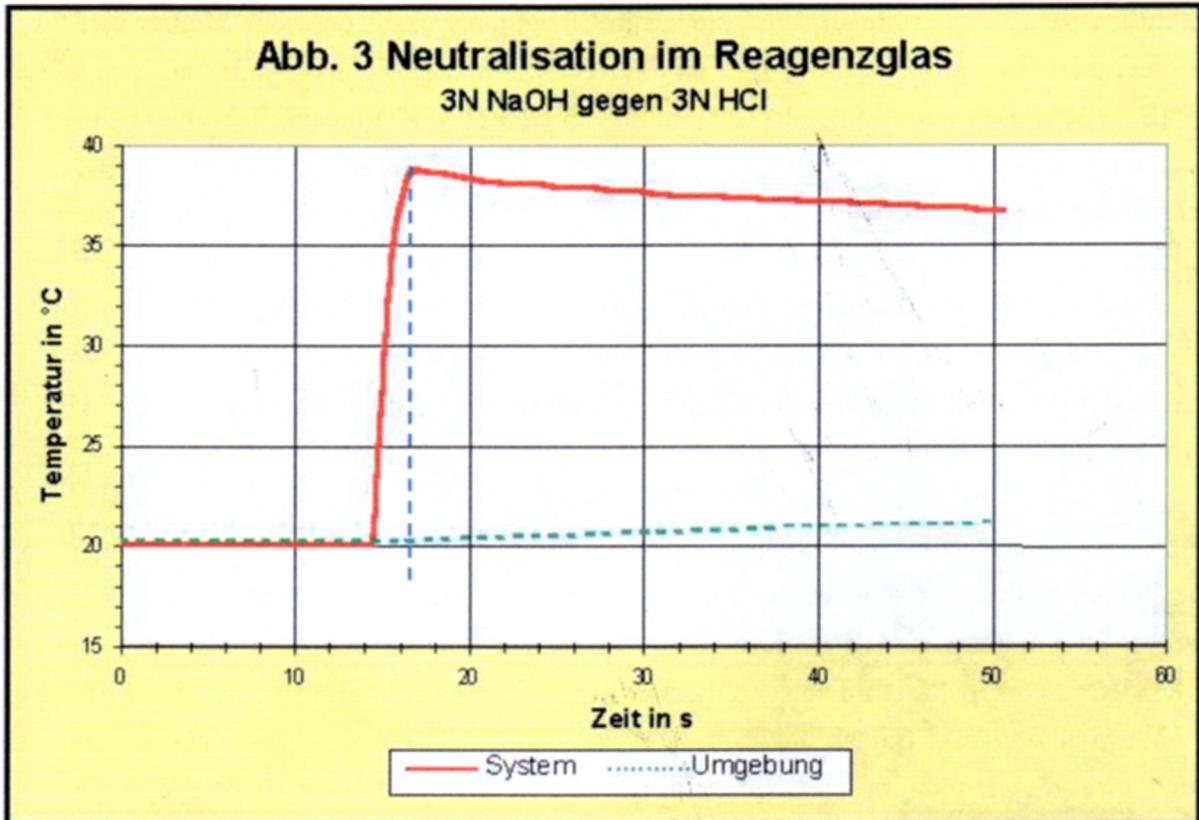


Online-Ergänzungen:

2.a zu Abschnitt 2. *Eine Vorüberlegung*



Aus der Abbildung 3 ersehen Sie, dass im System das Maximum der Temperaturkurve überschritten wird, wenn in der Umgebung die Temperatur gerade beginnt anzusteigen. Dies bedeutet, dass im System die Reaktion bereits abgeklungen ist, wenn die Umgebung gerade auf diese Reaktion reagiert. Für die Spontaneität der Reaktion im inneren des Systems sind Änderungen in der Umgebung unerheblich, da sie zeitlich später erfolgen.

