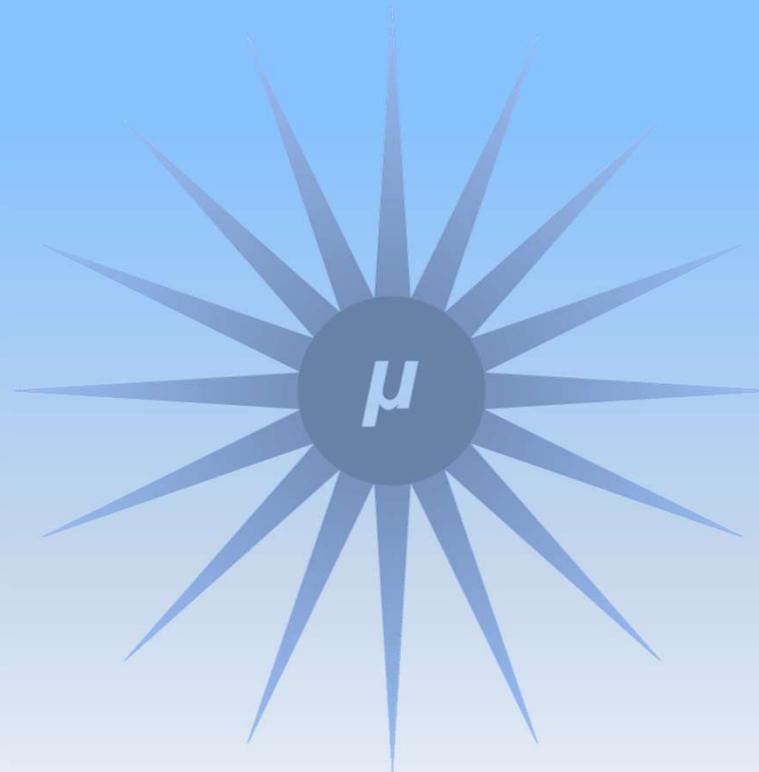


9. Querbeziehungen



Energiepfade eines Systems

auf ein stoffliches System kann *mechanisch* (dehnen, pressen, ...), *thermisch* (heizen, kühlen, ...), *chemisch* (Stoffe zusetzen, umsetzen, ...) usw. eingewirkt werden; jede dieser Einwirkungen ist mit Energieänderungen ΔW des Systems verbunden



es wird z. B. Energie aufgenommen, wenn wir einen Körper zusammenpressen, und zwar um so mehr, je größer der Volumenverlust $-\Delta V$ und je höher der aufzuwendende Druck p ist

$$\Delta W = -p \cdot \Delta V$$

ebenso führt Entropiezufuhr zur Erhöhung des Energieinhaltes um

$$\Delta W = T \cdot \Delta S$$

gleiches gilt für Zufuhr eines Stoffes, die in einer Energieaufnahme resultiert

$$\Delta W = \mu \cdot \Delta n$$

Hauptgleichung

alle diese Energieänderungen lassen sich in einer Gleichung, der sog. **Hauptgleichung**, zusammenfassen

für einen homogenen Bereich, in dem Druck p , Temperatur T und chemische Potentiale $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ überall gleich sind, gilt für kleine Änderungen des Volumens V , der Entropie S , der Stoffmengen n_1, n_2, n_3, \dots (GIBBS 1876):

$$\Delta W = -p \cdot \Delta V + T \cdot \Delta S + \mu_1 \cdot \Delta n_1 + \mu_2 \cdot \Delta n_2 + \mu_3 \cdot \Delta n_3 + \dots$$

bzw. abgekürzt mit Hilfe des Summenzeichens Σ :

$$\Delta W = -p \cdot \Delta V + T \cdot \Delta S + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot \Delta n_i$$

„**Haupt- oder Fundamentalgleichung**“ Schlüssel zu vielen wichtigen Aussagen einer systematisch aufgebauten Stoffdynamik

