

Chemische Thermodynamik

Kapitel 7a: Ausgleichsprozesse

6. November 2019

Gliederung

- 1 Extensive und intensive Größen
- 2 Einfache Ausgleichsprozesse
 - Temperaturlausgleich
 - Das Maximum der Entropie
- 3 Druckausgleich
 - Maximale Entropie
 - Hemmung
 - QS Prozess
- 4 Fazit

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Wir betrachten ein System mit einer bestimmten inneren Energie U und einem Volumen V , und schieben in der Mitte des Volumens eine Trennwand ein (Abb. 2). Offensichtlich gilt:

$$V = V_1 + V_2, \quad n = n_1 + n_2 \quad (1)$$

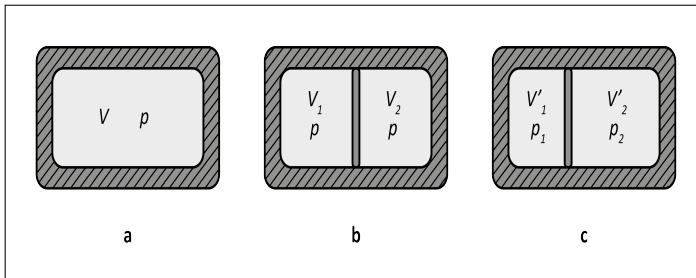


Abbildung: Druckausgleich: (a) Ausgangssystem, (b) Einziehen einer Wand u

Solche Größen wie das Volumen V und die Stoffmenge n , die sich additiv aus den Komponenten des Systems zusammensetzen, nennt man **extensive Größen**. Sie wachsen mit der Systemgröße. Offensichtlich sind U , H und S ebenfalls extensive Größen, man kann z.B. für U

$$\begin{aligned}U(S, V) &= U_1(S_1, V_1) + U_2(S_2, V_2) = U(S_1, S_2, V_1, V_2) & (2) \\S(U, V) &= S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) = S(U_1, U_2, V_1, V_2).\end{aligned}$$

schreiben, da man jedem Teilsystem eine innere Energie und Entropie zuordnen kann.

Im Gegensatz dazu gilt

$$p = p_1 = p_2 \quad T = T_1 = T_2 \quad (3)$$

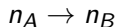
Diese Größen sind im Gleichgewicht unabhängig von der Systemgröße, man nennt sie **intensive Größen**.

Extensive Größen werden zu intensiven, wenn man sie auf die Stoffmenge bezieht. Beispiele sind das molare Volumen V_m und die molare Enthalpie H_m

$$V_m = \frac{\Delta V}{\Delta n} \rightarrow \frac{\partial V}{\partial n} \quad H_m = \frac{\Delta H}{\Delta n} \rightarrow \frac{\partial H}{\partial n},$$

also das Volumen und die Enthalpie pro Mol. Diese bleiben gleich, wenn man das System vergrößert.

Chemische Ausgleichsprozesse:



Man beginnt damit in einem Zustand der nicht einem Gleichgewichtszustand entspricht und ist interessiert daran, wie sich das chemische Gleichgewicht zwischen A und B einstellt.

Thermodynamische Modelle: Druck- oder Temperaturausgleich

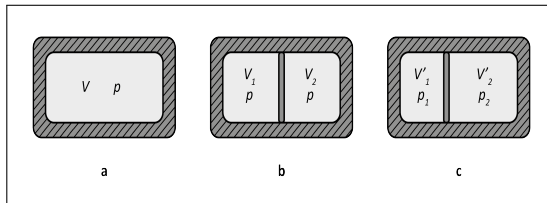
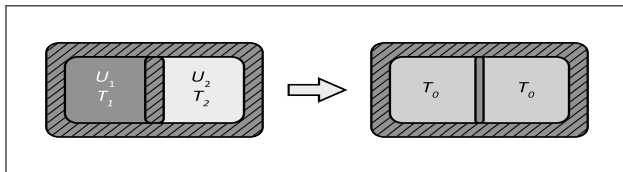


Abbildung: Druckausgleich: **(a)** Ausgangssystem, **(b)** Einziehen einer Wand und **(c)** Verschieben der Wand, um den Ausgangszustand herzustellen.

