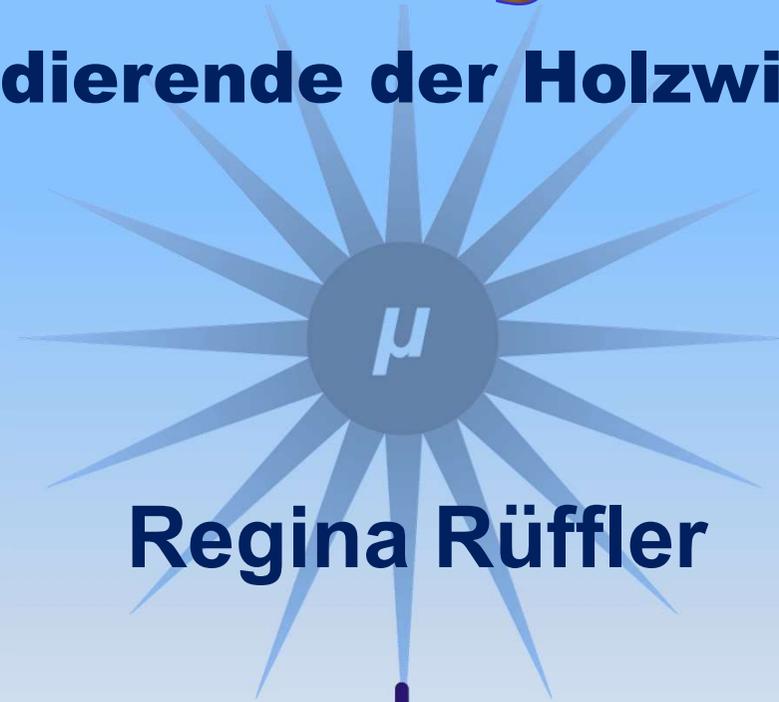


# Thermodynamik

**für Studierende der Holzwirtschaft**



**Regina Rüffler**

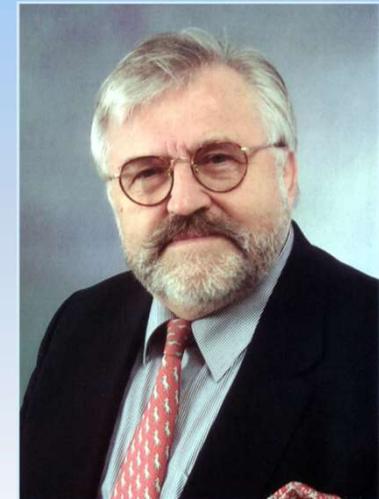


## Job-Stiftung



Auch, wenn der Nutzen der Thermodynamik außer Frage steht, so wird sie doch allgemein und nicht nur von Studierenden als schwierige Wissenschaft empfunden.

Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde Anfang 2002 von Eduard Job, einem mittelständigen Unternehmer auf dem Gebiet des Brandschutzes, eine Stiftung ins Leben gerufen. Inzwischen wird die Stiftung von seinem Bruder Norbert Job fortgeführt.



## Job-Stiftung

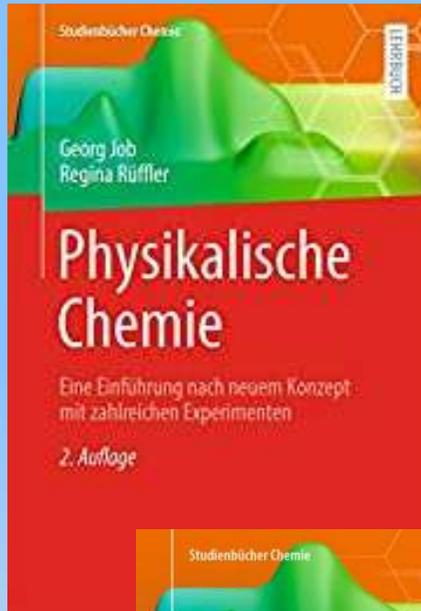
Die Eduard-Job-Stiftung für Thermo- und Stoffdynamik vertritt ein neues Lehrkonzept, das den Einstieg in die Thematik wesentlich erleichtert.

[www.job-stiftung.de](http://www.job-stiftung.de)



Um eine Blume umzutopfen, bemüht die klassische Thermodynamik zuweilen einen Bagger.

Dabei wird konsequent an Beispiele aus dem Alltag und vor allem an eine Vielzahl von Demonstrations- experimenten angeknüpft.

