

§14 Massenwirkungsgesetz

Im vorherigen Abschnitt haben wir uns mit der Mischungsentropie beschäftigt, die aber nur einen Aspekt der Mischung von idealen Gasen berücksichtigt, nämlich des Mischens und Trennens zweier oder auch mehrerer Stoffe. Im allgemeinen reagieren die verschiedenen Gase miteinander, so daß sich die Anteile der einzelnen Stoffe im Gemisch ändern können. Die Massen "wirken" miteinander, dh. die Massen- oder Mengenanteile sind je nach den Gegebenheiten verschieden, so wie es das *Massenwirkungsgesetz* vorschreibt. Idee dabei ist, daß das Gleichgewicht einer thermodynamischen Analyse zugänglich sein sollte. Druck, Temperatur und Konzentration der reagierenden Stoffe lassen sich im Prinzip verändern, so daß man aus der Kenntnis des Gleichgewichts die chemische Synthese verstehen kann, und damit die Ausbeute optimieren kann. Es gibt natürlich ein Problem dabei, daß man wirklich im thermodynamischen Gleichgewicht sein muß, was sich ohne Katalysatoren oder anderer technischer Kunstgriffe möglicherweise gar nicht erreichen läßt.

Wie im letzten Abschnitt benutzen wir Ergebnisse des §8 über das chemische Potential eines idealen Gases

$$\mu(p, T) = kT \log p + \chi(T) \quad , \quad (*)$$

wobei die Funktion χ nur von der Temperatur T abhängt und die gesamte kalorische Information enthält, denn mit

$$d\mu = -s dT + v dp \quad \rightarrow \quad s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -k \log p - \frac{d\chi}{dT}$$

erhält man für die Entropie pro Partikel s den Ausdruck, den wir im vorherigen Abschnitt am Ende notiert haben. Die Enthalpie pro Partikel h läßt sich alleine durch χ ausdrücken

$$h = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \chi(T) - T \frac{d\chi}{dT} = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\chi}{T} \right) \quad ,$$

wie man mit Hilfe der Legendretransformation unmittelbar sieht.

Bei den chemischen Reaktionen, z.B. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, ist die Teilchenzahlbilanz nicht so einfach wie beim Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Gas. Schreibt man die Reaktionsgleichung symbolisch wie eine mathematische Formel

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad ,$$

dann sind die A_i die an der chemischen Umsetzung beteiligten Stoffe und die Zahlen ν_i geben ihre Anzahl an, z.B. $\nu_{N_2} = 1$, $\nu_{H_2} = 3$ und $\nu_{NH_3} = 2$ bei der Ammoniaksynthese. Die Änderung der Partikelzahlen dN_n sind bei der chemischen Reaktion proportional zu den ν_i , genügen also wirklichen Gleichungen

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad , \quad \frac{dN_2}{dN_3} = \frac{\nu_2}{\nu_3} \quad \text{usw.}$$

Die Differentiale symbolisieren kleine Änderungen um die Gleichgewichtslage. Die obigen Gleichungen wären auch für größere Änderungen richtig, aber in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts muß man sich auf kleine Änderungen beschränken. Dort ist das Differential des Gibbsschen Potential Null

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n = 0 \\ \rightarrow \quad \mu_1 \nu_1 + \mu_2 \nu_2 + \dots + \mu_n \nu_n &= 0 \quad , \end{aligned} \quad (**)$$

wobei in der zweiten Gleichung die eben diskutierten Nebenbedingung für die Teilchenzahländerungen berücksichtigt worden sind. Temperatur und Druck sollen festgehalten werden. Mit anderen Worten, man sucht aus der Bedingungen $dG = 0$ die Gleichgewichtswerte der Stoffe N_n bei festgehaltenen Druck und fester Temperatur zu bestimmen.

Benutzt man die Gleichungen (*) und (**), dann erhält man zunächst

$$kT \sum_{i=1}^n \nu_i \left(\log p_i + \frac{\nu_i \chi_i(T)}{kT} \right) = 0 \quad .$$

Man bringt die temperaturabhängigen Größen auf die rechte Seite, und formt in der folgenden Weise um:

$$\sum_{i=1}^n \log p_i^{\nu_i} = - \sum_{i=1}^n \frac{\nu_i \chi_i(T)}{kT} \quad \rightarrow \quad \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i} = \exp \left(- \frac{1}{kT} \sum \nu_i \chi_i(T) \right) = K_p(T) \quad .$$

