

Physikalische Chemie I-A: Thermodynamik

Marcus Elstner

7. Dezember 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Grundbegriffe der Thermodynamik	8
1.1	Zustandsgrößen, Zustandsgleichungen, Zustand und Gleichgewicht	11
1.2	Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik	14
1.3	Das ideale Gas	14
1.4	Absolute Temperatur	17
1.5	Zustandsänderungen: quasistatische und reversible Prozesse, Wärme und Arbeit	18
1.6	Zusammenfassung	23
2	Der erste Hauptsatz: innere Energie, Wärme und Arbeit	24
2.1	Was ist Wärme?	24
2.2	Wärme als thermaler Energietransfer: Die Wärmekapazität	25
2.3	Es gibt kein perpetuum mobile	26
2.4	Was ist die innere Energie U? 1.HS der Thermodynamik	28
2.5	Zustandsfunktionen und totale Differentiale	30
2.6	Isochore, isobare, isotherme und adiabatische Zustandsänderungen	34
2.7	Innere Energie und Enthalpie	37
2.8	Zusammenfassung	38
3	Der zweite Hauptsatz: Entropie	39
3.1	Der Carnotprozess	41
3.2	Die Entropie	43
3.3	Reversible Zustandsänderungen	46
3.4	Carnot rückwärts: Wärmepumpe und maximaler Wirkungsgrad	50
3.5	Irreversible Zustandsänderungen	51
3.6	Gerichtete Prozesse	57
3.7	3. Hauptsatz	60
3.8	Zusammenfassung	62
4	Anwendungen I: Thermochemie	64
4.1	Reaktionsenthalpie	64
4.2	Standardbildungsenthalpie	66
4.3	Temperatur- und druckabhängigkeit der Enthalpie	67
4.3.1	p=konstant: Kirchhoff'scher Satz	68
4.3.2	Allgemeiner Fall	69
4.4	Partielle Ableitungen von U und H: Materialkonstanten	69
4.5	Messung von Reaktionsenthalpien	72

4.6	Thermodynamische Zyklen	73
4.7	Zusammenfassung	74
5	Thermodynamische Potentiale	76
5.1	Treibende Kräfte ins Gleichgewicht	76
5.1.1	Temperaturausgleich	77
5.1.2	Druckausgleich	78
5.1.3	Teilchenaustausch: chemisches Potential	79
5.1.4	Fazit	80
5.2	Die freie Energie und Enthalpie	82
5.3	Thermodynamische Potentiale U, H, A, G	84
5.3.1	Thermische Zustandsgleichungen	86
5.3.2	Kalorische Zustandsgleichungen	86
5.4	Gleichgewicht	87
5.5	Temperatur- und Druckabhängigkeit von G	88
5.5.1	Temperaturabhängigkeit: $dp=0$	89
5.5.2	Druckabhängigkeit: $dT=0$	89
5.6	Gibbsche Fundamentalgleichung	92
5.7	Zusammenfassung	93
6	Anwendung: Mischphasen I - Gase	95
6.1	Partielles molares Volumen	95
6.2	Ideale Mischungen	98
6.3	Reale Mischungen	99
6.4	Mischungsentropie und Unordnung	100
7	Anwendung: Reaktionsgleichgewichte bei Gasen	102
7.1	Reaktionslaufzahl	102
7.2	Chemisches Gleichgewicht	103
7.2.1	Gasreaktionen	105
7.2.2	Lösungen	105
7.3	Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	106
7.4	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	107
7.5	Zusammenfassung: Mischungen und Reaktionsgleichgewichte	108
8	Mikroskopische Theorie I: Energie und Temperatur	110
8.1	Ideales Gas: kinetische Gastheorie	111
8.1.1	Mikroskopischer Druck und Gleichverteilungssatz	112
8.1.2	Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell-Boltzman	113
8.1.3	Fazit ideales Gas	117
8.2	Reales Gas: Punktteilchen mit VdW Wechselwirkung	117

8.2.1	Molekulardynamik	117
8.2.2	Zustandsgleichung des realen Gases	119
8.3	Reale Moleküle in Gasform: innere Freiheitsgrade	122
8.3.1	Elektronische Anregungen	123
8.3.2	Molekülschwingungen	123
8.3.3	Rotation	126
8.3.4	Translation	126
8.3.5	Energiequantisierung	126
8.4	Zusammenfassung	129
9	Mikroskopische Theorie II: Entropie	131
9.1	Kombinatorik	136
9.2	Die maximale Anzahl an Mikrozuständen	138
9.3	Das Maximum der Verteilung	138
9.4	$S = k \ln W$	140
9.5	Anwendung auf das ideale Gas	140
9.5.1	Isotherme Expansion	140
9.5.2	Isochore Erwärmung	142
9.6	Verteilung bei maximalem W	143
9.6.1	Die Boltzmann Verteilung	144
9.6.2	Was ist β ?	147
9.6.3	Was bedeutet das alles?	147
9.6.4	Elektronische Energie	148
9.6.5	Molekülschwingungen: Harmonischer Oszillator	148
9.7	Zustandssumme und Thermodynamik	148
9.7.1	Mittlere (Innere) Energie	148
9.7.2	S, H, F, G	149
9.8	Anwendungen	150
9.8.1	Anwendung auf Gase mit inneren Freiheitsgrade	150
9.8.2	Festkörper	151
9.8.3	Ein Modell für Molekülkonformationen	152
9.9	Zusammenfassung 1	154
9.10	Zusammenfassung 2: Was ist Entropie	156
10	Phasengleichgewichte bei Reinstoffen	158
10.1	Qualitative Trends: $\mu(T)$	159
10.2	Qualitative Trends: $\mu(p)$	160
10.3	Quantitativ: Clapeyron Gleichung	161

11 Phasengleichgewichte in Mischphasen	164
11.1 Lösungen	165
11.2 Mischungen und Gleichgewicht	166
11.3 Siedepunktverzögerung und Schmelzpunkterniedrigung	167
11.4 Osmose	169
11.5 Gibbssche Phasenregel	170
11.6 Flüssig-Gas Gleichgewichte in Zweistoffsystemen	171
11.6.1 Destillation	173
11.6.2 Hebelgesetze für Phasendiagramme	173
11.6.3 Azeotrope	174
11.6.4 Flüssig-flüssig Phasendiagramme	174

Dieses Skript folgt in der inhaltlichen Auswahl im Wesentlichen den Vorlesungen von Prof. Kappes, Prof. Freyland und Dr. Weis. Viele Abbildungen wurden von Herrn Dr. Weis übernommen.

Literatur

- P. Atkins, Physical Chemistry, Oxford Univ. Press 2006.
- W. Nolting, Gundkurs Theoretische Physik 4, Springer 2012.
- K. A. Dill, S. Bromberg, Molecular Driving Forces, Garland Science 2011.
- J. Allen, Biophysical Chemistry, Wiley 2008.
- J. Walla, Modern Biophysical Chemistry, Wiley 2009.

1 Grundbegriffe der Thermodynamik

Die **klassische Thermodynamik** (Wärmelehre) beschäftigt sich mit physikalischen Vorgängen, bei denen der Begriff der Wärme eine Rolle spielt. Sie setzt zunächst am Phänomen an, der direkt sichtbaren Erscheinung, und versucht Begriffe zu bilden, die eine Mathematisierung dieser Phänomene erlauben. Man nennt sie deshalb auch **phänomenologische Thermodynamik**. Dabei verwendet sie Begriffe aus der Alltagssprache wie **Temperatur** und **Wärme** und versucht diese zu präzisieren. Darüber hinaus jedoch führt sie neue Begriffe wie den der **Entropie** ein, der sehr abstrakt ist, d.h. direkt nicht erfahrbar. Er soll jedoch etwas bezeichnen und quantifizieren, was für uns alle direkt sichtbar ist, den unumkehrbaren Gang der Dinge.

Was jedoch Temperatur, Wärme und Entropie (ihrem 'Wesen' nach) sind, wird womöglich im Rahmen der klassischen Thermodynamik nicht zufriedenstellend geklärt. Diese Phänomene scheinen durch den Verweis auf die **Mikrostruktur der Materie**, die Atome und Moleküle, erklärbar zu sein, so steht es heutzutage in jedem Lehrbuch.¹ Die mikroskopische Theorie behandelt die Eigenschaften von mikroskopischen Objekten wie Atomen, Molekülen etc.. Damit befasst sie sich mit Dingen, derer man nur mit massivem apparativen Aufwand habhaft werden kann. Das ist das Gebiet, in dem die Newtonsche Mechanik durch die Quantenmechanik ersetzt wird. Es ist also ebenfalls wenig anschaulich.

Ziel der **mikroskopischen Theorie** ist es zum Einen, den phänomenologischen Gesetzen eine Deutung zu geben. Zum Anderen können wir mit dieser Theorie die **makroskopischen Eigenschaften** von Stoffen direkt aus den Eigenschaften von Molekülen berechnen. Einzelne Mikroobjekte wie Atome oder Moleküle haben keine Temperatur (oder Entropie), diese tritt offensichtlich erst für eine große Anzahl auf, doch wo ist der Übergang? Dies ist durchaus eine interessante Frage, die u. A. in der Nanotechnologie auftritt, wo man es mit Objekten zu tun hat, die nur einige 10, 100 oder 1000 Atome/Moleküle enthalten.

In der Physik haben Sie gesehen, wie man die Newtonschen Bewegungsgleichungen $F = m \cdot a$ für ein Teilchen löst, z.B. für den harmonischen Oszillator oder für das Kreisen eines Satelliten um die Erde. Man kann sie jedoch auch für die acht Planeten und die Sonne lösen (numerisch). Die Lösung beschreibt

¹Dass jedoch der Bezug zwischen den Makro- und Mikrotheorien alles andere als restlos geklärt ist, wird dabei nicht erwähnt. Siehe z.B. Sklar, *Physics and Chance*, Cambridge University Press.

dann die Bewegung aller Planeten um die Sonne. Genauso kann man heute die Bewegungen von Atomen/Molekülen in der Gasphase oder Lösung (auch Festkörper) berechnen. Da das sehr rechenzeitaufwändig ist, geht es nur für einige 1000 -100.000 Atome und für relativ kurze Zeiten (*nano* - μ Sekunden). Dennoch gelingt es daraus die thermodynamischen Eigenschaften der Systeme zu berechnen. Dies ist das Gebiet der **Statistischen Thermodynamik**, das wir im Rahmen dieser Vorlesung auch kurz einführen werden.

Warum ist die Thermodynamik nun so wichtig für die Chemie? Wir werden zunächst über Temperatur, Druck, Wärme, Energie, Entropie sprechen; was hat das mit Chemie zu tun? Zumal diese Begriff am Beispiel von Wärmekraftmaschinen entwickelt werden, die doch eher zur Ingenieurausbildung gehören sollten!

Im Rahmen dieser Vorlesung wollen wir uns nur mit sehr großen Systemen beschäftigen, die thermodynamischen Gesetze gelten streng nur für sehr große Teilchenzahlen ($N \rightarrow \infty$). 1 Mol einer Substanz enthält 6.02310^{23} Atome/Moleküle, dies stellt damit ein **makroskopisches System** dar.² Und damit bestimmen die Gesetze der Thermodynamik welche Reaktionen ablaufen und welche nicht, wie durch Temperatur und Druck Reaktionsgleichgewichte bestimmt sind uvm. Daher ist die Thermodynamik eine grundlegende Theorie für das Verständnis chemischer Reaktionen.

Die 'Zutaten' der Thermodynamik sehen wie folgt aus:

- **Definitionen:** Was ist ein thermodynamisches System, was ist Druck, Gleichgewicht ?
- **Begriffsklärungen:** Was ist Temperatur, Wärme etc.? Und vor Allem: was ist der **Zustand** der Objekte der Thermodynamik?
- **Meßvorschriften:** Wie misst man Temperatur, Druck etc.?
- **Empirisch gefundene Regelmässigkeiten:** Z. B. um wieviel dehnt sich Eisen aus, wenn man es um 1 Grad erwärmt? Wir werden solche Gesetzmässigkeiten, die materialabhängig sind, **Zustandsgleichungen** nennen.

²Physiker definieren makroskopische Systeme noch etwas allgemeiner. Sie reden dann nicht von Teilchen sondern Elementargebilden (Nolting). Diese beziehen sich dann etwa auch auf elektromagnetische Felder die viele Schwingungsfreiheitsgrade haben können. Ein Beispiel werden wir bei der Behandlung der Schwarzkörperstrahlung' in der PCII sehen. Hier wird das elektromagnetische Feld in einem Kasten als thermodynamisches System behandelt. Für die Zwecke der PCI können wir aber immer an molekulare Systeme denken.

- **Gesetze oder Hauptsätze:** Diese Gesetze werden nicht empirisch gefunden, sondern als gültig vorausgesetzt. Sie sind die Bedingung dafür, dass man sinnvolle Experimente machen und überhaupt etwas ausrechnen kann. Man kann diese Gesetze nicht von irgendetwas ableiten, denn sie stellen selbst den Ausgangspunkt jeder mathematischen Ableitung dar. Man kann sie auch nicht auf andere Art beweisen. Sie sind die zentralen Annahmen der Theorie und bewähren sich, wenn die Theorie insgesamt erfolgreich ist. Diese Gesetze sind auch nicht unmittelbar einleuchtend: Die Geschichte der Thermodynamik zeigt, wie lange und intensiv mit der Materie gerungen wurde bis es gelang, die Hauptsätze der Thermodynamik zu formulieren.

Wir beginnen mit dem Begriff **'Thermodynamisches System'**: Als Chemiker denken wir hier an den Stoff im Reagenzglas, als Ingenieur an den Motorzylinder und das Gas darin, aber auch an den Raum inklusive der Raumluft, das Wasser im Kochtopf etc.. Um dieses **System** zum Gegenstand der Forschung machen zu können, muss es klar von der **Umgebung** abgegrenzt sein. Wir unterscheiden die Systeme als:

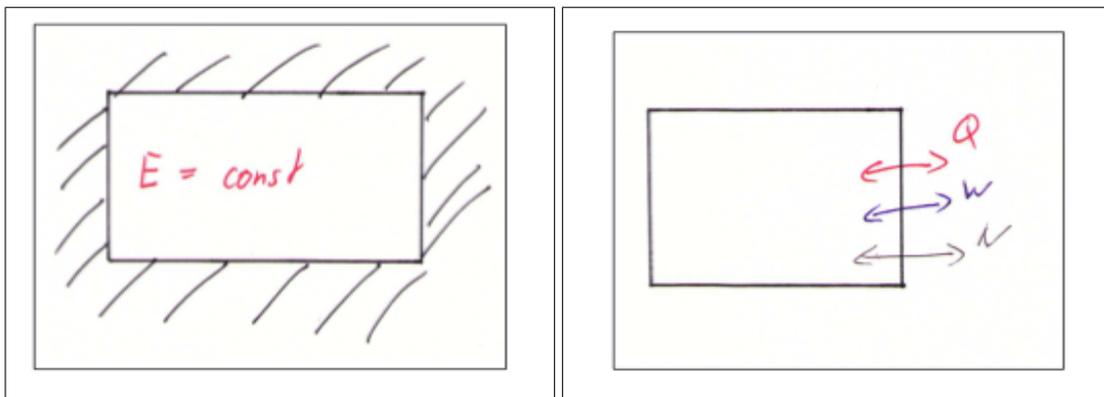


Abbildung 1: Isoliertes und offenes System. Man betrachtet immer das System S und die Umgebung U.

1. **isoliert (abgeschlossen):** keinerlei Austausch mit der Umgebung, d.h. kein Teilchen oder Energie (Wärme , Arbeit) -Austausch mit der Umgebung
2. **geschlossen:** kein Teilchenaustausch (N bleibt konstant, Wärme und Arbeit können ausgetauscht werden)
3. **offen:** Austausch von Wärme Q , Arbeit W und Teilchen mit der Umgebung.

Chemische Beispiele:

1. Reaktion in einem Druckbehälter (z.B. auch Kochen in einem Dampfdrucktopf).
2. Reagenzglas, Stoff kann sich ausdehnen oder zusammenziehen. Es gibt jedoch keinen Stoffaustausch mit der Umgebung. In der Chemie benötigt man nicht unbedingt eine Wand um ein geschlossenes System zu erhalten. Hier führt die Umgebungsatmosphäre (Luft) zum Abschluss.
3. Anders ist dies z.B. bei Verbrennungsreaktionen. Hier könnte der Luft-sauerstoff an der Reaktion teilnehmen, d.h. es wird Stoff ausgetauscht und man hätte ein offenes System. Man kann jedoch die Reaktion in einer Schutzgasumgebung (CO, N₂ etc.) durchführen. Dann ist das System wieder geschlossen. Es ist jedoch nicht abgeschlossen, der Stoff kann sich beispielsweise während einer Reaktion ausdehnen.

1.1 Zustandsgrößen, Zustandsgleichungen, Zustand und Gleichgewicht

Ein thermodynamisches System enthält in der Größenordnung 10^{23} Moleküle, die je nach Molekülart unterschiedliche Wechselwirkungen haben können. Die Thermodynamik betrachtet nicht die mikroskopische Struktur, sie wurde in einer Zeit entwickelt, als diese noch strittig war (ein Großteil der Forscher glaubte nicht an Atome, Wärme wurde als 'Stoff' verstanden).

Um solch große Systeme mit Hilfe der Newtonschen Mechanik zu beschreiben, müsste man den **mikroskopischen** Zustand der Moleküle (Koordinate, Geschwindigkeiten) und ihre Wechselwirkungen genau kennen. Dann könnte man aus einem Anfangszustand die Entwicklung eines Systems berechnen. Diese Betrachtungsweise werden wir später in der **Statistischen Thermodynamik** vertiefen. In der Mechanik ist der **Zustand** eines Körpers durch **x und v** definiert. Der mikroskopische Zustand wäre damit durch die x und v aller Atome im System bestimmt, dies ist eine sehr große Zahl von Variablen.

Das Besondere der Thermodynamik ist nun, dass sie keinen Bezug auf das mikroskopische Geschehen nimmt sondern eine Beschreibung mit Hilfe von **makroskopischen Variablen** vornimmt. Diese Größen beschreiben den Zustand eines Systems, sie werden **Thermodynamische Zustandsgrößen** genannt. Insbesondere interessieren in der Chemie:

- Druck p :

- Temperatur: T
- Volumen: V
- Teilchen- oder Molzahl: N oder n

Wieviele dieser Variablen benötigt man nun, um den Zustand eines Systems zu bestimmen? Das hängt vom System ab, aber für das ideale Gas (nächstes Kapitel) weiß man, dass drei Variablen ausreichen. Kennt man z.B. n, V und T, so ist der Druck dadurch bestimmt. Dies bedeutet nun nichts anderes, als dass der Druck eine Funktion von n, V und T ist:

$$p = f(n, V, T)$$

Für das ideale Gas lautet diese Gleichung explizit:

$$p = nRT/V$$

Man kann das natürlich genauso für die anderen Variablen umschreiben ($V = g(n, p, T)$, ...). Solche Gleichungen nennt man **Zustandsgleichungen**.

Die Zustandsvariablen werden nun noch in **intensive** und **extensive** Größen unterschieden. Die extensiven Größen V, N sind mengenabhängig, die intensiven p, T, μ nicht. Man kann sich das z. B. durch eine Halbierung des Systems vergegenwärtigen: p und T bleiben gleich, V und N halbieren sich.

Somit legt ein **vollständiger Satz von Variablen** den **Zustand des Systems** fest. Welche und wieviele solcher Variablen nötig sind, hängt von dem speziellen System ab. Bei dem idealen Gas sind dies p, V und T (N ist dann eine abhängige Variable). Der Zustand ist durch die Angabe dieser Werte vollständig bestimmt.

Druck: Der Druck p ist recht einfach zu definieren, da er sich aus mechanischen Größen herleiten läßt, er ist definiert als Kraft F pro Fläche A,

$$p = F/A.$$

Wie in Abb. 2 dargestellt, kann man sich die Kraft als eine Gewichtskraft eines Körpers der Masse m vorstellen, $F = m \cdot g$, der diese Kraft auf die Fläche A wirken lässt. Auch dargestellt ist das Schema eines (Hg) Barometers. Man füllt dazu eine einseitig geschlossene Röhre mit Hg, dreht sie um und stellt sie in ein Gefäß mit Hg. Durch die Gewichtskraft des Hg (Dichte ρ) wird die Hg Säule etwas absinken, sodass sie am Ende eine Höhe **h** aufweist. Diese

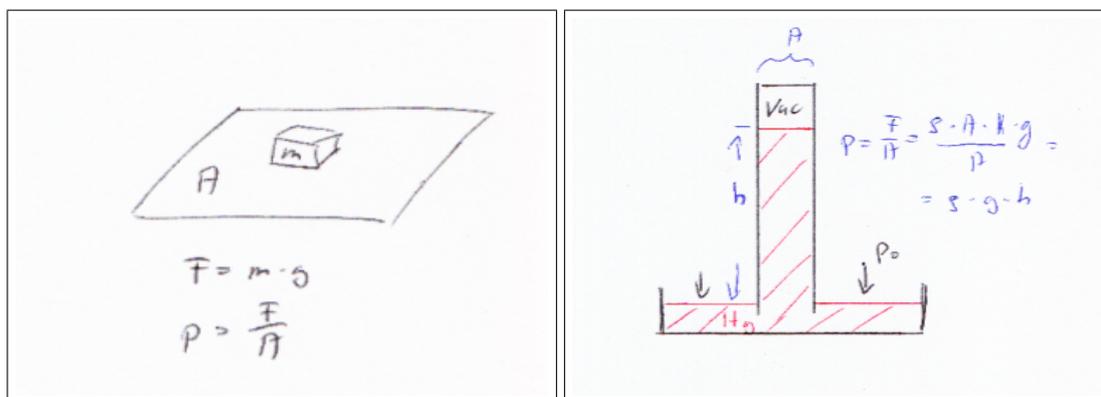


Abbildung 2: Definition des Drucks und Skizze eines Barometers.

Säule hat eine Gewichtskraft $F = \rho * A * g * h$, was zu einem Druck $p = \rho * g * h$ führt. Damit stellt sich eine Höhe h so ein, dass der resultierende Druck dem Aussendruck p_0 entspricht.

Temperatur: Temperatur ist uns aus dem Alltag ein geläufiger Begriff. Das heisst jedoch nicht, dass er einfach zu definieren ist. Gerade die Subjektivität der Temperaturerfahrung lässt es unsicher erscheinen, ob die Temperatur auch eine **physikalische Messgröße** ist. Wir postulieren ihre Existenz (Nolting, S.153). Eine wichtige Eigenschaft der Temperatur von Körpern ist, dass sie sich angleicht, wenn die Körper in **thermischen Kontakt** sind (Das ist das Postulat!). Dies passiert nicht sofort (instantan), sondern es bedarf immer einer gewissen **Relaxationszeit**.

Gleichgewicht: Dies ist der Zustand, in dem sich die Zustandsgrößen zeitlich nicht ändern. Erfahrungsgemäss geht jedes **isolierte** System nach einer bestimmten Zeit, der **Relaxationszeit**, in den Gleichgewichtszustand über. Beispiele:

- Kurzes Erhitzen eines Topfes mit Wasser: wie lange benötigt das System, eine gleichmässige Temperatur zu haben?
- Schnelles Eindrücken eines Kolben führt zu Verwirbelungen. Es dauert eine Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts. Dies ist wichtiges Beispiel. Wenn man den Kolben langsamer eindrückt als die Relaxationszeit, wird das System immer im Gleichgewicht sein.
- Eiswürfel in Wasserglas.
- Wärmflasche in Bett.

1.2 Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik

Jetzt haben wir ein Problem: das Gleichgewicht ist der Zustand, in dem sich die Zustandsgrößen nicht mehr ändern. Wie aber messen wir die Zustandsgrößen (T,p)? Indem wir z.B. ein Thermometer in thermischen Kontakt mit dem System bringen, und warten, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Um Gleichgewicht zu definieren müssen wir voraussetzen, dass wir wissen was Gleichgewicht ist. Dies ist ein Zirkel, den wir nur durchbrechen können indem wir durch ein Postulat fordern:

0. Hauptsatz:

Wenn zwei Körper im thermischen Gleichgewicht sind, so haben sie die gleiche Temperatur. Stehen zwei Körper mit einem Dritten im Gleichgewicht, so sind sie auch untereinander im Gleichgewicht. Die Größe, die dann übereinstimmt, ist die Temperatur.

Zentral für die Temperaturmessung ist die Beobachtung, dass sich die meisten Stoffe bei Erwärmung ausdehnen. So kann man die Länge der Hg-Säule an zwei Temperaturen, üblicherweise am Schmelz- und Siedepunkt des Wassers messen, und die Länge in 100 Einheiten teilen. Das ergibt die Celsius-Skala, wenn man die untere Temperatur willkürlich als '0' definiert. Damit hat man eine **objektive Festlegung**, wie man Temperaturen misst (in Bezug auf die Schmelztemperatur von Wasser), man weiss aber noch nicht, was Temperatur eigentlich ist.

Bitte beachten Sie, dass wir Gleichgewicht hier durch das Angleichen der Temperatur ZWEIER Systeme definiert haben. Die Prozesse, die in dem System ablaufen bis sich eine gemeinsame Temperatur eingestellt hat, nennt man Relaxationsprozesse. Diese sind nicht Gegenstand der Gleichgewichtsthermodynamik.

1.3 Das ideale Gas

Wie die **Zustandsgrößen** voneinander abhängen, d.h. wie die **Zustandsgleichungen** konkret aussehen, hängt vom Material ab. Im Folgenden wollen wir diese für ein spezielles Material - ein Gas - unter speziellen Bedingungen, betrachten. Es ist die Rede von dem **idealen Gas**. Dies wird in der Thermodynamik immer wieder auftauchen, da es sehr einfache Zustandsgleichungen zur Verfügung stellt. Die Näherungen des idealen Gases werden wir unten weiter vertiefen, wenn wir sie auf molekularer Ebene diskutieren. In der **phänomenologischen Thermodynamik** ist das ideale Gas durch eine sehr

geringe Dichte $\rho = N/V$ charakterisiert. Die Zustandsgleichung des idealen Gases ist empirisch gefunden worden und basiert auf drei Beobachtungen (N: Teilchenzahl, N_A : Avogadrozahl, Molzahl $n=N/N_A$):

- **Gesetz von Boyle-Mariotte:** Für $n, T = \text{const.}$ gilt:

$$p \sim \frac{1}{V}$$

- **Gay-Lussac (1802), Charles 1787:** Für $n, p = \text{const.}$ gilt:

$$V \sim T$$

und für $n, V = \text{const.}$ gilt:

$$p \sim T$$

- **Prinzip von Avogadro:** Für $T, p = \text{const.}$ gilt:

$$V \sim n$$

(gleiche Volumina verdünnter Gase enthalten die gleiche Anzahl Teilchen)

Diese drei Beobachtungen können nun in eine Gleichung zusammengefasst werden:

$$pV = RnT \quad (1.1)$$

R wird **Gaskonstante** genannt und kann experimentell aus:

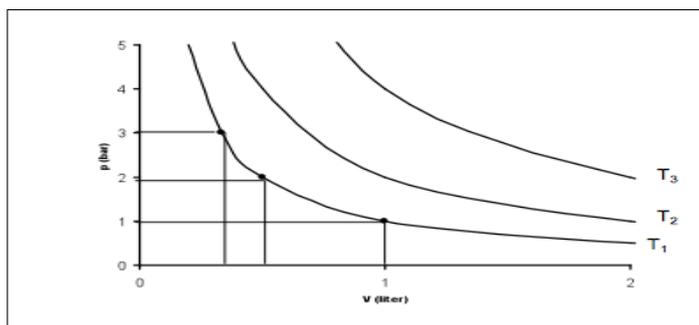


Abbildung 3: Isothermen $p \sim 1/V$ für verschiedene konstante T . (Abb. Weis)

$$R = \frac{pV}{nT}$$

bestimmt werden. Damit hat sie die Einheit (Druck*Volumen/Molzahl*Temperatur),

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(1 Pa = 1 Nm⁻²)

Man kann die Gasgleichung auch explizit mit der Anzahl der Teilchen $N = nN_A$ schreiben. Dazu verwendet man dann die Boltzmannkonstante

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.3805 * 10^{-23} \text{ J/K}$$

und erhält:

$$pV = NkT \quad (1.2)$$

Man kann nun das Verhalten der Variablen p, V und T in zwei oder drei Dimensionen graphisch darstellen. In zwei Dimensionen muss man immer eine Variable konstant halten (und üblicherweise auch n), im Falle T= const. redet man von **Isothermen** (p= const. **Isobare**, V= const. **Isochore**). Isobare und Isochore sind einfache Geraden im Gegensatz zu den Isothermen, die in Abb. 3 dargestellt sind.