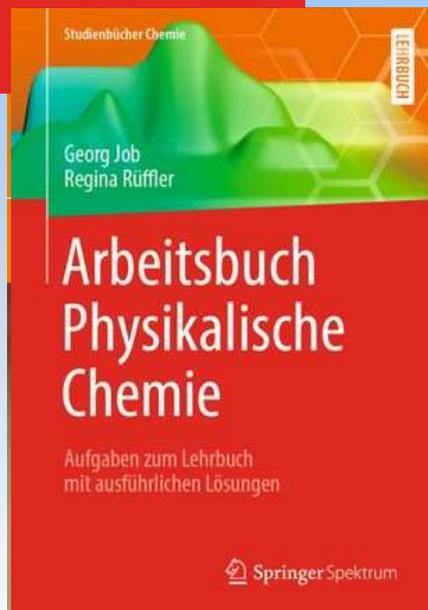


**Georg Job, Regina Rüffler**  
**Physikalische Chemie**

**Eine Einführung nach neuem Konzept  
mit zahlreichen Experimenten**

**Springer-Verlag, Studienbücher Chemie**

**ISBN 978-3-658-32935-8**



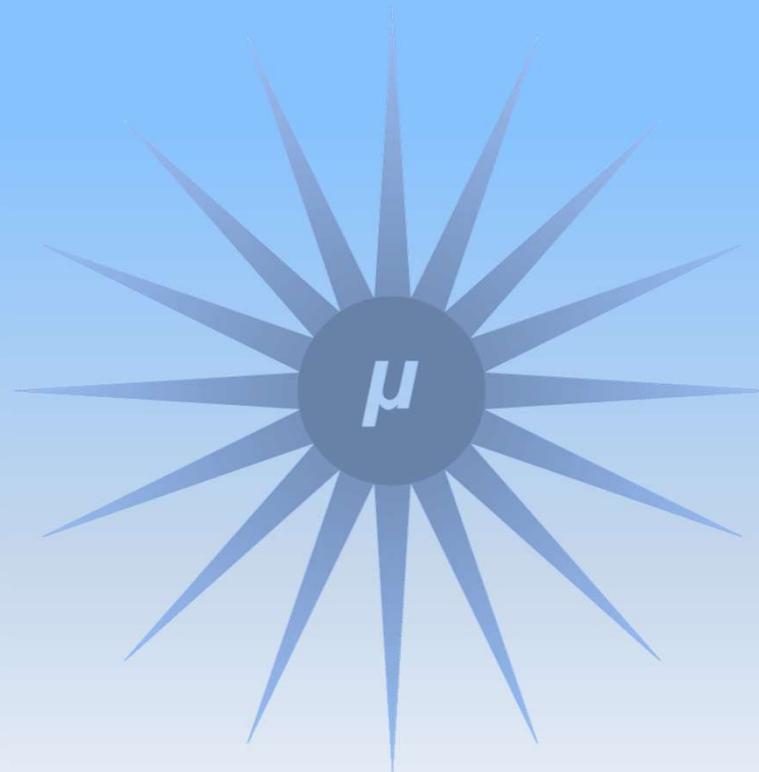
**Georg Job, Regina Rüffler**  
**Arbeitsbuch Physikalische Chemie**

**Aufgaben zum Lehrbuch mit ausführlichen  
Lösungen**

**Springer-Verlag, Studienbücher Chemie**

**ISBN 978-3-658-25109-3**

# 1. Einführung



## Stoffdynamik

Lehre von den stofflichen Umbildungen und den sie treibenden „Kräften“, behandelt werden

- Gleichgewichtszustände (*Statik*, auch „(chemische) *Thermodynamik*“ genannt),
- der zeitliche Ablauf stofflicher Veränderungen (*Kinetik*),
- der Einfluss elektrischer Felder (*Elektrochemie*);

sie erlaubt es zum Beispiel grundsätzlich vorauszuberechnen,

- ob eine ins Auge gefasste stoffliche Veränderung freiwillig überhaupt möglich ist,
- welchen Einfluss Temperatur, Druck usw. auf den Reaktionsablauf haben (z. B. Holz Trocknung),
- wie viel Energie ein chemischer Prozess benötigt oder zu liefern vermag (z. B. Verbrennung von Kaminholz)



## Verschiedene Betrachtungsebenen

1. *phänomenologisch*, indem man das makroskopische Geschehen unmittelbar beobachtet;



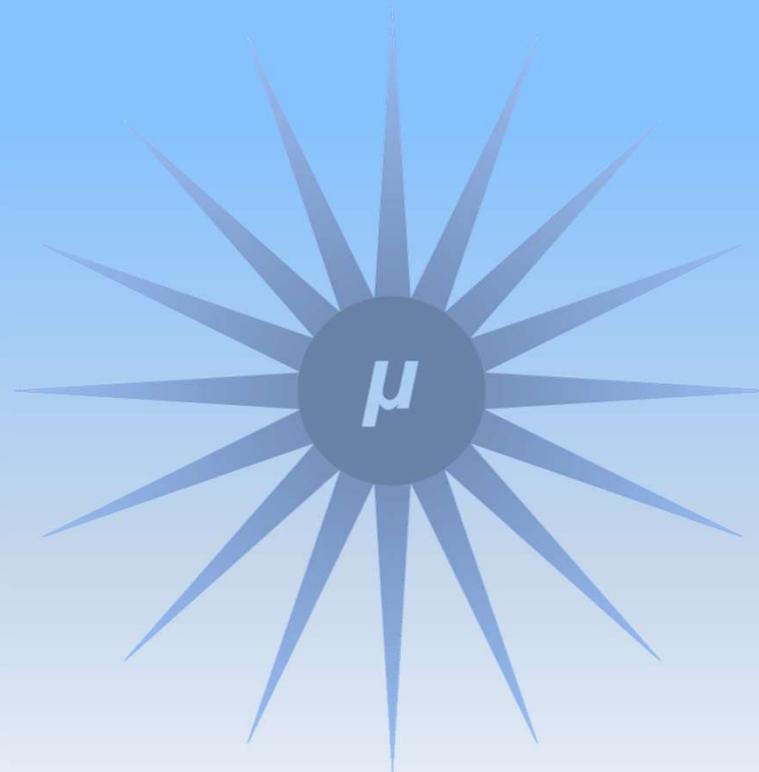
2. *molekularkinetisch*, indem man die reagierenden Stoffe als mehr oder minder geordnete Verbände von Atomen auffasst und die Atome als kleine, einander anziehende Teilchen, die sich regellos bewegen und sich stets in der Richtung umzugruppieren versuchen, in der ein statistisch wahrscheinlicherer Zustand entsteht;



3. *bindungstheoretisch*, indem man die Regeln, nach denen die verschiedenen Atomarten zu einem Molekül, Kristallverband etc. in mehr oder minder festen Zahlenverhältnissen, Abständen und Winkeln zusammentreten, in den Vordergrund rückt



## 2. Erste Grundbegriffe

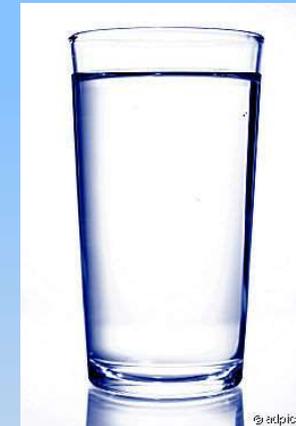


# Stoffe

**Stoffe:** Materiearten und deren tatsächliche oder gedachte Komponenten

Man unterscheidet:

**homogene Stoffe:** makroskopische Eigenschaften wie Dichte, Brechungsindex usw. in allen Bereichen gleich, z. B. ein Trinkglas, das Wasser darin, Luft, Edelstahl usw.



