta_{B|g}$ für alle Gase denselben Wert hat. Ebenso sind die Gehaltskoeffizienten $\gamma_{B|c} = \gamma_{B|l} = \gamma_{B|g}$ für alle Stoffe im reinen Zustand ($x = 1$) gleich und die Gehaltskoeffizienten $\gamma_{B|A}$ für alle in demselben Lösemittel A gelösten Stoffe. Diese Regelmäßigkeit ist Ausdruck einer gemeinsamen Grundstruktur der Koeffizienten:

$$\left. \begin{array}{ll} \beta = RT/p & \text{bei Gasen} \\ \gamma = RT/x & \text{bei gelösten Stoffen} \end{array} \right\} \text{für kleine Konzentrationen,} \quad (11)$$

$$\gamma = RT/x \quad \text{beim Lösemittel für } x \approx 1, \quad (12)$$

$$\gamma = RT/x \quad \text{beim Lösemittel für } x \approx 1, \quad (13)$$

in der überall dieselbe Temperaturfunktion¹¹ RT auftritt. Die Größe $R = 8,314 \text{ G K}^{-1}$ fassen wir als eine durch die angegebenen Gleichungen definierte Naturkonstante auf. Da wir das Ziel haben, im Hinblick auf die rasche Anwendbarkeit von möglichst zentralen Annahmen auszugehen, soll die Frage, ob und wie man diese Beziehungen zusammenfassen oder auf ein allgemeineres Gesetz zurückführen kann, hier zurückgestellt werden. Wir machen vielmehr die Gültigkeit der obigen Gleichungen zur Grundlage aller weiteren Herleitungen.

Die Beziehungen drücken die Erscheinung, die der Chemiker Massenwirkung nennt, als Eigenschaft des chemischen Potentials aus. Durch Integration erhalten wir eine Reihe von Gleichungen, die wir als *Massenwirkungsformeln* bezeichnen:

$$\left. \begin{array}{ll} \mu = \mu_0 + RT \ln(p/p_0) & \text{bei Gasen} \\ \mu = \mu_0 + RT \ln(x/x_0) & \text{bei gelösten Stoffen} \end{array} \right\} \text{für kleine Konzentrationen,} \quad (14)$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(x/x_0) \quad \text{bei gelösten Stoffen} \quad (15)$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(x/x_0) \quad \text{beim Lösemittel für } x, x_0 \approx 1 \quad (16)$$

Diese Gleichungen werden in vielen Varianten benutzt. Man kann etwa bei dünnen Gasen wegen der Proportionalität von Druck und Konzentration, $c \sim p$, den Quotienten p/p_0 durch c/c_0 ersetzen oder in Gasgemischen die Variablen p und x_B zum Teildruck $p_B = p \cdot x_B$ zusammenfassen,

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(p/p_0) + RT \ln(x/x_0) = \mu_0 + RT \ln(p_B/p_{0,B}) . \quad (17)$$

Da für kleine Konzentrationen c eines gelösten Stoffes Mengengehalt x , Massengehalt w , Molalität b usw. alle einander proportional sind, $c \sim x \sim w \sim b \sim \dots$, läßt sich der Quotient x/x_0 auch durch Quotienten der anderen Größen ersetzen:

$$x/x_0 = c/c_0 = w/w_0 = b/b_0 = \dots \quad \text{für kleine Konzentrationen.}$$

Wenn wir in Gleichung (16) $x_0 = 1$ und $x = 1 - x_F$ setzen, wobei x_F den Mengengehalt aller im Lösemittel enthaltenen Fremdstoffe bezeichnet, geht diese in die lineare Beziehung über:

$$\mu = \mu_0 - RT x_F . \quad (18)$$

Diese Gleichung wäre zu benutzen, wenn man den osmotischen Druck, die Gefrierpunktserniedrigung oder andere kolligative Eigenschaften berechnen wollte.