Temperaturausgleich

- U und V des Gesamtsystems seien konstant, die beiden Teilvolumina anfangs durch eine adiabatische Wand getrennt.
- Für den Anfangszustand wollen wir durch einen Eingriff von außen die eine Seite erwärmen und die andere Seite entsprechend abkühlen.

$$U = U_1 + U_2 \quad U_1 > U_2$$



Dies erzeugt einen Temperaturunterschied $T_1 > T_2$.

1. HS: Energiebilanz

- Wenn wir die Zwischenwand nun wärmeleitend machen, wird ein Ausgleichsprozess stattfinden, bis ein Gleichgewicht erreicht ist.
- Wir sind interessiert an den Werten von U_1 und U_2 im Gleichgewicht. Da das System adiabatisch isoliert ist, gilt

$$0 = dU = dU_1 + dU_2 \quad dU_1 = -dU_2.$$

- Der erste Hauptsatz sorgt nur für eine ausgeglichene Bilanz, die Abnahme der Energie auf der einen Seite muss durch eine Zunahme auf der anderen Seite kompensiert werden.
- Aber im Prinzip sind alle Energien U_1 und U_2 erlaubt, die diese Bilanz erfüllen. Wir erhalten also keine Aussage über die Lage des Gleichgewichts.

2. HS: vollständiges Differential

- $S(V, U_1, U_2)$ ist nun eine Funktion von drei Parametern, V ist konstant.
-

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_V dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_V dU_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 \quad (4)$$

- und mit $dU_1 = -dU_2$ ergibt sich (1. HS!)

$$dS = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dU_2 \geq 0$$

- Nach dem 2. Hauptsatz sind nur solche Prozesse möglich, für die S ansteigt.

welcher Prozess ist erlaubt?

- Für $T_1 > T_2$ ist das dann der Fall, wenn Wärme aus Teilsystem 1 zum Teilsystem 2 fließt, d. h. der vom 2. Hauptsatz nach Clausius erlaubte Fall.
- Dann ist dU_2 und $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ positiv, d. h., dS ist eine positive Größe.
- Bei einem Temperaturausgleich steigt S an. Dies geht so lange, bis es ein **Maximum** erreicht hat.
- Vom Maximum aus würde jede Zustandsänderung eine Entropieverminderung bedeuten, was anzeigt, dass vom Entropiemaximum aus solche Zustände adiabatisch nicht erreichbar sind.

Gleichgewicht: Maximum der Entropie

- Der Prozess endet also in einem Zustand maximaler Entropie, den wir **Gleichgewichtszustand** nennen.
- Um das Gleichgewicht zu finden, muss man daher nur nach den Werten von U_1 und U_2 suchen, für die S maximal wird, d. h., die erste Ableitung verschwindet:

$$0 = dS = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dU_2 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}. \quad (5)$$

- Im Gleichgewicht sind also die intensiven Parameter T gleich.

QS Prozess

- Um die Entropieänderung zwischen Anfangs- und Endzustand zu berechnen, benötigt man einen Prozess, der diese verbindet.
- Da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, ist der genaue Prozess unwichtig, solange die intensiven Größen entlang des Prozesses definiert sind.
- Wir betrachten daher eine diatherme Wand, die nur sehr schwach wärmeleitend ist, d.h., es werden schrittweise sehr kleine Wärmemengen

$$\delta U_1 = -\delta U_2$$

übertragen.

- Dieser **quasistatische Prozess** ist also eine Menge von Gleichgewichtszuständen, die sich jeweils nur infinitesimal in den U_1 und U_2 , d.h., in den T_1 und T_2 unterscheiden.

Beschreibung über 'Hemmung'

- Z.B: Wand daher immer nur ganz kurz wärmeleitend machen, sodass eine kleine Wärmemenge δQ übertragen wird.
- Langsame (quasistatisch) Veränderung: für beide Teilsysteme sind immer die Temperaturen definiert!
- Eine **Hemmung** z_2 soll die innere Energie auf bestimmten Werten festhalten, wir definieren:

$$U_1 = z_2 U \quad U_2 = (1 - z_2) U \quad U = U_1 + U_2.$$

z_2 kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Berechnung von ΔS für QS-Prozess

- Für jeden infinitesimalen Schritt ändert sich die Temperatur um dT
- Mit der Näherung für das ideale Gas $dU = c_V dT$
- erhalten wir für die isochore Erwärmung

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int dS_1 + \int dS_2 = -c_V \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT_1}{T_1} + c_V \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT_2}{T_2} \\ &= c_V \ln(T_1/T_0) - c_V \ln(T_0/T_2) = c_V \ln\left(\frac{T_1 T_2}{T_0^2}\right),\end{aligned}$$

- wenn sich im Gleichgewicht die Temperatur T_0 einstellt ($T_1 > T_0 > T_2$).