**heterogene Stoffe:** deutlich ungleichartige Bereiche, z.B. Holzbrett, Betonblock, Nebel, Baustahl usw.

### Grundstoffe

gedankliche Zerlegung eines Stücks Materie in gewisse stoffliche Bestandteile, die selbst wieder zerlegt werden können usw.

auf jeder Stufe gewisse Stoffe als **Grundstoffe** A, B, C, ... wählbar, aus denen man sich alle übrigen zu dieser Stufe gehörenden Stoffe aufgebaut denken kann, während keiner der Grundstoffe durch andere seinesgleichen darstellbar sein soll

Zuordnung einer **Gehaltsformel** zum jeweiligen Stoff



**Gehaltszahlen**  $g_i = \alpha, \beta, \gamma, \dots$  drücken das Mengenverhältnis aus,

$$\alpha:\beta:\gamma:\dots = n_A:n_B:n_C:\dots,$$

mit dem jeder der Grundstoffe am Aufbau beteiligt ist

## „Versuch“ 1.1



Querschliff durch Granit

**Stoffe in der Welt der Geologie: Gesteine,**  
zugehörige **Grundstoffe: Minerale**

„petrographische Gehaltsformel“:  $[Q_{0,3}Bi_{0,15}AlkF_{0,15}Plag_{0,4}]$

**Q:** farbloser Quarz

**Bi:** dunkler Biotit

**AlkF:** bräunlicher Alkali-Feldspat

**Plag:** fahlbeiger Plagioglas



## Welt der Chemie

**Grundstoffe:** rund 100 chemische *Elemente*:

Wasserstoff H, Helium He, ..., Kohlenstoff C, ...

„Gesetz der multiplen Proportionen“:

Mengenverhältnis der Elemente in den Gehaltsformeln der Einzelstoffe nicht stetig veränderlich, sondern ganzzahlig gequantelt

Beispiele für Gehaltsformeln von *chemischen Substanzen*:



Gehaltsformeln auf dieser Ebene entsprechen der Verhältnisformel oder sind (ganzzahlige) Vielfache davon

Beispiel: Formaldehyd:  $\text{CH}_2\text{O}$

Essigsäure:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  [=  $(\text{CH}_2\text{O})_2$ ]

Glucose:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  [=  $(\text{CH}_2\text{O})_6$ ]

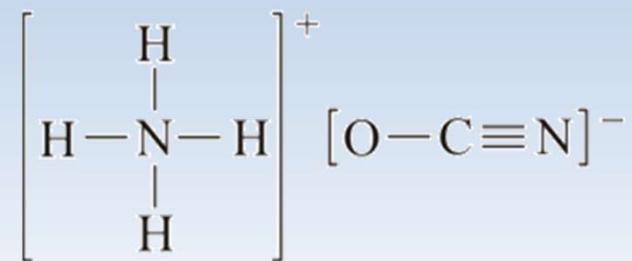


## Strukturisomerie

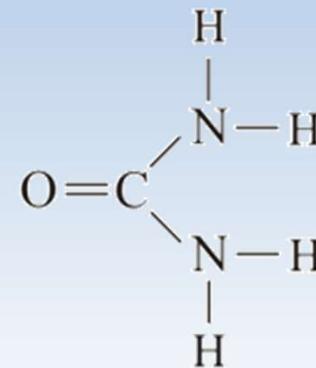
Angabe von Art und Anteil der Bestandteile reicht oft noch nicht aus, um jeweiligen Stoff vollständig zu kennzeichnen, sodass weitere Merkmale herangezogen werden müssen, z. B. räumliche Verknüpfung der Grundstoffatome

Beispiel: *Strukturisomere* Ammoniumcyanat und Harnstoff: gleiche Gehaltsformel,  $\text{CH}_4\text{ON}_2$ , aber unterschiedliche Struktur

Ammoniumcyanat



Harnstoff



## Ionen

viele chemische Substanzen gelten als aus Stoffen einer etwas niedrigeren Stufe aufgebaut, den sog. **Ionen**

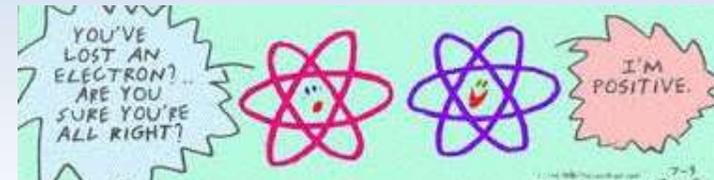
Beispiel: Kochsalz  $\text{NaCl} = [\text{Na}]^+[\text{Cl}]^-$  oder auch Kalkstein  $\text{CaCO}_3 = [\text{Ca}]^{2+}[\text{CO}_3]^{2-}$

erforderlich, einen neuen Grundstoff einzuführen, dessen Zusammensetzung sich nicht mittels der chemischen Elemente ausdrücken lässt: die **Elektronen**

negativen Ionen wie Chlorid- oder Phosphationen wären dann folgerichtig die folgenden Gehaltsformeln zuzuweisen,



positiven Ionen, etwa Natrium- oder Uranylionen, denen Elektronen fehlen, entsprechend die Formeln



# Messung

**Messung:** Bestimmung des Wertes einer Größe

Beispiel: Länge eines Tisches, Höhe eines Berges, Atomabstand in einem Kristallgitter usw. nach ganz unterschiedlichen Verfahren ermittelt, jedoch alle der *Größenart* Länge zuzurechnen

Länge schon in der Umgangssprache als *metrischer* Begriff gebraucht, d. h. Begriff, der beobachtbares Merkmal quantifiziert

**Werte:** ganzes oder gebrochenes Vielfaches einer passend gewählten Einheit

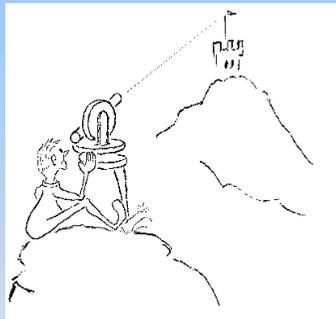
Wilhelm OSTWALD (1908): „[Es ist] äußerst leicht, die Extensitätsfaktoren [Strecken, Volumen, ...] zu messen. Man wählt irgendein Stück von ihnen als Einheit und fügt so viele Einheiten zusammen, bis ihre Gesamtheit dem zu messenden Werte gleich ist. Ist die Einheit ein zu grobes Maß, so bildet man entsprechend kleinere Einheiten, am einfachsten solche, die  $1/10$ ,  $1/100$ ,  $1/1000$  usw. der ursprünglichen Einheit betragen.“

## Messverfahren

seit jeher üblich, die Länge eines Weges **direkt** zu messen, indem man die Schritte zählt, die notwendig sind, um den Weg abzuschreiten



„willkürliche Einheit“ im Sinne OSTWALDS: ein **Schritt**, Angabe in SI-Einheiten, wenn man als Schrittweite gerade 1 Meter wählt



Wert einer Größe oft **indirekt** ermittelt, d. h. durch Berechnung aus anderen gemessenen Größen  
 Beispiel: Geodäsie: Längen und Höhen durch Berechnung aus gemessenen Winkeln bestimmt

für Gebrauch im Handwerk, in den Naturwissenschaften usw. genaue Vereinbarungen bezüglich einer bestimmten Größe notwendig  
 Verfahren, das einem Begriff eine meist gleichnamige Größe zuordnet: **Metrisierung**

## Direkte Metrisierung

qualitativ erfasster Begriff durch Vereinbarung einer geeigneten Messvorschrift quantifiziert; übliche Vorgehensweise bei Größen, die man als Grundbegriffe betrachtet, wie Länge, Dauer, Masse usw.