2.b zu Abschnitt 2. *Eine Vorüberlegung*

Die wahrscheinlichste Verteilung, bzw. das statistische Gewicht W einer Anordnung von energietragenden Teilchen auf verschiedenen Energieniveaus wird mit der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren bestimmt. [2] Diese Methode bestimmt das relative Maximum einer Funktion unter bestimmten Nebenbedingungen. Hier werden die Energie und die Teilchenzahl des Systems konstant gehalten. Da es mathematisch einfacher und von der naturwissenschaftlichen Aussage her aber äquivalent ist, wird nicht das Maximum von W , sondern das von $\ln(W)$ bestimmt.

3.2 zu Abschnitt 3.2 *Temperatur im Kellerregalmodell*

Zusätzlich kann man – z. B. in einem Tabellenkalkulationsprogramm - die natürlichen Logarithmen der Besetzungszahlen bilden und gegen die Energieniveauhöhe auftragen. Dabei erhält man unterschiedlich stark abfallende Geraden aus deren Steigung man ebenfalls die Modelltemperatur

ermitteln kann. Mit einem solchen Verfahren sind wohl auch die Schüler aus einem Chemie-Leistungskurs nicht überfordert, denn bei kinetischen Untersuchungen der Reaktionsordnung wird im LK-Praktikum ein mathematisch analoges Verfahren auch bisher üblicherweise angewendet.

3.3 zu Abschnitt 3.3 *Die freie Enthalpie und das chemische Gleichgewicht*

Es gilt die Beziehung:

$$G - G(0) = -kT \ln(Z) + kT \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right)_T V \quad (4)$$

(mit k : Boltzmannkonstante; T : Temperatur; Z : Systemzustandssumme; V : Volumen und $G(0)$: Freie Enthalpie bei $T=0\text{K}$)
Diese Beziehung macht deutlich, dass die Freie Enthalpie eine Größe ist, die für jedes einzelne System, bzw. jeden Stoff definiert ist und die nur von seinen eigenen Bedingungen, insbesondere Temperatur und Volumen, bzw. Druck, abhängt. Mit dieser Freien Enthalpie ist das chemische Potenzial μ eng verwandt durch die Beziehung:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T}$$

(mit N : Teilchenanzahl)

Den Zusammenhang des chemischen Potenzials mit den Besetzungszahlen im Kellerregalmodell findet man, indem man die Ableitung auf die obige Beziehung (4) der Freien Enthalpie anwendet. Für flüssige oder gasförmige Systeme ergibt sich (zur genauen Herleitung s. [3, S. 128]):

$$\mu = kT \ln \left(\frac{N}{q} \right) = kT \ln \left(\frac{N}{V} \cdot \Lambda^3 \right)$$

(N : Teilchenanzahl; q : molekulare Zustandssumme; Λ : thermische Wellenlänge[2])

Für die Überlegungen in den folgenden Abschnitten ist von Bedeutung, dass das chemische Potenzial mit der Teilchenkonzentration N/V zunimmt, oder wenn bei gleichem Systemvolumen die Teilchenanzahl zunimmt. Beides hat Auswirkungen auf die Besetzungszahlen und wird weiter unten in Abschnitt 4 bei der Diskussion des Prinzips vom kleinsten Zwang näher ausgeführt werden. Eine Potenzialdifferenz beim chemischen Potenzial bewirkt einen Teilchenfluß, während eine Temperaturdifferenz einen Energie(Wärme)fluss zur Folge hat.

3.4 zu Abschnitt 3.4.2 *Die Hinreaktion*

Bei der Auffüllung eines Kellerregals mit energietragenden Teilchen sind verschiedene Umstände zu beachten:

- Die Besetzungszahlen müssen natürliche Zahlen sein, während die exponentielle Verteilungsfunktion nach Boltzmann reelle Zahlen liefert. Als Folge dieses Umstands würden die Hüllkurven der natürlichen Besetzungszahlen in den Regalen recht sprunghaft erscheinen und schlechtere Ergebnisse bei der Berechnung der Modelltemperatur ergeben. Die Hüllkurven wurden