Hauptgleichung

nur verlustlose Systeme betrachtet, die die in sie hineingesteckte Energie bei Umkehrung des Vorganges wieder vollständig abgeben, d.h., im Innern dieser Systeme darf keine Entropie entstehen, $S_e = 0$, Entropieinhalt nur durch Zufuhr von außen änderbar, $\Delta S = \Delta S_a$

als leicht messbar gelten p , T und die n_i , daher werden diese Größen meist als **unabhängige Veränderliche** gewählt

wenn keine Stoffe mit der Umgebung ausgetauscht, sondern nur im Innern umgesetzt werden, ist es vorteilhafter, den Zustand des Systems durch den jeweiligen Stand ξ einer ablaufenden Umsetzung zu kennzeichnen (DE DONDER 1920)

$$\Delta W = -p \cdot \Delta V + T \cdot \Delta S - \mathcal{A} \cdot \Delta \xi$$

bzw. genauer

$$dW = -p \cdot dV + T \cdot dS - \mathcal{A} \cdot d\xi$$

Hauptgleichung

Beziehung dieser Art waren wir bereits im vorigen Abschnitt 8 begegnet, anders als dort nehmen wir diesmal an, dass der Austausch auch über den dritten Pfad ohne Verluste möglich ist, das heißt stets umkehrbar ohne Erzeugung von Entropie verläuft

formal bedeutet dies, dass der Wirkungsgrad $\eta = 1$ ist und dass wir den Antrieb \mathcal{A} und/oder Stand ξ der betrachteten Umsetzung über passende Hilfseinrichtungen vorgeben können – ähnlich wie den Druck p im System über die Kraft auf den Kolben oder das Volumen V über dessen Position im Zylinder, wir denken uns also \mathcal{A} und ξ wie p und V oder T und S als *einstellbare* Parameter, über die wir unser System gezielt in bestimmte Zustände bringen und über bestimmte Wege verändern können

Hauptgrößen

in Hauptgleichungen tauchen rechts bestimmte *mechanische* ($-p, V$), *thermische* (T, S) und *chemische* (μ, n bzw. $-\mathcal{A}, \xi$) **Hauptgrößen** auf jeweils Paar aus *intensiver* Größe (ohne Δ - oder d -Zeichen davor, gegebenenfalls mit Vorzeichen: $-p, T, \mu, -\mathcal{A}$) und zugehöriger *extensiver*, zumeist *mengenartiger* Größe (mit Δ - oder d -Zeichen davor: V, S, n, ξ); man sagt, beide Größen sind zueinander **konjugiert**, genauer gesagt, *energetisch konjugiert*

zu *mengenartiger* Größe gehörige *intensive* Größe lässt sich auch als Potenzial auffassen, das auf diese einwirkt: so gehört zur Stoffmenge n das chemische Potenzial μ , zur Entropie S hingegen das „thermische Potenzial“ T

Beschreibung und Berechnung werden einfach und übersichtlich, wenn man gegebene Aufgabe in diesen Hauptgrößen formuliert; dies gilt insbesondere auch für die Wärmeeffekte, die man am besten über Entropien berechnet

Hauptgrößen

zur Vereinfachung der Sprechweise auch Volumen V als „mengenartige“ Größe zugelassen, gleichsam *uneigentliche* Größe dieser Art mit etwas entarteten, aber einfachen Eigenschaften: Erhaltungsgröße mit Dichte, die konstant 1 ist; was System an Volumen verliert, gewinnt Umgebung, negativer Druck $-p$ wäre zugehöriges Potenzial
Energieaufwand für Volumenvergrößerung (Volumen-„Zufuhr“) von Umgebung mit Druck p_1 in System mit höherem Druck p_2 negativ, er beträgt $\Delta W = (-p_2 \cdot \Delta V) - (-p_1 \cdot \Delta V)$, d. h. Gleichung völlig analog zu denen für die Übertragung der Entropie oder eines Stoffes:

$$\Delta W = [(-p_2) - (-p_1)] \cdot \Delta V$$

$$\Delta W = [T_2 - T_1] \cdot \Delta S$$



$$\Delta W = [\mu_2 - \mu_1] \cdot \Delta n$$



Hauptwirkungen

ändert man eine Hauptgröße, so wirkt sich das auch auf die dazu konjugierte Größe aus; derartige Wirkung, bei der man gegenseitige Abhängigkeit zusammengehöriger Größen betrachtet, nennt man **Hauptwirkung**