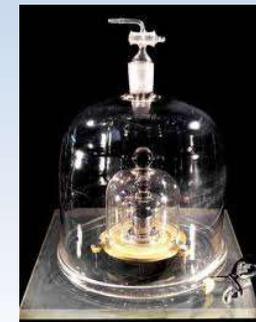
Beispiel: Begriff *Gewicht*: im Alltag Bezeichnung für Bestreben eines Gegenstands nach unten zu sinken, drei Vereinbarungen erforderlich

a) *Vorzeichen*: Gewicht eines Dinges, das – losgelassen – abwärts sinkt, positiv,  $G > 0$ ; Ballon, der aufwärts strebt, negativ,  $G < 0$ ; Ding, das schwebt,  $G = 0$

b) *Summe*: zwei Dinge mit den Gewichten  $G_1$  und  $G_2$  zusammengefasst, sodass sie nur gemeinsam steigen oder sinken können  $\Rightarrow$

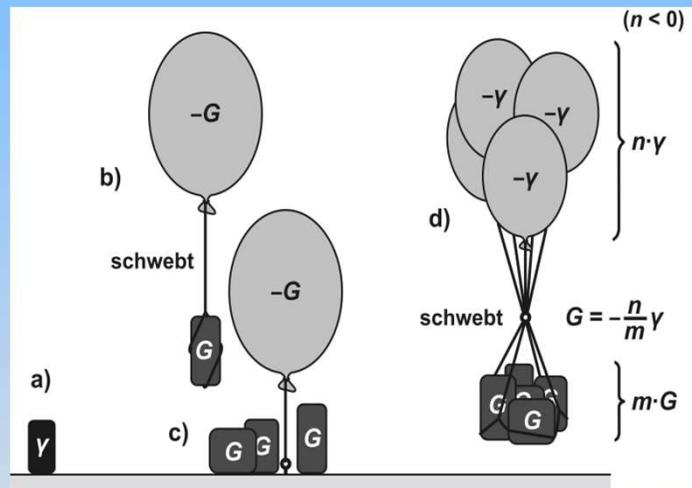
$$G_{\text{ges}} = G_1 + G_2$$

c) *Einheit*: zur Verkörperung der Gewichtseinheit  $\gamma$  irgendein Ding geeignet, dessen Gewicht unveränderlich ist, z. B. „Urkilogramm“ in Paris



### Gewicht direkt metrisiert

diese wenigen Vereinbarungen genügen, um den Begriff *Gewicht*, wie er in der Umgangssprache verwendet wird, *direkt zu metrisieren* (d.h. ihm ohne Rückgriff auf andere Größen ein Maß  $G$  zuzuordnen)



Gewicht  $G$  eines Dinges *messen* heißt, festzustellen, wievielmals es ist als dasjenige, das die Gewichtseinheit  $\gamma$  verkörpert, *direkt messen* heißt, dass der Wert durch direkten Vergleich mit der Einheit ermittelt wird, hier mit Hilfe von Ballonen

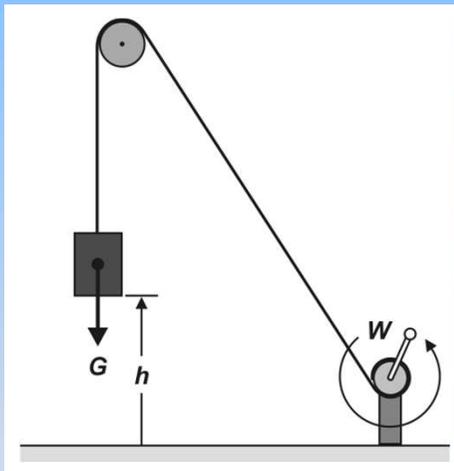
$$G_{\text{ges}} = m \cdot G + n \cdot \gamma = 0 \quad \text{oder} \quad G = (-n/m) \cdot \gamma$$

Vereinfachung des Messvorganges durch passend gestaffelten Gewichtssatz und gleicharmige Waage

## Indirekte Metrisierung

meisten physikalischen Größen durch *indirekte Metrisierung* gebildet, d. h. als *abgeleitete Begriffe* erklärt

Beispiel: Dichte (genauer gesagt Massendichte)  $\rho$  eines homogenen Körpers als Quotient aus Masse  $m$  und Volumen  $V$  definiert,  $\rho = m/V$



im Falle des Gewichts indirekte Einführung etwa über die Energie  $W$  möglich, die man braucht, um einen Gegenstand entgegen seinem Gewicht um ein Stück  $h$  anzuheben

je größer das Gewicht, desto größer der Energieaufwand  $W$ , sodass man über  $W$  auf das Gewicht eines Dinges schließen kann

da  $W$  der Hubhöhe  $h$  proportional ist, jedenfalls solange  $h$  klein bleibt, eignet sich zwar nicht  $W$  selbst, aber der Quotient

$$G = W/h \quad (\text{Einheit: J m}^{-1})$$

als Maß für das Gewicht

## Gewicht indirekt metrisiert

für große Hubhöhen  $h$  sind  $W$  und  $h$  nicht mehr proportional, denn Gewicht – Neigung, zu Boden zu sinken – nimmt in großen Höhen ab, Definition der Größe  $G$  kann weiterhin benutzt werden, indem man einsetzt:

$$G = \Delta W / \Delta h$$

$\Delta W = W_2 - W_1$ : Mehraufwand an Energie, wenn Hubhöhe um ein kleines Stück  $\Delta h$  zunimmt

um anzudeuten, dass Differenzen  $\Delta W$  und  $\Delta h$  klein gedacht sind, ersetzt man Differenzzeichen  $\Delta$  durch Differenzialzeichen  $d$

$$G = \frac{dW}{dh} \quad \text{oder ausführlicher} \quad G(h) = \frac{dW(h)}{dh}$$

auch wenn es mathematisch nicht ganz einwandfrei ist, wollen wir uns Differenziale einfach als sehr kleine Differenzen denken