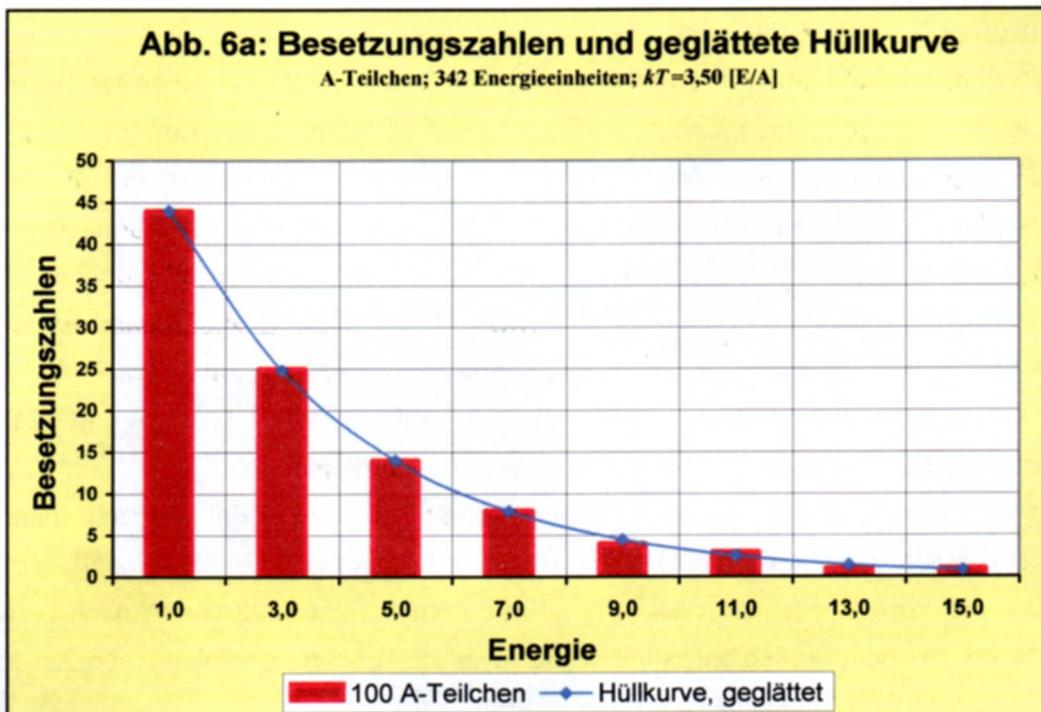
Tabelle 1: Berechnung der Besetzungszahlen, der Hüllkurve und der Temperatur