Hauptwirkung einer Vergrößerung

- des Volumens V ist Druckabfall, d.h. Zunahme von $-p$
- der Entropie S ist Erwärmung, d.h. Zunahme der Temperatur T ,
- der Menge n eines (gelösten) Stoffes ist Anstieg seines chemischen Potentials μ ,
- des Standes ξ einer Umsetzung (in Lösungen) ist Absinken ihres Antriebs, d.h. Zunahme von $-\mathcal{A}$

umgekehrt bewirkt eine Erhöhung von $-p$, T , μ , $-\mathcal{A}$ in der Umgebung eine Vergrößerung von V , S , n , ξ im System

Hauptmaße

Hauptwirkungen quantitativ durch **Koeffizienten** (auch **Beiwerte** genannt) beschreibbar, genauer gesagt, Differenzialquotienten, die in Zähler und Nenner einander zugeordnete Hauptgrößen enthalten sie und ihre Abkömmlinge, die sich nur durch gewisse Vorfaktoren von ihnen unterscheiden, auch als **Hauptmaße** bezeichnet vereinfachend statt Differenzialquotienten auch Differenzenquotienten einsetzbar, wenn nur kleine Änderungen zugelassen sind um Hauptwirkung der Erhöhung der Temperatur z. B. auf ein DE DONDRSches System zu kennzeichnen, können folgende Koeffizienten dienen, die wir bereits als **Entropiekapazitäten** kennengelernt haben:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi}, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi}, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{A}} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\Delta S}{\Delta T}\right)_{p,\xi}, \left(\frac{\Delta S}{\Delta T}\right)_{V,\xi}, \left(\frac{\Delta S}{\Delta T}\right)_{p,\mathcal{A}}$$

Entropiekapazitäten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi}$$

beschreibt, wie viel Entropie ΔS zufließt, wenn man die Temperatur außen (und als Folge des Entropiezuflusses auch innen) um ΔT erhöht, wobei jedoch der Druck p und Stand ξ der Umsetzung konstant gehalten werden

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi}$$

Volumen statt des Druckes fest gehalten (was nur gut gelingt, wenn zum System ein Gas gehört)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{A}}$$

kennzeichnet im Fall $\mathcal{A} = 0$ Entropiezuwachs bei *währendem Gleichgewicht*, z. B. bei Erwärmung von Stickstoffdioxid NO_2 oder Essigsäuredampf, beides Gase, in denen die Moleküle teilweise als Dimere vorliegen

Wärmekapazitäten

multipliziert mit T stellen Koeffizienten *Wärmekapazitäten* dar (isobare C_p bei konstantem Druck, isochore C_V bei konstantem Volumen usw.)

üblich, Koeffizienten auf „Größe“ des Systems zu beziehen, etwa Masse oder Stoffmenge, entsprechende Werte sind dann in Tabellenwerken aufgeführt, z. B. als *molare* (stoffmengenbezogene) oder *spezifische* (massenbezogene) Wärmekapazitäten

Zusatz „isobar“ und Index p nur verwendet, wenn dies der Deutlichkeit halber nötig sein sollte, ansonsten sind als Regelfall immer isobare Koeffizienten gemeint:

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\xi}, \quad c = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\xi}, \quad C_m = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\xi}$$

(„globale“) spezifische molare [isobare] Wärmekapazität

Nebenwirkungen

mit Änderung eines Hauptgrößenpaares immer mehr oder minder große **Nebenwirkungen**, d. h. Wirkungen auf andere Hauptgrößen, verbunden

~~Zu Risiken
und Neben-
wirkungen
fragen
Sie Ihren
Arzt oder
Apotheker.~~

„Thermodynamiker“

beispielsweise suchen sich fast alle Körper bei Zufuhr von Entropie S auszudehnen, d. h. das Volumen V nimmt zu (sofern $p = \text{const}$)

Nebenmaße

auch Nebenwirkungen durch Koeffizienten, sog. **Nebenmaße**, quantitativ beschreibbar, nur dass im Zähler und Nenner nun nicht zusammengehörige Hauptgrößen auftreten

⇒ große Anzahl möglicher Koeffizienten

Nebenwirkung z. B. von S auf V beschreibbar durch

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,n} \text{ oder } \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,n}, \text{ aber auch } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} \text{ oder } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

umgekehrte, die von V auf S , durch

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} \text{ oder } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n}, \text{ aber auch } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} \text{ oder } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,n}$$

zwischen Koeffizienten dieser Art bestehen zahlreiche Querbeziehungen; Energieerhaltungssatz verlangt, dass beiderseitige Beeinflussung symmetrisch ist und damit gewisse Koeffizienten gleich sein müssen (*mechanisch-thermische Querbeziehung*)