Wir haben also folgendes Vorgehen:

- Wir starten mit einem sogenannten gehemmten Gleichgewicht, für das der Parameter z_2 einen bestimmten Anfangswert hat.
- Dann entfernen wir die Hemmung, das System relaxiert in ein Gleichgewicht, das dann durch einen Wert des Parameters z_2^0 beschrieben werden kann. Dabei sind einige der thermodynamischen Parameter (z. B. U, V, T, p) konstant, der Parameter z_2 beschreibt einen **inneren Freiheitsgrad**.
- Dann verwenden wir einen **quasistatischen Prozess**, bei dem der Wert von z_2 kontinuierlich nach z_2^0 übergeht.
- Offensichtlich hat die Entropie im Gleichgewicht ein Maximum, alle anderen Werte von z_2 sind vom Zustand z_2^0 aus adiabatisch unerreichbar. Damit bekommen wir eine stetige Funktion

$$S(U, V, z_2),$$

- die ein Maximum im Gleichgewicht hat (Abb. 3(a)), welches wir durch

$$dS/dz_2 = 0.$$

bestimmen können.

- Für den ‚realen‘ Nichtgleichgewichtsprozess ist die Entropie nicht definiert, wohl aber für den Ersatzprozess, für den die Entropie sogar kontinuierlich zunimmt. Dieser quasistatische Prozess ist eine Aneinanderreihung von Gleichgewichtszuständen, die eher ‚virtuellen‘ Charakter haben als dass das reale System sie wirklich durchläuft.

Betrachten wir nun ein allgemeines System mit den Zustandsgrößen $X_1 \dots X_N$ (z. B. U, V, \dots).

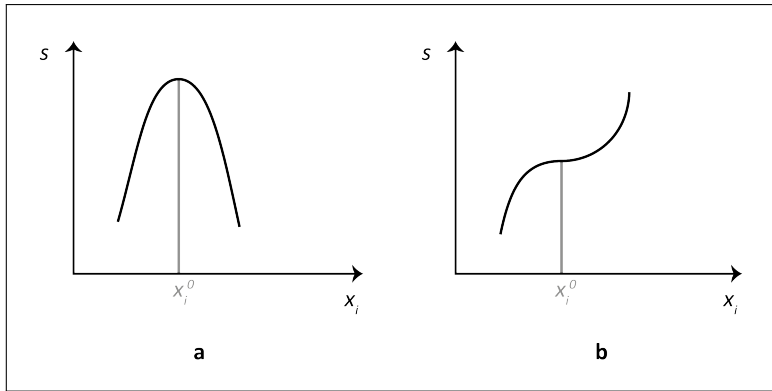


Abbildung: Maximum der Entropie in Bezug auf die Zustandsvariablen X_i :
 (a) Stabiles und (b) metastabiles Gleichgewicht. $dS = 0$ muss also ein Maximum von S implizieren, sonst ist kein stabiles Gleichgewicht erreicht.

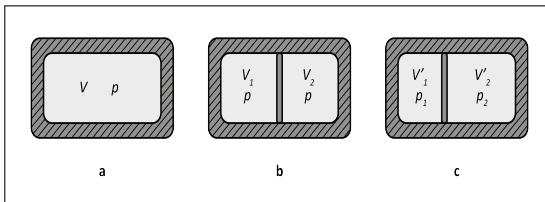
Um das Gleichgewicht zu finden, d. h. die Werte X_i^0 der Variablen zu bestimmen, kann man nach der horizontalen Tangente suchen:

$$dS(X_1, \dots, X_N) = 0. \quad (6)$$

Wie man aber aus der Kurvendiskussion weiß, ist ein stabiles Gleichgewicht über die zweiten Ableitungen definiert (Abb. 3). Dabei betrachten wir nicht den realen Prozess, für den die intensiven Variablen sowie die Entropie nicht definiert sind, sondern einen quasistatischen Ersatzprozess, für den immer $dS \geq 0$ gilt.