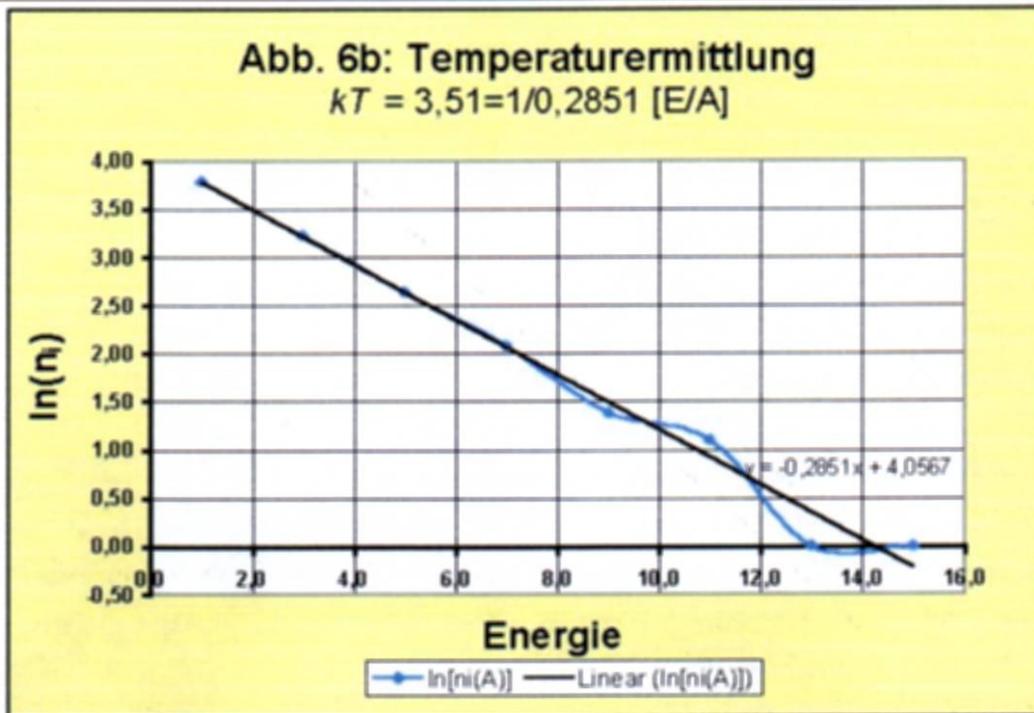
Stoff A, rein bei $kT = 3,50$ [E/A]								
Niveau-Nr.	Energie-einheiten EE	n_i gerundet	n_i	$\ln(n_{i,ger.})$	$\ln(n_i)$	Energie im i-ten Niveau	n_i	$kT(n_{i,ger.})$
0	1,0	44	44,00	3,78	3,78	44,0	2,66E+54	
1	3,0	25	24,85	3,22	3,21	75,0	1,55E+25	3,538
2	5,0	14	14,03	2,64	2,64	70,0	8,72E+10	3,493
3	7,0	8	7,92	2,08	2,07	56,0	4,03E+04	3,520
4	9,0	4	4,47	1,39	1,50	36,0	2,40E+01	3,336
5	11,0	3	2,53	1,10	0,93	33,0	6,00E+00	3,724
6	13,0	1	1,43	0,00	0,36	13,0	1,00E+00	3,171
7	15,0	1	0,81	0,00	-0,22	15,0	1,00E+00	3,700
N(A)=		100	100,04			E(A)=	342,0	2,09E+97
N _{ger.} =		100				E _{ger.} =	342,0	2,09E+97
N _i =		9,3E+157				W=	4,47E+60	
						ln(W)=	139,7	

deshalb geglättet, so dass die Besetzungszahlen als die gerundeten Werte dieser geglätteten Kurven erscheinen. Anhand von Tabelle 1 und Abbildung 5 (im Printmedium) nachvollziehbar.

- Um ein isoliertes System im Modell zu simulieren, müssen in allen Zuständen (Anfangs- End- und Gleichgewichtszustand) die Gesamtenergien gleich groß sein. Bei relativ kleinen Teilchenanzahlen, die im Modell noch gut zu handhaben sind, ist dies nicht immer perfekt zu erreichen, weil eben die innere Energie gequantelt ist und in den verschiedenen Zuständen verschiedene Abstände zwischen den Energieniveaus vorliegen. In den folgenden Beispielen wurde die Gesamtenergie von 100 Teilchen aus den natürlichen Besetzungszahlen berechnet und eine Konstanz von besser als $\pm 1\%$ erreicht.