Die Partialdrücke p_i sind vielleicht weniger anschaulich. Deshalb ersetzt man sie durch die Konzentrationen $c_i = p_i/p$, wobei $p = \sum p_i$ der Gesamtdruck ist. Man erhält dann die Gleichung die als Massenwirkungsgesetz bezeichnet wird

$$\boxed{\prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = K_c(p, T)} \quad \text{mit} \quad K_c(p, T) = p^{-\sum \nu_i} e^{-\frac{1}{kT} \sum \nu_i \chi_i(T)} \quad (***)$$

Auf der rechten Seite steht die Massenwirkungskonstante, deren Druckabhängigkeit einfach zu verstehen ist. Für die Ammoniakreaktion z.B. hat man am Anfang vier Mole Gas, ein Mol N_2 und drei Mole H_3 . Bei vollständiger Umwandlung hätte man nur zwei Mole NH_3 , deren Druck nur halb so groß ist. Um höheren Druck der vier Mole auszuweichen, verschiebt sich das Gleichgewicht zu den geringeren Druck der zwei Mole NH_3 . Die Verschiebung des Gleichgewichtes ist um so größer je höher der Druck ist, denn es ist in diesem Fall nach der obigen Formel die Druckabhängigkeit $K_c(p, T) \propto p^{-2}$.

Hinter diese Argumentation steht ein allgemeines Prinzip. Nach Landau/Lifshitz Band V, §22 "Prinip von LE CHATELIER" läßt sich das folgendermaßen formulieren:

Eine äußere Störung, die den Körper aus dem Gleichgewicht bringt, regt in ihm Prozesse an, die versuchen, das Ergebnis dieser Störung abzuschwächen.

Dies bedeutet für die Ammoniaksynthese, daß bei Verschiebung des Gleichgewichtes zu den Ausgangsprodukten der Zerfall des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff durch den höheren Druck dieser Gase gebremst wird.

Mit diesem Prinzip kann man ohne Schwierigkeiten die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes erraten, wenn man weiß, ob bei der Reaktion Wärme frei wird, man spricht von *exothermer* Reaktion, oder Wärme wie im Falle einer *endothermen* Reaktion verbraucht wird. Läßt man die Temperatur ansteigen, dann versucht das System nach dem eben formulierten Prinzip durch Energie- oder Wärmeverbrauch diesen Temperaturanstieg zu bremsen. Handelt es sich um eine endotherme Reaktion, die Energie verbraucht, dann verschiebt sich damit das Gleichgewicht zu den Endprodukten. Bei einer exothermen Reaktion hingegen verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Ausgangsprodukten, dh. die Ausbeute wird ungünstiger bei höherer Temperatur.

Die Reaktionswärme δQ_r kann man mit der Änderung der Massenwirkungskonstante $K(p, T)$ verknüpfen. Man findet nach Landau/Lifshitz Bd.V §105 "Reaktionswärme" für δQ_r bei konstanten Druck und konstanter Temperatur

$$\delta Q_r = -\delta N k T^2 \frac{\partial \log K_p(T)}{\partial T} \quad , \quad (***)$$

wobei δN die Anzahl der Reaktionsprozesse sind ...

Beispiel zum Massenwirkungsgesetz

Die zur chemischen Reaktionen, $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 22 \text{ kcal}$ gehörige GIBBSSchen Potential ist

$$G = N_{N_2} \cdot \mu_{N_2} + N_{H_2} \cdot \mu_{H_2} + N_{NH_3} \cdot \mu_{NH_3} ,$$

wobei um das Gleichgewicht zu finden, die Änderung der Teilchenzahl des Endprodukts Ammoniak als $\delta N_{NH_3} = -\delta N \cdot \nu_{NH_3}$ die Änderung des GIBBSSchen Potential bestimmt. Im chemischen Gleichgewicht ist $\delta G = 0$, was wie vorher für den allgemeinen Fall zu

$$\delta G = -(\nu_{N_2} \cdot \mu_{N_2} + \nu_{H_2} \cdot \mu_{H_2} + \nu_{NH_3} \cdot \mu_{NH_3}) \delta N$$

mit $\nu_{N_2} = 1$, $\nu_{H_2} = 3$ und $\nu_{NH_3} = -2$ führt. Das Verhältnis der Konzentrationen c ist durch

$$\frac{c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3}{c_{NH_3}^2} = \frac{K_p(T)}{p^2}$$

gegeben, wobei die Druckabhängigkeit sich aus $p^{\nu_{N_2} + \nu_{H_2} + \nu_{NH_3}}$ entsprechend der Formel (***) ableiten läßt. Die Ausbeute an NH_3 steigt also mit steigenden Druck.