## Gewicht indirekt metrisiert

um ein Ding zu heben, muss man es in Bewegung setzen, dies kostet Energie, umso mehr, je größer die erreichte Geschwindigkeit  $v$  ist  
 $\Rightarrow W$  hängt nicht nur von  $h$ , sondern auch von  $v$  ab, ausgedrückt durch  $W(h, v)$

Erweiterung der Definition zur Einführung des Gewichts:

$$G = \frac{\partial W(h, v)}{\partial h} \quad \text{oder auch} \quad G = \left( \frac{\partial W}{\partial h} \right)_v$$

Ersatz der geraden Differenzialzeichen  $d$  durch runde  $\partial$  bedeutet, dass bei Bildung der Ableitung nur die im Nenner stehende unabhängige Größe (hier  $h$ ) als veränderlich zu behandeln ist, während die übrigen (hier nur  $v$ ) konstant zu halten sind (sog. **partielle Ableitung**)

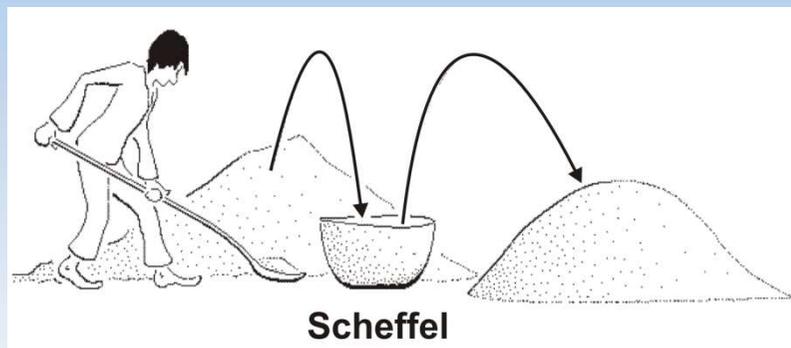


Definition von  $G$  über  $W$  immer komplizierter, je allgemeiner man den Begriff zu fassen versucht

# Stoffmenge

**Annahme: zwei Mengen desselben Stoffes sind einander gleich, wenn sie unter denselben äußeren Bedingungen wie Gestalt des Bereiches, Temperatur, Druck, usw. den gleichen Raum beanspruchen oder gleich schwer sind**

⇒ **direkte** Messung einer irgendwo vorhandenen Stoffmenge durch Aufteilung des Stoffes in Einheitsportionen, d. h. Abfüllen unter einheitlichen Bedingungen in lauter gleiche Gefäße oder Zerlegung in gleiche Stücke und anschließendes Zählen der Teile



**Beispiel: früher „Ausscheffeln“ von Getreide**

### Begriff „mol“

natürliche Stückelung in die Atome oder besser die durch die chemische Formel eines Stoffes beschriebenen, sich stets wiederholenden Atomgruppen (wegen der atomistischen Struktur der Materie)

⇒ Festsetzung dieser „Teilchen“ als Einheit, d.h., die Stoffmenge entspräche einer Stückzahl wie z. B. 120 Eier



Problem: sehr hohe Teilchenzahlen [10 g Wasser enthalten ungefähr  $10^{23}$  Teilchen (Stück)]

⇒ geeignetere Zähleinheit erforderlich, vergleichbar dem Dutzend (12 Stück) aus dem Alltag, in der Chemie übliches Mengenmaß *Mol* folgendermaßen festgelegt:

**„1 mol ist eine Stoffportion aus soviel Teilchen wie Atome in genau 12 g des reinen Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$  enthalten sind.“**

dies sind  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen (Stück)

# Elementarstoffmenge

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  wird auch als *AVOGADRO-Konstante* bezeichnet  
andere Sichtweise: Existenz einer kleinstmöglichen Stoffportion, der *Elementarstoffmenge*  $\tau$ :

$$\tau = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$$

⇒ **Stoffmenge**  $n$  ergibt sich zu:

$$n = N \cdot \tau$$

$N$ : Teilchenzahl der betrachteten Stoffportion

Zusammenhang zwischen der Stoffmenge  $n$  und der Masse  $m$  wird durch die *molare Masse*  $M$  hergestellt:

$$M = \frac{m}{n} \quad (\text{SI-Einheit: kg mol}^{-1})$$

## Gemisch und Gemenge

Oberbegriff: **Mischung**

**Gemisch**: *homogen* aufgebaute Mischung (molekulardispers mit Körnung  $< 1$  nm), in der alle Bestandteile A, B, C, ... gleichberechtigt sind, Sonderfall: **Lösung**: eine der Komponenten, z.B. A im Überschuss vorhanden (A: *Lösemittel*, B, C,....: *gelöste Stoffe*)

**Gemenge**: heterogen aufgebaut (grobdispers mit Körnung  $> 100$  nm)

mikroheterogene **Kolloide**: Zwischenstellung (Körnung 1 ... 100 nm)

**Phase**: homogener Bereich, d.h. Bereich, der in allen seinen Teilen gleichartig ist; man unterscheidet *reine Phasen* (nur ein Stoff) und *Mischphasen* (mehrere Bestandteile)

*Gemische* sind daher stets *einphasig*, Beispiele: Luft, Wein, Glas

*Gemenge* sind hingegen *mehrphasig*, Beispiele: zweiphasige Gemenge: Nebel, Lavalampe; jedoch Granit vier Phasen

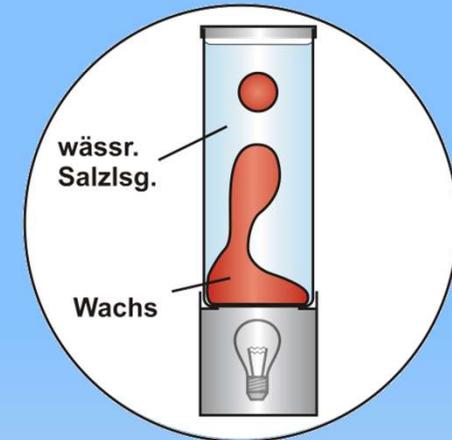
## Lavalampe

1.2



### Versuchsdurchführung u. Beobachtung:

Nach dem Einschalten der Lampe mit einer Wachs-Wasser-Füllung steigt das erwärmte Wachs langsam auf und sinkt beim Abkühlen in den oberen Teilen wieder zu Boden, was zu einer fortwährenden Bewegung der beiden Phasen führt.