Mechanisch-thermische Querbeziehungen

prominentes Beispiel einer Wechselbeziehung zwischen mechanischen und thermischen Veränderungen an einem Körper (n bzw. ξ bleibt stets konstant):

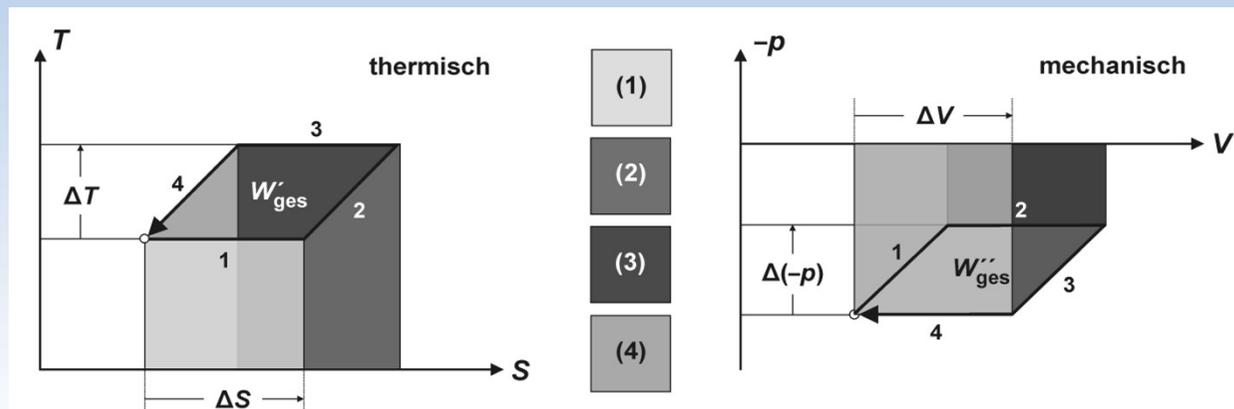
$$\left(\frac{\partial S}{\partial(-p)} \right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \quad \text{oder} \quad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,\xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi}}$$

Beziehung gehört zu sog. **MAXWELLSchen Beziehungen**

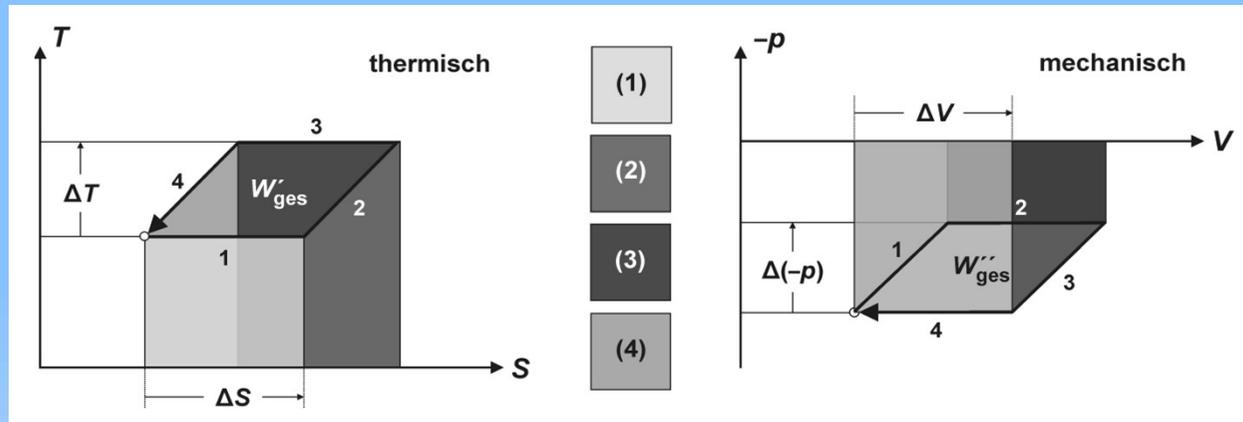
Herleitung: MAXWELL-Verfahren

Berechnung der Energiebilanz für einen **Kreisprozess**:

- (1) Expansion des Körpers durch Druckänderung um $\Delta(-p)$ bei $T = \text{const} \Rightarrow$ Aufnahme der Entropie $\Delta S = [\Delta S/\Delta(-p)]_{T,\xi} \cdot \Delta(-p)$
- (2) Erwärmen des Körpers um ΔT bei konstantem Druck ($p - \Delta p$) \Rightarrow Volumenzunahme um $\Delta V = [\Delta V/\Delta T]_{p,\xi} \cdot \Delta T$
- (3) „Umkehr“ von (1): Kompression mit Δp bei konstanter Temperatur $T + \Delta T \Rightarrow$ Abgabe der Entropie ΔS
- (4) „Umkehr“ von (2): Abkühlen um ΔT bei festem Druck $\Rightarrow V$ nimmt wieder ursprünglichen Wert an \Rightarrow Kreisprozess ist *geschlossen*



Herleitung: MAXWELL-Verfahren



bei jedem Schritt auf thermischem Wege zugeführte Energie W' (links) bzw. auf mechanischem Wege W'' (rechts) entspricht dem Betrage nach dem Inhalt der Fläche unter jeweiligem Kurvenstück

$$W_{\text{ges}}' = W_1' + W_2' + W_3' + W_4'$$

W_2' und W_4' gleich groß, aber verschiedenes Vorzeichen \Rightarrow heben sich heraus, wegen $W_1' = T \cdot \Delta S$ und $W_3' = -(T + \Delta T) \cdot \Delta S$ ergibt sich:

$$W_{\text{ges}}' = T \cdot \Delta S - (T + \Delta T) \cdot \Delta S = -\Delta T \cdot \Delta S$$

$\Rightarrow W_{\text{ges}}'$ entspricht beim Kreisprozess umlaufener Fläche

Herleitung: MAXWELL-Verfahren

ganz analog können wir auf mechanischem Wege zugeführte Energie berechnen:

$$W_{\text{ges}}'' = (-p + \Delta(-p)) \cdot \Delta V - (-p) \cdot \Delta V = \Delta(-p) \cdot \Delta V$$

aufgewandte Energie entspricht im thermischen Fall $-\Delta T \cdot \Delta S < 0$, im mechanischen $\Delta(-p) \cdot \Delta V > 0$; da Energie weder erschaffen noch vernichtet werden kann, muss die Summe beider Energiebeiträge verschwinden, d.h. es gilt

$$-\Delta T \cdot \Delta S + \Delta(-p) \cdot \Delta V = 0 \quad \text{bzw. umgeformt} \quad \Delta S / \Delta(-p) = \Delta V / \Delta T$$

Ergänzung der Indizes und Berücksichtigung, dass nur kleine Änderungen betrachtet werden, ergibt gesuchte Gleichung:

$$\left(\frac{\Delta S}{\Delta(-p)} \right)_{T,\xi} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{p,\xi} \quad \text{und schließlich} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,\xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi}$$

Stürzregel

Querbeziehungen außer durch Energiebilanzen an Kreisprozessen auch unmittelbar durch Rechenoperation, das „**Stürzen**“, erhältlich



„Kochrezept“: Man „nehme“ den fraglichen Differenzialquotienten und

- 1) vertausche Zähler und Nenner und ersetze gleichzeitig dort stehende Hauptgrößen durch jeweils zugehörigen Partner,
- 2) wechsele das Vorzeichen, wenn im Zähler und Nenner gleichartige Größen stehen,
- 3) füge alle im ursprünglichen Ausdruck ungepaart vorkommenden Hauptgrößen als Index an

für uns wichtigste Hauptgrößenpaare sind $T \leftrightarrow S$, $-p \leftrightarrow V$, $\mu_i \leftrightarrow n_i$, $-\mathcal{A} \leftrightarrow \xi$, ... ; mit „gleichartigen“ Hauptgrößen ist gemeint, dass sie beide entweder „intensiv“ oder beide „mengenartig“ sind, „ungepaart“ heißt, dass zugehöriger Partner fehlt

Anwendungsbeispiel

Ausgangspunkt ist wieder der Differentialquotient $[\partial S / \partial(-p)]_{T,\xi}$:

- 1) dem S ist das T und dem $(-p)$ das V zugeordnet \Rightarrow im gestürzten Differentialquotienten T im Nenner und V im Zähler
- 2) Vorzeichen bleibt positiv, da T eine „intensive“ und V eine „mengenartige“ Größe ist
- 3) p und ξ sind im ursprünglichen Ausdruck ungepaart [da die zugehörigen Partner V und $(-A)$ fehlen] und damit in neuen Index einzusetzen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial(-p)} \right)_{T,\xi} \xrightarrow{1)} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \xrightarrow{2)} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \xrightarrow{3)} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi}$$

Stürzen eines Hauptmaßes reproduziert dieses im Allgemeinen nur
 \Rightarrow keine neue Querbeziehung

Querbeziehungen für chemische Größen

Beeinflussung der chemischen Potenziale der Stoffe und damit auch des Antriebs von Stoffumbildungen durch Temperatur und Druck
Folge der Kopplung mechanischer, thermischer und chemischer Größen

am häufigsten benutzte Zustandsparameter in der Chemie: T , p , n oder ξ

⇒ nur Koeffizienten, in denen diese Größen zur Kennzeichnung von Zustandsänderungen benutzt werden, im Folgenden besprochen

S-n-Kopplung

Formulierung des *Temperaturkoeffizienten* α des chemischen Potentials als Differenzialquotienten:

- 1) dem μ ist das n und dem T das S zugeordnet \Rightarrow im gestürzten Differenzialquotienten n im Nenner und S im Zähler
- 2) Vorzeichen zu ändern, da sowohl n als auch S eine „mengenartige“ Größe ist
- 3) T und p sind im ursprünglichen Ausdruck ungepaart und daher in neuen Index einzusetzen

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} \xrightarrow{1)} \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right) \xrightarrow{2)} -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right) \xrightarrow{3)} -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p}$$

wir erhalten letztendlich:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p}}$$

molare Entropie S_m

S-n-Kopplung

molare Entropie beschreibt neben dem Entropieanspruch des betrachteten Stoffes also auch den negativen Temperaturkoeffizienten α seines chemischen Potentials:

$$\alpha = -S_m$$

- ⇒ α für reine Stoffe immer und für gelöste fast immer negativ, da molare Entropie so gut wie immer positiv
- ⇒ außerdem molare Entropie einer Flüssigkeit größer als die eines Feststoffes und molare Entropie eines Gases sehr viel größer als die einer Flüssigkeit, d.h.

$$\alpha(\text{B}|\text{g}) \ll \alpha(\text{B}|\text{l}) < \alpha(\text{B}|\text{s}) < 0$$

- ⇒ Verlauf der $\mu(T)$ -Kurve: beginnt mit waagerechter Tangente ($S = 0$ für $T = 0$), fällt dann, immer steiler werdend, ab

Konz.abhängigkeit der molaren Entropie

Herleitung der Gleichung für die $S_m(c)$ -Abhängigkeit aus Abschnitt 8:

Ausgangsgleichung:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0} \quad \text{Massenwirkungsglg. 1}$$

Ableitung nach T ,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,n} = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial T} \right)_{p,n} + R \ln \frac{c}{c_0},$$

stellt negative molare Entropie der Substanz dar, solange Druck und Stoffmenge konstant gehalten werden



$$S_m = S_{m,0} - R \ln \frac{c}{c_0}$$



S-ξ-Kopplung

Temperaturkoeffizient α des Antriebs einer Umsetzung oder allgemeiner irgendeiner Stoffumbildung kann ganz entsprechend durch Stürzen ermittelt werden, ausgehend von der Hauptgleichung, $dW = -pdV + TdS - \mathcal{A}d\xi$:

$$\left(\frac{\partial(-\mathcal{A})}{\partial T} \right)_{p,\xi} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad \text{bzw.}$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T} \right)_{p,\xi} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

α entspricht *molarer Reaktionsentropie* $\Delta_R S$ oder allgemeiner entsprechender *Umbildungsentropie* $\Delta_{\rightarrow} S$:

$$\alpha = \Delta_R S$$

bzw.

$$\alpha = \Delta_{\rightarrow} S$$

⇒ Antrieb einer endotropen Reaktion ($\Delta_R S > 0$) wächst mit zunehmender Temperatur, $\alpha > 0$; befindet sich Reaktion im Gleichgewicht, $\mathcal{A} = 0$, führt Erwärmung dazu, dass Antrieb \mathcal{A} positiv wird und Vorgang weiter vorangetrieben wird zugunsten der Endstoffe