Man kann das Verhalten der Variablen auch in 3D auftragen. Für konstantes n hängt beispielsweise p (analog für V, T) von V und T ab, es ist eine Funktion der beiden Variablen, d.h. vollständig durch diese beiden Variablen definiert:

$$p = f(V, T) = \text{const.} T/V$$

p ist also eine Funktion von V, T, und wie Sie das für Funktionen f(x,y) kennen gelernt haben, kann man diese als Flächen in einer 3-dimensionalen Auftragung darstellen, wie in Abb. 4 gezeigt. Für jedes V und T ist p eindeutig bestimmt, d.h. es gibt keine Punkte ausserhalb der gezeichneten Fläche, denn sonst gäbe es ja für ein bestimmtes V und T verschiedene Drücke p!

Was uns im Folgenden interessieren wird sind **Zustandsänderungen**. Diese können erfolgen, indem z.B. das Gas komprimiert oder expandiert wird. Dabei wird Arbeit geleistet und Wärme aufgenommen oder abgegeben. Dabei wird die Zustandsfläche in Abb. 4 NICHT verlassen. Zustandsänderungen sind dann Pfade auf dieser Fläche. Das ideale Gas ermöglicht uns eine sehr einfache Repräsentation dieser Zustandsflächen. Für andere Materialien können diese sehr viel komplizierter werden, wie wir am **realen Gas** noch diskutieren werden. Die Gültigkeit der Näherung für reale Gas ist am Beispiel von N₂ in Abb. 5 zu sehen. Zum Einen werden die Flächen, und damit die Gleichungen komplizierter, zum Anderen treten aber auch **Phasenübergänge** auf (fest-flüssig-gasförmig). Deshalb bleiben wir zunächst beim idealen Gas.

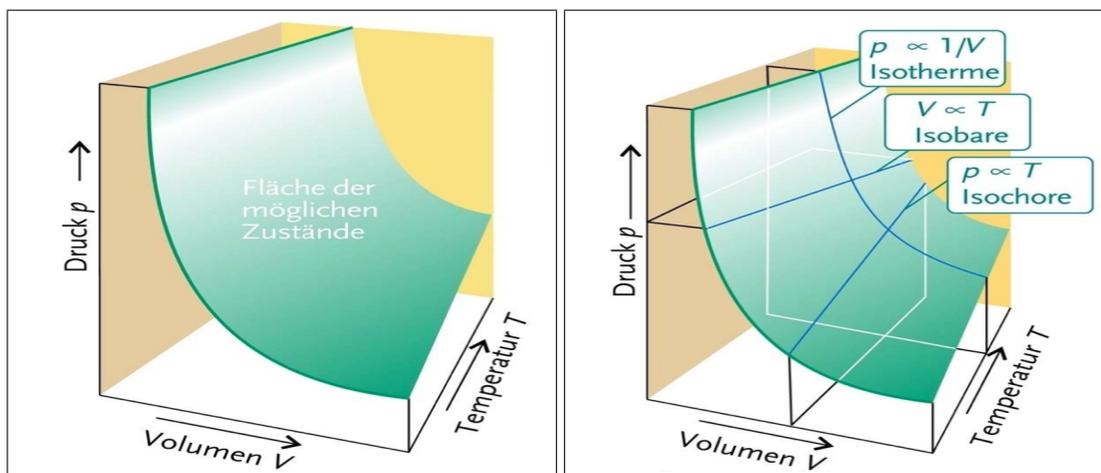


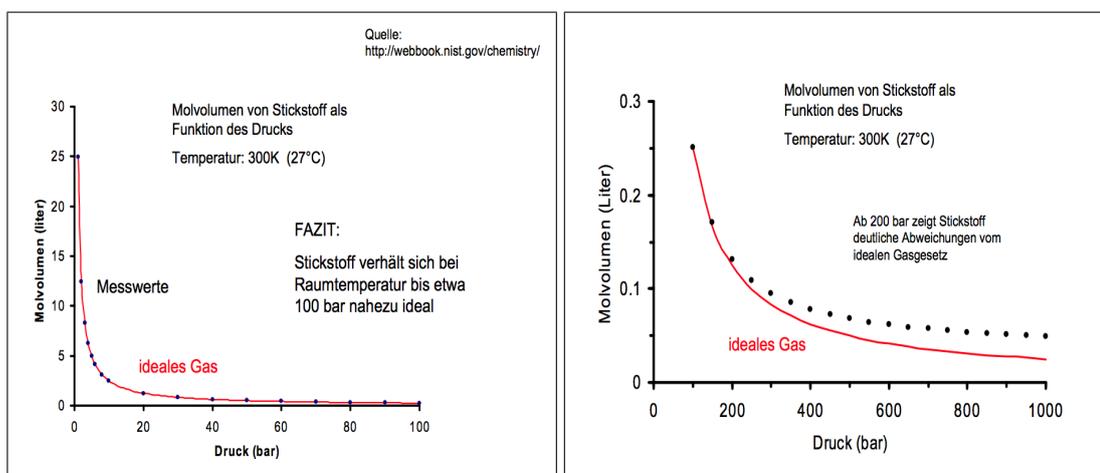
Abbildung 4: Darstellung des Drucks p als Funktion von V und T (n konstant). (Abb. Atkins)

1.4 Absolute Temperatur

Wir sind es gewohnt, Temperatur mit dem Quecksilberthermometer zu messen. Dazu nutzen wir aus, dass sich das Quecksilber **proportional** zur Temperatur ausdehnt! Wir nutzen ja die Ausdehnung des Quecksilber als Maß für die Temperatur. Aber woher weiss man das, woran ist das geeicht? Zudem erlaubt solch ein Thermometer immer nur eine **relative** Definition der Temperatur.

Das **Gasthermometer**, basierend auf der Zustandsgleichung des idealen Gases erlaubt nun eine absolute Definition der Temperatur. Betrachtet man die **Isochoren**, die durch den Gefrierpunkt und Siedepunkt von Wasser definiert sind, so ergibt sich ein Druck von $p=0$ bei -273.15 Grad (Celsius). Da negative Drücke keinen Sinn machen, muss hier der **absolute** Nullpunkt der Temperatur sein, der die **Kelvinskala** definiert.

Wir haben die Temperatur definiert als Eigenschaft von Körpern im Gleichgewicht und haben sie dann über gut messbare Größen wie Druck (Gasthermometer) oder Längenausdehnung quantifiziert. Wir haben aber nicht gesagt, WAS Temperatur ist. Offensichtlich ist es nichts Einfaches das in der Welt vorliegt und auf das man zeigen könnte.

Abbildung 5: N₂: Volumen vs. Druck (Abb. Weis)

1.5 Zustandsänderungen: quasistatische und reversible Prozesse, Wärme und Arbeit

In diesem Unterkapitel beschäftigen wir uns mit der Arbeit, speziell der Volumenarbeit. Nun könnte man meinen, dass diese eher für Ingenieure als für Chemiker interessant ist. Aber Achtung! Ein Reagenzglas ist ein **abgeschlossenes** oder **offenes** System, je nachdem ob wir Stoffaustausch erlauben oder nicht. Auf alle Fälle aber kann sich die Substanz im Reagenzglas ausdehnen. Dies bedeutet, dass sie Volumenarbeit leistet, z.B. dehnt sie sich gegen den Aussendruck p_0 aus. Aus diesem Grund müssen wir die Arbeit auch bei chemischen Reaktionen berücksichtigen. Bei einer Stoffumwandlung wird also nicht nur Wärme umgesetzt, sondern auch Arbeit verrichtet wenn sich das Volumen ändert. Das schlägt sich dann darin nieder, dass Chemiker mit dem Begriff der Enthalpie **H** (siehe unten) anstatt mit dem Begriff der Energie arbeiten.

Die **Arbeit ΔW** ist in der Mechanik definiert als:

$$\Delta W = \text{Kraft} * \text{Weg}, \quad \Delta W = F * \Delta x$$

Nehmen wir als Beispiel ein zylindrisches Gefäß mit Querschnittsfläche A und einem Kolben, der sich reibungslos bewegen soll. Auf dem Kolben liegt ein Gewicht der Masse m .

Der Kolben ist im Gleichgewicht, wenn gilt:

$$F_G = F_{\text{Druck}} \quad \rightarrow \quad m * g = p * A$$

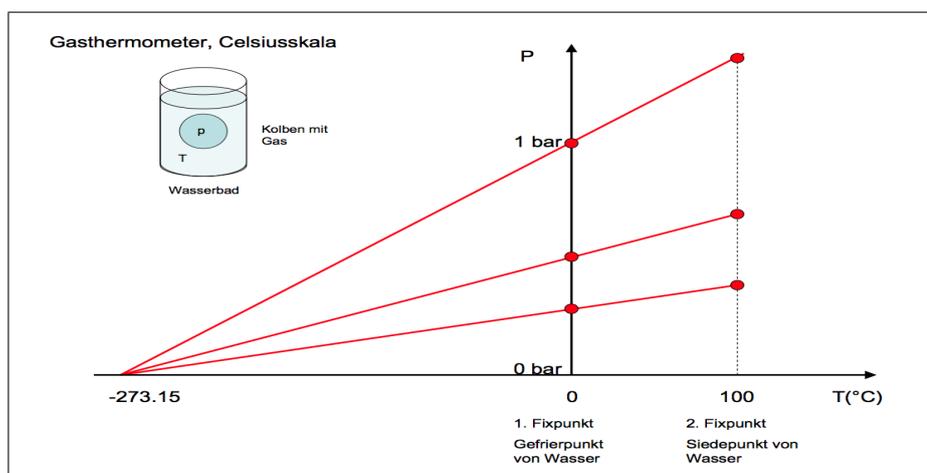


Abbildung 6: Gasthermometer. Gasvolumen ($V=\text{const.}$) in einem Wärmebad (Abb. Weis)

(Erinnerung: $p = F/A$, d.h. $F = p \cdot A$)

Wenn nun die Kraft F_{Druck} etwas größer als F_G ist, verschiebt sich der Kolben ein kleines Stück Δx nach oben, und dessen potentielle Energie ändert sich als:

$$\Delta E_{pot} = m \cdot g \cdot \Delta x = p \cdot A \cdot \Delta x = p \Delta V$$

Nun müssen wir noch eine Vorzeichenkonvention beachten:

- $\Delta W > 0$, wenn **am** System Arbeit geleistet wird.
- $\Delta W < 0$, wenn **vom** System Arbeit geleistet wird.

D.h. wir können schreiben:

$$\Delta W = -p \Delta V \quad (1.3)$$

Wenn sich nun der Druck entlang des Weges ändert (d.h. mit der Volumenänderung), müssen wir zum Erhalt der gesamten Arbeit integrieren:

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (1.4)$$

Die Arbeit ist also durch die Fläche unter der Kurve in Abb. 7 gegeben.

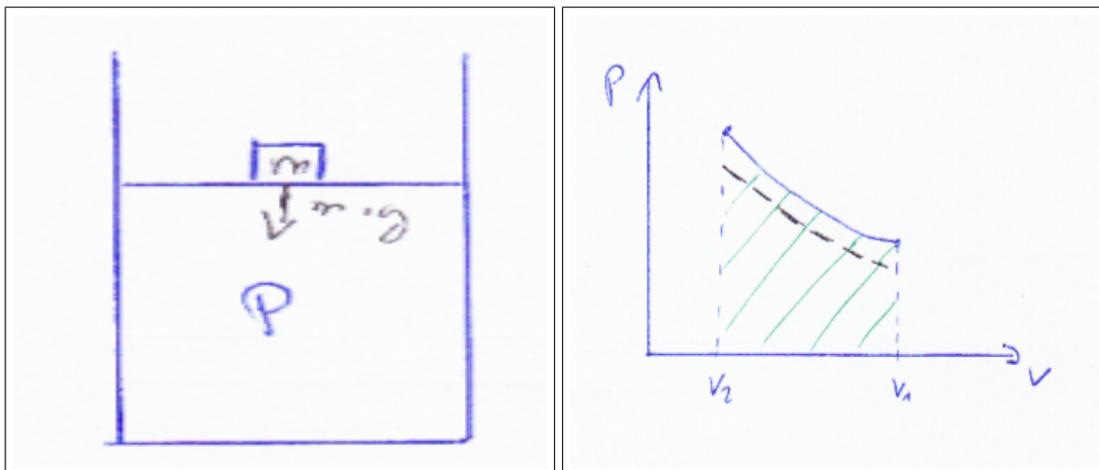


Abbildung 7: Volumenarbeit

Exkurs: Mechanische Beispiele

- **Gewicht hochheben:** Die Gewichtskraft einer Masse m ist $F_G = m * g$. Um sie im Gravitationsfeld der Erde senkrecht emporzuheben wird die Arbeit $\Delta W = m * g * \Delta h$ geleistet. Da die Kraft entlang des Weges konstant ist, müssen wir nicht integrieren.
- **Feder spannen:** Die Federkraft ist $F(x) = k * x$ (x : Auslenkung aus Ruhelage), sie wird umso größer, je weiter wir die Feder spannen. Um nun die Feder zu spannen, müssen wir die Kraft entlang des Weges aufintegrieren, da sich die Kraft mit x ändert:

$$\Delta W = - \int_0^{x_1} F(x) dx = - \int_0^{x_1} kx dx = 0.5kx_1^2$$

Definition: Quasistatischer Prozess

Damit sich der Kolben bewegt, also Arbeit geleistet werden kann, muss die Gewichtskraft F_G etwas kleiner sein als die Kraft F_{Druck} , die aus dem Gasdruck resultiert. Ist diese Kraftdifferenz groß, wird der Prozess schnell verlaufen. Allerdings wird es dann zu Verwirbelungen im Gas kommen, die letztendlich in Wärme umgewandelt werden, also nicht mehr als zu leistende Arbeit zur Verfügung stehen. In diesem Fall wird auch nicht die Arbeit geleistet ($-pdV$), die maximal geleistet werden kann, sondern nur die kleinere Arbeit wie in Abb. 7 durch die gestrichelte Linie gezeigt.

Beispiel: Nicht-quasistatischer Prozess

Betrachten wir das folgende Extrem: der Innendruck sei p_i , der Aussendruck p_0 und es gilt $p_i > p_0$. Nun lassen wir den Kolben, der bisher festgehalten wurde, einfach los. Der Kolben expandiert dann, bis $p_i = p_0$ gilt. Welche Arbeit wurde dann verrichtet? Leider wurde nur das Volumen gegen den Aussendruck expandiert, also

$$\Delta W = -p_0 \Delta V.$$

Dabei wurde nur die Arbeit der schraffierten Fläche in Abb. 8 geleistet, anstatt der vollen Fläche unter der Isotherme. Wenn der Kolben sehr langsam

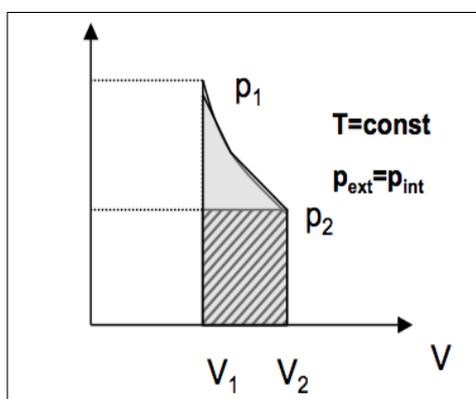


Abbildung 8: Quasistatische Arbeit und Verlust durch schnelle Expansion

bewegt wird, nennt man dies **quasistatisch**. Dann sind die beiden Kräfte immer fast gleich und es wird die maximale Arbeit geleistet. Dazu muss Kolbenbewegung langsamer als die **Relaxationszeit** sein, wie oben besprochen, und das System ist immer im Gleichgewicht. In der Gleichgewichtsthermodynamik sind alle Prozesse die wir diskutieren, **quasistatische Prozesse**.

Arbeit für das ideale Gas

Wir haben das ideale Gas oben als das Paradesystem der Thermodynamik eingeführt. Es hat die gleiche Rolle wie das H-Atom für die Quantenmechanik oder die Hefe (Labormaus) für die Biologie. Es ist das System, für das man einfache Rechnungen anstellen kann.

- **Isobare, $p(V) = \text{const}$:**

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -p(V_2 - V_1) = -p \Delta V$$

- **Isochore, $V = \text{const}$:** $\Delta W = 0$.
- **Isotherme, $T = \text{const}$:** $p(V) = nRT/V$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Jetzt haben wir gesehen, wofür wir die Zustandsgleichungen brauchen. Wenn wir was ausrechnen wollen, müssen wir wissen, wie die Größen p , V , T und n voneinander abhängen. Wir haben für die Isotherme die ideale Gasgleichung eingesetzt. Die Arbeit ist dann die Fläche unter der Kurve zwischen zwei Punkten im Zustandsraum, wie in Abb. 9 dargestellt.

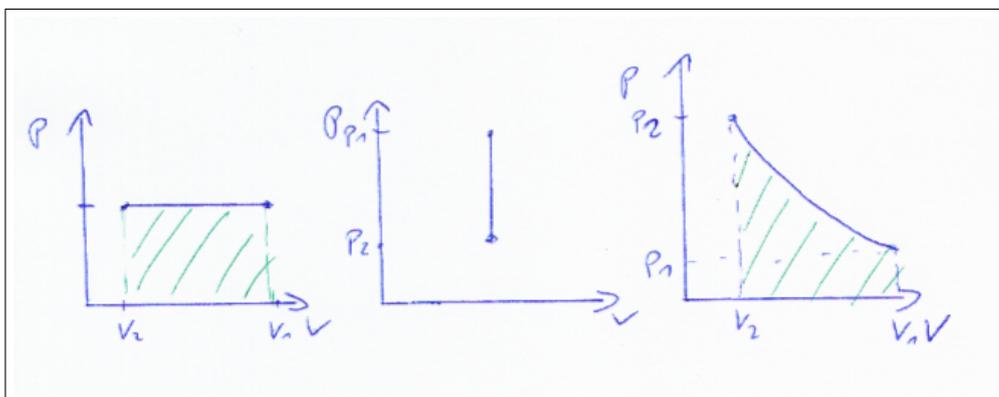


Abbildung 9: Arbeit für eine Isobare, Isochore und Isotherme

Spezielle Schreibweise der infinitesimalen Arbeit An dieser Stelle ist es angezeigt eine Schreibweise einzuführen, deren Sinn sich erst im Folgenden (hoffentlich!) erschließen wird. Wir sehen am Beispiel der Arbeit, dass diese für einen Prozess definiert ist. Arbeit tritt auf zwischen zwei Zuständen (p_1, V_1, T_1) und (p_2, V_2, T_2) , sie ist die Fläche unter der entsprechenden Kurve, die die Zustandsänderung beschreibt. Es macht daher keinen Sinn, einem Zustand (p_1, V_1, T_1) eine bestimmte Arbeit W_1 zuzuordnen. Arbeit ist immer mit einem Übergang zwischen zwei Zuständen assoziiert. Der Betrag der Arbeit hängt jedoch vom Prozess ab! Betrachten Sie die Isotherme in Abb. 9. Sie können Anfangs- und Endzustand stattdessen auch durch die Kombination von Isochore und Isobare verbinden. Dabei wird eine ganz andere Arbeit geleistet! Die Arbeit hängt also nicht von dem Zustand ab, auch lässt sie sich nicht aus den Anfangs- und Endzustand alleine berechnen. Sie hängt ganz entscheidend vom Weg ab! Das Gleiche gilt, wie wir gleich sehen werden,

auch für die übertragene Wärme Q . Die geleistete Arbeit (zwischen Zustand 1 und 2) bezeichnen wir daher oft mit ΔW (analog ΔQ). Wenn wir aber das Δ infinitesimal klein machen, wollen wir es NICHT mit dW (dQ) bezeichnen, sondern wir werden im Folgenden einen differentiellen Arbeitsübertrag (Wärmeübertrag) mit

$$\delta W = -pdV \quad (\delta Q = ??)$$

bezeichnen. Dies machen wir um anzuzeigen, dass die Arbeit nicht von einem Zustand p, V, T abhängt, sondern von der Zustandsänderung die zwei Zustände verbindet. Mathematisch hat das einen tieferen Sinn, den wir im nächsten Kapitel besprechen wollen.

1.6 Zusammenfassung

- **Systeme:** isoliert, geschlossen, offen.
- **Zustandsgrößen:** n, p, V, T ... Sind extensive oder intensive Größen. Diese definieren den **Zustand** eines Systems. D.h. sie geben alles wieder, was man über das System wissen kann (in Bezug auf die Fragestellungen der Wärmelehre).
- **Zustandsgleichungen:** Empirische Materialgesetze. Verbinden die Zustandsvariablen, sind materialabhängig. Bsp: $pV = nRT$.
- **Zustandsänderungen:** Führen einen Zustand in den Anderen über. Beispiele: isochor, isobar, isotherm.
- **Temperatur und Gleichgewicht:** Kann man nicht definieren, ohne in einen Zirkel zu kommen. Daher Postulat durch 0. HS. Das erlaubt dann die Definition einer (relativen) Temperaturskala (Celsius). Im GG mit Eis am Schmelzpunkt hat ein Körper die Temperatur 0 C.
- **Absolute Temperatur:** Über ideales Gasgesetz \rightarrow K-Skala.
- **Arbeit:** Tritt bei Zustandsänderungen auf, ist daher keine Größe, die einem Zustand zugeordnet werden kann.
- **Quasistatischer Prozess:** Zustandsänderung, die sehr langsam abläuft sodass das System immer im Gleichgewicht ist. Dies erlaubt die maximale Arbeitsleistung. Bei schnellen, Nichtgleichgewichts-Prozessen treten immer Verluste auf.

2 Der erste Hauptsatz: innere Energie, Wärme und Arbeit

2.1 Was ist Wärme?

Im Alltag fragen Sie sich so etwas nicht, bzw. Sie würden schief angesehen und gefragt, ob irgendetwas in Ihrer Sozialisation schief gelaufen ist. Aber definieren können Sie es nicht. Wärme ist eben, wenn es warm ist, oder wenn man an einer Wärmequelle ist. Bis Mitte des 19. Jahrhunderts war die vorherrschende Meinung, dass Wärme ein Fluidum (Caloricum) ist, bestehend aus Wärmepartikeln, das von warmen Körpern in Kalte fließt. Dies ist erstmal keine dumme Idee, erklärt es doch z.B. die Wärmeausdehnung von Körpern (mehr Wärmeteilchen drin) und warum Wärme von warmen zu kalten Körpern fließt (weil sie in den warmen Körpern dichter gepackt sind und sich dann abstoßen, im Kalten habe sie mehr Platz). Dann wäre auch die Temperatur direkt mit der Wärmemenge im Körper identisch, je mehr Wärme reinfließt, desto höher T . Eine Folge dieser Auffassung ist, dass die Wärme eine Erhaltungsgröße ist. Sie wird nicht mehr oder weniger in thermodynamischen Prozessen, ihre Menge bleibt gleich. Besonders interessant dabei ist die Vorstellung, dass Körper bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Wärmeinhalt haben. Der Vorteil einer solchen Vorstellung ist, dass Wärme und Temperatur eine anschauliche Bedeutung bekommen.

Diese Theorie wurde revidiert als man feststellte,

- dass Wärme in Arbeit umwandelbar ist und umgekehrt, Wärme ist also keine erhaltene Substanz, sondern kann erzeugt oder vernichtet werden. Damit ist auch klar, warum wir zunächst nicht sagen können, was Wärme 'wirklich' ist (die Essenz). Wärme ist kein Gegenstand in der Welt, sie ist nicht einmal eine Eigenschaft von Gegenständen sondern mit einem Prozess verbunden. Wärme wird bei einer Zustandsänderung aufgenommen oder abgegeben. Damit wird die Sache komplizierter und auch sehr abstrakt.
- dass es latente Wärme gibt: so wird beim Schmelzen oder Verdampfen eines Stoffes dieser nicht proportional zur zugeführten Wärme heißer, da die Wärme in die Phasenumwandlung gesteckt wird. Damit ist der direkte Zusammenhang von Wärme und Temperatur unklar geworden.
- dass unterschiedliche Materialien ihre Temperatur auf unterschiedliche Weise ändern, wenn ihnen Wärme zugeführt wird. Sie haben eine un-

terschiedliche Wärmekapazität. Damit ist die Identität von Wärme und Temperatur komplett fraglich geworden.

2.2 Wärme als thermaler Energietransfer: Die Wärmekapazität

Wärmekapazitäten geben an, um wieviel sich die Temperatur erhöht wenn man eine bestimmte Wärmemenge zuführt. Interessanter Weise hängt die Temperaturänderung nicht nur vom Material, sondern auch vom Prozess ab, also ob V oder p konstant gehalten wird. Man definiert daher die Wärmekapazitäten (der Index gibt an, welche Größe konstant gehalten wird):

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (2.1)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (2.2)$$

Was ist der Unterschied? Im ersten Prozess ist $V = \text{const.}$, es handelt sich um eine Isochore. Damit wird keine Arbeit geleistet und die gesamte Wärmemenge führt zur Erhöhung der Temperatur. Bei $p = \text{const.}$, einem isobaren Prozess wird es zu einer Volumenänderung kommen und damit wird Arbeit geleistet, wie oben ausgerechnet. Ein Teil der Wärme wird also in Volumenänderung umgesetzt. Und nun wieder die Festlegung:

- $\Delta Q > 0$, wenn Wärme in das System gebracht wird.
- $\Delta Q < 0$, wenn Wärme aus dem System heraus gebracht wird.

Warum interessiert Sie das? Wenn Sie eine Wärmflasche mit der Temperatur 60°C haben wollen, die möglichst lange warm bleibt, müssen Sie nach einer Substanz mit großem C_V suchen. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser z.B. beträgt 1cal/gK . D.h., um 1g Wasser um 1K zu erwärmen benötigt man 1cal (Kalorie).

Wenn Sie ihr Rad aufpumpen, wird die Luftpumpe warm. Offensichtlich wird Wärme erzeugt, wenn Arbeit geleistet wird. Für die Anhänger der kalorischen Theorie war das ein Problem: Wärme kann nicht erzeugt oder vernichtet werden, sie kann nur von einem Körper auf den anderen fließen. In dieser Zeit war dann auch genau aus diesem Grund nicht klar, wie und ob Wärme und Arbeit zusammenhängen. Julius Robert Mayer (1814- 1878) kam zu der Auffassung, dass Wärme und Arbeit beides Energieformen sind, die ineinander

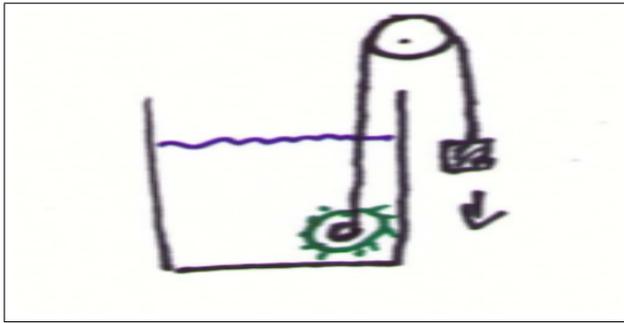


Abbildung 10: Umwandlung von Arbeit in Wärme

umwandelbar sind. Zudem, und das ist zentral, ist die Energie erhalten, es geht nichts davon verloren. Wie kam er darauf?