Druckausgleich

Wenn man die Hemmung nun löst, bei welchen Volumina wird sich das Gleichgewicht einstellen?



- Wenn man das System in c sich selbst überlässt, sind nur solche Änderungen von V_1 und V_2 möglich, für die die Entropie ansteigt.
- Der Prozess geht nur so lange, wie S anwächst, und damit ist dann klar, dass sich im Gleichgewicht ein Maximalwert von S einstellt.

Prozess mit $T = \text{konst.}$

$$0 = dS = \frac{1}{T}dU_1 + \frac{p_1}{T}dV_1 + \frac{1}{T}dU_2 + \frac{p_2}{T}dV_2. \quad (7)$$

- Das System ist nach außen isoliert, U ändert sich nicht, damit ist $0 = dU = dU_1 + dU_2$.
- mit $-dV_1 = dV_2$ erhalten wir:

$$0 = dS = \left(\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1. \quad (8)$$

- Im Gleichgewicht kommt es, wie aus der Mechanik erwartet, zu einem Druckausgleich. Dies ist der Zustand maximaler Entropie.

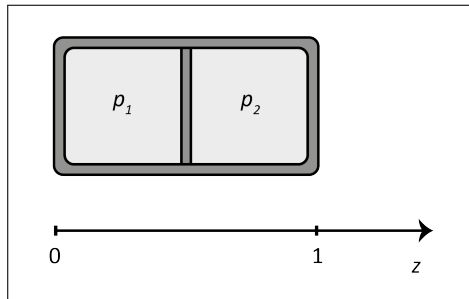
Hemmung

Zur Beschreibung des Druckausgleichs könnte man einen Parameter

$$z_1 = V_1/V,$$

verwenden, der **Hemmung** genannt wird.

$$V_1 = z_1 V \quad V_2 = (1 - z_2) V$$



Gehemmtes Gleichgewicht

$$V = V_1 + V_2 = z_1 V + (1 - z_1)V$$

S wird Funktion von z_1

$$S(U, V_1, V_2) = S(U, z_1 V, (1 - z_1)V) = S(U, V, z_1).$$

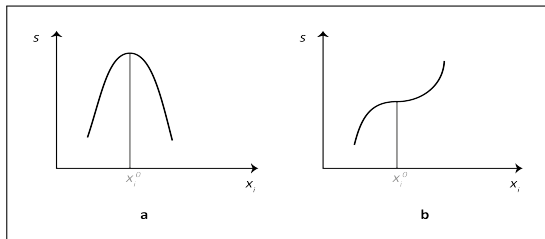
$$dS = \left(\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1 \rightarrow dS = \left(\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) V dz_1$$

da

$$dV_1 = V dz_1$$

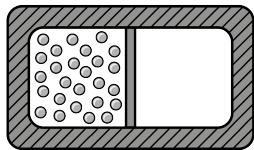
Um die Lage des Gleichgewichts zu finden, leiten wir S nach z_1 ab,

$$0 = \frac{dS}{dz_1} = \frac{d}{dz_1} \left[\left(\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) z_1 \cdot V \right].$$

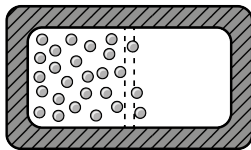


Beispiel Überströmversuch:

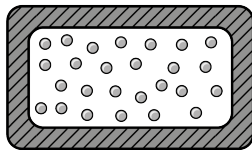
Wenn die Wand bei V_1 entfernt wird, folgt ein Nichtgleichgewichtsprozess, wie in Abb. ?? skizziert, der das System in ein neues Gleichgewicht bei V bringt.



a



b



c

- Der Anfangszustand mit Volumen V_1 ist im Gleichgewicht, ebenso der Endzustand mit Volumen $V = V_1 + V_2$.
- Alle Zustände dazwischen, nennen wir sie NG_1 - NG_n , sind Nichtgleichgewichtszustände (NG), T und p sind nicht definiert.
- Und obwohl sich das Volumen des Gases kontinuierlich auszudehnen scheint, kann man kein gesondertes Volumen angeben, das Volumen der Box nach Entfernen der Wand ist schlicht das Gesamtvolumen V .
- Wenn die Ausgleichsprozesse schnell verlaufen, wird während des Ausgleichs kein Gleichgewicht vorliegen, d. h., T und p sind daher nicht definiert.
- Da die Entropie S von den Zustandsgrößen abhängt, wird auch sie nicht definiert sein, die Gleichgewichtsthermodynamik kann also nichts über diese Ausgleichsprozesse aussagen.