Beispiel: $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gemisch

umgekehrt verschiebt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht einer exotropen Reaktion in Richtung der Ausgangsstoffe

Versuch 9.3: Gemisch aus braunem Stickstoffdioxid NO_2 und farblosem Distickstofftetroxid N_2O_4 im Gleichgewicht:



Reaktion ist exotrop ($\Delta_R S^\ominus = -176 \text{ Ct mol}^{-1} < 0$)

Temperatur erhöht \Rightarrow Gleichgewicht in Richtung des Ausgangsstoffes verschoben \Rightarrow Farbe des Gasgemisches wird dunkler

Temperatur erniedrigt \Rightarrow Farbe des Gasgemisches wird entsprechend heller



V-n-Kopplung

in analoger Weise wie der Temperaturkoeffizient α kann auch der Druckkoeffizient β des chemischen Potentials hergeleitet werden, wir erhalten, ausgehend von der Hauptgleichung für reine Phase, $dW = -pdV + TdS + \mu dn$, durch Stürzen eine weitere Querbeziehung:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial (-p)} \right)_{T,n} = - \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}$$

wächst das Volumen eines Körpers bei Zufuhr eines Stoffes, d.h. das molare Volumen $V_m (= \partial V / \partial n)_{p,T}$ ist dort positiv, so wird eine Drucksteigerung die Stoffaufnahme erschweren, Energieaufwand dafür wächst, zugehöriges Potenzial steigt

V_m bedeutet also nicht nur Raumanpruch eines Stoffes, sondern auch Druckkoeffizient seines Potentials:

$$\beta = V_m$$

V - n -Kopplung

Schlussfolgerungen aus

$$\beta = V_m$$

:

- ⇒ da molare Volumina reiner Stoffe grundsätzlich und die gelöster Stoffe fast immer positiv sind, weist Druckkoeffizient nahezu stets ein positives Vorzeichen auf
- ⇒ molares Volumen von Gasen etwa um Faktor 1000 größer als das von kondensierten Phasen (Flüssigkeiten und Feststoffe), für meisten Substanzen wiederum molares Volumen der flüssigen Phase größer als das der festen, d.h.

$$0 < \beta(B|s) < \beta(B|l) \llll \beta(B|g)$$

- ⇒ in festen und flüssigen Materiebereichen, in denen das molare Volumen nur wenig vom Druck abhängt ($V_m \approx \text{const}$), steigt μ etwa linear mit p an, anders als in Gasen, wo die $\mu(p)$ -Kurve annähernd logarithmisch und viel steiler verläuft

V- ξ -Kopplung

Druckkoeffizient β des Antriebs \mathcal{A} ergibt sich nach demselben Muster wie Temperaturkoeffizient α , wobei wir dieselbe Hauptgleichung zugrunde legen: $dW = -pdV + TdS - \mathcal{A}d\xi$, durch Stürzen erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial(-\mathcal{A})}{\partial(-p)} \right)_{T,\xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial p} \right)_{T,\xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p}}$$

d. h., Druckkoeffizient β stimmt mit negativem molarem Reaktionsvolumen $\Delta_R V$ überein,

$$\boxed{\beta = -\Delta_R V}$$

wächst der Rauminhalt während der Reaktion ($\Delta_R V > 0$), wird folglich der Antrieb \mathcal{A} geschwächt, wenn man die Ausdehnung durch Drucksteigerung erschwert; wenn sich bei der Reaktion Gleichgewicht eingestellt hat ($\mathcal{A} = 0$), führt Druckerhöhung dazu, dass \mathcal{A} negativ wird und der Vorgang damit rückwärts zu laufen beginnt

Zusammenfassung



durch Stürzen sind Querbeziehungen aller Art unmittelbar erhältlich, in diesem Sinne lässt sich die Stützregel als Merkhilfe für die Gesamtheit aller dieser Beziehungen auffassen

sie zu nutzen, bringt Vorteile:

- schwerer messbare Koeffizienten sind aus leichter zugänglichen berechenbar;
- für viele Koeffizienten erübrigen sich eigene Formelzeichen so ist es in der Literatur üblich, in den Endformeln α , β , α , β durch $-\Delta_R S$, V_m , $\Delta_R S$, $-\Delta_R V$ zu ersetzen