Wie aus seinen Schriften ersichtlich, erschloss er sich diese Aussagen durch philosophische Spekulation.³ Erst wenn man annimmt, dass die geleistete Arbeit komplett in Wärme übergeht, kann man das sogenannte **mechanische Wärmeäquivalent** bestimmen. Dazu misst man die Arbeit in einer Apparatur wie in Abb. 10 (z.B. 1kg von 1m Höhe sind: $1\text{kg} \cdot 1\text{m} \cdot 9.81\text{N/kg} = 9.81\text{J}$) und kann dann ausrechnen, wieviel J (Nm) man benötigt, um 1g Wasser um 1K zu erwärmen. Es sind 4.18 J .

Sie sehen daran, wie die Postulierung der **Energieerhaltung** Messungen erst ermöglicht. Sie also nicht experimentell gefunden, sondern durch Überlegung erschlossen und ist die Grundlage alles Weiteren. Und das ist ein wichtiger Punkt. Oft fragt man sich bei Gesetzen wie man da draufgekommen ist. Wie legitimieren sich die Gesetze? Gesetze haben nicht unbedingt einen empirischen Status, d.h. man hat sie nicht nur aufgrund von Messungen aufgestellt.

2.3 Es gibt kein perpetuum mobile

Ein **Kreisprozess** ist eine Folge von einzelnen Zustandsänderungen, die hintereinander ausgeführt wieder zum Ausgangszustand zurückführen. Für Chemiker sind Kreisprozesse i. A. nicht von zentraler Bedeutung. Sie sind jedoch unverzichtbar, wenn man die Grundlagen der Thermodynamik verstehen möchte. Z. B. wird auch der zentrale Begriff der Entropie durch einen

³siehe z. B. J. Pukies, Das Verstehen der Naturwissenschaft, Westermann 1997. Nach Pukies waren die Messungen so ungenau, dass daraus unmöglich auf die Energieerhaltung geschlossen werden konnte. Die Erhaltung wurde TROTZ der Messung postuliert, nicht wegen.

2 DER ERSTE HAUPTSATZ: INNERE ENERGIE, WÄRME UND ARBEIT 27

Kreisprozess eingeführt.

Der Zustand des Systems ist durch einen Punkt (p, V, T) , konstantes n vorausgesetzt, im Zustandsraum definiert. Wir betrachten nun ein Gas (oder Flüssigkeit oder Festkörper) an solch einem Zustand. Kann man nun sagen, dass in dem Zustand eine gewissen 'Menge' an Arbeit gespeichert ist? Nein, denn wieviel Arbeit ein System leistet hängt von der Art der Zustandsänderung ab! Betrachten wir dazu den Kreisprozess in Abb. 11, der durch zwei Isochore und zwei Isobare definiert ist. Offensichtlich ist die Arbeit entlang

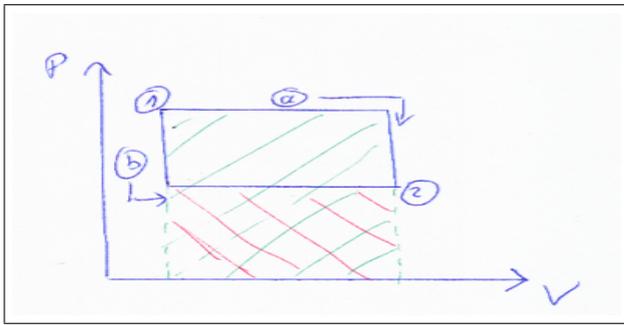


Abbildung 11: Kreisprozess, bestehend aus 2 Isobaren und 2 Isothermen.

Weg a) größer als entlang Weg b). Damit ist zunächst einmal klar, dass man den Begriff Arbeit gar nicht mit einem Punkt im Zustandsraum identifizieren kann. Und es ist möglich, effektiv Arbeit zu leisten (oder der Maschine zuzuführen), wenn man solch einen Kreisprozess durchläuft. Die Arbeit ist dann die vom Kreisprozess umschlossene Fläche.

Nun wissen wir schon, dass bei den Prozessen nicht nur Arbeit, sondern auch ein Wärmeübertrag auftritt. Auf einem der Wege a) oder b) wird dann Wärme abgegeben, auf dem Anderen Wärme aufgenommen. Wenn ich weniger Wärme aufwenden muss, als ich Arbeit leisten kann, habe ich eine perfekte Maschine. Es ist ein **perpetuum mobile**, eine Maschine die mehr leistet als sie braucht. In der Wirklichkeit ist es leider immer umgekehrt. Die Maschine leistet weniger Arbeit, als man an Energie reinsteckt (Wärme, Strom etc.). Man nennt dies den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W_{ab}}{Q_{auf}} \quad (2.3)$$

Der Quotient aus abgegebener Arbeit W_{ab} und aufgenommener Wärme Q_{auf} scheint immer kleiner oder gleich 1 zu sein (später werden wir sehen, dass er

immer kleiner 1 sein muß). Warum ist das so?

Wenn dem nicht so wäre, würde Energie in mysteriöser Weise aus dem Nichts kommen oder in ihm verschwinden. Nehmen wir also mal an, $Q_{auf} < W_{ab}$: Man könnte dann, wenn man den Kreisprozess in Abb. 11 gegen den Uhrzeigersinn laufen läßt, den Zustand 1 unendlich mit Energie aufladen. In jedem Umlauf führt man dem System Arbeit zu. Entweder akkumuliert sich dann die Energie im Zustand 1 ins Unendliche, oder aber sie verschwindet einfach in diesem Punkt. Wenn ich den Kreisprozess im Uhrzeigersinn laufen lasse, dann entziehe ich Zustand 1 konstant Arbeit, ohne diese Energie in Form von Wärme entsprechend wieder zuzuführen. Energie müsste also aus dem Nichts entstehen.

Offensichtlich war dies für die Leute früher denkbar. Aber auch heute werden immer wieder Vorschläge für ein Perpetuum Mobile gemacht. Für mehr Details siehe z.B: http://de.wikipedia.org/wiki/Perpetuum_mobile. Sehr schöne Beispiele und Animationen finden Sie auch unter <http://perpetuum-mobile.de>. Für aktuelle Vorschläge, hier ein paar Links:

<http://www.youtube.com/watch?v=skAePZGgpAA&feature=related>

http://www.youtube.com/watch?v=f0fwjY6_1M&feature=fvwrel

<http://www.youtube.com/watch?v=wnJpMX-GXcg&feature=related>

Wenn ich solche eine mysteriöse Energievermehrung nicht legitimieren kann, muss ich also mindestens fordern:

$$Q_{auf} = W_{ab}.$$

Entlang des obigen Kreisprozesses wird Wärme vollständig in Arbeit umgewandelt (oder umgekehrt). Nun kann ich mechanische Arbeit und Wärmemengen miteinander vergleichen und Umrechnungsfaktoren bestimmen. Damit ist Wärme als Energieform entdeckt.

Man sieht also, wieviel begriffliche Arbeit hier bei der Formulierung der Thermodynamik geleistet wurde. Es wurden neue Konzepte gefunden, die womöglich mit dem Alltagsverständnis kollidieren aber auf alle Fälle sehr abstrakt sind. Auf keinen Fall kann man sagen, dass diese unmittelbar einsichtig sind.

2.4 Was ist die innere Energie U? 1.HS der Thermodynamik

Was passiert nun, wenn wir in Abb. 11 nur den Weg a) gehen und $\Delta W - \Delta Q \neq 0$ ist? Dann muss etwas Energie übrig bleiben, wo ist die hin? In dem kalo-

rischen Modell hatte man die Vorstellung, dass jeder Körper mit einer Temperatur eine gewisse 'innere Wärme' besitzt, also eine bestimmte Menge an Wärmepartikeln. Diese Vorstellung hat sich nun verändert. Wir können einem Körper durch Arbeit oder Wärme in einem Prozess Energie zuführen. Dies legt die Vorstellung nahe, dass jeder Körper in einem bestimmten Zustand (definiert durch die Zustandsvariablen p , V und T) eine bestimmte **innere Energie hat**. Die Energie ist an die Stelle der Wärmepartikel getreten, wobei die Energie ihrem Wesen nach abstrakt bleibt. Es ist nichts, auf das man zeigen kann, es ist ein Vermögen eines Systems, Arbeit zu leisten oder Wärme abzugeben. Diese Energie wollen wir mit **U** bezeichnen. Die innere Energie U der Zustände 1 oder 2 ist jeweils konstant. D.h. die Energie hängt nur von den Variablen p, V und T ab, aber nicht vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wurde (sonst wäre ein perpetuum mobile möglich). Solch eine Funktion nennt man **Zustandsfunktion**.

Entlang eines Weges ändert sich die Energie U durch die zugeführte Wärme und Arbeit:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (2.4)$$

entlang eines Kreisprozesses ändert sich die innere Energie nicht:

$$\oint dU = 0 \quad (2.5)$$

Dies sind die mathematischen Aussagen des **1. Hauptsatzes der Thermodynamik**. Dieser verbietet damit jede Energieerzeugung aus dem Nichts, Maschinen, die **perpetuum mobile 1. Art** genannt werden (1. Art, weil sie der 1. HS verbietet), erlaubt aber noch z.B. Wärmekraftmaschinen mit 100% Wirkungsgrad.⁴

⁴Bitte beachten Sie den Gang unserer Argumentation: wir haben aus dem Verbot eines perpetuum mobile auf die Umwandelbarkeit von Arbeit und Wärme geschlossen und auch auf die Konstanz der inneren Energie für einen Kreisprozess. Daraus folgt dann sofort, dass U eine Zustandsfunktion ist.

Damit wollen wir zunächst zusammenfassen:

Energie ist eine Eigenschaft eines **Systems** in einem bestimmten Zustand, es kann viel oder wenig Energie haben. **Arbeit und Wärme** treten dagegen während eines **Prozesses** auf, sie sind die Formen, in denen Energie zwischen Körpern oder Systemen übertragen wird.

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße, also eine eindeutige Funktion der Zustandsvariablen:

$$U = U(V, T, n)$$

Wie die innere Energie von den Zustandsvariablen abhängt, ist systemabhängig, hier nur drei Beispiele:

- **Ideales, einatomiges Gas:** $U(T) = \frac{3}{2}NkT$
- **Ideales, zweiatomiges Gas:** $U(T) = \frac{5}{2}NkT$
- **Festkörper bei hohen Temperaturen (Näherung):** $U(V, T) = 3NkT + \frac{(V-V_0)^2}{2\kappa V_0}$

Die Formel für das ideale Gas werden wir unten noch ableiten, sie hängt nur von T ab. Nun können wir einen Absolutwert für U angeben, nicht aber für W und Q. U hat für jeden Punkt im Zustandsraum einen festen Wert, W und Q nicht!

2.5 Zustandsfunktionen und totale Differentiale

In der Thermodynamik interessiert uns nun die Änderung von U durch eine Zustandsänderung (thermodynamischer Prozess). Wie ändert sich also U, wenn sich die Variable V und T ändern (n wollen wir konstant halten), wie also berechne ich ΔU . Dazu müssen wir im Allgemeinen integrieren, d.h. wir machen den Übergang $\Delta \rightarrow d$ um die Integration zu ermöglichen (In der Integration 'summieren' wir die dU's auf). Wie sieht das dU nun aus?

$U(V, T)$ ist eine Funktion zweier Variabler, daher kurz ein Exkurs in die Mathematik, um das aufzufrischen: Wenn wir eine Funktion einer Variablen haben, $f(x)$, ist durch die Ableitung $f'(x)$ die Steigung gegeben, d.h. die Stärke der Änderung von $f(x)$ entlang x. Die infinitesimale Änderung von $f(x)$, $df(x)$ ist dann:

$$df = f'(x)dx$$

Dies gibt die Änderung von $f(x)$ wieder, wenn man sich ein kleines Stück in x-Richtung bewegt Abb. 12.

2 DER ERSTE HAUPTSATZ: INNERE ENERGIE, WÄRME UND ARBEIT 31

Etwas Ähnliches haben wir für Funktion von mehreren Veränderlichen, z.B. $f(x,y)$ (Verallgemeinerung auf beliebige Anzahl von Variablen einfach), ein Beispiel sehen sie in Abb. 12: Die Tangente in x-Richtung an der Stelle y_0

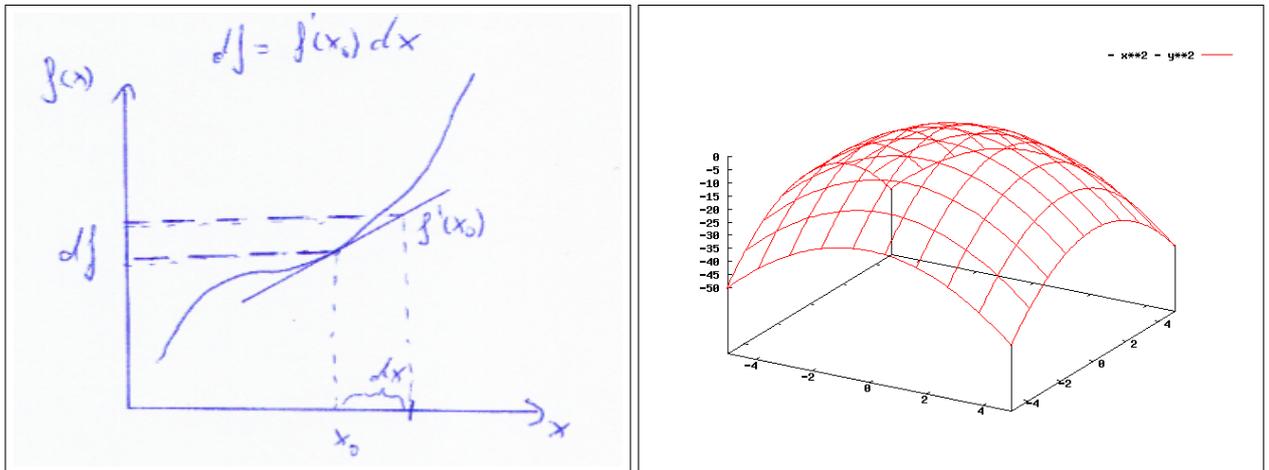


Abbildung 12: Änderung $df(x)$ und 3D Darstellung der Funktion $f(x, y) = -x^2 - y^2$

und die Tangente in y-Richtung an der Stelle x_0 ist jeweils durch die partielle Ableitung gegeben:

$$\frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x}, \quad \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y}$$

Bitte beachten Sie, dass die partielle Ableitung nach x an einem bestimmten, festen Punkt y gebildet wird (und umgekehrt). Die jeweils andere Variable ist also konstant. Dies kann man auch durch den Index x und y an den partiellen Ableitungen anzeigen und wie folgt schreiben:

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y, \quad \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x$$

Anschauliches Beispiel

Stellen Sie sich eine 3D Karte der Alpen vor. Sie haben die beiden Koordinaten x und y (West-Ost und Nord-Süd Richtung) und dann als Funktion die Höhe der Berge, $h(x,y)$. $E_{pot}(x,y) = m * gh(x,y)$ ist die potentielle Energie in Abhängigkeit der Koordinaten. Dies ist klarerweise eine Zustandsfunktion (Zustandsvariable x und y), denn die potentielle Energie ist nur abhängig von x und y , jedoch nicht von dem Weg, auf dem Sie den Gipfel erklommen haben. Nun stellen Sie sich vor, Sie messen die Profiltiefe Ihrer Bergschuhe für jeden Punkt (x,y) Ihres Weges, sie bekommen eine Funktion $P(x,y)$. Dies ist nun klarerweise keine Zustandsfunktion, da die Abnutzung der Schuhe vom Weg abhängt, und nicht nur von den Koordinaten x,y .

Nun stellen wir uns vor, $f(x,y)$ mißt die Höhe in den Alpen (wie in Abb. 12), dann ist $df(x,y)$ der Höhenunterschied, den wir in einem 'Schritt' zurücklegen. Wenn wir in der vorderen Ecke starten, können wir direkt auf den 'Gipfel' steigen, dann gehen wir entlang der Diagonalen der 'Kästchen'. Mit

$$df(x,y) = \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (2.6)$$

messen wir den Höhenunterschied mit jedem Schritt, und wenn wir das aufsummieren, erhalten wir die totale Höhendifferenz. Wir können aber auch erst 5 Schritte in y -Richtung, und 5 Schritte in x -Richtung gehen, dann sind wir auch am Gipfel. Die pro Schritt zurückgelegte Höhendifferenz ist anders, aber die Gesamthöhe ist die Gleiche. Das ist der Witz der Zustandsfunktion $f(x,y)$. Die Änderung der Funktion ist nicht abhängig vom Weg, sondern nur von Anfangs und Endzustand.

Integration ist also Summation der Teilstücke entlang des Weges.

$$\begin{aligned} \Delta f(x,y) &= \int_{x_1,y_1}^{x_2,y_2} df(x,y) = \int_{x_1,y_1}^{x_2,y_2} \left(\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x dy \right) \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y dx + \int_{y_1}^{y_2} \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x dy = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \end{aligned}$$

Das bedeutet nun nichts anderes, als dass wir zur Berechnung des Höhenunterschiedes zuerst in x - und dann in y -Richtung die infinitesimalen Höhenunterschiede aufsummieren, oder umgekehrt. Der Höhenunterschied hängt nicht vom Weg ab. df nennt man **totales Differential**. Dieses hat die obige Form, wenn $f(x,y)$ eine Zustandsfunktion ist. df hat für eine infinitesimale Änderung einen festen Wert. Deshalb dürfen wir für W und Q nicht das 'd' verwenden, denn der Wert einer infinitesimalen Änderung δW oder δQ hängt

vom Weg ab. Wir nehmen hier daher die 'δ'.

Für Zustandsfunktionen $f(x,y)$ gilt:

- $df(x,y)$ ist ein totales Differential, d.h. es lässt sich gemäß Gl. 2.6 darstellen.

-

$$\int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} df(x, y) = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1)$$

- die gemischten 2. Ableitungen sind gleich.

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}$$

Damit können wir leicht zeigen, dass unser obiges Beispiel- $f(x,y)$ eine Zustandsfunktion ist

Anwendung auf U:

Wir hatten oben $U = U(V, T)$ angesetzt: Warum ist das so?

Im Prinzip ist U von den Variablen n , V , p und T abhängig. Wie bisher, wollen wir eine konstante Stoffmenge n betrachten, wir haben also $n = \text{const.}$ Kennt man p , so ist V bestimmt (und umgekehrt). Betrachten Sie dazu Abb. 7. Wenn der Außendruck vorgegeben ist, so wird sich der Kolben so lange verschieben, bis Innen und Außen der gleiche Druck herrscht. Der Druck bestimmt also das Volumen. Bei festem Volumen und festgelegter Stoffmenge ist dann umgekehrt auch der Druck festgelegt, der sich im Volumen einstellt. Damit müssen wir nur eine der Variablen p oder V berücksichtigen.

$$dU = \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right)_V dT$$

Und wir können es integrieren wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{V_1, T_1}^{V_2, T_2} \left(\left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right)_V dT \right) = \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial V} \right)_T dV + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right)_V dT \end{aligned}$$

Dazu betrachten wir den 1.HS:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Für konstantes V ($\delta W = 0$) erhalten wir (siehe (Gl. 2.1)):

$$dU = \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right)_V dT = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \quad (2.7)$$

So hatten wir C_V oben definiert.

Die partielle Ableitung hat also eine anschauliche (physikalische) Bedeutung. Sie gibt sozusagen die 'Steigung' von U in 'Richtung' Temperatur an (analog: Steigung von f in x -Richtung). Wie stark erhöht sich die innere Energie, wenn die Temperatur um ein bisschen erhöht wird?

Für konstantes T gilt aber im Gegenzug NICHT $\delta Q = 0$, denn entlang der Isothermen wird ja Wärme in Arbeit umgewandelt. Damit hat die Ableitung $\frac{\partial U}{\partial V}$ keine so schöne Interpretation. Sie hat aber die Dimension des Druckes, man nennt sie innerer Druck (für mehr Details, siehe Atkins S.61).

Um dies noch etwas besser zu verstehen, betrachten wir eine **adiabatische Zustandsänderung**, die durch $\delta Q = 0$ definiert ist (komprimiere das Volumen in einer Thermoskanne). Mit dem 1.HS ergibt sich:

$$dU = -pdV$$

Hier sieht man, dass für einen solchen Prozess gilt:

$$\left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial V} \right)_{\delta Q=0} = p$$

Der Index bedeutet, dass die Steigung von U gleich dem Druck p ist, aber nur wenn man einen Weg einschlägt, für den $\delta Q = 0$ gilt.

2.6 Isochore, isobare, isotherme und adiabatische Zustandsänderungen

Wir verwenden nun die Zustandsgleichung des idealen Gases, um mit dem 1. HS die folgenden Zustandsänderungen genauer zu betrachten. Uns interessiert dabei, wie in den einzelnen Prozessen Wärme und Arbeit auftreten und eventuell ineinander umgewandelt werden. Die hier abgeleiteten Zusammenhänge für das ideale Gas werden wir dann später nutzen.

Bei **isochoren** Zustandsänderungen gilt nach dem 1.HS

$$dU = \delta Q.$$

2 DER ERSTE HAUPTSATZ: INNERE ENERGIE, WÄRME UND ARBEIT 35

d.h. wir haben:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

Zuführen von Wärme führt also zu einer Erhöhung der inneren Energie. Für das **ideale Gas** gilt $U = \frac{3}{2} nRT$, d.h. wir haben

$$C_V = \frac{3}{2} nR.$$

Damit erhalten wir:

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} nR\Delta T$$

Isobare Zustandsänderungen:

$$\delta W = -pdV$$

$$\delta Q = C_p dT$$

1.HS

$$dU = -pdV + C_p dT$$

Ideales Gas:

$$C_V dT = -pdV + C_p dT$$

mit $dV = \frac{nRdT}{p}$ erhält man sofort:

$$C_p - C_V = nR,$$

d.h.

$$C_p = nR + C_V = \frac{5}{2} nR \quad (2.8)$$

Isotherme Zustandsänderungen:

Für das ideale Gas ist $U=U(T)$, d.h es gilt $dU=0$ für die Isotherme. Daraus folgt sofort:

$$-\delta Q = \delta W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Adiabatische Zustandsänderungen sind definiert durch

$$\delta Q = 0,$$

d.h. man hat

$$dU = \delta W$$

und erhält

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}_1 \quad pV^\gamma = \text{const}_2 \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}_3$$

Wegen $\gamma > 1$ ist die Adiabte im pV Diagramm steiler als die Isotherme, wie in Abb. 13 skizziert.

Beweis: In 1.HS einsetzen:

$$\frac{\partial U(V, T)}{\partial V} dV + \frac{\partial U(V, T)}{\partial T} dT = -pdV$$

ideales Gas:

$$C_V dT = -pdV$$

oder

$$\frac{dT}{dV} = -p/C_V = -\frac{nRT}{C_V V}$$

mit $nR = C_p - C_V$ (siehe Isobare) folgt:

$$\frac{dT}{T} = -p/C_V = -\frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V}$$

mit der Definition $\gamma = C_p/C_V$ erhält man:

$$d \ln T = -(\gamma - 1)(d \ln V)$$

$$d \ln(TV^{\gamma-1}) = 0 \quad \rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

An dieser Stelle sei nochmals auf die Bedeutung der **quasistatischen** Prozessführung hingewiesen. Nur wenn wir Volumenänderungen 'sehr langsam' durchführen (+Kolben ist reibungsfrei), wird z. B. bei der isothermen Expansion die Wärme komplett in Arbeit umgewandelt. In unseren thermodynamischen Betrachtungen legen wir immer diese idealisierten Prozesse zu Grunde.

Was haben wir nun gelernt?

Wir haben den 1.HS eingesetzt, das U des idealen Gases verwendet und haben erhalten:

- die Werte von C_V und C_p : damit können wir für die Isochoren und Isobaren die Wärme, also auch die Änderung der inneren Energie ausrechnen.
- für die Isotherme können wir jetzt die Wärme bestimmen.
- für die Adiabate die Änderung der inneren Energie durch die Arbeit.

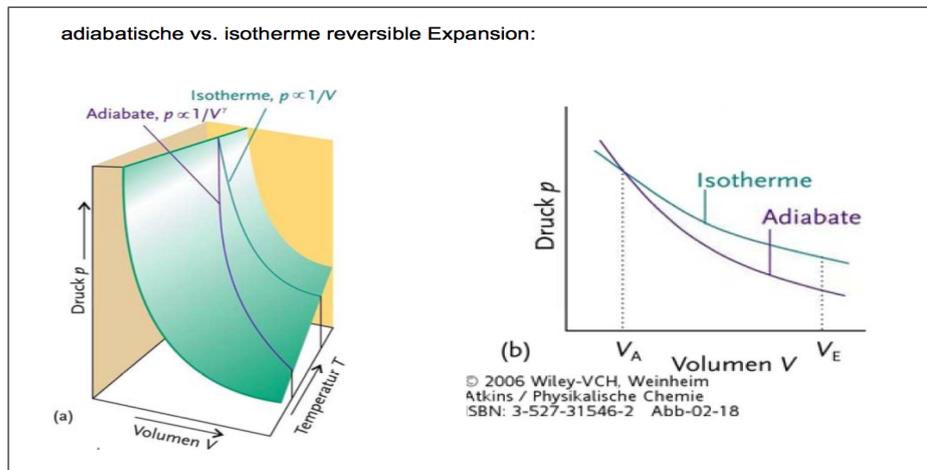


Abbildung 13: Adiabate vs. Isotherme (Abb. Atkins)

2.7 Innere Energie und Enthalpie

Wie wir gesehen haben, ist die Wärme keine Zustandsgröße. Nur im Fall des isochoren Prozesses ist die übertragene Wärme gleich der Änderung der inneren Energie,

$$\Delta Q = \Delta U = C_V \Delta T.$$

Die Wärmekapazität ist dabei die Ableitung der Zustandsfunktion U nach der Temperatur T .

Kann man etwas Analoges auch für einen isobaren Prozess einführen? Für die Chemie ist das wichtig, da dort Experimente meist nicht bei konstantem V , sondern bei konstantem p durchgeführt werden.⁵

Wir wollen eine neue Zustandsfunktion einführen,

$$H = U + p * V \quad (2.9)$$

von wir gleich zeigen werden, dass sie die Energieänderungen bei isobaren Prozessen beschreiben.

U ist eine Zustandsfunktion und p und V sind selbst Zustandsfunktionen, die über die thermischen Zustandsgleichungen definiert sind, wie z. B. für das ideale Gas $p = nRT/V$. Daher ist ihr Produkt auch eine Zustandsfunktion.

⁵Ein Reagenzglas z.B. ist ein geschlossenes System, d.h. wir kontrollieren den Teilchenaustausch, aber nicht das Volumen. Dieses kann sich verändern, da der Druck konstant ist (Umgebungsdruck).

Wir erhalten dann:

$$dH = dU + d(p * V) = dU + pdV + Vdp = \delta Q - pdV + pdV + Vdp$$

Isobarer Prozess ($dp = 0$):

$$dH = \delta Q + Vdp = (\delta Q)_p$$

Damit führt bei einem isobaren Prozess die Wärmezufuhr zu einer Erhöhung der Enthalpie. Wir können damit definieren:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

Die Größe U ist bestimmt, wenn man T und V kennt. Bei vielen Experimenten wird jedoch nicht das Volumen bestimmt, es ist jedoch der Druck bekannt (Aussendruck). Wenn dann die Reaktionswärme chemischer Reaktionen gemessen wird, ist diese mit der Enthalpie verbunden, und nicht mit der inneren Energie, da es sich um einen isobaren Prozess handelt.