¹¹ Wenn man eine empirische Temperatur ϑ benutzt, um nicht auf die thermodynamische Temperatur T vorzugreifen, wäre RT durch einen für verschiedene Temperaturen ϑ zu messenden und zu tabellierenden Koeffizienten $\mathcal{R}(\vartheta)$ zu ersetzen.

8. Anwendung der Massenwirkungsformeln

1. Massenwirkungsgesetz: Der wichtigste Anwendungsfall ist die Herleitung des Massenwirkungsgesetzes. Wir betrachten als konkretes Beispiel wieder die Auflösung des Calciumcarbonats, wobei wir zur Berechnung der Potentiale von den tabellierten Normwerten bei der Molalität $b_0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ ausgehen,

	1	2	3	
	$\text{CaCO}_3 \text{c}$	$\rightarrow \text{Ca}^{2+} \text{w}$	$+$	$\text{CO}_3^{2-} \text{w}$
μ_0/kG :	- 1129	- 553		- 528
$\alpha/(\text{G K}^{-1})$	262	- 34		501
$\beta/(10^{-6} \text{ G Pa}^{-1})$	37	- 18		- 4
				$\mathcal{A}_0 = - 48 \text{ kG}$
				$\alpha = - 205 \text{ GK}^{-1}$,
				$\beta = + 59 \cdot 10^{-6} \text{ G Pa}^{-1}$.

Zur Abkürzung der Schreibweise denken wir uns die Stoffe numeriert. Im Gleichgewicht verschwindet der Antrieb,

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \mu_1 - \mu_2 - \mu_3 = \mu_{1,0} - [\mu_{2,0} + RT \ln(b_2/b_0)] - [\mu_{3,0} + RT \ln(b_3/b_0)] \\ &= \mathcal{A}_0 - RT \ln(b_2 b_3 / b_0^2) = 0. \end{aligned}$$

Auflösen nach dem Produkt $b_2 b_3$ liefert das Massenwirkungsgesetz für diesen Vorgang:

$$b(\text{Ca}^{2+}) \cdot b(\text{CO}_3^{2-}) = \mathcal{K} \quad \text{mit} \quad \mathcal{K} = b_0^2 e^{\mathcal{A}_0/(RT)} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}.$$

Für die Molalität b_s der gesättigten Lösung gilt:

$$b_s = \sqrt{\mathcal{K}} = b_0 e^{\mathcal{A}_0/(2RT)} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}.$$

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit erhalten wir, wenn wir im Exponenten \mathcal{A}_0 durch $\mathcal{A}_0 + \alpha \Delta T + \beta \Delta p$ ersetzen. Für siedendes Wasser oder für einen Druck von 10^8 Pa wie er in den Tiefseegräben herrscht, errechnen wir beispielsweise

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= - 63 \text{ kG}, & b_s &= 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} & \text{bei } 100 \text{ }^\circ\text{C}, \\ \mathcal{A} &= - 42 \text{ kG}, & b_s &= 21 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} & \text{bei } 1000 \text{ bar}. \end{aligned}$$

2. Dampfdruckkurve: Um den Dampfdruck einer Flüssigkeit zu berechnen, greifen wir auf die Bedingung $\mu_{\text{fl}}(p) = \mu_{\text{lg}}(p)$ zurück. Da der Druckkoeffizient β_{fl} gegen β_{lg} vernachlässigbar ist, $\beta_{\text{fl}} \ll \beta_{\text{lg}}$, kann man das Potential der Flüssigkeit als druckunabhängig ansehen,

$$\mu_{0\text{fl}} = \mu_{0\text{lg}} + RT \ln(p/p_0) \quad \text{oder, aufgelöst nach } p, \quad p = p_0 \cdot e^{-\Delta\mu_0/(RT)}.$$