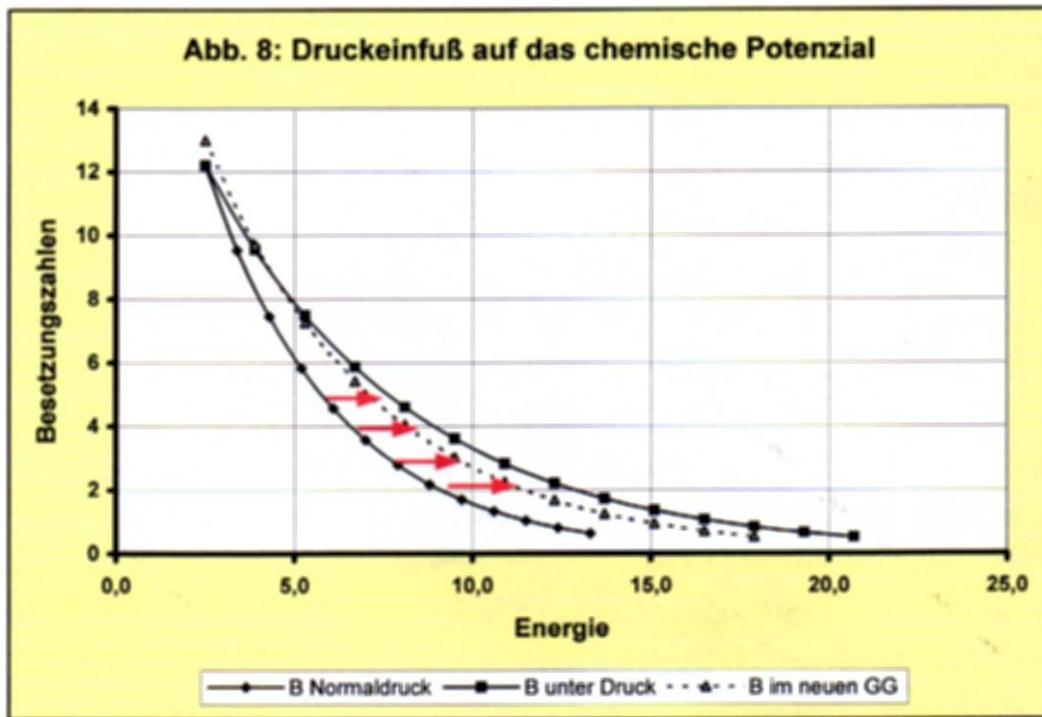
Eine geglättete Hüllkurve der Besetzungszahlen der A-Teilchen ist in Abbildung 6a und die Temperaturermittlung mit der logarithmierten Kurve ist in Abbildung 6b dargestellt, wobei die eingezeichnete Ausgleichsgerade von Excel 97 als lineare Trendlinie berechnet wurde. Sie entspricht der Beziehung (1) als Näherung.





4.2 Der Druckeinfluss

Das bisher untersuchte Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ als Modell für das Verdunstungsgleichgewicht eignet sich auch um den Druckeinfluß, den man im Schulunterricht besonders beim Haber-Bosch-Verfahren behandelt, deutlich zu machen. Der gasförmige Zustand der B-Teilchen kann auf Druck reagieren, während die Flüssigkeit A praktisch nicht kompressibel ist. Mit den Begriffen des Kellerregalmodells ausgedrückt, besagt dies, dass die Fachbödenabstände nur in B durch Druck/Volumenverkleinerung (Grundregel 2 aus [1]) größer werden, während die Besetzungszahlen zunächst gleich bleiben. Im dargelegten Beispiel wurden die Niveauabstände von 0,9 auf 1,4 Energieeinheiten vergrößert. Dadurch verschieben sich die Niveaus bei konstanten Besetzungszahlen zu höheren Energiewerten und die Hüllkurve von B verläuft höher als die von B in dem Gleichgewicht unter Normaldruck (siehe die waagerechten Pfeile in Abbildung 8). Da die Hüllkurve von A nicht druckabhängig ist, bleibt diese Kurve unverändert und liegt nach der Druckerhöhung niedriger als die verschobene Kurve von B. Damit ist das System thermisch nicht mehr im Gleichgewicht, denn es gibt bei A noch niedriger liegende Energieniveaus, die noch stärker besetzt werden können. Es tritt also wieder eine Freie Enthalpie $\Delta G(c)$ auf, die für eine Triebkraft für Veränderung sorgt. Oder anders ausgedrückt: durch die Druckerhöhung hat die Teilchendichte von B zugenommen, also hat B jetzt das höhere chemische Potenzial (die höher liegende Hüllkurve). Die hoch liegende Hüllkurve drückt quasi nach unten und treibt die B-Teilchen auf die A-Seite. Diesmal ist B der Verlierer und muß an A abgeben. In Abbildung 8 wird dieser Fall dargestellt. Ausgangszustand ist das bereits in 4.1 behandelte Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ „auf der Endstoffseite“ mit einer Gesamtenergie von 446 Energieeinheiten mit 45 A- und 55 B-Teilchen. Durch die Druckerhöhung/Volumenverkleinerung steigt die Gesamtenergie auf 532 Energieeinheiten. Im neuen Gleichgewicht finden wir 50 A- und 50 B-Teilchen, also hat sich das Gleichgewicht zugunsten der Flüssigkeit A, die weniger Raum benötigt, verschoben. Dazu ist der exotherme Vorgang $B \rightarrow A$ abgelaufen und deshalb die Temperatur (von $kT=3,66$ auf $4,5 \text{ [E/A]}$) angestiegen. Die größere Gesamtenergie verteilt sich jetzt auf 21 Niveaus (statt