### Erklärung:

Die Lavalampe zeigt in ästhetischer Weise, dass sich heterogene Systeme aus mehreren Phasen – hier zwei – zusammensetzen, an deren Grenzflächen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften sprunghaft ändern.

## Zusammensetzungsmaße

Charakterisierung von Gemischen in der Regel durch Angabe des *Gehaltes* an ausgewählten Bestandteilen, qualitativer Oberbegriff quantifizierbar durch verschiedene Zusammensetzungsmaße

**(Stoff-)Mengenanteil  $x$**  einer Komponente B: Quotient aus Stoffmenge  $n_B$  und Summe  $n_{\text{ges}}$  der Mengen aller im Gemisch vorhandenen Stoffe:

$$x_B = \frac{n_B}{n_{\text{ges}}} \quad (\text{SI-Einheit: 1 oder mol mol}^{-1})$$

Verhältnisgröße mit Wertebereich  $0 \leq x \leq 1$

**Massenanteil  $w$**  einer Komponente B: Quotient aus Masse  $m_B$  und Summe  $m_{\text{ges}}$  der Massen aller Mischungskomponenten:

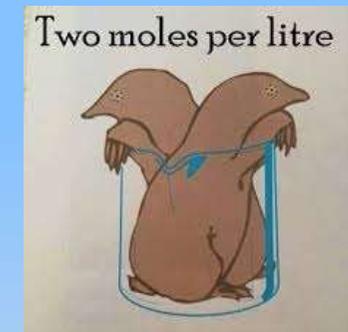
$$w_B = \frac{m_B}{m_{\text{ges}}} \quad (\text{SI-Einheit: 1 oder kg kg}^{-1})$$

## Zusammensetzungsmaße

Zusammensetzung von Lösungen oft durch eine Konzentration angegeben

**(Stoff-)Mengenkonzentration  $c$**  (früher auch *Molarität* genannt) eines gelösten Stoffes B: Quotient aus Stoffmenge  $n_B$  und Lösungsvolumen  $V$ :

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (\text{SI-Einheit: mol m}^{-3})$$



**Massenkonzentration  $\beta$**  einer Komponente B: Quotient aus Stoffmasse  $m_B$  und Lösungsvolumen  $V$ :

$$\beta_B = \frac{m_B}{V} \quad (\text{SI-Einheit: kg m}^{-3})$$

**Molalität  $b$**  einer Komponente B: Quotient aus Stoffmenge  $n_B$  und Masse  $m_A$  des Lösemittels A:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (\text{SI-Einheit: mol kg}^{-1})$$

# System und Umgebung

**System:** gedachter, stark vereinfachter, oft idealisierter Ausschnitt unserer natürlichen Umwelt

Beispiele: Gummiball, Holzklötz, Regentropfen, Lösung in einem Reagenzglas



**Umgebung:** alles das, was sich außerhalb des Systems befindet

**abgeschlossenes System:** von der Umgebung völlig getrennt

System kann in verschiedenen Zuständen vorkommen, wobei wir unter **Zustand** seine augenblickliche, durch makroskopische Eigenschaften bestimmte Beschaffenheit verstehen wollen

Zustände können sich *qualitativ* durch Charakteristika wie Aggregatzustand, Kristallstruktur, ..., aber auch *quantitativ* durch die Werte passend gewählter Größen (wie Druck, Temperatur, Stoffmenge, ...) unterscheiden

# Aggregatzustände

erstes grobes Unterscheidungsmerkmal für die Art eines Zustandes: die drei klassischen **Aggregatzustände**: *fest*, *flüssig* und *gasig* makroskopisch gesehen (*phänomenologische Ebene*) gilt in einem geschlossenen Gefäß:

- **Feststoffe** sind raumfest und scherfest, d. h., sie behalten sowohl ihr Volumen als auch ihre Form unabhängig von der Gestalt des Gefäßes bei.



- **Flüssigkeiten** sind raumfest und fließfähig, d. h., sie behalten zwar ihr Volumen bei, ihre Form ist jedoch unbeständig und passt sich den Gefäßwänden an.

- **Gase** sind hingegen raumfüllend und fließfähig, d. h., sie erfüllen den ganzen verfügbaren Raum.



## Kennzeichnung der Aggregatzustände

Anfügen der Angabe über den Aggregatzustand eines Stoffes an seine Formel:

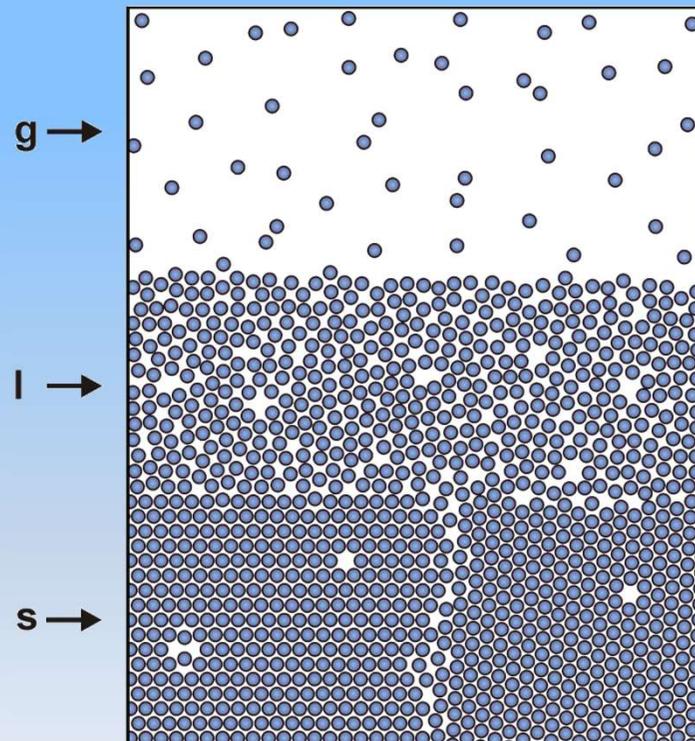
senkrechter Strich und Abkürzungen **s** für fest (lat. solidus), **l** für flüssig (lat. liquidus) und **g** für gasig