Die neue Größe H ist also eine Funktion von p und T , $H(p, T)$,

$$dH = \left(\frac{\partial H(p, T)}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H(p, T)}{\partial T} \right)_p dT. \quad (2.10)$$

In der Enthalpie ist also schon immer die Volumenarbeit der Substanz (z.B. Reagenzglas) enthalten. Es ist die Arbeit die geleistet wird bei einer Expansion/Kompression gegen den Außendruck (z.B. $p_0 = 1\text{bar}$).

$$\Delta W = -p_0 \Delta V$$

2.8 Zusammenfassung

- **1.HS:** Energieerhaltung, Unmöglichkeit des 'perpetuum mobile' 1. Art.

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- $U(V, T)$ ist eine Zustandsfunktion.
- **Wärmekapazitäten:** C_V, C_p
- **Adiabatische Zustandsänderung:** $\delta Q = 0$
- **Enthalpie $H(p, T)$:** Energieänderung bei konstantem Druck.

3 Der zweite Hauptsatz: Entropie

In der Mechanik hat die Energie (-funktion) eine zentrale Rolle,⁶ entsprechend fundamental ist dann das Prinzip der Energieerhaltung.

Mit dem 1. HS der Thermodynamik, der eben diese Energieerhaltung ausdrückt, ist jedoch das Verhalten von thermodynamischen Systemen noch nicht verstanden. Es wird zwar die Energieerzeugung aus dem Nichts verboten, aber

- es ist z.B. Folgendes erlaubt: ein Schiffsmotor, der dem Ozean Wärme entzieht und in Arbeit umwandelt. Dies kann man sich auch für Auto- oder Flugzeugmotoren vorstellen. Energie wird damit nicht aus dem Nichts erzeugt, aber der Umgebung entzogen. Dies würde uns praktisch eine kostenlose Fortbewegung erlauben, wäre nach dem 1. HS ok, wird dann aber leider vom 2. HS verboten. Daher müssen wir nun den Formalismus der Thermodynamik noch um einen weiteren Hauptsatz (2.HS) erweitern der fordert, dass wir niemals solche Maschinen bauen können.
- der 1. HS erklärt nicht, warum Prozesse in der Richtung ablaufen, wie sie es tun. Warum fließt Wärme immer vom warmen zum kalten System? Warum gleicht sich die Temperatur an? Was ist das Gleichgewicht und warum laufen Prozesse immer auf das Gleichgewicht zu? Wir sehen, mit dem 1.HS ist noch nicht viel geleistet, vor Allem für die Chemie nicht. Es geht um die Frage, welche Prozesse von Alleine ablaufen, und wo das Gleichgewicht der entsprechenden Systeme ist.

In welche Richtung 'bewegen' sich also Systeme **von alleine**. Betrachten wir dazu ein mechanisches Beispiel, eine Kugel auf einem Hügel wie in Abb. 14 (links) skizziert. Die **Gleichgewichtslage** der Kugel ist der **Ort x mit minimaler potentieller Energie**. Wenn die Kugel hier angekommen ist, wird sie sich nicht mehr bewegen. Systeme der Mechanik streben also in die Richtung minimaler Energie. Die analoge Situation in der Chemie wäre eine Reaktion



⁶Dies wird in der Quantenmechanik (PCII) deutlich: Hier wird immer die Energiefunktion aufgestellt (klassisch), dann in einen entsprechenden quantenmechanischen Ausdruck umformuliert. Die Lösung der dadurch entstehenden Gleichungen gibt dann eine vollständige Beschreibung des Systems.

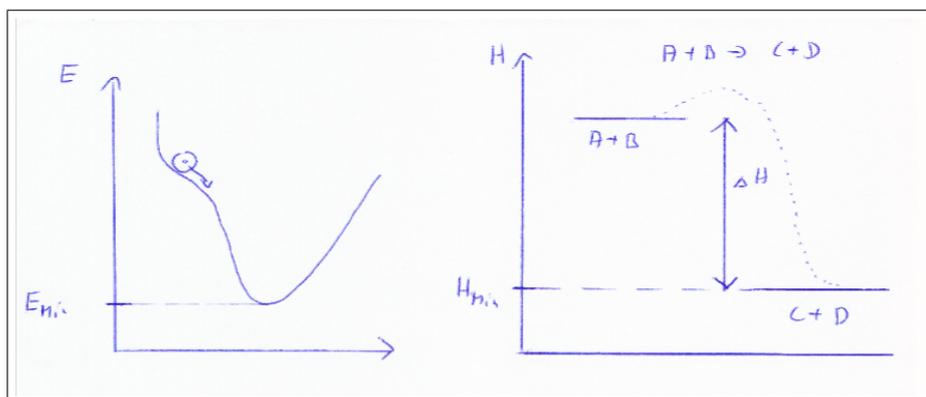


Abbildung 14:

die **exotherm** ist, also auf analoge Weise Energie (Enthalpie) verliert (abgibt), wie in Abb. 14 (rechts) skizziert. Ist das also das Prinzip? Die Antwort ist NEIN, etwas fehlt, denn die das Streben auf ein Minimum der Energie/Enthalpie kann nicht erklären,

- warum sich die Temperatur zweier Körper im Gleichgewicht angleicht. Denn es fließt ja eine Wärmemenge ΔQ von einem zum andern Körper, das Gesamtsystem (beide Körper) verliert offensichtlich keine Energie, denn die bleibt erhalten. Was ist hier die treibende Kraft für den Wärmeaustausch?
- warum es **endotherme Reaktionen** gibt, die von alleine ablaufen. Ein Beispiel ist das Lösen von Salzen. Das Lösen benötigt Energie, die es aus der Umgebung abzieht (deshalb wird das Glas Wasser, in dem Salz gelöst wird, kälter). Offensichtlich beschreibt das Schema in Abb. 14 überhaupt nicht diesen Sachverhalt. Es können Reaktionen stattfinden, die energetisch 'bergauf' gehen. Ein biologisches Beispiel ist die Formation von Zellwänden, Biomembranen. Auch dies ist enthalpisch ein endothermer Prozess, er sollte nach dem Vorbild der Mechanik gar nicht stattfinden.

Es bleibt also gar nichts anderes übrig, als einen weiteren Sachverhalt in die Theorie aufzunehmen. Nun gibt es hier ein paar zunächst unterschiedlich erscheinende Phänomene, die zu der Formulierung der folgenden Grundsätze geführt hat:

- **Clausiuscher Grundsatz:** Wärme kann nicht **von selbst** von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen.⁷

⁷Genauer: es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Übertragung

- **Kelvin & Planck:** Es ist nicht möglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die NICHTS ANDERES macht als Arbeit zu verrichten und dabei ein Wärmereservoir abzukühlen.

Dies sind die wichtigen Formulierungen des **2. Hauptsatzes der Thermodynamik**. Die zweite Formulierung behauptet die **Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art**, was auch eine Formulierung des 2. HS ist.

Nun werfen diese Formulierungen erstmal noch Fragen auf. Hier ist von Wärmeübertrag die Rede, das scheint für die Chemie durchaus von Bedeutung zu sein. Aber richtig was anfangen kann man mit diesen Sätzen in der Chemie so noch nicht. Wir müssen diese Sätze nun umformulieren, dass sich zum Einen eine **quantitative** Aussage ergibt. Und dann müssen wir zeigen, dass diese Sätze ein **allgemeines Gesetz** ausdrücken, also etwas das angibt, wie Prozesse in der Natur ablaufen, jenseits von Wärmekraftmaschinen (z. B. chemische Reaktionen). Es gibt ja in der Natur unzählige Prozesse, die von alleine ablaufen, und die nicht immer mit Wärme zu tun haben.

Dies wird uns zur mathematischen Formulierung des 2.HS führen. Offensichtlich ist die einzige Zustandsgröße die wir bisher kennen, die Enthalpie H (oder innere Energie U), nicht in der Lage, Zustandsänderungen qualitativ und quantitativ korrekt zu erfassen. Der 1.HS definiert diese erste Zustandsgröße. Der 2.HS wird eine weitere Zustandsgröße definieren, die **Entropie S** . Erst mit H **und** S werden wir den Ablauf chemischer Reaktionen beschreiben können. Um das zu verstehen, müssen wir uns aber zunächst noch einmal den Wärmekraftmaschinen zuwenden.

3.1 Der Carnotprozess

Betrachten Sie den Kreisprozess in Abb. 15, der aus zwei Adiabaten und 2 Isothermen besteht. Wir wollen nun die transferierte Wärme und geleistete Arbeit für das **ideale Gas** in jedem Teilschritt berechnen (siehe Kap. 2.6, 1.5).

- **a \rightarrow b, adiabatische Kompression:**

$$\Delta Q_{ab} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U = \Delta W_{ab} > 0$$

$$\Delta W_{ab} = C_V(T_1 - T_2)$$

von Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper ist.

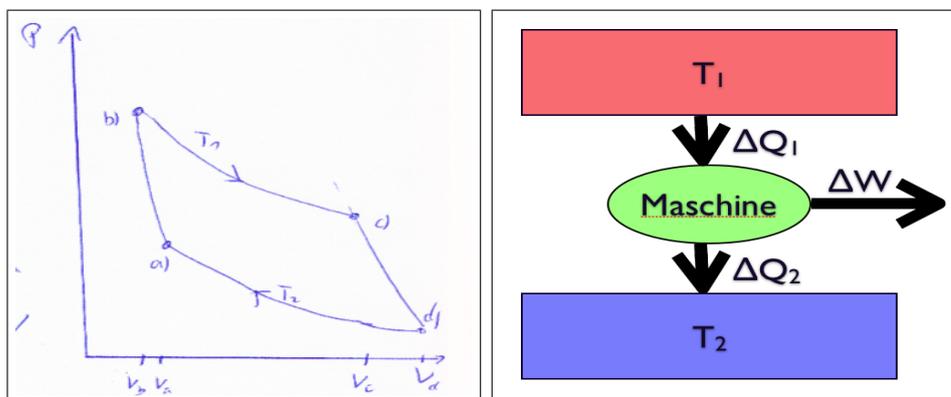


Abbildung 15: Carnotprozess und symbolische Darstellung der Maschine (Abb. Nolting)

- **b → c, isotherme Expansion:**

$$\Delta U = 0 \quad \Leftrightarrow \quad -\Delta Q_1 = \Delta W_{bc} < 0$$

$$\Delta W_{bc} = -nRT_1 \ln \frac{V_c}{V_b} < 0$$

- **c → d, adiabatische Expansion:**

$$\Delta Q = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U = \Delta W_{cd} < 0$$

$$\Delta W_{cd} = C_V(T_2 - T_1) = -\Delta W_{ab}$$

- **d → a, isotherme Kompression:**

$$\Delta U = 0 \quad \Leftrightarrow \quad -\Delta Q_2 = \Delta W_{da} > 0$$

$$\Delta W_{da} = -nRT_2 \ln \frac{V_a}{V_d}$$

Auf den Adiabaten gilt $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, damit erhalten wir wegen

$$T_2 V_a^{\gamma-1} = T_1 V_b^{\gamma-1}, \quad T_2 V_d^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_a}{V_d} = \frac{V_b}{V_c}$$

Da sich die Arbeit auf den Adiabaten genau aufhebt, ist die gesamte geleistete Arbeit (vom Kreisprozess umschlossene Fläche):

$$\Delta W = -nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_d}{V_a} < 0 \quad (3.1)$$

Der **Wirkungsgrad** η ist definiert durch den Quotienten aus geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärme, wir erhalten damit für die Carnotmaschine:

$$\eta_C = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.2)$$

Der 2.HS in der obigen Formulierung verlangt nun $0 < \eta_C < 1$, denn sonst würde Wärme vollständig in Arbeit umgewandelt. Mit

$$\eta_C = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

sieht man den Grund dafür. Im Kreisprozess tritt immer eine Kompression des Volumens auf, wobei die Wärme ΔQ_2 abgegeben werden muss. Der Wirkungsgrad wird sehr groß (wird aber nie 1) wenn T_1 groß und T_2 klein ist. Das ist auch sehr anschaulich, denn dann ist die umschlossene Fläche sehr groß.

3.2 Die Entropie

Wir können nun den Ausdruck für den Wirkungsgrad

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \quad (3.3)$$

folgendermassen umformen.

$$\frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} = 0 \quad (3.4)$$

Der Quotient aus Wärme und Temperatur ist für die beiden Isothermen gleich. Da für die Adiabaten $\delta Q = 0$ gilt, sieht es so aus, als sein die Summe über $\delta Q_i/T_i$ über den ganzen Kreisprozess gleich Null. Das hieße, dass $\delta Q/T$ eine Zustandsfunktion wäre, denn für Zustandsfunktionen $f(x,y)$ hatten wir ja gefunden:

$$\oint df = 0$$

Deshalb wollen wir uns das etwas genauer ansehen. Betrachten wir einen beliebigen Kreisprozess. Die umschlossene Fläche ist die geleistete Arbeit. Nun wollen wir uns vorstellen, dass diese Arbeit von vielen Carnotmaschinen geleistet wird, d.h. wir tragen in die Fläche Isothermen und Adiabaten ein (Abb. 16). Die Carnotmaschinen arbeiten dann zwischen den Temperaturen

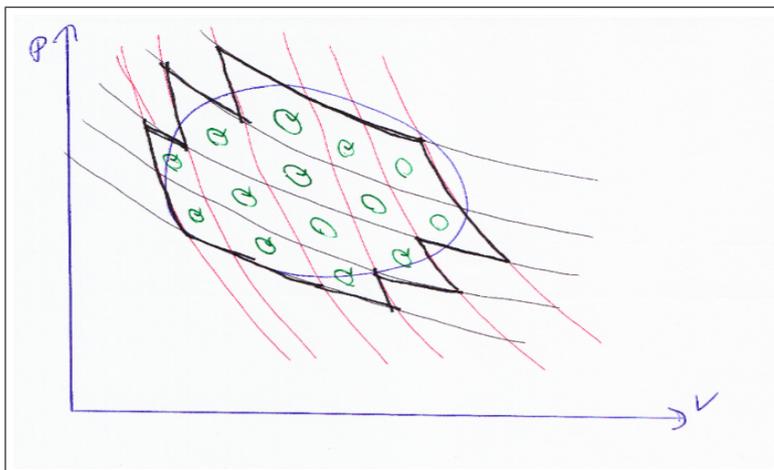


Abbildung 16: Beliebiger Kreisprozess, unterteilt in viele Carnot-Prozesse

der Isothermen und haben eine Volumenänderung, wie sie durch benachbarte Adiabaten begrenzt wird.

Nun summieren wir für alle Carnotprozesse die Quotienten aus Wärme und Temperatur auf:

$$0 = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \sum_{i \in \text{Mitte}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \sum_{i \in \text{Rand}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \sum_{i \in \text{Rand}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \quad (3.5)$$

Dies ist gleich Null, da wir oben gesehen haben, dass es für jeden einzelnen Carnotprozess verschwindet. Nun heben sich alle Beiträge auf, die von benachbarten Maschinen stammen da sie einen gegengleichen Wert haben. Sie werden von der einen Maschine in der einen Richtung, und von der anderen Maschine in der anderen Richtung durchlaufen. Damit bleiben in der Summe nur 'schwarzen' Beiträge übrig, d.h. die Beiträge die am Rand des Kreisprozesses auftauchen. Wir können nun die Δ sehr klein machen, d.h.

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (3.6)$$

Damit haben wir gezeigt, dass

$$\frac{\delta Q}{T}$$

ein totales Differential ist!

Wir wollen nun die Zustandsgröße $S = \frac{Q}{T}$ definieren, die Entropie genannt wird.

Dass die Entropie eine Zustandsgröße ist, kann man sich auch mathematisch verdeutlichen:

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU - \delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + p dV = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV\end{aligned}\quad (3.7)$$

Dies hat die Form

$$\delta Q = v dT + t dV$$

δQ wäre ein totales Differential, wenn gelten würde:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_V$$

Wir finden aber:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Da p von T abhängt (z.B. ideale Gasgleichung) ist δQ kein totales Differential.

Integrierender Faktor:

Ist δQ kein totales Differential, so kann man einen Faktor λ finden, der aus δQ das totale Differential $dS = \lambda\delta Q$ macht:

$$dS = \lambda\delta Q = \lambda v dT + \lambda t dV$$

Das λ muss dann so festgelegt werden, dass gilt:

$$\left(\frac{\partial(\lambda v)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(\lambda t)}{\partial T}\right)_V$$

Für das ideale Gas ist das einfach auszurechnen, da $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ und c_V nicht von V abhängt. Damit wird $\lambda = \lambda(T)$ auch keine Funktion von V sein, sondern nur von T abhängen.

$$dS = \lambda\delta Q = \lambda c_V dT + \lambda p dV$$

Berechnen wir nun die gemischten 2ten Ableitungen, so fällt die linke Seite weg und wir haben:

$$0 = \left(\frac{\partial(\lambda p)}{\partial T}\right)_V = p \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_V + \lambda \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Setzen wir die Zustandsgleichung des idealen Gases, $pV = nRT$, ein

$$-\lambda = T \frac{d\lambda}{dT} \quad \rightarrow \quad -\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{dT}{T} \quad \rightarrow \quad \ln(\lambda T) = \text{const}$$

Dies ist erfüllt für $\lambda = 1/T$, d.h. S ist eine Zustandsfunktion.

Damit haben wir auf zwei verschiedene Weisen gezeigt, dass wir eine neue Zustandsgröße gefunden haben, die Entropie genannt wird. Das ist per se nicht aufregend. Wir müssen nun im Folgenden entwickeln, ob und welche physikalische Bedeutung diese Größe hat.

3.3 Reversible Zustandsänderungen

Wir hatten oben die **quasistatischen** Prozesse eingeführt. Dies sind Prozesse bei denen die sich die Zustandsvariablen so langsam verändern, dass das System immer im Gleichgewicht ist. Also im Prinzip künstliche und realitätsferne Prozesse. Dennoch sind sie äußerst wichtig als Grenzfall. Wir hatten oben am Beispiel der Arbeit W gesehen, dass ein quasistatisch geführter

Prozess erlaubt, ein Maximum an Arbeit aus der Zustandsänderung herauszuholen.

Reversible Prozesse sind eine Untergruppe der **quasistatischen** Prozesse. Reversibel meint, dass man den Prozess umkehren kann und dabei **System UND Umgebung** wieder in dem gleichen Zustand sind wie vorher.

Beispiele (ideales Gas):

- **Isotherme:** Hier gilt

$$\delta Q = -\delta W$$

Bei der Expansion wird die Arbeit ΔW vom **System S** geleistet, und die Wärme ΔQ dem System von der **Umgebung (U)** zugeführt. Bei der Kompression ist dies genau umgekehrt. Wenn es gelingt, die Energie, die bei der Expansion frei wird zu speichern, könnte sie bei der Kompression wieder zugeführt werden. Und genauso die Wärme: die bei der Expansion vom System aufgenommene Wärme kann bei der Kompression wieder an die Umgebung abgegeben werden. Damit ist der Ausgangspunkt wieder hergestellt. Dieser Prozess ist also **reversibel**, wenn er **quasistatisch und reibungsfrei** (keine Reibung am Kolben) geführt wird.

- **Adiabate:** Hier gilt $\delta Q = 0$,

$$\delta U = \delta W$$

Bei der Kompression erhöht sich die innere Energie und damit entsprechend die Temperatur, bei der Expansion ist es umgekehrt. Dieser Prozess ist per se reversibel.

Wie ändert sich nun die Entropie des idealen Gases bei diesen Prozessen? Bei reversiblen Prozessen ist die Entropieänderung des Systems S (gegen-) gleich der Entropieänderung der Umgebung U (Abb. 17).

- **Adiabate:** Da $\delta Q = 0$, ist auch

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

- **Isotherme:** reversible Kompression:

$$dS_S = -\frac{\delta Q}{T} \quad dS_U = \frac{\delta Q}{T}$$

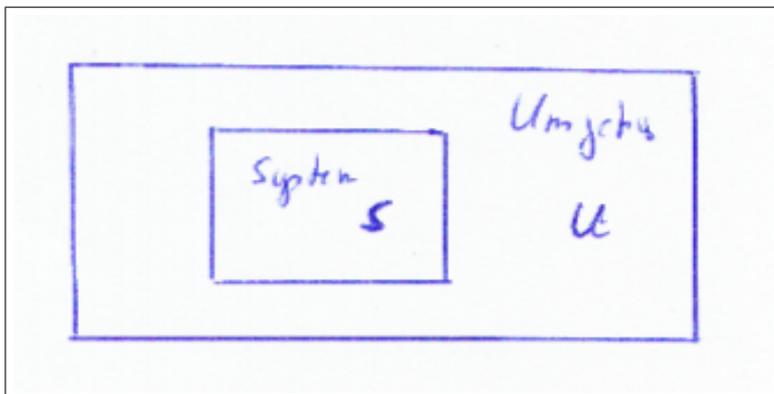


Abbildung 17: System S und Umgebung U

reversible Expansion:

$$dS_S = \frac{\delta Q}{T} \quad dS_U = -\frac{\delta Q}{T}$$

Offensichtlich ändert sich die Gesamtentropie (S+U) nicht. Entropieänderung von S (oder U) entlang einer Isotherme:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = -\frac{\Delta W}{T} = -nR \ln(V_2/V_1)$$

- **Isochore Erwärmung:** $dU = \delta Q$, und $dU = C_V dT$ ($C_V = \frac{3}{2}nR$)

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_V \ln(T_2/T_1)$$

- **Isobare Erwärmung:** $dU = \delta Q - pdV$, und $\delta Q = C_p dT$ ($C_V = \frac{5}{2}nR$)

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_p \ln(T_2/T_1)$$

Hier wird Wärme von S nach U übertragen. Offensichtlich ändert sich die Entropie des Systems und der Umgebung bei reversiblen Prozessen, die Gesamtentropie bleibt jedoch gleich. Zudem wird bei Umkehrung eines reversiblen Prozesses die ursprüngliche Entropie wieder hergestellt.

Bitte beachten Sie dass wir für die Isotherme, Isochore und Isoare ein Integral von Zustand 1 nach Zustand 2 berechnet haben. Dabei haben wir über T integriert oder T festgehalten (Isotherme), auf alle Fälle haben wir den

Prozess so geführt dass T immer definiert war: d.h. diese Prozesse sind reversibel geführt!

Reversible Prozesse zeichnen sich also dadurch aus, dass

1. bei ihrer Umkehrung die Entropie der Anfangszustände wieder hergestellt ist.
2. sich die gesamte Entropie von S und U nicht ändert.
3. sich die Entropie des Systems S entlang eines reversiblen Prozesses sehr wohl ändern kann. Die Entropie ist eine Zustandsgröße, sie ändert sich damit wenn der Zustand sich ändert. Man kann den Prozess jedoch vollständig umkehren.

Wir haben oben nur reversible Prozesse betrachtet, d.h. die **reversibel übertragene Wärme** ΔQ_{rev} und die **reversibel verrichtete Arbeit** ΔW_{rev} . Damit beziehen sich alle Berechnungen zur Entropie oben auf δQ_{rev} .

Für diese **reversiblen Prozesse** berechnen wir die Entropie als:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (3.8)$$

und es gilt:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (3.9)$$

Damit ist die so definierte Entropie also eine **Zustandsgröße**, die wir für beliebige Prozesse wie folgt ermitteln:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (3.10)$$

Bitte beachten Sie, dass die Entropie immer über einen reversiblen Weg zwischen den zwei Zuständen 1 und 2 zu berechnen ist. Wir werden unten auch irreversible Zustandsänderungen betrachten. Für diese kann man die Entropieänderung nicht berechnen. Man kann aber einen **reversiblen Ersatzprozess** betrachten, der beliebige Punkte 1 und 2 im Zustandsraum verbindet.

3.4 Carnot rückwärts: Wärmepumpe und maximaler Wirkungsgrad

Für den Carnotprozess kann man zeigen:

- Der Carnotprozess ist reversibel.
- Der Carnot-Prozess hat den höchsten Wirkungsgrad aller zwischen zwei Temperaturreservoirs arbeitenden Maschinen.
- η_C wird von allen reversibel arbeitenden Maschinen erreicht.

Reversible Prozesse kann man umkehren, alle Größen wechseln dann nur ihre Vorzeichen. Der Carnotprozess besteht aus zwei Isothermen und zwei Adiabaten, allesamt reversible Prozesse. Bei einem Umlauf wird von Reservoir 1 (mit Temperatur T_1) die Wärme ΔQ_1 entnommen, dementsprechend wird die Entropie um $\Delta S = \Delta Q_1/T_1 = -nR \ln(V_c/V_b)$ erniedrigt. Analoges gilt für das Reservoir mit der Temperatur T_2 .

Daher kann man den Carnot-Prozess auch gegen den Uhrzeigersinn laufen lassen wie in Abb. 18 dargestellt. Wir können alle berechneten Größen (Arbeit, Wärme) wieder verwenden, indem wir ihr Vorzeichen umdrehen.

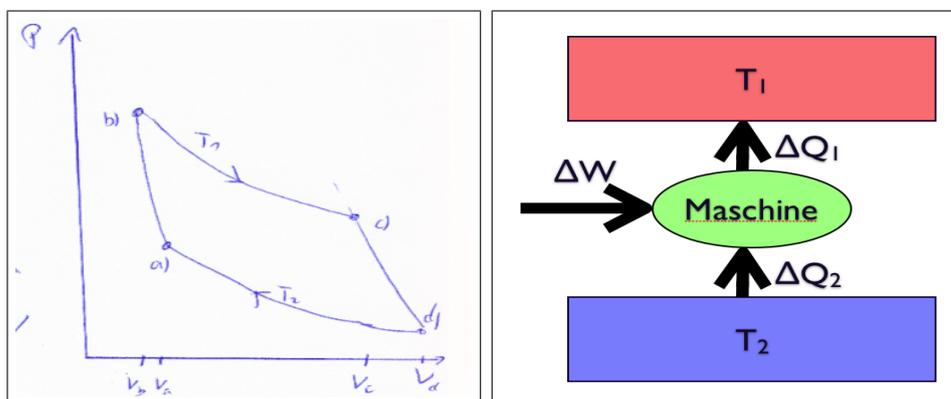


Abbildung 18: Carnotprozess und Wärmepumpe

Hier wird nun die Arbeit ΔW aufgewendet, um das Gas von c) nach d) zu komprimieren, die Wärme ΔQ_1 wird an das Wärmere Reservoir mit Temperatur T_1 abgegeben und die Wärme ΔQ_2 dem kälteren Reservoir mit Temperatur T_2 entzogen. Dieses Prinzip ist z.B. in Kühlschränken realisiert.