bisher 20 Niveaus). Dem entspricht auch eine Zunahme der Entropie σ von 233,2 auf 235,0 Entropieeinheiten. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der zugehörigen Modellrechnung.

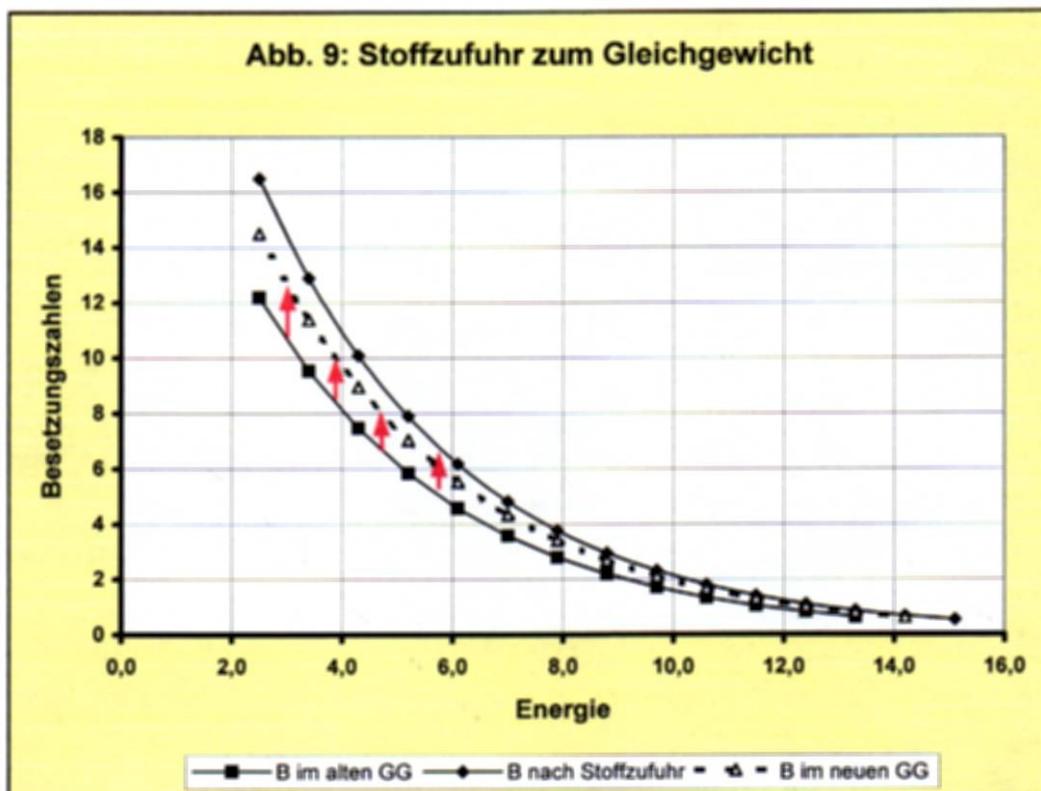
Tabelle 2: Druckeinfluß auf eine Gleichgewichtslage