Nun betrachten wir einen Prozess bei dem die Wand stückweise **quasistatisch** verschoben wird. Damit ist jeweils V klar definiert, und da der Prozess quasistatisch verlaufen soll, p und T ebenfalls.

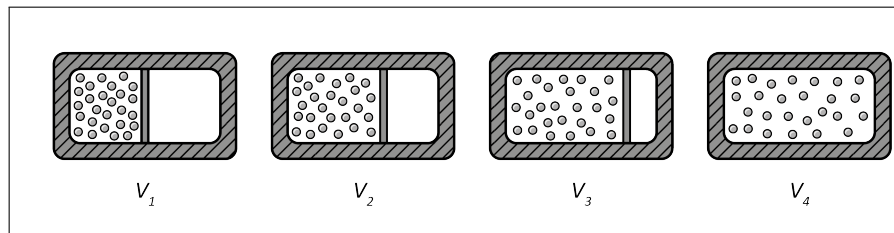


Abbildung: Überströmversuch: Ersatzprozess

QS Prozess

Man kann sich vorstellen, dass man den Ausgleichsprozess mit der Hemmung kontrolliert, indem man z_1 nur langsam variiert, sodass das Gas in den Behältern jeweils im Gleichgewicht ist, d. h. für jedes z_1 definierte Werte von (p_1, p_2) vorliegen. Dies ist ein **quasistatischer Ersatzprozess**, mit dessen Hilfe man einen Integrationsweg im Zustandsraum erzeugt und damit die Entropieänderung berechnen kann.

Entropieänderung

- Einfacher Fall: rechte Kammer ist leer, d. h. $p_2 = 0$.
- Expansion, bei der sich das Volumen V_1 auf $V = 2V_1$ quasistatisch ausdehnt:
-

$$\Delta S = \int_{V_1}^{2V_1} dS = \int_{V_1}^{2V_1} \frac{p_1}{T} dV_1 = nR \int_{V_1}^{2V_1} \frac{1}{V_1} dV_1 = nR \ln 2.$$

- Für die Integration haben wir vorausgesetzt, dass entlang des Integrationsweges von $V_1 = 0,5V$ bis $V_1 = V$ der Druck p_1 und die Temperatur T definiert sind
- Wir haben also einen quasistatischen Ersatzprozess verwendet, bei dem die Wand in infinitesimal kleinen Schritten verschoben wird.

- Bei diesem Prozess wird bei der Verschiebung der Wand keine Arbeit gespeichert, d. h. der Prozess ist irreversibel.
- Da ein quasistatischer Prozess durchlaufen wird, sind die Volumina und Drücke zu jedem Zustand definiert, und wir finden

$$dS = \left(\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1 > 0 \quad \text{für} \quad p_1 > p_2. \quad (9)$$

- Dieser Prozess beschreibt also eine **kontinuierliche Entropiezunahme**, weil keine Arbeit entnommen wird.
- Allerdings hat dieser Prozess nichts mit den faktisch ablaufenden Ausgleichsprozessen zu tun.
- dS ist immer positiv, und je größer der Druckunterschied ist, desto größer ist die Entropiezunahme. Die analoge Aussage lässt sich auch für den Temperatenausgleich machen.

Die Aussage des 2. Hauptsatzes, $dS \geq 0$, ist also nur für quasistatische Prozesse richtig. Für beliebige Relaxationsprozesse, bei denen die intensiven Variablen nicht definiert sind, kann kein Wert für S angegeben werden.

Wir beschreiben die Relaxation über **innere Freiheitsgrade** z_j . Die Entropie ist dann eine Funktion der z_j .

Bei einer (quasistatischen) Relaxation innerer Freiheitsgrade steigt S immer an, $dS \geq 0$, da hier in diesem Relaxationsprozess innere Energie nicht maximal in Arbeit umgesetzt wird, sondern auch in Wärme.