Nun betrachten wir eine 'Super'-Maschine, die einen Wirkungsgrad $\eta_S > \eta_C$ hat und die eine Carnot-Wärmepumpe antreibt (Abb. 19). Diese Wärmepumpe hat den gleichen Wirkungsgrad wie die Carnot-Maschine,

$$\eta_C = \frac{\Delta W_{ab}}{\Delta Q_1}$$

Die von der 'Supermaschine' geleistete Arbeit soll die Wärmepumpe antrei-

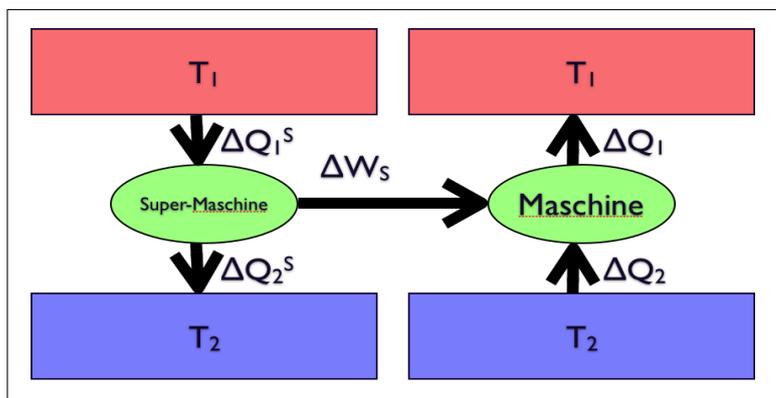


Abbildung 19: 'Supermaschine' gekoppelt an Wärmepumpe

ben., d.h. $\Delta W_S = \Delta W_{ab}$. mit

$$\eta_S > \eta_C \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta W_S}{\Delta Q_1^S} > \frac{\Delta W_{ab}}{\Delta Q_1}$$

folgt sofort, dass $\Delta Q_1^S < \Delta Q_1$. D.h. diese Maschine würde nichts weiter machen, als effektiv Arbeit zu leisten und Wärme vom kalten ins warme Reservoir zu pumpen, was nach dem 2. HS verboten ist. Also muss man folgern, dass η_C der maximale Wirkungsgrad für Wärmekraftmaschinen ist. Dieser Wirkungsgrad wird von allen reversibel arbeitenden Maschinen erreicht.

3.5 Irreversible Zustandsänderungen

Nun wollen wir exemplarisch einige irreversible Prozesse betrachten. Wir haben oben die Entropie schon für reversible Zustandsänderungen berechnet. Dies war die Entropie des Systems. **Bei reversiblen Prozessen ist die Entropieänderung des Systems S (gegen-) gleich der Entropieänderung der Umgebung U (Abb. 17). Bei irreversiblen Prozessen ist dies nicht mehr gegeben.**

- **Isotherme Expansion mit Reibungsverlust am Kolben:**

Der Reibungsverlust führt dazu, dass weniger Arbeit verrichtet werden kann. Im Gegenzug wird zusätzliche Reibungswärme frei.

$$|\Delta W_{rev} > \Delta W_{irr}| \quad |\Delta Q_{rev} < \Delta Q_{irr}|$$

Damit gilt für die Entropie:

$$|\Delta S_{irr} > \Delta S_{rev}|$$

Dadurch ist die Entropieänderung in der Umgebung ΔS_{irr} eine Andere also die im Gas ΔS_{rev} , der Unterschied liegt im irreversiblen Teil durch die Reibungsverluste.

- **Schnelle Expansion.**

Nun betrachten wir ein System, in dem das Gas am Anfang durch eine Wand abgetrennt nur in der einen Hälfte des Volumens ist. Das System sei in Kontakt mit einem Wärmereservoir der Temperatur T . Bei einer isothermen Expansion würde Wärme ΔQ vom Bad aufgenommen und die entsprechende Arbeit geleistet, die Entropieänderung des Gases haben wir oben ausgerechnet.

$$\Delta S_S = \Delta Q/T = -\Delta W/T = nR \ln(V_2/V_1)$$

Dabei gilt $\Delta S_U = -\Delta S_S$.

Für das Gesamtsystem gilt:

$$\Delta S_{U+S} = \Delta S_U + \Delta S_S = 0$$

Nun betrachten wir nochmals den im Kapitel 1.5 angesprochenen Fall, wo wir den Kolben einfach losgelassen haben, anstatt einen quasistatischen Prozess zu garantieren.

Am Anfang und am Ende sei das System S im Gleichgewicht, daher berechnen wir die Entropieänderung des Gases (System) wieder über den **Ersatzprozess**:

$$\Delta S_S = nR \ln(V_2/V_1)$$

Für die Entropieänderung der Umgebung betrachten wir den ersten Hauptsatz:

Das System leistet Volumenarbeit, d.h. das Gas expandiert gegen den Aussendruck p_0 :

$$\Delta W = -p_0(V_2 - V_1)$$

(Arbeit ist negativ, $V_2 > V_1$ da die Arbeit vom System abgegeben wird)
 Für das ideale Gas war die innere Energie allerdings nicht vom Volumen abhängig, $U(T) = \frac{3}{2}NkT$, d.h. für diese isotherme Expansion gilt $dU = 0$, d.h.

$$\Delta Q = -\Delta W = p_0(V_2 - V_1)$$

D.h. wir erhalten für die Entropieänderung der Umgebung:

$$\Delta S_U = -p_0(V_2 - V_1)/T$$

Damit ist ΔS_U wieder unterschiedlich zu ΔS_S , die **Differenz $T\Delta S_{U+S}$ ist der Energiebeitrag, der nicht in Arbeit umgesetzt wurde. Diese Energie ist bei dem Prozess verloren gegangen.** Bitte betrachten Sie dazu nochmals Abb. 8. Die Fläche unter der Isotherme ist die reversibel leistbare Arbeit, ΔW_{rev} , die entsprechende Entropieänderung ist $\Delta S_S = \Delta W_{rev}/T$. Die tatsächlich geleistete Arbeit ΔW_{irr} ist die schraffierte Fläche, die entsprechende Entropieänderung von U ist $\Delta S_U = \Delta W_{irr}/T$.

An diesen Beispielen kann man schon folgendes sehen:

1. Zwei Sachverhalte können zur Irreversibilität eines Prozesses führen:
 - (a) Reibung, selbst wenn der Prozess quasistatisch geführt wird und
 - (b) eine nicht-quasistatische Prozessführung (auch wenn keine Reibung auftritt).
2. In beiden Fällen ist die geleistete Arbeit kleiner als die maximal leistbare Arbeit beim reversiblen Prozess.
3. Beim reversiblen Prozess ist $\Delta S_{U+S} = 0$. D.h. bei Umkehrung des Prozesses sind Umgebung und System jeweils wieder im gleichen Zustand. Beim irreversiblen Prozess ist dies nicht mehr so:
4. Die Größe $T\Delta S_{U+S}$ ist der Energiebeitrag der beim irreversiblen Prozess verloren geht, d.h. der nicht in Arbeit umgesetzt wird.

Das Wichtige bei diesen Überlegungen ist, wie wir die Entropieänderung **des Systems S** berechnen. Da die Entropie eine **Zustandsgröße** ist, ist ΔS einfach aus der Entropiedifferenz der Endpunkte eines Prozesses zu berechnen. Um das zu machen, können wir aber auch die Entropieänderung entlang eines beliebigen Prozesses berechnen, wir nehmen dazu dann einen reversiblen Ersatzprozess. **Auch beim irreversiblen Prozess können wir das System wieder in den Ausgangszustand zurückbringen, allerdings ist dann die Umgebung in einem anderen Zustand.** Die Entropieänderung der

Umgebung ist dann aber nicht (gegen-) gleich der Entropieänderung des Systems. Die Differenz markiert den Verlust!

Um das zu vertiefen, wollen wir uns noch Klassikern der irreversiblen Prozesse zuwenden.

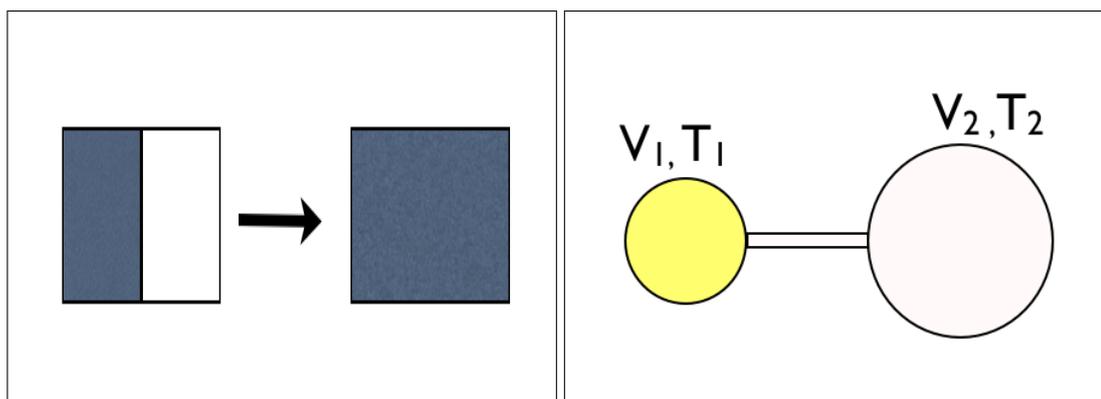


Abbildung 20: Expansion ohne Arbeit, Überströmversuch von Guy-Lussac

1. Isotherme Expansion ohne Arbeit:

Wir betrachten einen Behälter, dessen Volumen durch eine Trennwand geteilt ist. Das Gas befindet sich anfangs nur in einer Hälfte des Behälters. Nun ziehen wir die Wand heraus, das Gas expandiert, leistet aber keine Arbeit, damit wird aber auch keine Wärme vom Reservoir aufgenommen (Abb. 20). Damit beim idealen Gas ist die innere Energie nicht von V abhängig, daher ändert sich U nicht.⁸ Dies ist sicher ein irreversibler Prozess, das System ist nur am Anfang und am Ende im Gleichgewicht mit der Umgebung. Da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, können wir die Entropie des Gases über einen **reversiblen Ersatzprozess**, wie oben angemerkt, berechnen. Dieser Ersatzprozess kann die isotherme Expansion sein. Daher haben wir:

$$\Delta S_S = \frac{\Delta Q}{T} = -\frac{\Delta W}{T} = +nR \ln(V_2/V_1)$$

Die Umgebung gibt aber diesmal keine Wärme ab, $\Delta Q = 0$, daher gilt für die Entropieänderung der Umgebung:

$$\Delta S_U = 0$$

⁸Dies war das Ergebnis des Überströmversuches von Guy-Lussac. Die Expansion des Volumens führte nicht zu einer Temperaturänderung. Da keine Wärme aufgenommen wurde und keine Arbeit geleistet, ist die innere Energie eines idealen Gases nicht druck- oder volumenabhängig.

Für das Gesamtsystem gilt:

$$\Delta S_{U+S} = \Delta S_U + \Delta S_S = nR \ln(V_2/V_1)$$

Die Gesamtentropie hat sich erhöht. Mit $\Delta S = \Delta Q/T$ haben wir $T\Delta S = \Delta Q$, d.h. $T\Delta S$ ist ein **Energiebeitrag**. Im Falle der Expansion ohne Arbeit gibt $T\Delta S_{U+S}$ den Energiebeitrag an, der durch die Irreversibilität des Prozesses verloren gegangen ist. Und das ist ja genau die Arbeit, die im reversiblen Fall geleistet werden kann!

2. Temperatenausgleich zweier Systeme

Wenn man zwei Körper K_1 und K_2 unterschiedlicher Temperatur T_1 und T_2 in thermischen Kontakt bringt, gleicht sich deren Temperatur an, wie in Abb. 21 dargestellt. Zur Analyse unterscheiden wir 4 Schritte a)-d). Das Problem ist nun, dass bei Kontakt der beiden Körper in Schritt b) ein Nichtgleichgewichtszustand vorliegt. Für das Gesamtsystem ist keine eindeutige Temperatur gegeben. Dies ist erst im Schritt c) nach Equilibrierung der Fall. Um die Entropieänderung für diesen Prozess zu berechnen, verwenden wir einen Ersatzprozess (rote Pfeile), bei dem eine quasistatische isochore Erwärmung bzw. Abkühlung der Körper K_1 und K_2 auf die Gleichgewichtstemperatur T_0 ($T_2 < T_0 < T_1$) betrachtet wird. Für diese erhalten wir (siehe oben, isochore Erwärmung):

$$\Delta S_{K1} = C_V \ln(T_0/T_1)$$

$$\Delta S_{K2} = C_V \ln(T_0/T_2)$$

Gesamtentropie ($T_1 = T_0 + \theta$, $T_2 = T_0 - \theta$):

$$\Delta S = \Delta S_{K1} + \Delta S_{K2} = -C_V \ln(1 - \theta^2/T_0^2) > 0$$

da $\theta^2/T_0^2 < 1$. Wärmeausgleich führt also zur Entropieerhöhung. Warum ist dieses Vorgehen erlaubt? Die Entropie ist eine **extensive Größe**, d.h. sie ist additiv. Wir können damit einfach die Entropien der Teilsysteme addieren.

3. Kontakt mit Wärmebad

Nun machen wir fast das Gleiche nochmal, nur nehmen wir nun K_1 als System S und K_2 als Wärmebad. Ein Wärmebad ist ein so großes Wärmereservoir, dass sich seine Temperatur bei diesem Prozess nicht ändert. Dieser Prozess ist natürlich irreversibel, für das System berechnen wir die Entropieänderung wieder über den Ersatzprozess:

$$\Delta S_S = C_V \ln(T_S/T_U)$$

Bei dieser isochoren Abkühlung/Erwärmung von S fließt die Wärmemenge ΔQ von S nach U, $\delta Q = C_V dT$:

$$\Delta Q = \int_{T_S}^{T_U} C_V dT = C_V(T_U - T_S)$$

von U nach S. Damit ist die Entropieänderung von U:

$$\Delta S_U = \frac{\Delta Q}{T_U} = C_V \frac{T_U - T_S}{T_U}$$

Auch für diesen Prozess kann man zeigen, dass die gesamte Entropieänderung $\Delta S_S + \Delta S_U$ positiv ist.

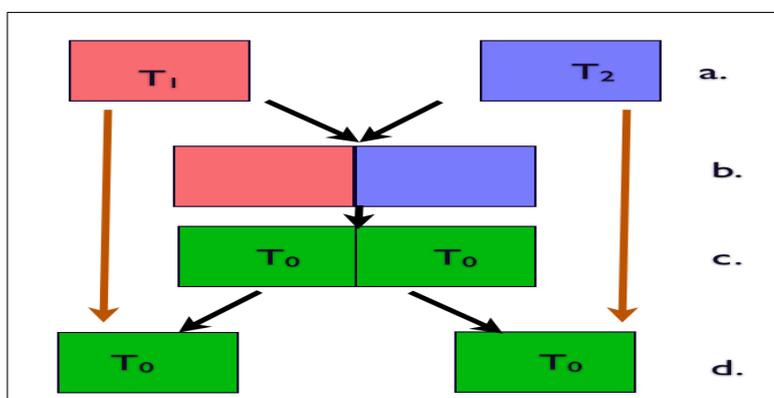


Abbildung 21: Thermischer Kontakt

Wichtig ist hier festzuhalten:

- Bei irreversiblen Prozessen können wir die Entropieänderung des Systems ΔS_S über einen reversiblen Ersatzprozess berechnen, da S eine Zustandsfunktion ist.
- Die Entropieänderung der Umgebung ist nicht mehr gegengleich der des Systems. Insgesamt ist die Entropieänderung positiv, d.h.

$$\Delta S_{S+U} > 0$$

für spontane irreversible Prozesse.

- Ein wichtiger Fall ist der Wärmeaustausch δQ mit einem **Reservoir**. Dies ist ein sehr großes System, das während des Prozesses seine Temperatur T_U gleich hält. Die Entropieänderung des Reservoirs ist.

$$\Delta S_U = \frac{\Delta Q}{T_U}$$

- Bei all den Prozessen gilt die Energieerhaltung. U ändert sich also nicht, wohl aber S . Daher bietet sich an, S zur Beschreibung solcher Prozesse heranzuziehen. Die Änderung von S gibt an, ob ein solcher Prozess abläuft oder nicht. Das wollen wir nun vertiefen.

3.6 Gerichtete Prozesse

Wir haben oben zwei Typen von irreversiblen Prozessen diskutiert, bei denen a) Wärme übertragen wird und b) mechanische Arbeit geleistet wird. Es gibt natürlich eine Vielzahl weiterer Vorgänge, z.B. bei denen elektrische oder magnetische Arbeit geleistet wird, oder bei denen Teilchen ausgetauscht werden. Irreversibilität basiert dabei aber auf dem gleichen Prinzip, die Entropie steigt an. Diese Zustandsgröße ändert sich entlang solcher Prozesse.

Wir betrachten einen Kreisprozess der irreversible Teilprozesse enthält (z.B. in Carnot isochore statt isobare). Der Wirkungsgrad dieses Kreisprozesses η_{irr} kann nur kleiner als η_C sein. Größer geht nicht, das haben wir mit Hilfe der Supermaschine gezeigt und wenn er gleich wäre dann wäre es ein reversibler Prozess. Damit gilt:

$$\eta_C = 1 - \frac{\Delta Q_2^C}{\Delta Q_1^C} = 1 - \frac{T_2}{T_1} > \eta_{irr} = 1 - \frac{\Delta Q_2^{irr}}{\Delta Q_1^{irr}} \quad \rightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} > \frac{\Delta Q_1^{irr}}{\Delta Q_2^{irr}}$$

Für den gesamten Zyklus findet man dann:

$$\oint \frac{\delta Q^{irr}}{T} < 0$$

Betrachten wir nun einen Zyklus, den man in einen reversiblen und irreversiblen Teil zerlegen kann (Abb. 22), so erhält man:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^{irr}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^{irr}}{T} + S_1 - S_2 < 0$$

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q^{irr}}{T} \quad (3.11)$$

Dies ist die **Clausiusche Ungleichung**, eine Folgerung aus dem 2. HS, der etwas über das Funktionieren von Wärmekraftmaschinen sagt. Wir werden diese nun so umformen, dass daraus eine interessante Aussage über die spontane Dynamik thermodynamischer Systeme folgt.

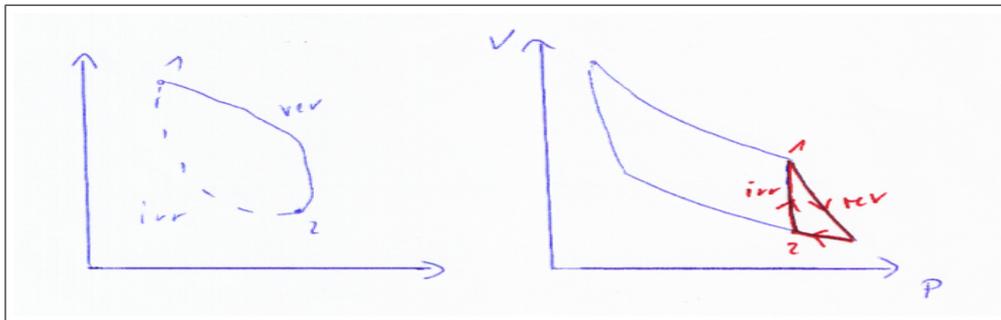


Abbildung 22: Zerlegung eines Kreisprozesses in reversiblen und irreversiblen Anteil (rechts: adiabate - isochore - isotherme)

Clausiusche Ungleichung

$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q^{irr}}{T}$ besagt, dass die Entropieänderung im System bei einem irreversiblen Prozess größer ist als die Entropieänderung in der Umgebung, die durch die Wärmezufuhr ΔQ^{irr} verursacht wird.

Nun betrachten wir einen irreversiblen Prozess in einem **isolierten System**, d.h. es kann keine Wärme abgegeben werden, $\Delta Q^{irr} = 0$. Damit ist die rechte Seite '=0' und wir haben:

$$S_2 > S_1$$

Bei einem irreversiblen Prozess in einem isolierten System steigt die Entropie. Bei einem reversiblen Prozess gilt anstatt dem '>' ein Gleichheitszeichen.

Diese Herleitung betrachtet nur die Entropie des Systems S, in den Beispielen irreversibler Prozesse im letzten Kapitel hatten wir immer die Entropie des **Gesamtsystems S+U** betrachtet. Wir wollen nun die Entropieproduktion als die Größe bezeichnen, um die sich die Gesamtentropie effektiv vermehrt, d.h.

$$\Delta S_{prod} = \Delta S_{irr} - \Delta S_{rev} > 0 \quad (3.12)$$

- Betrachtet man diese Gleichung nur für das System S, so ist ΔS_{prod} die Entropie, die zusätzlich zur reversiblen Entropieänderung durch den irreversiblen Prozess entsteht.
- Betrachtet man diese Gleichung für S+U, so heben sich reversiblen Anteile ΔS_{rev} von U und S gegenseitig auf, für das Gesamtsystem gilt immer $\Delta S_{rev}^{S+U} = 0$. S und U sind je für sich geschlossene oder offene Systeme, S kann mit der Umgebung Arbeit, Wärme oder Teilchen austauschen. Das **Gesamtsystem S+U** kann aber als **isoliertes System**

betrachtet werden.

2. HS der Thermodynamik

Für **isolierte Systeme** finden wir also

$$\Delta S_{prod} > 0 \quad (3.13)$$

Die Entropie nimmt in spontanen Ausgleichsprozessen in isolierten Systemen immer zu. Die Entropie hat im Gleichgewicht ein Maximum.

Die Entropie nimmt entlang spontaner, irreversibler Prozess zu. Diese Prozesse führen damit zu einem Zustand, in dem die Entropie des isolierten Systems maximal ist. Während für mechanische Systeme die **Minimierung der Energie** die treibende Kraft darstellt ist es für thermodynamische Systeme die **Maximierung der Entropie**. Obwohl dieser Hauptsatz so abstrakt ist, scheinen wir dennoch eine Intuition für Entropie zu besitzen. Wenn man einen Prozess filmt, so sind alle Prozesse gute Kandidaten für Entropievermehrung, bei denen der Film rückwärts laufend eigenartig aussieht, wie für zwei Beispiele in Abb. 23 skizziert.

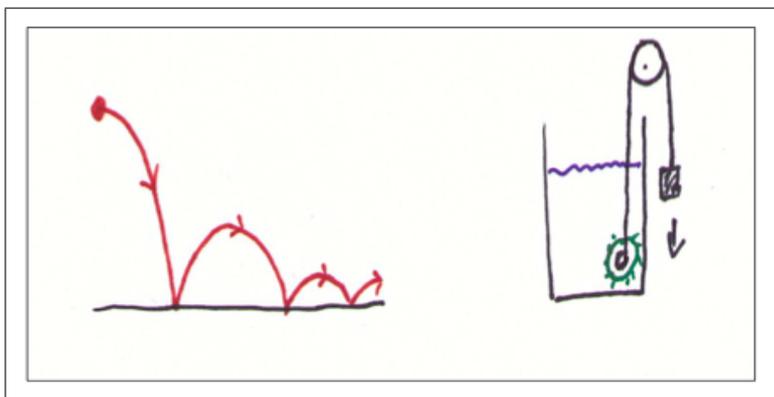


Abbildung 23: Irreversible Prozesse

Zur Illustration vergleichen wir den direkten Temperatenausgleich von zwei Körpern mit dem durch den Carnotprozess vermittelten, wie in Abb. 24 skizziert.

In dem ersten Fall wird die Wärme ΔQ_1 nicht genutzt, im zweiten Fall wird noch Arbeit geleistet. Der 2. HS sagt nun, dass niemals die ganze Wärme in Arbeit umgesetzt werden kann, es gibt immer einen Verlust (Abwärme) der durch den Betrag ΔQ_2 gegeben ist. Dieser kann auch durch die Entropie $\Delta S_2 = \Delta Q_2/T$ beziffert werden. Dies ist der reversible Teil der Entropieänderung, da ja durch Umkehren des Prozesses diese Entropieänderung wieder rückgängig gemacht werden kann.

Im ersten Fall des Wärmeübertrags wird nicht einmal die Arbeit ΔW geleistet, d.h. die gesamte Wärmeenergie ΔQ_1 ist verloren., $\Delta S_2 = \Delta Q_1/T$ Dieser Prozess kann nun auch nicht aus sich heraus rückwärts laufen, das ist nach dem 2. HS verboten.

Der eine Prozess ist reversibel, der andere nicht. Die nichtgeleistete Arbeit kann damit als ein Maß der Irreversibilität angesehen werden.

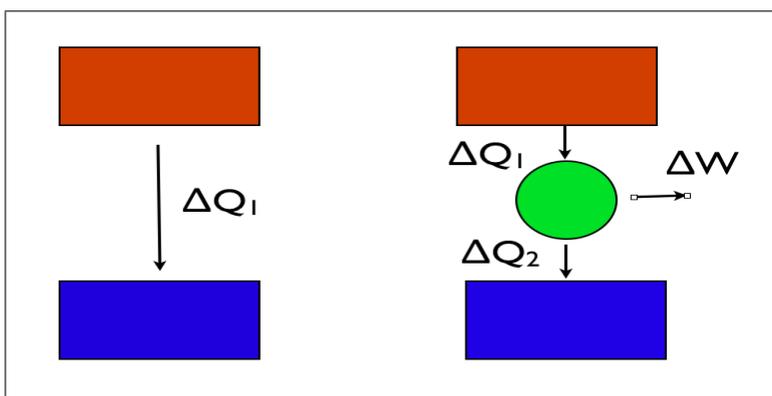


Abbildung 24: Wärmeaustausch mit und ohne Arbeitsleistung

3.7 3. Hauptsatz

Bisher haben wir nur Entropiedifferenzen ΔS betrachtet. Für die innere Energie U (und damit auch für H) haben wir schon einen Absolutwert eingeführt, z.B. die innere Energie eines idealen Gases $U = (3/2)nRT$.

In der Chemie betrachten wir oft isobare Prozesse, dafür hatten wir oben ausgerechnet:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

Für das ideale Gas können wir $C_p = \text{const.}$ verwenden, damit läßt sich das Integral einfach lösen. **I. A. sind die Wärmekapazitäten jedoch temperaturabhängig**, d.h. wir bekommen:

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

oder

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (3.14)$$

Mit dieser Formel können wir nun die Entropie eines Stoffes über die Wärmekapazität bestimmen. Nun treten beim Erwärmen von Festkörpern die Phasenübergänge fest-flüssig und flüssig-gasförmig auf, die auch mit einer Entropieänderung verknüpft sind. Bei diesen Übergängen ändert sich die Enthalpie der Stoffe, da Wärme zugeführt wird, während sich die Temperatur nicht ändert. Man hat also ($\Delta H_{\text{Übergang}} = \Delta Q_{\text{Übergang}}$):

$$\Delta S_{fe-fl} = \frac{\Delta H_{fe-fl}}{T_{fe-fl}} \quad \Delta S_{fl-ga} = \frac{\Delta H_{fl-ga}}{T_{fl-ga}}$$

Damit ist die absolute Entropie eines Stoffes oberhalb des Siedepunktes:

$$\begin{aligned} S(T) &= S(T=0) + \int_0^{T_{fe-fl}} \frac{C_p^{fe} dT}{T} + \frac{\Delta H_{fe-fl}}{T_{fe-fl}} + \int_{T_{fe-fl}}^{T_{fl-ga}} \frac{C_p^{fl} dT}{T} \\ &+ \frac{\Delta H_{fl-ga}}{T_{fl-ga}} + \int_{T_{fl-ga}}^T \frac{C_p^{ga} dT}{T} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Nun muss man noch $S(T=0)$ kennen.

3. Hauptsatz: Die Entropie perfekt kristalliner Stoffe bei 0K ist Null.⁹

Dies ist im Rahmen der klassischen Thermodynamik eine Setzung. Man wählt einen absoluten Nullpunkt.

⁹Motivieren kann man das mit Hilfe des Nernstschen Theorems, demzufolge die Entropieänderung bei Stoffumwandlungen Nahe 0K gegen Null geht. Wenn man die Entropie der perfekten Kristalle der Elemente zu Null setzt, so sind auch die Entropien aller anderen perfekten Festkörper bei 0K gleich Null.

3.8 Zusammenfassung

Wir haben gesehen, dass zur Beschreibung vieler spontan ablaufender thermodynamischer Prozesse das Prinzip der Energieerhaltung nicht ausreicht. Die Zustandsfunktion U gibt uns die Energiebilanz, aber kein Kriterium anhand dessen wir sehen könnten, warum bestimmte Prozessabläufe bevorzugt sind. Es ist also die Frage, ob es eine weitere Zustandsfunktion gibt, die das leistet.