Wenn man den Ausdruck $\Delta\mu_0 = \mu_{0\text{lg}} - \mu_{0\text{fl}}$ durch $\Delta\mu_0 + \Delta\alpha \Delta T$ ersetzt, ergibt sich die übliche Dampfdruckformel, wenn auch in einer unüblichen Schreibweise (Bild 3):

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_0 + \Delta\alpha \cdot \Delta T}{RT}\right). \quad (\text{AUGUSTSche Dampfdruckformel}^{12}) \quad (19)$$

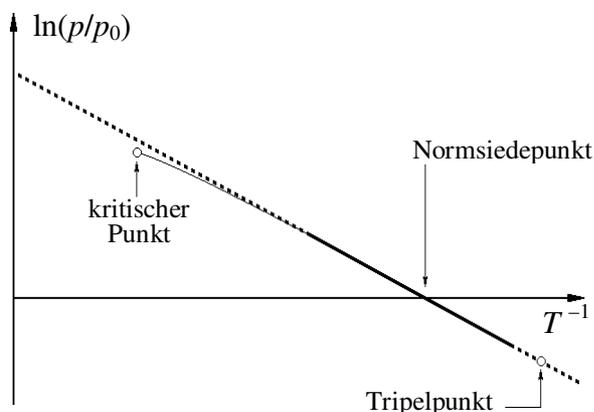


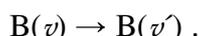
Bild 3: Dampfdruckkurve, beobachtet (dünne Linie) und nach Gleichung (19) berechnet (dicke Linie). Der Schnittpunkt mit der T^{-1} -Achse ist gerade der Normsiedepunkt, wenn man für p_0 den Normdruck wählt. μ und α wie üblich durch Enthalpie und Entropie zu ersetzen, vereinfacht weder die Formel noch erweitert es ihren Anwendungsbereich.

¹² Die von AUGUST 1828 angegebenen Formel hatte die Gestalt: $\lg\{p\} = -A/(\vartheta + C) + B$. Die Größen A, B, C waren empirisch zu bestimmende Parameter; ϑ bedeutet die Celsiustemperatur, $\{p\}$ den Zahlenwert des Druckes.

3. Einfrieren einer Molekelschwingung: Als einfachstes Beispiel betrachten wir ein zweiatomiges Gas B und fassen alle Gasteilchen, die sich in demselben Schwingungszustand mit der Schwingungsquantenzahl ν befinden, als Molekeln eines Stoffes $B(\nu)$ auf und das ganze Gas als ein Gemisch dieser Stoffe¹³. Da sich die einzelnen Stoffe $B(\nu)$ chemisch nicht voneinander unterscheiden, ordnen wir ihnen dasselbe Grundpotential μ_0 zu. Die unterschiedliche Energie in den verschiedenen Schwingungszuständen ν berücksichtigen wir durch ein entsprechendes Glied, wobei wir der Einfachheit halber die Schwingung als harmonisch ansehen:

$$\mu_0(\nu) = \mu_0(0) + N_A h\nu \cdot \nu.$$

Die Änderungen des Schwingungszustandes der Teilchen durch Zusammenstöße untereinander erscheinen dann als Reaktionen von folgender Art:



Nach kurzer Zeit stellt sich für alle diese Reaktionen Gleichgewicht ein. Das chemische Potential μ wird für alle Stoffe $B(\nu)$ gleich, $\mu = \mu(\nu) = \mu(0)$, das heißt, wenn wir für $\mu(\nu)$ und $\mu(0)$ die Massenwirkungformeln berücksichtigen:

$$\mu = \mu_0(0) + N_A h\nu \cdot \nu + RT \ln \frac{c(\nu)}{c_0} = \mu_0(0) + RT \ln \frac{c(0)}{c_0}. \quad (20)$$