Beispiele: (Wasser-)Eis:  $\text{H}_2\text{O}|s$ , flüssiges Wasser:  $\text{H}_2\text{O}|l$  und Wasserdampf:  $\text{H}_2\text{O}|g$

tieferer Einblick in das Wesen der Aggregatzustände, wenn man die phänomenologische Ebene verlässt und sich der molekularkinetischen Ebene zuwendet; mit Hilfe des Teilchenmodells Zusammenhang zwischen den makroskopischen Eigenschaften der Materie und dem Verhalten der Teilchen – Atome, Ionen oder Moleküle – herstellbar

## Aggregatzustände

*molekularkinetische Ebene:*



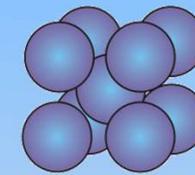
- **Feststoff:** Teilchen auf Grund starker wechselseitiger Anziehung dicht und recht wohlgeordnet gepackt, nur geringer Bewegungsspielraum
- **Flüssigkeit:** Teilchen immer noch recht dicht, aber schlecht geordnet gepackt, Wechselwirkungskräfte reichen nicht mehr aus, um sie auf ihrem Platz zu halten
- **Gas:** Teilchen nur noch sehr locker und ungeordnet gepackt, abgesehen von wenigen Stößen meist weit voneinander entfernt

## Aggregatzustände: anderer Blickwinkel

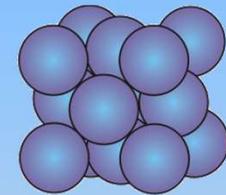
- **kristallin**: formstabiler Stoff, Bausteine weisen Fernordnung auf  
 Kennzeichnung: allgemein |c (lat. crystallinus), verschiedene Kristallstrukturen (*bindungstheoretische Ebene*) (**Modifikationen**) durch griechische Buchstaben oder Mineralnamen

Beispiel: Eisen:

kubisch-raumzentriert (Fe| $\alpha$ ),  
 kubisch-flächenzentriert (Fe| $\gamma$ )



kubisch-  
raumzentriert



kubisch-  
flächenzentriert

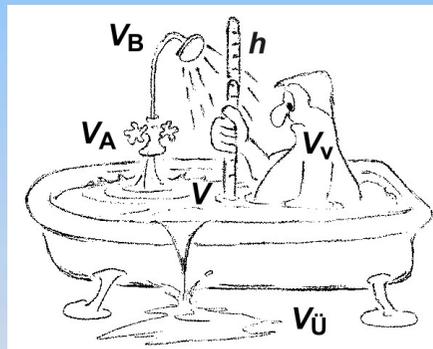
- **amorph**: nur mehr Nahordnung der Bausteine, makroskopisch gesehen fest oder flüssig  
 Kennzeichnung: |a, typischer amorpher Feststoff: Glas
- **gasig**

in Gemischen kann ein Stoff auch in gelöster Form auftreten, charakterisiert durch |d (lat. dissolutus), Wasser am häufigsten eingesetztes Lösemittel  $\Rightarrow$  eigene Kennzeichnung: |w

## Zustandsgrößen

neben qualitativer Beschreibung eines Systems Charakterisierung seiner *quantitativen* Eigenschaften durch physikalische Größen

⇒ **Zustandsgröße**: Größe, mit der man den augenblicklichen Zustand eines betrachteten Systems beschreibt; dieselbe Art von Größe kann je nach Umständen Zustandsgröße sein oder auch nicht



Wasservolumen  $V$  in einer Badewanne Zustandsgröße, aber nicht das Volumen an Wasser, das über Hahn ( $V_A$ ) oder Brausekopf ( $V_B$ ) hinein- und durch Überschwappen ( $V_{\ddot{U}}$ ) hinausgelangt:

$$V = V_A + V_B + V_{\ddot{U}}$$

Höhe  $h$  des Wasserspiegels in der Wanne ebenfalls Zustandsgröße,  $h$  hängt nicht nur vom Wasservolumen  $V$  darin ab, sondern auch vom Volumen  $V_v$ , das der Mensch verdrängt,  $h = h(V, V_v)$ :

$$h = (V + V_v)/A \quad \text{„Zustandsgleichung“}$$

# Zustandsgleichung

eine „*Zustandsgleichung*“ verknüpft lauter Zustandsgrößen, d. h. Größen, deren Werte allein durch den augenblicklichen Zustand des Systems bestimmt sind, unabhängig vom Wege, auf dem dieser Zustand erreicht wurde; auch, wenn jede dieser Größen Werte annehmen kann, die sich mit der Zeit ändern, so sind die „*Zustandsgleichungen*“ doch zeitlose Beziehungen

Aufteilung von  $V$  auf die drei Beiträge  $V_A$ ,  $V_B$  und  $V_{\ddot{U}}$  abhängig von der „*Prozessführung*“, das heißt von der Art und Weise, wie die Wanne gefüllt würde; solche Größen nennt man „*Prozessgrößen*“

was für das Wasservolumen in der Wanne gilt, trifft auch für die *Energie* in einem System zu, wenn mehrere Wege für ihre Zu- oder Abfuhr offen stehen; die überschüssige Energie, die im heißen Kochwasser oder in einer geladenen Autobatterie steckt, ist eine Zustandsgröße, aber die Energie, die unser Herd verbraucht, wenn wir unser Essen zubereiten, ist es nicht

### **Extensiv, intensiv, mengenartig**

bei Systemen in der Stoffdynamik steht Stoffbegriff im Vordergrund, im einfachsten Fall geht es um einen *homogenen* Bereich

eine Reihe der Größen, mit denen man den Zustand eines solchen Bereiches zu beschreiben pflegt, wie Masse, Volumen, Stoffmenge, Energie, Entropie usw. addieren sich, wenn man zwei gleichartige Bereiche zu einem zusammenfasst: sog. **extensive** Parameter

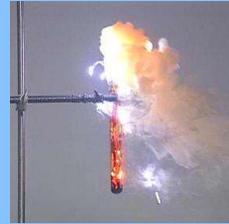
andere wie Massendichte, Druck, Temperatur, Konzentration, Brechzahl usw. ändern sich dabei nicht: sog. **intensive** Parameter

**mengenartig** nennt man extensive Größen  $G$ , die man sich als ein im Raum verteiltes „Etwas“ vorstellen kann; dazu gehört die Masse  $m$ , die Stoffmenge  $n$ , die elektrische Ladung  $Q$ , aber auch Energie und Entropie, die oft nur als recht abstrakte Begriffe eingeführt werden

## Stoffumbildung

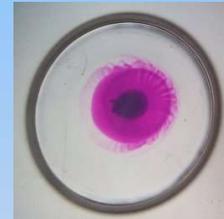
**Stoffumbildung** Oberbegriff für

- **Umsetzung** (Reaktion),



- **Umwandlung** (Wechsel des Aggregatzustandes etc.)