- **Carnotprozess:** 2 Isothermen, 2 Isobaren: reversibler Prozess mit max. η . Jeder irreversible Kreisprozess hat $\eta_{irr} < \eta_C$

- S mit

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

ist Zustandsfunktion. Welche Bedeutung hat S ?

- **Reversible Prozesse:** Isobare, Adiabate, Isochore, Isotherme. $\Delta S_S = -\Delta S_U$, d.h. bei Umkehrung des Prozesses hat die Zustandsfunktion für Umgebung UND System wieder den gleichen Wert, d.h. der Zustand ist identisch wieder hergestellt. Dies nennen wir Reversibilität.
- **Irreversibilität:** a) Reibung, (das ist fast trivial) b) nicht-quasistatisch (ohne Reibung): Das ist interessanter, wird daher im Folgenden betrachtet.
- Berechnung von ΔS_S und ΔS_U für irreversible Prozesse. Die Berechnung von ΔS_S geschieht über reversible Ersatzprozesse da S eine Zustandsfunktion ist. ΔS_S und ΔS_U unterscheiden sich, d.h. die Gesamtentropie nimmt zu.
- $T\Delta S_{S+U}$ hat die Dimension einer Energie. Sie kann als die Energie angesehen werden, die beim irreversiblen Prozess **dissipiert**. Diese Energie ist nicht verschwunden (1. HS), sie ist aber so über System und Umgebung verteilt, dass sie für den Prozess nicht mehr nutzbar ist. Die Entropie beschreibt also die Energiemenge, die bei einer bestimmten Temperatur T dem System verloren geht. Sie steht nicht zur Verfügung, um Arbeit zu leisten.
- Betrachten sie den Carnotprozess: hier wird die Entropie $\Delta S_2 = \Delta Q_2/T_2$ dem Reservoir 2 zugeführt. Die entsprechende Energie ist für das System 'verloren'. Beim irreversiblen Kreisprozess ist diese Energie größer. Aber: wenn man einen Kreisprozess zwischen T_2 und $T_3 < T_2$ betreibt,

könnte man diese Energie wieder nutzen.¹⁰ Das ist der Sinn der Rede von 'bei Temperatur T' dissipierter Energie.

- Nun verwenden wir den 2. HS, um ein weiteres 'Naturgesetz' zu formulieren. Clausius'sche Ungleichung:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q^{irr}}{T}$$

Die Entropieänderung im System bei einem **irreversiblen Prozess** ist größer als die Entropieänderung in der Umgebung, die durch die Wärmezufuhr ΔQ^{irr} verursacht wird.¹¹ Beachten Sie, dass bei einem irreversiblen Prozess im System die Temperatur T nicht definiert ist. T in der Clausius Formel bezieht sich daher auf die Umgebungstemperatur.

- Für isolierte Systeme kann man dann sagen: bei irreversiblen Prozessen erhöht sich deren Entropie!

$$\Delta S_{irr.Prozess} > 0$$

Damit haben wir ein neues Naturgesetz: Spontane Prozesse, d.h. Prozesse die in einem Nichtgleichgewichtszustand starten, laufen immer in einen Gleichgewichtszustand in dem die Entropie höher ist als im Ausgangszustand.¹²

- 3.HS: Bisher wurde immer von Entropieänderungen geredet. Der 3.HS setzt die Entropie von idealen Festkörpern =0, d.h. man kann nun die absolute Entropie eines Stoffes bei einer bestimmten Temperatur (p=const.) berechnen. Die Entropie eines Stoffes bei Temperatur T charakterisiert damit einen Teil der inneren Energie dieses Stoffes, der nicht produktiv verwendet werden kann. Wir werden das unten weiter vertiefen.

¹⁰Und das wird ja z.B: bei einer PKW Heizung oder Kraft-Wärme-Kopplung gemacht.

¹¹Beim reversiblen ist sie gleich!

¹²Beachten Sie, dass der 2.HS in dieser Form nichts über eine monotonen Entropiezunahme während des Prozesses aussagt. Kann er auch gar nicht, wir haben die Aussage über einen Ersatzprozess zwischen den Zuständen 1 und 2 konstruiert. Eine Aussage wie $dS/dt \geq 0$ ist daher im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik nicht möglich!

4 Anwendungen I: Thermochemie

'Sie haben in Ihrer Doktorarbeit einen neuen, eleganten Syntheseweg einer wichtigen Chemikalie entwickelt. Die BASF ist an dieser Entwicklung stark interessiert und stellt Sie zu einem Traumjahresgehalt ein. Die Reaktion soll jetzt großtechnisch im Tonnenmaßstab durchgeführt werden. Sie sind verantwortlich für dieses Projekt und leiten ein Team von Technikern und Ingenieuren. Die Ingenieure fragen Sie nach den optimalen Reaktionsbedingungen, die die höchste Ausbeute gewährleisten. Ferner wollen sie Auskunft über die Wärmelasten, die abgeführt werden müssen. Diese Kenngrößen entscheiden über den Aufbau des Reaktors und über Millioneninvestitionen. Zum Glück haben Sie in unserer Thermodynamik-Vorlesung gut aufgepasst, das folgende Kapitel gibt Ihnen das notwendige Handwerkszeug in die Hand'.¹³

4.1 Reaktionsenthalpie

Bisher haben wir nur das ideale Gas als Einkomponentensystem betrachtet, d.h. wir sind von einer chemischen Spezies ausgegangen. Nun wollen wir die Thermodynamik von Reaktionen wie etwa



untersuchen. Die ν_i ($i = A, B, C, D$) sind die **stöchiometrischen Koeffizienten** der einzelnen Komponenten, deren Stoffmenge durch die **Molzahlen** n_i gegeben ist. Die **Konzentration** der Komponenten sei durch $[i]$ bezeichnet.

Bei chemischen Reaktionen wird Wärme frei (exotherm) oder das System kühlt ab (endotherm). Ein Stoff **besitzt KEINE** bestimmte Wärmemenge, Wärme wird bei der Umwandlung frei (Q ist KEINE Zustandsfunktion). Er **HAT** eine bestimmte innere Energie U oder Enthalpie H . Wärme ist eine Energieform, die beim Übertragen von Energie auftritt. Allerdings ist die bei einer Umwandlung übertragene Wärme gleich der Änderung einer Zustandsgröße:

- $\Delta Q = U_2 - U_1$ bei $V = \text{konstant}$ (isochor).
- $\Delta Q = H_2 - H_1$ bei $V = \text{konstant}$ (isobar).

In der Chemie treten häufig isobare Zustandsänderungen auf, daher entspricht H_1 der Enthalpie der Substanzen A und B und H_2 der Enthalpie der

¹³Zitat: H. Motschmann, PCI Skript Regensburg 2010, S 137.

http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Kunz/student/Uebung_Phys_Chemie/thermodynamik2sem.pdf

Substanzen C und D. Die Reaktionswärme ist daher durch die Enthalpiedifferenz von Edukten und Produkten gegeben.

Bisher haben wir meist über Energie- oder Enthalpiedifferenzen gesprochen. Für die Entropie gibt der 3. HS eine Möglichkeit an die Hand, absolute Entropien zu berechnen. Dies bedeutet dass man sagen kann,

1 Mol des Stoffes A bei Temperatur T und Druck p HAT soundsoviel Entropie. Dies geht, weil die Entropie eine Zustandsfunktion ist und für festgelegte p, T einen bestimmten Wert hat (und geht nicht für Wärme und Arbeit!).

Was ist nun die Enthalpie einer Substanz, sagen wir von 1 Mol Wasser? Wenn wir diese Werte für alle relevanten Elemente und Moleküle hätten, könnte man die Reaktionswärmen leicht ausrechnen! Die Enthalpie einer Substanz hängt nun:

- von Druck und Temperatur ab.
- vom Aggregatzustand (fest-flüssig-gasförmig) ab.

Wenn man also den Energieinhalt (Enthalpie) der Stoffe tabellieren möchte, muss man sich auf einen **Standardzustand** einigen. Der ist definiert als **p = 1 bar** und **T = 298.15 K (25°C)**. Die Enthalpie eines Stoffes im Standardzustand wird dann mit **H[⊖]** bezeichnet, die Enthalpie pro Mol mit **H_m[⊖]**.

Wenn wir nun die Reaktionsenthalpien berechnen wollen, müssen wir nur eine Differenz der Enthalpien der beteiligten Reaktanden und Produkte berechnen:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{i \text{ Produkte}} \nu_i H_{mi}^\ominus - \sum_{i \text{ Reaktanden}} \nu_i H_{mi}^\ominus \quad (4.2)$$

Dies ist die Standard-Reaktionsenthalpie.

Neben der **chemischen Umwandlung** gibt es noch die (physikalischen) Prozesse der **Phasenumwandlungen**. Im letzten Kapitel hatten wir gesehen, dass mit Phasenumwandlung eine Entropieänderung verbunden ist. Ebenso verhält es sich mit der Enthalpie (Energie):

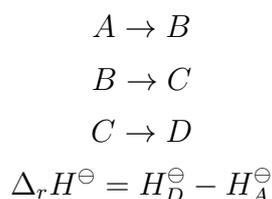
- **Schmelzenthalpie (melt):** $\Delta_m H$
- **Verdampfungsenthalpie (vaporize):** $\Delta_v H$
- **Sublimationsenthalpie:** $\Delta_s H$

Diese sind analog zu den Entropiebeiträgen bei Phasenumwandlungen. Sie geben an, wieviel Energie nötig ist, um einen Stoff zu schmelzen, verdampfen oder zu sublimieren.

Wenn man Folgereaktionen mit (mehreren) Zwischenschritten betrachtet, kann man die Gesamtreaktionsenthalpie mit Hilfe des **Hess'schen Satzes** bestimmen.

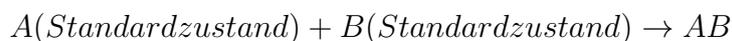
Die Gesamtenthalpiedifferenz ist die Differenz der Enthalpien der Edukte und der Produkte. Die Zwischenschritte müssen nicht betrachtet werden, da H eine Zustandsfunktion ist. Es gilt Gl 4.2

Beispiel:



4.2 Standardbildungsethalpie

Die **Standardbildungsethalpie** $\Delta_f H^\ominus$ eines Stoffes AB ist definiert als die Reaktionsenthalpie:



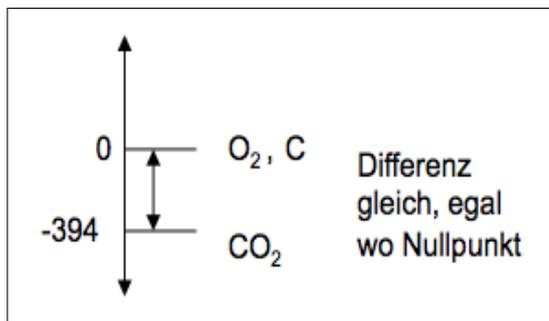
Der **Standardzustand** der Stoffe A und B sind dann die Stoffe in den Aggregatzuständen, in denen sie unter Standardbedingungen vorliegen. Beispielsweise ist der Standardzustand von Wasserstoff $H_2(g)$, der von Kohlenstoff C(s) (solid), hier in seiner stabilsten Form, dem Graphit. Die Standardenthalpien der Elemente in ihrem Referenzzustand werden zu Null gesetzt (Abb. 4.2).

Beispiele:





Die $\Delta_f H^\ominus$ sind für viele Verbindungen gemessen und tabelliert, siehe etwa



das Buch von Atkins für einige Beispiele. Die NIST Datenbank stellt eine Vielzahl von chemischen Informationen zur Verfügung:¹⁴

http://webbook.nist.gov/chemistry/

Mit Hilfe der tabellierten Werte kann nun die Reaktionsenthalpie aus den Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte berechnet werden:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i H_f^\ominus - \sum_{i \in \text{Reaktanden}} \nu_i H_f^\ominus \quad (4.3)$$

Heute können diese Standardbildungsenthalpien mit sehr guter Genauigkeit mit Hilfe der Methoden der Quantenchemie berechnet werden. Wie das geht, lernen Sie aufbauend auf der PCII in den F-Vorlesungen zur Theoretischen Chemie.

Im letzten Kapitel haben wir absolute Entropien auf der Basis des 3. HS definiert. Diese S_m^\ominus sind für die Elemente und Verbindungen tabelliert (Atkins, NIST), und wir können Standardreaktionsentropien analog zu den Enthalpien definieren:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i S_{mi}^\ominus - \sum_{i \in \text{Reaktanden}} \nu_i S_{mi}^\ominus \quad (4.4)$$

4.3 Temperatur- und druckabhängigkeit der Enthalpie

Wir haben die Enthalpien nun für die Standardzustände tabelliert. Was sind aber ihre Werte für andere Drücke p und Temperaturen T ? Die Frage die

¹⁴Gehen Sie z.B. auf 'formular' um nach spezifischen Verbindungen zu suchen.

dahinter steckt ist die: wie ändert sich die Reaktionsenthalpie, wenn man T und p ändert? Kann man dadurch z.B. die Reaktionsausbeute beeinflussen?

H ist eine Funktion von T und p , das vollständige Differential ist daher:

$$dH = \left(\frac{\partial H(p, T)}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H(p, T)}{\partial T} \right)_p dT. \quad (4.5)$$

Das wollen wir uns zunutze machen, um $H(p, T)$ auszurechnen wenn wir $H(p_0, T_0)$ kennen. Dazu müssen wir aber die Werte der partiellen Ableitungen kennen. Wenn man diese experimentell bestimmt, kann man durch Integration $H(p, T)$ berechnen.

4.3.1 p =konstant: Kirchhoff'scher Satz

D.h. $dp = 0$. In diesem Fall ist die Auswertung einfach:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_p dT,$$

d.h wir können integrieren:

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (4.6)$$

C_p ist i.A. eine Funktion der Temperatur, kann aber mit Hilfe empirischer Fitparameter (z.B. A_i, B_i, C_i) tabelliert werden:¹⁵

$$C_p^i = A_i + B_i T + C_i T^2$$

Wenn wir $C_p^i(T)$ für jeden der Reaktanden i haben, können wir sofort schreiben:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (4.7)$$

$\Delta C_p(T)$ die Differenz der Wärmekapazitäten der Produkte und Reaktanden.

¹⁵Weitere Beispiele finden Sie in der NIST Datenbank

4.3.2 Allgemeiner Fall

Die Ableitung von H nach p ist aufwändiger zu bestimmen. Wir werden dafür den Formalismus der Thermodynamik noch etwas weiterentwickeln, dann wird diese Ableitung sehr 'elegant' zu berechnen sein (siehe Kap. 5.3.2). Das Ergebnis nehmen wir hier aber schon einmal vorweg:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \frac{\partial V}{\partial T} \quad (4.8)$$

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.9)$$

Dieser gibt die Änderung des Volumens bei Temperaturänderung an, bezogen auf das Volumen. D.h. er gibt eine prozentuale Volumenänderung an. Diese Größe ist für verschiedene Stoffe leicht messbar, ist damit eine **Materialkonstante**¹⁶ wie auch C_V oder C_p , d.h. sie ist stoffspezifisch. Auch wird sie i.A. von T , V und p abhängen, d.h. man kann sie gegebenenfalls in ähnlicher Weise tabellieren wie oben für C_p diskutiert. Somit haben wir

$$dH = C_p dT + \left(V - T \frac{\partial V}{\partial T}\right) dp = C_p dT + V(1 - T\alpha_p) dp \quad (4.10)$$

Damit können wir H für beliebige p und T aus den Standardbildungsenthalpien berechnen:

$$H(p, T) = H^\ominus + \int_{T_0}^T C_p(T) dT + \int_{p_0}^p V(1 - T\alpha_p) dp \quad (4.11)$$

4.4 Partielle Ableitungen von U und H : Materialkonstanten

Wir haben gesehen, dass die partiellen Ableitungen von H und U auf Materialkonstanten führen. Bisher haben wir C_V , C_p und α_p kennen gelernt. Zwei weitere wichtige Konstanten sind durch die **isotherme Kompressibilität**:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}_T \quad (4.12)$$

¹⁶siehe z. B. Wiki: Materialkonstante

und den **Joule-Thomson Koeffizienten**

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (4.13)$$

gegeben.

Mit Hilfe dieser Koeffizienten kann man dH auch schreiben als:¹⁷

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT \quad (4.14)$$

d.h.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\mu C_p$$

Beweis:

Dazu brauchen wir Folgendes. Für eine Funktion $z(x,y)$ kann man zeigen:

$$\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = -1 \quad (4.15)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy$$

Nun setzt man dx in den Ausdruck von dz ein und Auflösen gibt das Ergebnis. Mit $z=H$, $x=p$ und $y=T$ erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (4.16)$$

und damit:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\mu C_p$$

Eigenartig an μ ist, dass es für konstante Enthalpie ($H=\text{konst.}$) gemessen wird. Das ist neu: wie man p , T und V kontrolliert ist klar, aber wie H ?

Dazu der Versuchsaufbau (Abb. 25) zur Messung des Joule-Thomson Effekts (später Lord Kelvin): Hierbei lässt man ein Gas durch eine Drossel (kann

¹⁷Man kann analog auch die Ableitungen von U durch die Materialkonstanten darstellen, d.h. dU durch die Materialkonstanten ausdrücken.

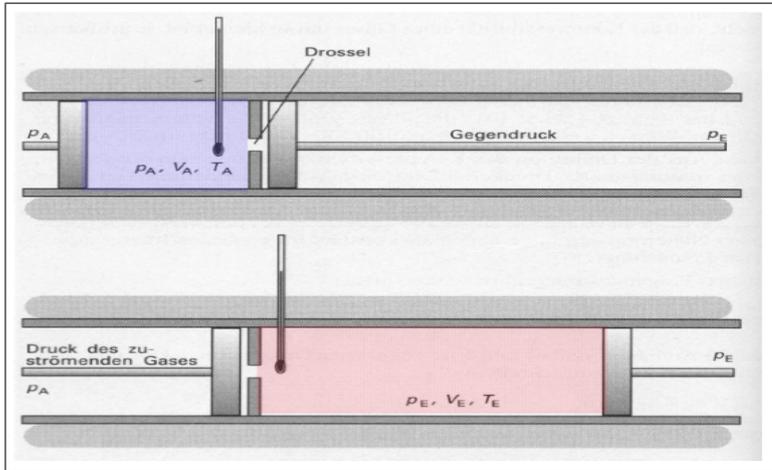


Abbildung 25: Joule-Thomson Versuch (Abb. Atkins)

auch ein poröses Medium sein) expandieren, der Druck auf beiden Seiten wird kontrolliert, die Temperatur wird gemessen. Der Versuch insgesamt ist thermisch isoliert, d.h. der Prozess ist adiabtisch ($\delta Q = 0$ nach Außen). Damit gilt nach dem 1.HS:

$$\Delta U = -\Delta W$$

Das eine Volumen wird von V_A nach '0' komprimiert, das andere expandiert von '0' nach V_E (siehe Abb. 25), d. h. die gesamte Arbeit ist:

$$\Delta W = p_A V_A - p_E V_E$$

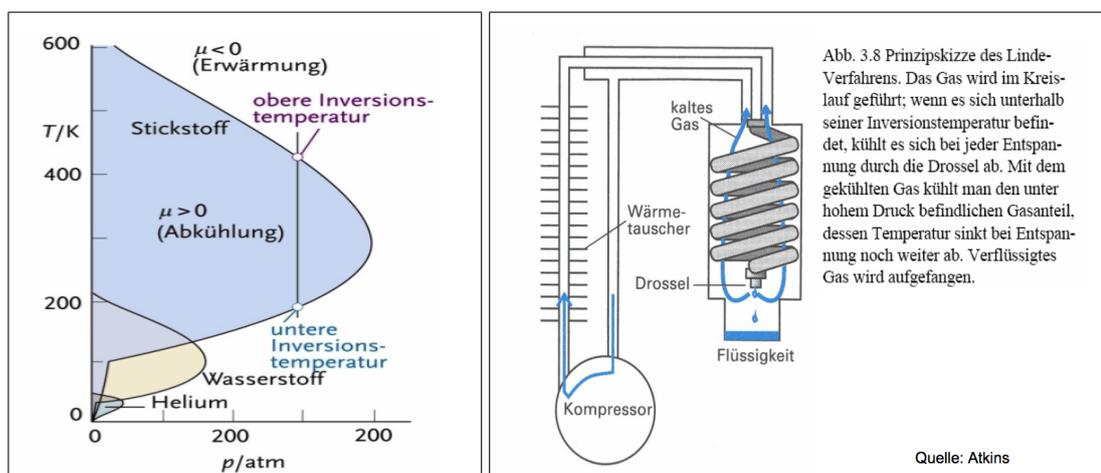
d.h.

$$0 = U_E - U_A + p_A V_A - p_E V_E = H_E - H_A$$

d.h. $H_E - H_A$, ein isenthalpischer Prozess. Die Größe die gemessen werden kann ist $\frac{\Delta T}{\Delta p}$, d.h. der Joule-Thomson Koeffizient. μ ist abhängig von p und T und kann negative oder positive Werte annehmen, wie in Abb. 27 gezeigt. Gase haben typischerweise zwei Inversionstemperaturen. Δp ist negativ, d.h. wenn μ positiv ist kühlt das Gas ab bei Expansion, wenn μ negativ ist erwärmt es sich. Dies wird z.B. im Lindeverfahren zur Gasverflüssigung genutzt.

Schließlich kann man noch eine Verbindung von C_p und C_V im allgemeinen Fall herleiten.

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U + pV}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

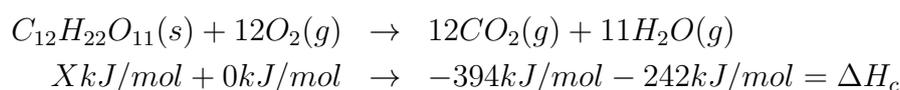
Abbildung 26: Werte von μ , Linde Verfahren (Abb. Atkins)

Um das nun weiter auszuwerten benötigen wir $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$, was wir hier nicht ableiten wollen. Daher ohne Beweis das Resultat:

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \quad (4.17)$$

4.5 Messung von Reaktionsenthalpien

Die Standardbildungsenthalpien einer Substanz kann man z.B. durch Verbrennung bestimmen, indem man die Verbrennungswärme misst. Beispiel Saccarose:



Die chemische Reaktion findet in einem Behälter statt, der ein konstantes Volumen garantiert. Dieser Behälter ist in einem Wasserbad, dessen Temperatur gemessen wird. Zudem gibt es noch ein weiteres Wasserbad, dessen Temperatur ebenfalls kontrolliert wird. Dies soll sicherstellen, dass keine Wärme an die Umgebung verloren geht, d.h. die Reaktion wirklich adiabatisch stattfindet. In diesem Fall ist das Volumen konstant, d.h. die Reaktionswärme führt zu einer Erhöhung der inneren Energie des Wassers.

$$\Delta Q = C \Delta T$$

Nun muss man die Apparatur zunächst eichen, indem man die Konstante C bestimmt. Dies kann durch eine kontrollierte Wärmezufuhr geschehen, z.B.

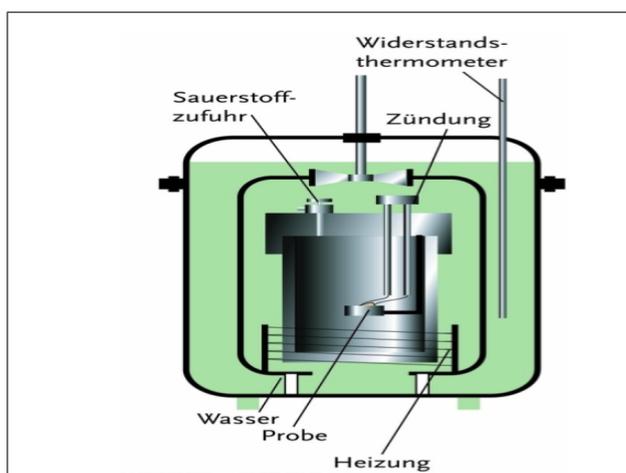


Abbildung 27: Bombenkalorimeter (Abb. Atkins)

elektrisch, indem man für eine Zeit elektrisch heizt, oder indem man eine bestimmte Menge einer Substanz verbrennt, deren Wärmeinhalt bekannt ist.

Da $V = \text{konst.}$, wird mit ΔT die Änderung der inneren Energie gemessen. Dennoch können die Reaktionswärmen zur Bestimmung der Enthalpien verwendet werden. Bei Festkörpern und Flüssigkeiten ist der pV -Term vernachlässigbar klein, bei Gasen aber nicht: hier wird er durch das ideale Gas als $pV = nRT$ approximiert.

4.6 Thermodynamische Zyklen

Thermodynamische Zyklen erlauben es Größen zu berechnen, die experimentell schwer oder gar nicht zugänglich sind. Dazu zwei Beispiele:

- **Bestimmung der Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 0°C :** Dazu bestimmt man die Enthalpien um flüssiges und gasförmiges Wasser von 100°C auf 0°C abzukühlen sowie die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100°C . Die Differenz dieser Größen entsprechend dem thermodynamischen Zyklus in Abb. 28 ist das Ergebnis.
- Um die **Gitterenthalpie von Kochsalz** zu bestimmen, d.h. die Bindungsenthalpie des Kochsalzkristalls kann man ebenfalls einen thermodynamischen Zyklus verwenden, denn das Aufbrechen der Bindungen in der Gasphase ist schwierig zu bewerkstelligen. Einfacher ist der Weg über den Kreisprozess in Abb. 28.

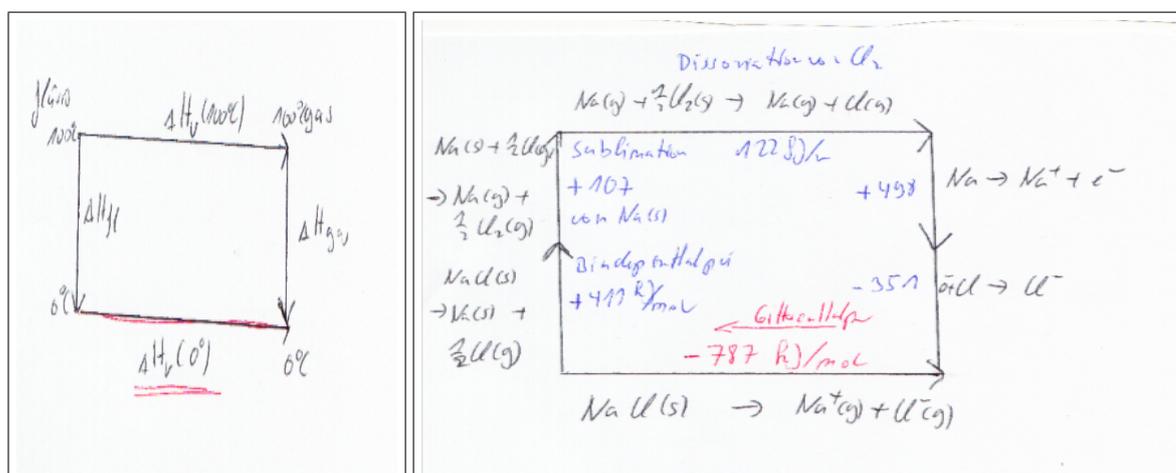


Abbildung 28: Thermodynamische Zyklen

4.7 Zusammenfassung

- Erste Anwendung der Thermodynamik auf die Chemie: wir haben bisher nur das ideale Gas betrachtet, aber der Formalismus der Thermodynamik ist allgemein gültig. Beim idealen Gas haben wir einen Absolutwert der Energie (Enthalpie) gehabt: $U = 3/2 nRT$. Bei realen Materialien ist dies wesentlich komplizierter. Wir werden später noch eine Formel für das reale Gas ableiten, aber für beliebige Materialien ist das i.A. zu schwierig.
- Allerdings gilt der Formalismus der Thermodynamik, so wie bisher abgeleitet, allgemein, d.h. für alle Materialien anwendbar. Für diese verwenden wir einen Trick: wir messen den Energie-, Enthalpie oder Entropie-Inhalt eines Stoffes bei Standardbedingungen und ermitteln die Werte für andere p , V , T im Zustandsraum durch die Ableitungen der Zustandsfunktionen U und H . D.h. wir bekommen die **kalorischen Zustandsgleichungen** die aussagen, wie sich U und H mit V , p und T ändern.
- Reaktionsenthalpien aus Enthalpien der Edukte und Produkte.
- Hess'scher Satz: möglich, weil H eine Zustandsfunktion ist.
- Enthalpien sind definierbar für Referenzzustand, Standardbildungsenthalpien. Reaktionsenthalpien als Differenzen dieser Standardbildungsenthalpien.