Stoff A im Gleichgewicht unter erhöhtem Druck								
Niveau-Nr	Energie-einheiten EE	n_i , gerundet	n_i	$\ln(n_i, \text{ger})$	$\ln(n_i)$	Energie im i-ten Niveau	$n!$	$kT(n_i, \text{ger})$
0	1,0	17	17,45	2,83	2,86	17,0	3,58E+14	
1	3,0	12	11,50	2,48	2,44	36,0	4,79E+08	6,247
2	5,0	8	7,58	2,08	2,03	40,0	4,03E+04	5,149
3	7,0	5	5,00	1,61	1,61	35,0	1,20E+02	4,710
4	9,0	3	3,30	1,10	1,19	27,0	6,00E+00	4,433
5	11,0	2	2,17	0,69	0,78	22,0	2,00E+00	4,541
6	13,0	1	1,43	0,00	0,36	13,0	1,00E+00	4,094
7	15,0	1	0,94	0,00	-0,06	15,0	1,00E+00	4,873
8	17,0	1	0,62	0,00	-0,47	17,0	1,00E+00	5,653
	$N(A)=$	50	50,00		$E(A)=$	222,0	9,89E+30	4,98

Stoff B im Gleichgewicht unter erhöhtem Druck								
Niveau-Nr	Energie-einheiten EE	n_i , gerundet	n_i	$\ln(n_i, \text{ger})$	$\ln(n_i)$	Energie im i-ten Niveau	$n!$	$kT(n_i, \text{ger})$
0	2,5	13	13,00	2,56	2,56	32,5	6,23E+09	
1	3,9	10	9,71	2,30	2,27	39,0	3,63E+06	5,336
2	5,3	7	7,25	1,95	1,98	37,1	5,04E+03	4,523
3	6,7	5	5,42	1,61	1,69	33,5	1,20E+02	4,396
4	8,1	4	4,05	1,39	1,40	32,4	2,40E+01	4,751
5	9,5	3	3,02	1,10	1,11	28,5	6,00E+00	4,774
6	10,9	2	2,28	0,69	0,81	21,8	2,00E+00	4,488
7	12,3	2	1,69	0,69	0,52	24,6	2,00E+00	5,236
8	13,7	1	1,26	0,00	0,23	13,7	1,00E+00	4,367
9	15,1	1	0,94	0,00	-0,06	15,1	1,00E+00	4,912
10	16,5	1	0,70	0,00	-0,35	16,5	1,00E+00	5,458
11	17,9	1	0,53	0,00	-0,64	17,9	1,00E+00	6,004
	$N(B)=$	50	49,84		$E(B)=$	312,6	7,87E+24	4,93
	$N_{\text{ges}}=$	100			$E_{\text{ges}}=$	534,6	7,79E+55	
	$N_{\text{ges}}!$	9,2E+157					W=	1,2E+102
							$\ln(W)=$	235,8

4.3 Die Stoffzufuhr

Als letztes Beispiel für einen äußeren Zwang soll hier noch die Stoffzufuhr zu dem obigen Gleichgewicht "auf der Endstoffseite" untersucht werden. Um eine Teilchenveränderung zu erreichen, muß das chemische Potenzial einer Seite des Gleichgewichts verändert werden. Im angeführten



Beispiel des Verdunstungsgleichgewichts läßt sich dies dadurch erreichen, dass man zusätzliche Teilchen bei konstantem Volumen in die Gasphase einbringt, also B-Teilchen zuführt. Die Modellrechnung simuliert diesen Fall so, dass die eingeführten Teilchen die gleiche Temperatur haben wie das Gleichgewichtssystem vor der Stoffzufuhr. Dadurch soll sichergestellt werden, dass die Veränderung, die das Modellsystem erfährt, nur aus der Stoffzufuhr und nicht aus einer eventuellen Erwärmung oder Abkühlung resultiert. Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, dass die nun vorhandenen 75 B-Teilchen bei der Systemtemperatur von $kT=3,66$ [E/A] sich auf 15 Energieniveaus verteilen, die wegen des konstanten Systemvolumen immer noch einen Abstand von 0,9 Energieeinheiten haben. Im A-Kellerregal befinden sich nach wie vor 45 A-Teilchen auf 7 Niveaus mit 2 Energieeinheiten Abstand. Durch das Einbringen der 20 B-Teilchen hat sich zwar die Systemtemperatur nicht verändert, aber die Teilchen bringen natürlich dennoch Energie mit, so dass die Gesamtenergie auf 563