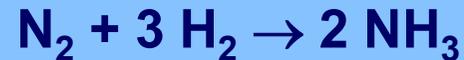
- (räumliche) **Umverteilung** von Stoffen



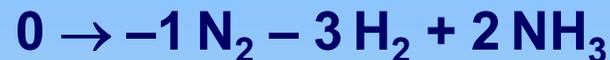
stoffliche Umbildung, sei sie chemischer oder physikalischer Art, durch eine **Umsatzformel** (auch *Reaktionsformel* oder *Reaktionsgleichung* genannt) beschreibbar

Gehaltsformeln der Ausgangsstoffe (Reaktanten, Edukte) links vom Reaktionspfeil, die der Endstoffe (Produkte) rechts; Anzahl der Elementsymbole für jedes Element auf linker und rechter Seite gleich

## Beispiel: Ammoniak-Synthese



um Fallunterscheidungen zu vermeiden, vorteilhafter, Ausgangs- und Endstoffe alle auf eine Seite zu schreiben



bzw. allgemein für verschiedene Stoffe A, B, C, ... aus der Menge  $\mathcal{S}$  aller denkbaren Stoffe



**Umsatzzahlen** (stöchiometrische Zahlen)  $v_i$  vor den Gehaltsformeln so zu wählen, dass die Anzahl der Elementsymbole auf jeder Seite die gleiche ist

etwas ungewohnte Schreibweise mit „0“ hat den Vorteil, dass Umsatzzahlen mit richtigen Vorzeichen erscheinen;  $v$  ist **für Ausgangsstoffe negativ, für Endstoffe positiv**, z. B.  $v(\text{N}_2) = -1$ ,  $v(\text{NH}_3) = +2$

## Stöchiometrische Grundgleichung

mit Reaktionsablauf ändern sich die Mengen der beteiligten Stoffe

⇒ Mengenänderungen Maß für Fortschreiten des Vorganges

nicht alle Stoffe in demselben Mengenverhältnis verbraucht oder gebildet, z. B. wird bei der Ammoniak-Synthese dreimal so viel Wasserstoff umgesetzt wie Stickstoff; Mengenänderungen sind also den Umsatzzahlen  $\nu$  proportional

von der Art eines Stoffes B unabhängige Größe durch Division der Änderungen  $\Delta n_B$  durch die zugehörige Umsatzzahl  $\nu_B$  erhältlich:

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} \quad \text{„stöchiometrische Grundgleichung“}$$

$n_B$  ist die augenblickliche Menge des Stoffes,  $n_{B,0}$  seine Menge zu Beginn

für einen Ausgangsstoff sowohl  $\Delta n_B$  als auch  $\nu_B$  negativ, sodass der Quotient – wie bei einem Endstoff – positiv ist

## Stöchiometrische Grundgleichung

für verschiedene Stoffe A, B, C, ... gilt somit:

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \dots \quad \text{oder auch} \quad |\xi| = \frac{|\Delta n_A|}{|\nu_A|} = \frac{|\Delta n_B|}{|\nu_B|} = \frac{|\Delta n_C|}{|\nu_C|} = \dots$$

zur Beschreibung des Reaktionsablaufs genügt die Angabe einer einzigen Größe, der zeitabhängigen Größe  $\xi$

$\xi$  kurz *Stand* der Reaktion oder ausführlicher *Reaktionsstand* oder *Umsatzstand* genannt

Ammoniaksynthese: z.B.  $\xi = 1$  mol: seit Beginn 1 mol Stickstoff und 3 mol Wasserstoff verbraucht und 2 mol Ammoniak gebildet

beachte:  $\xi$ -Werte nur in Bezug auf bestimmte Umsatzformel sinnvoll, wird die Umsetzung durch eine andere Formel beschrieben, etwa



dann ändern  $\xi$ -Werte ihre Bedeutung

⇒ stets Umsatzformel angeben, auf die man sich bezieht!

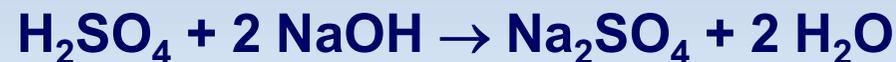
## Stöchiometrische Grundgleichung

Name *stöchiometrische Grundgleichung* rührt daher, dass übliche stöchiometrische Berechnungen unmittelbar oder mittelbar über sie abgewickelt werden; sie gestattet es, aus der Mengenänderung eines Stoffes A auf die Mengenänderung eines anderen Stoffes C zu schließen, etwa aus dem Verbrauch einer Säure bei der Titration,  $\Delta n_S$ , auf die vorgelegte Menge an Base,  $\Delta n_B$



Beispiel: bei Titration von 25 mL Schwefelsäure  
20,35 mL Natronlauge,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , verbraucht  
Gesucht: Konzentration der Säure

Umsatzformel:



*stöchiometrische Grundgleichung*: mit  $\Delta n = c \cdot \Delta V$  gilt:

$$c_S = c_B \cdot \left| \frac{\Delta V_B \cdot v_S}{\Delta V_S \cdot v_B} \right| = 0,1 \text{ kmol m}^{-3} \frac{20,35 \text{ mL} \cdot 1}{25 \text{ mL} \cdot 2} = 0,041 \text{ kmol m}^{-3}$$

## Umsatz

Umformung der stöchiometrischen Grundgleichung:

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi \quad \text{für beliebigen Stoff } i$$

**Umsatz  $\Delta\xi$**  der Reaktion  $\mathcal{R}$ : Änderung des Standes einer beliebigen Reaktion  $\mathcal{R}$ ; jeder Umsatz führt zu Mengenänderungen der beteiligten Stoffe, die deren Umsatzzahlen proportional sind:

$$\Delta n_i = \nu_i \cdot \Delta\xi$$

*Stand* und *Umsatz* einer Reaktion stehen begrifflich in demselben Verhältnis zueinander wie *Ort* und *Verrückung* eines Massenpunktes