- Die Thermodynamik erlaubt dann die Berechnung für beliebige p und T , dies ist wiederum möglich, da U und H Zustandsfunktionen sind.
- Dazu sind die Ableitungen von U und H nötig, die auf Materialkonstanten zurückführbar sind.
- Integration von dH (oder dU) erlaubt uns die Reaktionsenthalpien für beliebige Zustände zu berechnen. Dazu benötigen wir nur die Enthalpien am Standardszustand und die Materialkonstanten.

5 Thermodynamische Potentiale

In der Mechanik ist die **Gesamtenergie** durch

$$E = T(v) + V(x)$$

mit der kinetischen Energie $T = \frac{1}{2}mv^2$ gegeben. Die **V(x) werden Potentiale** genannt. Die **Kräfte F(x)** sind Ableitungen der Potentiale V(x):

$$F(x) = -\frac{dV}{dx}$$

Im Minimum von V(x) gilt damit $F(x) = 0$. Dies ist ein stabiler Punkt (Abb. 14).

Ein **analoges** Konzept gibt es auch in der Thermodynamik. Die Größen U, H und S hängen von den Variablen p, V, T ab. Wir werden sehen, dass die Zustandsfunktionen die gleiche Eigenschaft wie klassische Potentiale haben: der stabile Punkt in der Mechanik entspricht dann das Gleichgewicht in der Thermodynamik. Die entsprechenden **Kräfte**,¹⁸ die das System ins Gleichgewicht bringen, sind dann die partiellen Ableitungen der Zustandsfunktionen. Zustandsfunktionen, die eine solche Eigenschaft haben, werden **Thermodynamische Potentiale** genannt. Allerdings klappt das nur, wenn wir für die Zustandsfunktionen die 'richtigen' Variablen wählen. Das wollen wir im Folgenden entwickeln.

5.1 Treibende Kräfte ins Gleichgewicht

Wir können die Entropie als Funktion von p und T schreiben, $S(p, T)$, und dS durch die entsprechenden partiellen Ableitungen darstellen. Wir können aber genauso $S(V, T)$ verwenden, da p eine Funktion von V und T ist. Allerdings ist U auch eine Funktion von V und T, d.h. wir können die Entropie auch von der inneren Energie als Variable abhängen lassen.¹⁹ Dies wollen wir mal ausprobieren:

Mit Hilfe des 1.HS können wir die Entropie schreiben:

$$dU = \delta Q - pdV$$

¹⁸Lassen Sie sich hier nicht durch den Begriff Kraft verwirren: es sind 'Kräfte' in einem verallgemeinerten Sinn. Sie sind nicht identisch mit mechanischen Kräften, die formal-mathematische Analogie motiviert, diese Ableitungen Kräfte zu nennen.

¹⁹Für das ideale Gas ist das unmittelbar einsichtig: $S(U, V) = S(\frac{3}{2}nRT, V) = S'(T, V)$. D.h. U enthält die identische Information wie T. Der Wechsel von T auf U ist nur eine Skalierung der Variablen T, d.h. der T-Achse im p-T Diagramm.

$$TdS = dU + pdV$$

oder

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (5.1)$$

S ändert sich also, wenn sich U und V ändern. Dies legt es nahe, S als Funktion von U und V zu schreiben, $S=S(U,V)$, und das totale Differential von S ist:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (5.2)$$

Damit haben die partiellen Ableitung von S eine physikalische Bedeutung.

Der 2.HS besagt, dass spontane Prozesse so ablaufen, dass sich die Entropie maximiert. Um das Maximum von S zu finden, setzen wir die Ableitung von S zu 0, d.h. $dS=0$.

5.1.1 Temperatenausgleich

Dies wollen wir nun für unser Beispiel des Temperatenausgleichs (Abb. 21) zweier Körper demonstrieren ($dV=0$). Im Gleichgewicht hat S ein Maximum und $dS=0$.²⁰

$$0 = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_V dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_V dU_2$$

Nun fließt in diesem spontanen Ausgleichsprozesse eine Wärmemenge ΔQ von K1 zu K2, d.h. es gilt $dU_1 = -dU_2$, daher erhalten wir:

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

Das ist interessant, aber nicht überraschend. Im Gleichgewicht, für das die Zustandsfunktion ihren Maximalwert ($dS=0$) angenommen hat, sind die Temperaturen gleich! $1/T$ ist die Ableitung von S nach U. Diese wollen wir in einem verallgemeinerten Sinn als Kraft bezeichnen. Die Temperaturdifferenz

²⁰Wir fragen nach der Änderung der Entropie des Gesamtsystems, das ist die Ableitung von S nach U. Da S eine extensive Größe ist, ist die Änderung der Entropie des Gesamtsystems gleich der Summe der Änderungen in den Teilsystemen. Deshalb können wir die Ableitung von S durch die Summe der Ableitungen der Teilsysteme ersetzen.

ist also eine Kraft, die die Systeme ins Gleichgewicht treibt.

An diesem Beispiel sehen wir schon, der 2. HS leistet, was er leisten soll. Er erklärt die Richtung spontaner Prozesse. Die innere Energie ändert sich dabei nicht ($dU = dU_1 + dU_2 = 0$).

Wenn es nur nach dem 1.HS ginge, könnten ein warmer und kalter Körper im thermischen Kontakt existieren, ohne dass ein Temperatúrausgleich stattfindet. Die innere Energie gibt die Möglichkeit (Potential) eines Körpers wieder, Arbeit zu leisten. Die Entropie ist dann das Potential, diese Energie von einem Körper auf den anderen zu transferieren, und ihre Ableitung, $1/T$ ist dabei die treibende Kraft. Der Wärmeaustausch findet statt, um die Entropie zu maximieren. Der Gleichgewichtszustand ist ein Zustand maximaler Entropie.

5.1.2 Druckausgleich

Nun betrachten wir ein Volumen mit beweglicher Trennwand und einem Gas mit verschiedenen Temperaturen und Drücken in den beiden Kompartimenten (Abb. 29). Im Gleichgewicht gilt wieder $dS=0$:

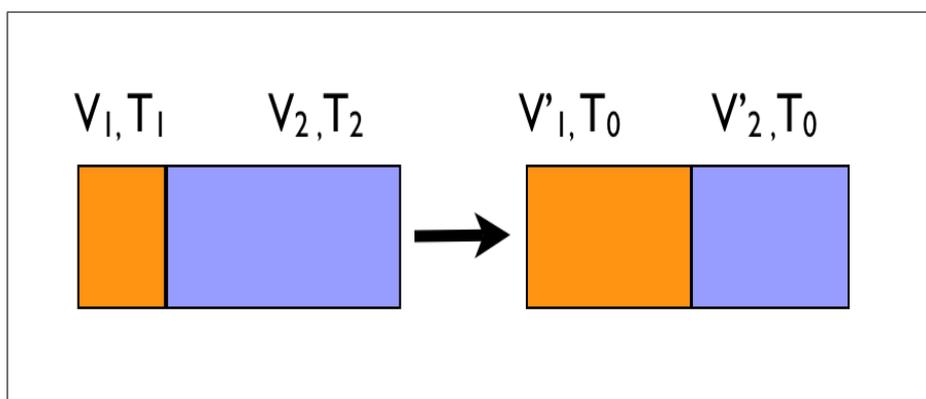


Abbildung 29: Druck- und Temperatúrausgleich

$$0 = dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2 \quad (5.3)$$

Zusätzlich zu ($-dU_1 = dU_2$) haben wir ($-dV_1 = dV_2$)

$$0 = dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 \quad (5.4)$$

$dS = 0$, wenn die Ausdrücke in den Klammern verschwinden, d.h. beide Klammern müssen unabhängig voneinander $= 0$ sein. Dies führt, wie oben, auf $T_1 = T_2$ und damit sofort auch auf $p_1 = p_2$. Somit ist p/T eine weitere 'Kraft' die Systeme bei Druckunterschieden dazu bringt, sich ins Gleichgewicht zu bewegen.

Wenn ein Temperaturunterschied vorliegt, beschreibt die Entropie die Tendenz (Potential) diesen abzubauen und dabei die Entropie zu vermehren. Wenn ein Druckunterschied vorliegt beschreibt die Entropie die Tendenz (Potential) diesen abzubauen und dabei die Entropie zu vermehren.

Beim spontanen (irreversiblen) Prozess wird dabei nicht die maximal leistbare Arbeit abgegeben. Es gibt Verluste: Die Entropieänderung quantifiziert diesen Verlust über $T\Delta S$. Wir hatten das bei der spontanen Expansion des Gases gesehen, bei dem der Kolben NICHT quasistatisch geführt wurde. Dabei werden die Energieinhalte der Teilsysteme equilibriert. Die Energie wird verteilt, dissipiert. Die Entropie beschreibt eine Tendenz, Energie zu dissipieren.

5.1.3 Teilchenaustausch: chemisches Potential

Bisher haben wir die Teilchenzahl N (oder n) festgehalten. Die innere Energie hängt natürlich von N (oder n) ab. Mehr Substanz hat mehr innere Energie, U ist extensiv, d.h. wir schreiben:

$$U = U(n, V, T)$$

Die Änderung von U mit n wird **chemisches Potential**

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial n} \quad (5.5)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (5.6)$$

genannt. Damit ist auch die Entropie eine Funktion von n , $S=S(n,V,T)$ und wir können wieder den 1.HS verwenden (wie oben), um aus U die Form von S zu gewinnen. Die Entropie ändert sich, wenn sich die Teilchenzahl (Stoffmenge) ändert,

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{S,V} dn \\ &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\mu}{T} dn \end{aligned} \quad (5.7)$$

Bei den partiellen Ableitungen werden nun jeweils 2 Größen konstant gehalten, z. B. bei der Ableitung nach U wird V und N konstant gehalten usw.

Um zu verstehen, was es mit μ auf sich hat, betrachten wir ein System, mit Anfangs unterschiedlicher Teilchenzahl N_1 und N_2 auf der linken und rechten Seite. Nun machen wir die Trennwand durchlässig, und ein Ausgleich der Teilchenzahlen wird stattfinden ($-dn_1 = dn_2$, p , T konstant).

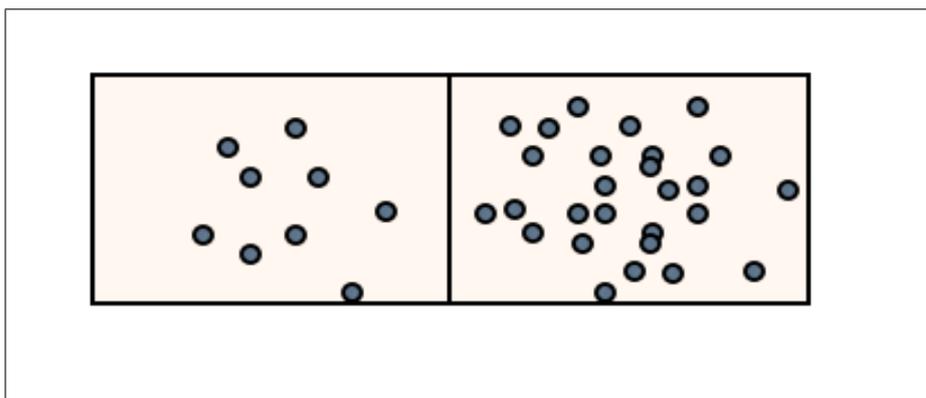


Abbildung 30: Ausgleich der Teilchenzahlen

$$0 = dS = \frac{\mu}{T} dn = \frac{\mu_1}{T} dn_1 + \frac{\mu_2}{T} dn_2 \quad \rightarrow \quad \frac{\mu_1}{T} = \frac{\mu_2}{T} \quad (5.8)$$

D.h., es wird zum Ausgleich der chemischen Potentiale kommen. Die Entropiemaximierung führt dazu, dass Teilchen aus einem Gebiet mit hohem chemischen Potential entweichen. Die chemischen Potentiale werden angeglichen.²¹

Die Maximierung der Entropie führt also zu einem Ausgleich der Stoffmengen entsprechend der chemischen Potentiale. Das chemische Potential ist anschaulich die Energie pro Stoffmenge ($\Delta U/\Delta n$). Wir werden das unten weiter ausführen. Die Veränderung der Stoffmenge führt damit zu einer Veränderung des Energieinhalts der Teilsysteme. Damit führt der Ausgleich von Stoffmengen wieder zu einer Diffusion von Energie.

5.1.4 Fazit

1. Wenn wir die Entropie als von den Variablen U , V und n abhängig ansetzen, haben die Ableitungen der Entropie eine einfache Bedeutung.

²¹Der Mechanismus wird später klar: Größeres μ heißt größerer Druck p . μ hängt nun vom Druck ab. Damit ist der Ausgleich des Druckes faktisch ein Ausgleich von μ

Sind sind die korrespondierenden intensiven Variablen. Dies werden wir im Folgenden nutzen.

2. Irreversible Prozesse laufen in ein Maximum der Entropie, die Entropie zeichnet damit eine Richtung spontaner Prozesse aus.
3. Die Entropieproduktion ist nicht nur an den Wärmeübertrag gekoppelt. Sie ändert sich auch mit dem Druckausgleich und Austausch von Stoffmengen.
4. Bei diesen spontanen Ausgleichsprozessen treten Energieverluste auf. Diese werden durch $T\Delta S$ quantifiziert.
5. Die Energie wird dabei über die Systeme dissipiert (verteilt). Sie kann sich nicht **von alleine** wieder in einem System konzentrieren. Dies ist die Aussage des 2.HS: **a) Wärme fließt nicht von alleine von 'Kalt' nach 'Warm'**. Offensichtlich haben wir das Prinzip hier erweitert, wir finden zwei weitere Sätze: **'b) Ein Volumen ändert sich nicht von alleine hin zu höheren Drücken'** und **c) 'Teilchen fließen nicht von alleine von einem kleinen zu einen großen chemischen Potential. Und dies kann man dann erweitern für andere Formen von Arbeit (elektrische, magnetische).**

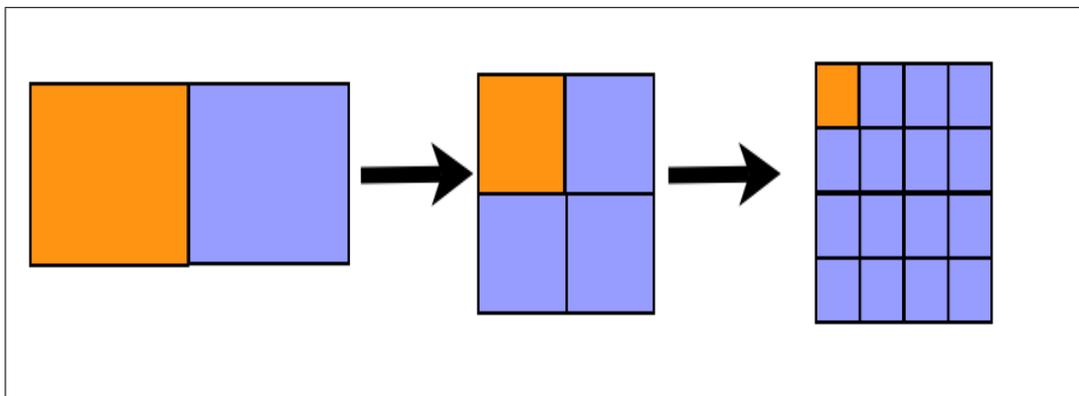


Abbildung 31: Entropievermehrung bedeutet Ausgleich von T , p und μ in den Zellen.

6. Das Prinzip der maximalen Entropie besagt, dass sich die Energie 'maximal verteilt'. Dies kann man sich anhand von Abb 31 verdeutlichen. Wenn wir anstatt von 2 Teilsystemen 4 oder 16 oder mehr betrachten, finden wir im Minimum immer eine gleichmäßige Verteilung, d.h. alle Subsysteme werden gleiches T , p und μ haben. Die Energie, die

am Anfang in einem Untersystem konzentriert war, ist nun über alle Systeme gleichmässig verteilt (dissipiert). Der 2.HS sagt, dass dieser Ausgleichsprozess spontan abläuft, und dass der umgekehrte Fall nicht vorkommt! Wir hatten den 2.HS Anfangs nur für Temperaturengleich formuliert, sehen aber dass er allgemein für Ausgleichsprozesse gilt. Die Gemeinsamkeit ist die Dissipation von Energie.²²

5.2 Die freie Energie und Enthalpie

Wenn wir also nach dem Ergebnis einer chemischen Reaktion fragen, dürfen wir nicht nur nach der Änderung der inneren Energie/Enthalpie fragen, sondern eine chemische Reaktion wird so ablaufen, dass die Gesamtentropie maximal wird. Dies bestimmt den Ausgang einer Reaktion. Dies ist aber ein sehr unpraktisches Prinzip. S ist die Entropie des Systems (Substanz in Reagenzglas) UND der Umgebung, d.h. des ganzen Universums. Wir müssen also die Entropie der Substanz und dem Rest des Universums maximieren, um zu verstehen wie die Reaktion verläuft. Um das zu vereinfachen, verwenden wir einen Trick.

1. Das System habe konstantes Volumen und sei im Gleichgewicht mit der Umgebung, d.h. $\mathbf{V} = \text{const.}$, $\mathbf{T} = \text{const.}$

$$0 \leq dS_{S+U} = dS_S + dS_U = dS_S - \frac{\delta Q}{T} = dS_S - \frac{dU_S}{T}$$

oder:

$$dU_S - TdS_S \leq 0 \quad (5.9)$$

Das ist raffiniert. Wir haben die Entropieänderung im Rest des Universums als innere Energie des Systems umgeschrieben. Damit wissen wir, dass die Änderung von $dU - TdS$ während eines Prozesses kleiner gleich Null ist. Nun nutzen wir

$$d(TS) = TdS + SdT$$

und da $dT = 0$ ($T = \text{const.}$) definieren wir eine Funktion F mit

$$dU_S - d(TS_S) = d(U_S - TS_S) =: d(F_S)$$

²²Betrachten Sie hierzu auch nochmal Abb. 23(links). Dieser Prozess ist irreversibel, da der Ball Energie an den Boden abgibt, die sich im Boden verteilt. Sie kommt nicht mehr in den Ball zurück, da vom 2.HS verboten.

Im Folgenden merken wir uns, dass diese Zustandsfunktionen sich nur auf das System S beziehen und erhalten:

$$F = U - TS \quad (5.10)$$

Eine chemische Reaktion bei **V = const.**, **T = const.** wird so ablaufen, dass die **freie Energie F** minimal wird.

2. Den gleichen Trick können wir auch für konstanten Druck p und Temperatur T anwenden, **p = const.**, **T = const.**:

$$0 \leq dS_{S+U} = dS_S + dS_U = dS_S + \frac{\delta Q}{T} = dS_S + \frac{dH_S}{T}$$

oder:

$$dH_S - TdS_S \leq 0 \quad (5.11)$$

Damit wissen wir, dass die Änderung von $dH - TdS$ während eines Prozesses kleiner gleich Null ist, d.h. die **freie Enthalpie**

$$G = U - TS \quad (5.12)$$

wird für **V = const.**, **T = const.** während einer Reaktion minimal.

Die freie Energie hat eine besondere Bedeutung:

$\Delta F = F_2 - F_1 = W_{max}$ ist die maximale Arbeit die ein System bei einem Übergang zwischen den Zuständen 1 und 2 verrichten kann: Wir substituieren im 1.HS $dU = dQ + dW$ dQ durch TdS, und da für dieses nach dem 2.HS $TdS \geq dQ$ gilt, erhalten wir

$$dU \leq TdS + dW,$$

oder:

$$dW \geq dU - TdS = dF$$

Die maximal leistbare Arbeit ist größer oder gleich der freien Energie F. D.h., die innere Energie U kann niemals vollständig in Arbeit umgewandelt werden, ein Teil wird immer dissipiert durch die Entropieproduktion TdS.²³

²³Etwas Analoges gilt für G: außer Volumenarbeit kann ein System noch andere Formen von Arbeit leisten. G gibt die maximal leistbare Arbeit an, die keine Volumenänderung beinhaltet (sieh z.B: das Buch von Atkins.)

5.3 Thermodynamische Potentiale U, H, A, G

Innere Energie U

Oben haben wir abgeleitet (Gl 5.1):

$$dU = TdS - pdV.$$

U hängt also von den Variablen S und V ab,

$$U = U(S, V)$$

Erste Ableitungen:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV,$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Zweite Ableitungen: (Maxwell Relationen):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

Enthalpie H

$H = U + pV$, mit $d(pV) = pdV + Vdp$:

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

H hängt von den Variablen p and S ab.

$$H = H(S, p)$$

Erste Ableitungen:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp,$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

Zweite Ableitungen: (Maxwell Relationen):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

U ändert sich mit S und V, H mit S und p. Wenn wir bei einer Reaktion S und V konstant halten, dann ist ΔU gleich der abgegebenen/aufgenommenen Wärme (analog H). Dies haben wir beim Bombenkalorimeter genutzt. Hier hatten wir ein konstantes Volumen und einen adiabatischen Prozess ($\Delta Q = 0$, d.h. S = konst.). Im Allgemeinen ist es aber schwierig, S konstant zu halten, daher sind diese Potentiale günstiger:

Freie Energie F

$$F = U - TS, \quad d(TS) = TdS + SdT,$$

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

$$F = F(V, T),$$

Erste Ableitungen:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV,$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Zweite Ableitungen: (Maxwell Relationen):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Freie Enthalpie G

$$G = H - TS, \quad d(TS) = TdS + SdT,$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

$$G = G(p, T)$$

Erste Ableitungen:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp,$$

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

Zweite Ableitungen: (Maxwell Relationen):

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

5.3.1 Thermische Zustandsgleichungen

Die thermische Zustandsgleichung stellt eine Verbindung von p , V , T und n her, so wie im ersten Kapitel eingeführt, also z.B.:

$$p = p(V, T, n)$$

Als einziges explizites Beispiel haben wir bisher die Zustandsgleichung des **idealen Gases**

$$p = nRT/V$$

kennen gelernt. Unten werden wir noch die des **realen Gases** kennen lernen.

Aber auch wenn man diese Zustandsgleichungen nicht explizit kennt, kann man mit Hilfe der Materialkonstanten nützliche Beziehungen herstellen, am Beispiel von $V(n,p,T)$:

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

Mit den Materialkonstanten α_p und κ_T erhält man (Kapitel Thermochemie):

$$dV = (V\alpha_p)dT - (V\kappa_T)dp$$

Mit diesen Konstanten kann man die Volumenänderung mit T und p berechnen, wenn man die Zustandsgleichung nicht explizit hat, wie im Falle des idealen Gases.

5.3.2 Kalorische Zustandsgleichungen

Diese Zustandsgleichungen verknüpfen die thermodynamischen Potentiale mit den Variablen V , T , p und n , $U(V,T)$ und $H(p,T)$. Eine Anwendung haben wir in der Thermochemie kennen gelernt. Es ging darum, die Änderung von H (oder U) mit p (oder V bei U) und T zu berechnen.

$$dH = TdS + Vdp \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$

Maxwellrelation:

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

Damit bekommen wir für $H(p,T)$:

$$dH = C_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dp = C_p dT + V(1 - T\alpha_p) dp$$

Diese Gleichung haben wir oben schon verwendet (Kap. 4.3.2). An dieser Stelle zeigt die Eleganz des thermodynamischen Formalismus, er erlaubt die einfache Ableitung der kalorischen Zustandsgleichungen. Diese benötigen wir, wenn die die p , V und T Abhängigkeit der Energie (U , H , F , G) berechnen wollen. Für reale Systeme haben wir keine einfache Energiegleichung wie für das ideale Gas $U = \frac{3}{2}nRT$. Wir müssen für einen Referenzzustand z.B. die Enthalpie bestimmen und für andere thermodynamische Zustände (andere Werte von p , V , T , n) diese durch Integration mit Hilfe der Materialkonstanten bestimmen, wie in Kap. 4.3.2 gezeigt.

Das Gleiche kann man nun auch für U , F und G machen. Damit können wir analog zu H die Werte dieser Potentiale für alle p,V,T berechnen, wenn die Materialkonstanten gemessen wurden.

Was wir bisher gesehen haben ist Folgendes: wir können die thermodynamischen Potentiale durch verschiedenen Variablen ausdrücken. Naheliegend sind die Variablen p,V,T und n . Für diese Variablen sind die Ableitungen aber nicht so einfach wie für die sogenannten **natürlichen Variablen**. Diese sind für U beispielsweise S und V , $U(S,V)$. In diesem Fall sind die Ableitungen von U durch die zu S und V komplementären Variablen T und p gegeben. Dies gilt analog für H , F und G .

Zudem sind die natürlichen Variablen diejenigen, die unter experimentellen Bedingungen kontrolliert werden, wie wir gleich sehen werden.

5.4 Gleichgewicht

Nun sind wir an den Gleichgewichtsbedingungen interessiert. Für die Potentiale mit den vollständigen Differentialen

$$dU = \delta Q - pdV$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$dF = \delta Q - TdS - SdT - pdV$$

$$dG = \delta Q - TdS - SdT + Vdp$$

finden wir mit der **Clauiusschen Ungleichung**

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

folgende Ungleichungen:

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dH \leq TdS + VdP$$

$$dF \leq -SdT - pdV$$

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

Wenn wir unter experimentellen Bedingungen bestimmte Variablen festhalten, erreichen die Potentiale ihr **Minimum wenn das Gleichgewicht erreicht ist**:

$$dU \leq 0, \quad \text{for } S = \textit{konst}, V = \textit{konst}$$

$$dH \leq 0, \quad \text{for } S = \textit{konst}, p = \textit{konst}$$

$$dF \leq 0, \quad \text{for } T = \textit{konst}, V = \textit{konst}$$

$$dG \leq 0, \quad \text{for } T = \textit{konst}, p = \textit{konst}$$

D.h., wenn wir unter Umgebungsdruck bei konstanter Temperatur arbeiten ist im Gleichgewicht ein Minimum der freien Enthalpie erreicht,

$$dG = 0.$$

G ist daher eine zentrale Größe für die Chemie. Die **natürlichen Variablen** von G sind T und p. Ein System, das bei p, T = konst. gehalten wird strebt also nicht in ein Maximum der Entropie, sondern in ein Minimum der freien Enthalpie. Analog für die anderen Potentiale. Die Ableitungen von G nach p und T sind dabei die treibenden Kräfte.

5.5 Temperatur- und Druckabhängigkeit von G

Mit den Werten für H und S kann man für G freie Standardreaktionsenthalpien $\Delta_r G^\ominus$ und freie Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\ominus$ bestimmen. Damit stellt sich wieder die Frage nach der Temperaturabhängigkeit von G. Dazu müssen wir G integrieren und vorher die Ableitungen bestimmen:

$$dG = Vdp - SdT$$

5.5.1 Temperaturabhängigkeit: $dp=0$

$$dG = -SdT$$

S ist schwer zu bestimmen, deshalb verwendet man hier einen Trick:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{G - H}{T}$$

Hieraus kann man die **Gibbs-Helmholz-Beziehung** ableiten:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (5.13)$$

Beweis:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{G - H}{T^2} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

Damit ist auch die Reaktionsenergie über diese Beziehung gegeben:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (5.14)$$

Das kann man integrieren:

$$\frac{\Delta_r G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta_r G(T_1)}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H(T)}{T^2} dT \quad (5.15)$$

Wir benötigen dazu das $\Delta_r H(T)$, welches wir im Kapitel zur Thermochemie bestimmt haben.