Durch Auflösen nach $c(\nu)$ erhalten wir $c(\nu) = c(0) q^\nu$ mit $q = e^{-h\nu/(kT)} < 1$ und durch Summieren aller $c(\nu)$ die Gesamtkonzentration c des Gases B:

$$c = \sum_{\nu=0}^{\infty} c(0) \cdot q^\nu = c(0) \cdot \frac{1}{1-q} = \frac{c(0)}{1 - e^{-h\nu/(kT)}}.$$

$[1 - e^{-h\nu/(kT)}]^{-1}$ ist die *Schwingungszustandssumme*. Für den Bruchteil $x(0) = c(0)/c$ der im Schwingungsgrundzustand befindlichen Molekeln, $B(0)$, ergibt sich (Bild 4a):

$$x(0) = 1 - e^{-h\nu/(kT)}. \quad (21)$$

Wenn man umgekehrt $c(0) = c \cdot x(0)$ in Gleichung (20) einsetzt, erhält man neben den beiden Gliedern $\mu_0(0)$ und $RT \ln(c/c_0)$ ein drittes, das den Beitrag $\mu_s(T)$ der Molekelschwingung zum chemischen Potential μ des Gases B beschreibt:

$$\mu_s(T) = RT \ln(1 - e^{-h\nu/(kT)}).$$

Natürlich könnte man – sofern der Bezug zur Entropie S und der Wärmekapazität C hergestellt ist – durch einmaliges oder zweimaliges Ableiten des Schwingungsgliedes $\mu_s(T)$ nach T den Schwingungsbeitrag zur molaren Entropie, $S_s = -d\mu_s/dT$, bzw. zur molaren Wärmekapazität, $C_s = -T(d^2\mu_s/dT^2)$, (vgl. Bild 4b), berechnen. In der chemischen Dynamik sind diese Größen jedoch von untergeordneter Bedeutung und werden daher im Rahmen des hier vorgestellten Kurses nicht erörtert.

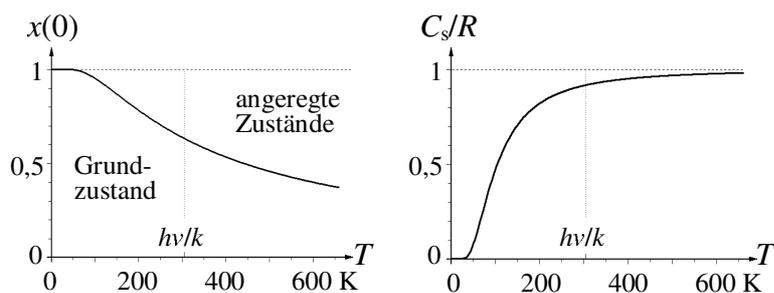


Bild 4: Einfrieren einer Molekelschwingung

a) Links: Dargestellt ist für I_2 -Dampf der Anteil $x(0)$ der Molekeln im Schwingungsgrundzustand ($\nu = 0$), bezogen auf die Gesamtzahl aller I_2 -Molekeln. Für Temperaturen unter 50 K befinden sich praktisch alle Molekeln im Grundzustand.

b) Rechts: Beitrag $C_s(T)$ der Molekelschwingung zur molaren Wärmekapazität des I_2 -Dampfes.

¹³ Gleichgewichtsgemische dieser Art zu betrachten, hat eine lange Tradition [vgl. etwa A. EINSTEIN, Verhandl. d. Deutschen Phys. Gesellschaft **12** (1914) 820].

4. MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung: Um die Verteilung der Molekelgeschwindigkeiten in einem Gas herzuleiten, benutzen wir einen Kunstgriff. Wir fassen alle Teilchen mit gleicher Geschwindigkeit \vec{v} als Molekeln eines Stoffes $B(\vec{v})$ auf und das ganze Gas als ein Gemisch vieler solcher Stoffe¹⁴. Da sich in verschiedene Richtungen bewegte Teilchen chemisch nicht voneinander unterscheiden, ordnen wir ihnen dasselbe Grundpotential μ_0 zu. Die unterschiedliche Energie bei verschiedenen Geschwindigkeitsbeträgen $v = |\vec{v}|$ berücksichtigen wir durch ein entsprechendes Glied¹⁵:

$$\mu_0(\vec{v}) = \mu_0(0) + \frac{1}{2}Mv^2.$$

Die Geschwindigkeitsänderungen der Teilchen durch die vielfältigen Zusammenstöße untereinander oder mit den Wänden erscheinen dann als Reaktionen von folgender Art:



Wenn wir das Gas nicht durch Rühren oder andere Eingriffe dauernd stören, dann stellt sich in kurzer Zeit für alle diese Reaktionen Gleichgewicht ein. Das chemische Potential wird für alle Stoffe $B(\vec{v})$ gleich, $\mu(\vec{v}) = \mu(0)$, das heißt, wenn wir die Massenwirkungsformeln berücksichtigen:

$$\mu(\vec{v}) = \mu_0(0) + \frac{1}{2}Mv^2 + RT \ln \frac{c(\vec{v})}{c_0} = \mu_0(0) + RT \ln \frac{c(0)}{c_0}.$$

Durch Auflösen nach $c(\vec{v})$ gelangen wir zu der gesuchten Verteilung:

$$c(\vec{v}) = c(0) \cdot \exp\left(-\frac{1/2Mv^2}{RT}\right) = c(0) \cdot e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}.$$

Wenn wir $c(\vec{v})$ als Punktdichte im dreidimensionalen Geschwindigkeitsraum darstellen, erhalten wir mit $m = m(\text{N}_2)$ und $T = 298 \text{ K}$ die in Bild 5 wiedergegebene kugelige Punktwolke.

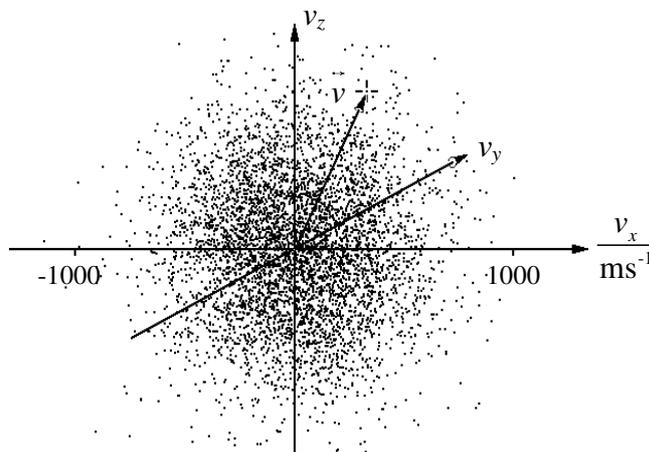


Bild 5: Verteilung der Geschwindigkeiten von Stickstoffmolekeln bei 298 K

– Ende des Vortragstextes –

¹⁴ Da die Zahl der Teilchen, die *genau* die Geschwindigkeit \vec{v} besitzt, strenggenommen null ist, denken wir uns den Geschwindigkeitsraum in ein Würfelgitter mit der Kantenlänge Δv zerlegt. Δv sollte klein sein gegen die Breite der Geschwindigkeitsverteilung. Für Zimmerluft ist $\Delta v = 1 \text{ m/s}$ ein brauchbarer Wert. Alle Teilchen, deren Geschwindigkeitsvektoren innerhalb eines solchen Würfels enden, fassen wir als Molekeln desselben Stoffes $B(\vec{v})$ auf, wobei als Argument \vec{v} der zum Mittelpunkt des Würfels weisende Geschwindigkeitsvektor gewählt sein mag.

¹⁵ Genau genommen ist dieses Potential kein rein chemisches mehr, sondern ein dem *elektrochemischen* Potential entsprechendes *mechanochemisches* Potential, in dem Impuls \vec{p} und Geschwindigkeit \vec{v} anstelle von Ladung q und elektrischem Potential ϕ auftreten.