Kann man Aussagen über die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion über die Gleichgewichtskonstante $K_p(T)$ gewinnen? Wie bereits erwähnt gibt es einen Zusammenhang mit der Wärmetönung. Ist die Reaktion exotherm oder endotherm? An Hand der folgenden Tabelle sieht man, daß der Ammoniakgehalt mit steigender Temperatur abnimmt, was der Tatsache entspricht, daß bei dieser chemischen Reaktion viel Energie frei wird, nämlich 22 kcal. Man sieht auch die Druckabhängigkeit.

Ammoniakgehalt einer Mischung aus 3 Volumenteilen H_2 & 1 Teil N_2

Temperatur	bei 1 at	bei 200 at
200°C	15.3 %	85.8 %
300°C	2.2 %	63 %
500°C	0.1 %	18 %
700°C	0.02 %	4.1 %
1000°C	.004 %	.87 %

Die Ausbeute an Ammoniak ist bei niedriger Temperatur am größten, die Reaktionsgeschwindigkeit trotz Katalysator jedoch so gering, daß sich ein Gleichgewicht erst nach langer Zeit einstellt; man muß deshalb bei 450°–600° arbeiten.

Die Reaktionswärme ist mit der Enthalpie $H(S, P)$ verknüpft, denn es ist

$$dH = T dS + V dp \quad \text{mit} \quad H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p$$

und die Wärme $\delta Q = T dS$. Direkt vom GIBBSSchen Potential G erhält man also die Enthalpie H durch eine LEGENDRETRANSFORMATION. Damit läßt sich eine Formel für die Reaktionswärme wie (***)

$$\delta Q = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\delta G}{T} \right)_p = -\delta N k T^2 \frac{d \log K_p(T)}{dT}$$

mit der obigen Formel für δG und dem chemischen Potential $\mu_i(p, T) = k T \log p_i + \chi_i(T)$ bzw. der chemischen Konstanten K_p schreiben

$$K_p(T) = \exp \left(-\frac{1}{k T} (\nu_{N_2} \chi_{N_2} + \nu_{H_2} \chi_{H_2} + \nu_{NH_3} \chi_{NH_3}) \right) .$$

Nimmt diese Konstante wie bei der Ammoniaksynthese mit steigender Temperatur zu, dann ist ihre logarithmische Ableitung nach der Temperatur positiv. Die Änderung der Teilchenzahl $\delta N > 0$ vergrößert mit $\delta N_{NH_3} = -\delta N \cdot \nu_{NH_3}$ und $\nu_{NH_3} = -2$ die Anzahl der NH_3 -Moleküle. Also ist $\delta Q < 0$, was bedeutet, daß die Ammoniakmischung Wärme abgibt, wenn die Ammoniakkonzentration zunimmt.

§15 Nernstsches Theorem

Die Aussage des Nernstschen Theorems ist: *Die Entropie jeder Substanz verschwindet am absoluten Nullpunkt der Temperatur, dh. $S(T = 0) = 0$.* Eine andere Form dieser Aussage, auch als dritter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet, ist die folgende: *es ist unmöglich den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen.*

Zunächst zur ersten Formulierung! Wenn die Entropie Null ist für $T = 0$, dann kann man sie experimentell aus der spezifischen Wärme bestimmen, z.B.

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad .$$

Die spezifische Wärme kann auf keinen Fall konstant sein, sonst würde das Integral divergieren. Im ungünstigsten Falle ist $C_p(T) = \text{const} \cdot T^\rho$, z.B. ist für Metalle $\rho = 1$. Im günstigsten Falle verschwindet $C(T)$ wie $C \propto \exp(-T_0/T)$, so daß sich die Entropie mit der obigen Formel leicht messen und berechnen läßt, denn dann verschwindet die spezifische Wärme bei tiefer Temperatur. Die Enthalpie H läßt sich ebenfalls durch ein Integral von gemessenen spezifischen Wärmen bestimmen

$$H = H_0 + \int_0^T C_p dT \quad ,$$

allerdings geht hier die zunächst unbekannte $H_0 = H(T = 0)$ ein. Die Kenntnis der Enthalpie ist nötig, um die Massenwirkungskonstante (siehe vorigen Abschnitt) zu bestimmen.