Tabelle 3: Stoffzugabe zu einem Gleichgewicht

Stoff B, nach Zugabe, aber vor Gleichgewichtseinstellung							
Niveau-Nr	Energie-einheiten EE	n_i , gerundet	n_i	$\ln(n_i,ger)$	$\ln(n_i)$	Energie im i-ten Niveau	n_i
0	2,5	17	16,50	2,83	2,80	42,5	3,56E+14
1	3,4	13	12,90	2,56	2,56	44,2	6,23E+09
2	4,3	10	10,09	2,30	2,31	43,0	3,63E+06
3	5,2	8	7,89	2,08	2,07	41,6	4,03E+04
4	6,1	6	6,17	1,79	1,82	36,6	7,20E+02
5	7,0	5	4,83	1,61	1,57	35,0	1,20E+02
6	7,9	4	3,77	1,39	1,33	31,6	2,40E+01
7	8,8	3	2,95	1,10	1,08	26,4	6,00E+00
8	9,7	2	2,31	0,89	0,84	19,4	2,00E+00
9	10,6	2	1,80	0,69	0,59	21,2	2,00E+00
10	11,5	1	1,41	0,00	0,34	11,5	1,00E+00
11	12,4	1	1,10	0,00	0,10	12,4	1,00E+00
12	13,3	1	0,86	0,00	-0,15	13,3	1,00E+00
13	14,2	1	0,67	0,00	-0,39	14,2	1,00E+00
14	15,1	1	0,53	0,00	-0,64	15,1	1,00E+00
NB=>		75	75,79			E(B)=	408
N _{ges} =		75				E _{ges} =	408
N _A =		2,5E+109				W=	1,54E+66
						ln(W)=	152,48

Energieeinheiten angestiegen ist. Abbildung 9 zeigt, dass die Hüllkurve von B höher liegt als vorher. Also ist das chemische Potenzial der B-Teilchen durch diese Stoffzufuhr bei konstantem Systemvolumen größer geworden und drängt nun nach der Einstellung eines neuen Gleichgewichts. Nach den Erkenntnissen der klassischen Gleichgewichtslehre ist die Gleichgewichtskonstante nicht stoffmengenabhängig. Also erwarten wir, dass sich bei dem neuen Gleichgewicht eine prozentual gleiche Verteilung zwischen A und B einstellt. Waren von den 100 Teilchen vor der Stoffzugabe 55 auf der B-Seite, also 55 %, so sollten sich jetzt im neuen Gleichgewicht auch wieder 55% (aber diesmal von 120 Teilchen) , also $120 \cdot 0,55 = 66$ Teilchen, dort wiederfinden. Genau dies ergibt auch die Modellrechnung. Die zusätzlichen 20 B-Teilchen haben zunächst den B-Anteil auf 62,5% erhöht und das Gleichgewicht gestört. Nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang wird dieser Störung - verursacht durch Erhöhung des B-Anteils - mit einer Bildung von A-Teilchen (=Abbau von B-Teilchen) entgegengewirkt. Der Wechsel von Teilchen auf die A-Seite ist exotherm und könnte eventuell zu einer Erwärmung des Systems führen. Die Modellrechnung ergibt einen Temperaturanstieg, der von $kT=3,66$ auf $3,73$ [E/A] führt. Zur Einstellung des Gleichgewichts wechseln 9 Teilchen, also 7,5% der 120 Teilchen, die Seite.

Literatur:

- [1] *A. Jungermann*; Das Kellerregalmodell für Entropie und Enthalpie; PdN-Chemie 49(5), 2000
- [2] *P. Atkins*, Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996
- [3] *Ch. Kittel und H. Krömer*; Physik der Wärme. 4. Auflage, R. Oldenburg Verlag, München 1993
- [4] *A. Jungermann*, Definition, Eigenschaften und Systematik intensiver Größen; PdN-Chemie 38(7), 1989
- [5] *Seminarkurs am Markgräfler Gymnasium Müllheim*; Internet: <http://fapi.virtualave.net/semi.html> ; <http://fapi.virtualave.net/semi/entropie.html> ; <http://fapi.virtualave.net/semi/sges.html>