Man kann aus diesen Überlegungen die große praktische Bedeutung des Nernstschen Theorems sehen. Das Problem tauchte ursprünglich beim Studium der Spannungen an chemischen "Elementen" auf. Da man diese Spannungsdifferenzen sehr präzise bestimmen konnte, hatte man damit auch die freie Energiedifferenz von im Elektrolyten gelösten Ionen gemessen. Nernst kam zu dem Schluß, daß die Differenz zwischen der inneren Energie und die freie Energie $F - U = T S$ selbst bei Zimmertemperatur nicht sehr groß war. Das war nur zu verstehen, wenn $S(T = 0) = 0$ war, und zwar für alle Stoffe (siehe Joos, Lehrbuch der Theoret. Physik, Kap. "Nernstscher Wärmesatz").

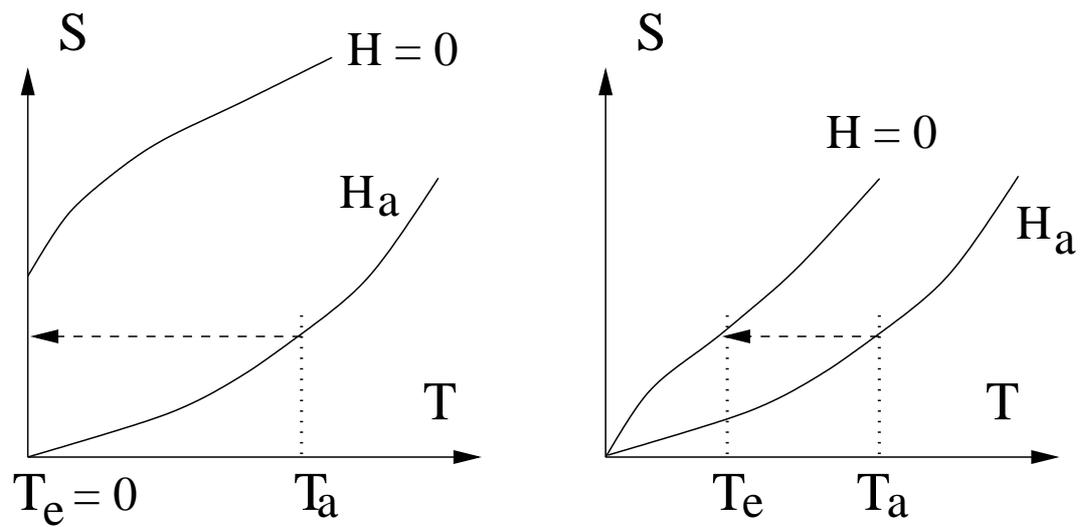
Die Frage, ob man das Nernstsche Theorem allgemein "beweisen" kann, können wir an dieser Stelle nicht beantworten, weil uns die technischen Mittel der Berechnung der Entropie noch fehlen. Später wird man sehen, daß eigentlich nur im Rahmen der Quantenmechanik das Postulat des dritten Hauptsatzes $S = 0$ für $T = 0$ gültig sein kann. Chemische Reaktionen sind quantenmechanische Prozesse, so ist es natürlich, daß man bei ihrer Studium, diese Tatsache über die Entropie herausgefunden hat.

Eine weitere Folge des Verschwindens der Entropie ist z.B., daß die thermische Ausdehnung für $T \rightarrow 0$ verschwindet. Da

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0 \quad ,$$

gültig ist und $S(0, p) = 0$, auch wenn der Druck variiert, ist die rechte Seite Null für $T = 0$

Es ist unmöglich den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen! Daß diese Forderung gleichbedeutend mit $S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ ist, sieht man am besten im folgenden (S, T) -Diagramm für einen Magneten mit und ohne Magnetfeld.



Verschiedene Annahmen über den Entropieverlauf, um die Erreichbarkeit (links) oder die Unerreichbarkeit (rechts) des absoluten Nullpunktes zu zeigen.

Durch Entmagnetisierung kommt man von der linken Kurve zur rechten. Bei der unrealistischen Annahme im linken Diagramm, käme man zur Temperatur Null, während man im rechten Diagramm stets bei einer endlichen Temperatur ankommt. Die Aussage ist sicherlich nicht, daß man nicht tiefe Temperaturen erreichen kann, aber es ist immer nur sukzessive möglich. Man benutzt solche eine sukzessive Methode wirklich, um niedrige Temperaturen unterhalb von einem Milligrad zu erreichen, wobei die adiabatische Entmagnetisierung dann der letzte Schritt ist.