5.5.2 Druckabhängigkeit: $dT=0$

$$dG = Vdp$$

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V(p)dp \quad (5.16)$$

Flüssigkeiten und Festkörper:

Diese sind i.A. wenig kompressibel, d.h. man kann $V(p) = \text{konst.}$ annehmen (solange $p < 1 \text{ kbar}$).

$$G(p_2) = G(p_1) + V(p_2 - p_1) \approx G(p_1)$$

Gase:

Für das **ideale Gas** kann man das Integral einfach auswerten da $V(p) = nRT/p$

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp = G(p_1) + nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.17)$$

Wenn wir die Größen auf 1 Mol und Standardbedingungen beziehen erhalten wir:

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (5.18)$$

Für das **reale Gas** ist die Sache etwas komplizierter, wie wir oben gesehen haben weichen reale Gase unter bestimmten Bedingungen erheblich vom Verhalten idealer Gas ab. Diese Abweichung läßt sich durch einen **Realgasfaktor z** beschreiben,

$$z = \frac{pV}{nRT}. \quad (5.19)$$

Für das ideale Gas ist $z=1$, und Abweichungen von $z=1$ besagen z.B. dass bei gleichem Druck p und Temperatur T das reale Gas wegen

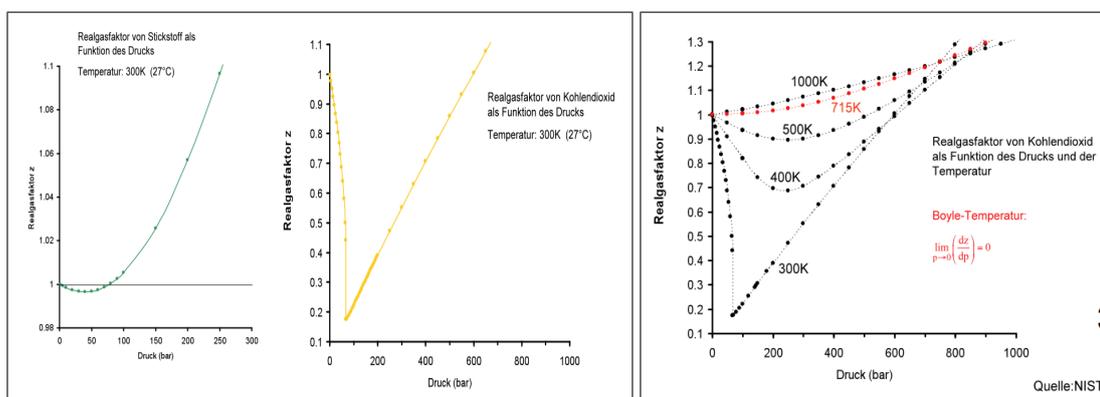
$$V^r = znRT/p = zV^i$$

eine größeres oder kleineres Volumen V^r als das ideale Gas V^i einnimmt. Diese z ist nun selbst abhängig von den Zustandsvariablen, einige Beispiele finden Sie in Abb. 32.

Da wir für $G(p)$ das Volumen über den Druck integrieren, ist die durch z beschriebene Abweichung wichtig zu berücksichtigen, d.h. $G^r(p_2)$ wird nicht identisch mit $G^i(p_2)$ aus Gl. 5.17 sein. Wir wollen diesen Fehler ΔG^{ex} (Exzessgröße) über einen Ansatz berücksichtigen:

$$G^r(p) = G^i(p) + \Delta G^{ex}$$

$$G^r(p_2) = G^i(p_1) + nRT \ln \frac{p_2}{p_1} + \Delta G^{ex}$$

Abbildung 32: Realgasfaktor für N_2 und CO . (Abb. von Dr. Weis)

Für $p_1 = 0$ können wir für das ideale und reale Gas schreiben:

$$\begin{aligned}
 G^r(p_2) &= G^i(0) + \int_0^{p_2} V^i(p) dp + \Delta G^{ex} \\
 &= G^i(0) + \int_0^{p_2} V^i(p) dp + nRT \ln(\gamma) \\
 &= G^i(0) + \int_0^{p_2} V^i(p) dp + \int_0^{p_2} (V^r - V^i(p)) dp
 \end{aligned}$$

Das letzte Integral macht deutlich, was sich hinter ΔG^{ex} verbirgt. Es ist der Fehler der durch die Volumenabweichung des realen Gases entsteht, integriert von 0 bis p_2 . Damit finden wir

$$\begin{aligned}
 \ln(\gamma) &= \frac{1}{nRT} \int_0^{p_2} (z - 1) V^i(p) dp = \frac{1}{nRT} \int_0^{p_2} (z - 1) \frac{nRT}{p} (p) dp = \\
 &= \int_0^{p_2} \frac{z - 1}{p} dp,
 \end{aligned}$$

wir können also γ aus z berechnen. Wenn man die **Fugazität**

$$f = \gamma p$$

einführt, kann man Gl. 5.20 nun auch schreiben als:

$$G^r(p_2) = G^i(p_1) + nRT \ln \frac{\gamma p_2}{p_1} = G^i(p_1) + nRT \ln \frac{f_2}{p_1}$$

Diese Gleichung hat den Vorteil dass sie so aussieht wie die des idealen Gases. Man kann mit dem Formalismus des idealen Gases fortfahren, man korrigiert

nur den Druck p_2 durch f_2 . Der Druck p_2 würde zu einem Fehler im chemischen Potential führen, daher seine Ersetzung durch f_2 :

Damit kann man die freie Enthalpie für das reale Gas folgendermassen schreiben:

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad (5.20)$$

Das Interessante hier ist, dass es ein einfacher Korrekturfaktor γ ermöglicht, die Formel für das ideale Gas weiterzuverwenden. Dies wird unten bei der Behandlung von Mischungen wieder verwendet werden.

5.6 Gibbsche Fundamentalgleichung

Für ein offenes System, bei dem die Stoffmenge nicht konstant ist, ist die freie Enthalpie noch von der Molzahl n abhängig (alternativ: Teilchenzahl N):

$$G = G(p, T, n)$$

Die partielle Ableitung nach n ist das chemische Potential

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

μ besagt, wie sich die freie Enthalpie mit der Stoffmenge ändert, man hat

$$\mu = G_m,$$

G_m ist die **molare freie Enthalpie**. Für ein Stoffgemisch gilt

$$G = G(p, T, n_1, \dots, n_k),$$

die

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

sind die partiellen molaren freien Enthalpien und die **Gibbsche Fundamentalgleichung** lautet:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (5.21)$$

Für U , H und F sind die gleichen Terme zu addieren.

Ideales Gas: mit $\mu = G_m(p)$ und

$$G_m(p_1) = G_m(p_0) + nRT \ln \frac{p_1}{p_0}$$

können wir das obige Beispiel (Kap. 5.1.3) besser verstehen. Der Ausgleich der chemischen Potentiale $\mu_1 = G_m(p_1)$ und $\mu_2 = G_m(p_2)$ bedeutet damit faktisch einen Druckausgleich. Bei gleichem p , V und T sind nach der idealen Gasgleichung $pV=nRT$ aber auch die Molzahlen gleich. Damit bedingt der Ausgleich der chemischen Potentiale den Ausgleich der Stoffmengen.

5.7 Zusammenfassung

1. Wir sind mit dem 2. HS gestartet, dem Prinzip der maximalen Entropie. Die Entropie als Zustandsfunktion ist Funktion von (S,V,n) , dies konnten wir aus der Kombination aus 1. und 2. HS ableiten. Wenn wir diese Variablen verwenden (S anstatt T), dann haben die Ableitungen eine sehr direkte Bedeutung. Sind sind die treibenden Kräfte ins Maximum der Entropie.
2. **Energie** ist das Vermögen Arbeit zu leisten oder Wärme zu übertragen. Der 1. HS regelt aber nicht, wann und wie das passiert.
3. Das erledigt der 2. HS. **Entropie** ist das Vermögen, Energie zu dissipieren. Wie wir gesehen haben, führen spontane Ausgleichsprozesse zu einer Dissipation von Energie.
4. Nur ein Teil der Änderung der inneren Energie entlang eines Prozesses (ΔU) kann in Arbeit umgewandelt werden. Es gibt ein Minimum davon, beschrieben durch $T\Delta S_{rev}$, das bei reversiblen Prozesse dissipiert wird. Bei irreversiblen Prozessen, wie den Ausgleichsprozessen, wird die ganze Energie ΔU dissipiert.
5. Wir hatten zunächst die Entropie über den Wärmeaustausch Q/T definiert. Dissipation tritt aber bei allen Prozessen auf, bei Volumenarbeit, Teilchenaustausch, und dann bei anderen Prozessen, bei denen nicht-Volumenarbeit geleistet wird (z.B. Elektrochemie).
6. U , H etc können also von p,V,T,n abhängig geschrieben werden. Dann sind ihre ersten Ableitungen kompliziert, diese können aber durch Materialkonstanten ausgedrückt werden. Die führt zu den kalorischen Zustandsgleichungen. Wenn man die natürlichen Variablen verwendet, dann werden die Ableitungen sehr einfach.

7. Sie sind die treibenden Kräfte, die U , H , F und G minimieren. Daher nennt man diese Zustandsgrößen auch thermodynamische Potentiale, in Analogie zu den mechanischen Potentialen. Diese laufen spontan in ihr Minimum, wenn ihre Variablen konstant gehalten werden. Dies ist eine direkte Konsequenz des 2. HS.
8. Bei vielen chemischen Problemen ist p , $T = \text{konst.}$, d.h. unter den Bedingungen läuft das System in das Minimum der freien Enthalpie G .
9. $\mu = G_m$, daher ist μ für die folgenden Anwendungen eine zentrale Größe.

6 Anwendung: Mischphasen I - Gase

Nun betrachten wir das Mischen von Stoffen i mit unterschiedlichen Molzahlen n_i . Wir wollen in diesem Kapitel, nach einer kurzen Einführung der molaren Volumina, zunächst nur Gase betrachten. Dies reicht, um die zentrale Idee zu verstehen und den Formalismus in seiner Anwendung zu sehen. Lösungen werden später behandelt, da wir hierzu zunächst Phasenübergänge behandeln müssen. Zur Beschreibung der Lösungen verwenden wir dann aber den hier entwickelten Formalismus.

Zentrale Größe ist die freie Enthalpie G , die nun auch von den Molzahlen abhängt:

$$G = G(p, T, n_1, \dots, n_k),$$

Der **Molenbruch** x_i ist die Menge einer Komponente in Bezug auf die Gesamtmenge

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k}$$

Der **Partialdruck** p_i in einem Gemisch aus idealen Gasen ist der Druck, der einer Komponente zugeordnet werden kann. Es gilt dass die Summe der Partialdrücke

$$p = \sum_i p_i$$

mit

$$p_i = x_i p$$

gleich dem Gesamtdruck p ist.

6.1 Partielles molares Volumen

Wenn wir 1 Mol H_2O zu einer großen Menge H_2O hinzufügen, so ändert sich das Volumen um 18 cm^3 . Wir schließen daraus, dass das Molvolumen von H_2O 18 cm^3 ist. Wenn wir 1 Mol Wasser jedoch zu einer großen Menge Alkohol geben, ändert sich das Volumen um 14 cm^3 . Dies liegt an den molekularen Wechselwirkungen: H_2O kann in Alkohol dichter gepackt werden als in Wasser.

Offensichtlich sind die einzelnen Volumina nicht additiv, das Gesamtvolumen ändert sich nicht proportional zum hinzugefügten Volumen, dies wird der in Graphik von Atkins deutlich (Abb. 33). Wie ändert sich also das Gesamtvolumen bei Hinzugabe einer Komponente i ? Das ist durch die Ableitung von

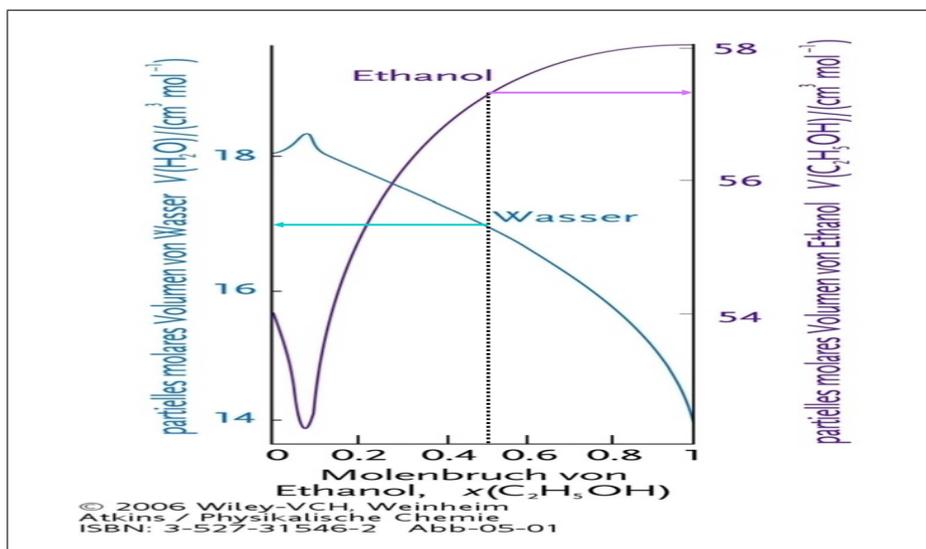


Abbildung 33: Mischung von Ethanol mit Wasser (Abb. Atkins)

V nach n_i mal der hinzugefügten Menge gegeben:

$$\frac{\partial V}{\partial n_i} dn_i$$

Daher bilden wir das totale Differential von V , zunächst einmal für zwei Komponenten:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2 = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (6.1)$$

Die V_i werden **partielle molare Volumina** genannt. Sie geben an, wie sich das Gesamtvolumen ändert, wenn man dn_i einer Komponente dazugibt. Die V_i hängen selbst von p , T und den n_i ab. Diese V_i können auch negativ sein, so verringert z.B. die Zugabe von 1 Mol MgSO_4 das Gesamtvolumen um 1.4 cm^3 , das entsprechende partielle molare Volumen ist negativ.

Um das Gesamtvolumen zu erhalten, integrieren wir dV :

$$V(p, T, n_1, n_2) = \int_0^{n_1} \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \int_0^{n_2} \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2 = \int_0^{n_1} V_1 dn_1 + \int_0^{n_2} V_2 dn_2 \quad (6.2)$$

Nun wählen wir einen speziellen Integrationsweg, auf dem $\frac{n_1}{n_2} = \text{konst.}$ gilt, die Zusammensetzung x_i , p und T bleiben also gleich. Damit sind auch die $V_i = \text{konst.}$, wie z.B. aus Abb. 33 ersichtlich. Wir können die V_i dann vor die

Integrale ziehen und erhalten:

$$V(p, T, n_1, n_2) = V_1 \int_0^{n_1} n_1 + V_2 \int_0^{n_2} dn_2 = V_1 n_1 + V_2 n_2 \quad (6.3)$$

Wenn wir dies formal ableiten, müssen wir die Produktregel anwenden:

$$dV = n_1 dV_1 + V_1 dn_1 + n_2 dV_2 + V_2 dn_2 \quad (6.4)$$

Da dies von der letzten Gleichung abweicht, sehen wir sofort dass

$$n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0 \quad (6.5)$$

oder allgemeiner

$$\sum_i n_i dV_i = 0 \quad (6.6)$$

gelten muss. Dies ist die **Gibbs-Duhem** Beziehung, die eine Verbindung der partiellen molaren Volumina herstellt. Die Änderung der einen Komponente bedingt eine Änderung der anderen. Diese Gegenläufigkeit der molaren Volumina kann man sehr schön in Abb. 33 sehen.

Warum ändern sich die V_i mit x_i ? Der mikroskopische Grund ist in Abb. 34 illustriert. Die unterschiedliche molekulare Wechselwirkung kann je nach Umgebung zu einer Kompression oder Expansion des von dem Molekül eingenommenen Volumens führen. Für ideale Gemische ändern sich die partiellen molaren Volumina linear.

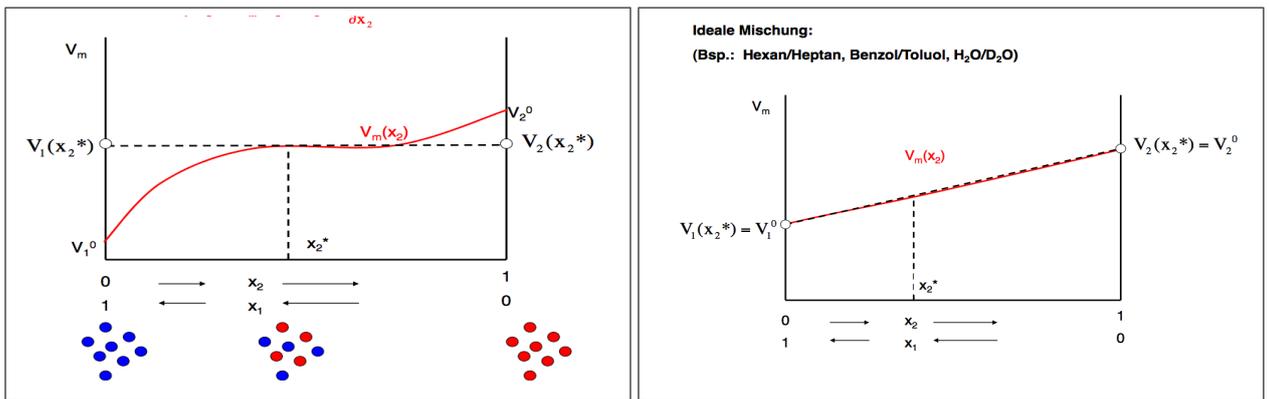


Abbildung 34: Änderung der V_i (Abb. Dr. Weis)

Obige Gleichungen gelten für eine beliebige Anzahl von Komponenten

$$G = G(p, T, n_1, \dots, n_k) \quad V = \sum_{i=1}^k V_i n_i \quad dV = \sum_{i=1}^k V_i dn_i. \quad (6.7)$$

Man erhält dann auch für die μ_i eine spezielle Form der Gibbs-Duhem Beziehung:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (6.8)$$

6.2 Ideale Mischungen

Die freie Enthalpie pro Mol eines idealen Gases hatten wir oben wie folgt hergeleitet (Gl. 5.17):

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (6.9)$$

mit $G_m(p) = \mu$ schreiben wir für eine Komponente **i**:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{x_i p}{p^\ominus} \quad (6.10)$$

Die Gesamtenthalpie pro Mol ist ($n = \sum_i n_i$):

$$\begin{aligned} G_M &= \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \mu_i^\ominus + RT \sum_i n_i \ln x_i + RT \sum_i n_i \ln \frac{p}{p^\ominus} \\ &= n \left[\sum_i x_i \mu_i^\ominus + RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right] \end{aligned} \quad (6.11)$$

Mischungsvorgang: Vor der Mischung sind die Komponenten in getrennten Kammern bei gleichem Druck p , d.h. G_{vorher} ist durch den ersten und letzten Term in dieser Gleichung beschrieben. Die Differenz ist dann:

$$\Delta G_{mix} = G_{nachher} - G_{vorher} = nRT \sum_i x_i \ln x_i < 0 \quad (6.12)$$

da die $x_i < 1$ und damit $\ln(x_i) < 0$. Damit nimmt die freie Enthalpie beim Mischen ab, der Gleichgewichtszustand stellt sich beim Minimum von G ein.

Entropie ($-S = \frac{\partial G}{\partial T}$):

$$\Delta S_{mix} = -\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} = -nR \sum_i x_i \ln x_i > 0 \quad (6.13)$$

Ebenso nimmt die Entropie beim Mischen zu. Das Minimum von G und damit das Maximum von S werden bei $x_1 = x_2 = 0.5$ erreicht wie in Abb. 35 skizziert.

Die Mischungsenthalpie bei der idealen Mischung ist Null,

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix} = 0 \quad (6.14)$$

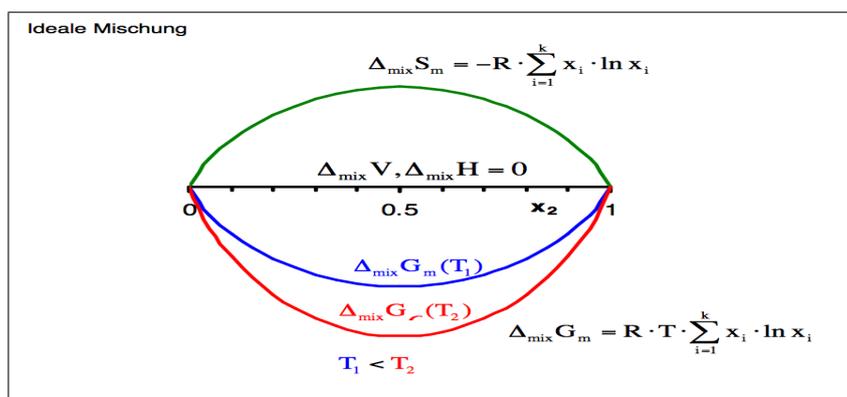


Abbildung 35: G und S bei idealer Mischung (Abb. Dr. Weis)

6.3 Reale Mischungen

Die freie Enthalpie des realen Gases weicht von der des Idealen ab (Kapitel 5.5.2), dieser Fehler wird Exzessgröße genannt,

$$G^{ex} = G^r - G^i =: nRT \ln \gamma$$

Da $G_m = \mu$ haben wir für die Komponente i :

$$\mu_i^r = \mu_i^i + RT \ln \gamma_i$$

Für das ideale Gas hatten wir:

$$\mu_i^i = \mu_i^{\ominus-i} + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (6.15)$$

und bekommen damit für das reale Gas wenn wir wieder die Fugazität $f_i = \gamma_i p_i$ einführen:

$$\mu_i^r = \mu_i^{\ominus-r} + RT \ln \frac{\gamma_i p_i}{p^\ominus} = \mu_i^{\ominus-r} + RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus} \quad (6.16)$$

$\mu_i^{\ominus-r}$ ist das chemische Potential der Reinsubstanz (= molare Freie Enthalpie).

$$a_i = \frac{f_i}{p^\ominus} \quad (6.17)$$

wird auch **Aktivität** genannt, es ist $a_i = p_i/p^\ominus = x_i$ für das ideale, und $a_i = f_i/p^\ominus = \gamma_i x_i$ für das reale Gas.

Wir schreiben damit allgemein:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (6.18)$$

oder

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (6.19)$$

Diese Gleichung werden wir so noch ein paar mal benötigen. Wir werden sie sowohl für reale Gase, aber auch für Flüssigkeiten anwenden.

Bei Mischungen von realen Gasen erhält man die Exzess Freie Enthalpie:

$$\Delta G^{ex} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (6.20)$$

Dieser Term sorgt dafür, dass die Mischkurven von dem idealen Fall wie in Abb. 35 gezeigt abweichen.

Für ideale Lösungen gelten, wie wir unten sehen werden die selben Gleichungen wie für das ideale Gas. Für reale Lösungen wird analog zur Fugazität beim realen Gas eine Korrektur eingeführt.

6.4 Mischungsentropie und Unordnung

Was passiert beim idealen Mischen?

$$\Delta S_{mix} = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

Nehmen wir 2 Komponenten mit $n_i = 1 \text{ Mol}$, die sich zunächst in getrennten Volumina V_a befinden, aber auf gleichem Druck gehalten werden. Dann entfernen wir die Trennwand und beide Gase expandieren in das Volumen $V_g = 2V_a$, p bleibt aber konstant ($n=2$, $x_i = n_i/n = p_i/p = V_a/V_g = 0.5$)

$$\Delta S_{mix} = -2R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = -2R(0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) = 2R \ln 2 > 0$$

Dies kann man auch über einen Ersatzprozess darstellen. Beide Gase dehnen ihr Volumen von V_a auf $2 V_a$ isotherm aus, was genau den Entropiebetrag $2R \ln 2$ ergibt. Dabei enden beide Gase mit einem Partialdruck von $p = p_i/2$, d.h der Gesamtdruck bleibt gleich. Man sieht, die Entropie entsteht nicht durch das Durchmischen der beiden Substanzen, d.h. durch das Entstehen von Unordnung, sondern nur durch die isotherme Expansion der Gase. Entropie hat nichts mit Unordnung zu tun.²⁴

²⁴Dies ist sehr schön dargestellt in dem Artikel von A. Ben-Naim, J. Chem. Educ. 2011, 88, 594

Auch kann man Gase wieder entmischen, ohne dass die Entropie steigt, solange keine Volumenänderung auftritt. Eine schöne Animation findet man hier:

http://de.wikipedia.org/wiki/Ideales_Gas

Dieser Prozess des Mischens und Entmischens wird auch im Detail bei Nolting (S. 239) diskutiert.²⁵

²⁵W. Nolting, Gundkurs Theoretische Physik 4, Springer 2012

7 Anwendung: Reaktionsgleichgewichte bei Gasen

In diesem Kapitel wollen wir uns auf die Behandlung von Reaktionen von Gasen beschränken. Der entwickelte Formalismus ist dann sehr einfach mit einer kleinen Modifikation auf Lösungen anzuwenden.

7.1 Reaktionslaufzahl

Wir betrachten wieder die Reaktion



mit den **stöchiometrischen Koeffizienten** der einzelnen Komponenten ν_i ($i = A, B, C, D$), deren Stoffmenge durch die **Molzahlen** n_i gegeben ist. Die **Konzentration** der Komponenten sei durch $[i]$ bezeichnet.

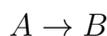
Um eine eindeutige Beschreibung des Reaktionsverlaufs zu erhalten, wird daher die sogenannte **Reaktionslaufzahl** ξ eingeführt:

$$\xi = \frac{n_i}{\nu_i} \quad (7.2)$$

n_i gibt die Stoffmenge der chemischen Spezies in 'mol' an. Die Änderung der Reaktionslaufzahl während einer Reaktion ist dann:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} = \dots \quad (7.3)$$

Die Reaktionslaufzahl ist 0 am Anfang der Reaktion und 1 am Ende, alle Werte dazwischen zeigen den Verlauf der Reaktion an. Um zu einer einfachen Schreibweise zu kommen, wollen wir die ν_i **der Edukte mit einem Minuszeichen** versehen. Wenn wir z. B. die Reaktion



haben, ist $dn_A = -dn_B$. Da die Stoffmenge der Reaktanden abnimmt, gilt

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_A}{\nu_A}$$

nur wenn ν_A negativ ist.

Am Beispiel $A + 2B \rightarrow 4C + D$:

$$d\xi = \frac{dn_C}{4} = \frac{dn_D}{1} = \frac{dn_A}{-1} = \frac{dn_B}{-2}$$

dn_A und dn_B sind negativ (nehmen ab), daher sind alle Größen positiv. Damit sieht man sofort den Sinn der Reaktionslaufzahl: sie charakterisiert die Reaktion als solche, ist also unabhängig davon, welchen Reaktanden man betrachtet! Damit ist also eine eindeutige Beschreibung einer Reaktionsgeschwindigkeit erst ermöglicht.

7.2 Chemisches Gleichgewicht

Wir verwenden nun die Gibbsche Fundamentalgleichung (Gl. 5.21) um das thermodynamische Gleichgewicht von Reaktionen zu finden.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Da wir meist bei $p, T = \text{konst.}$ arbeiten, können wir mit der Reaktionslaufzahl $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ auch schreiben

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi \quad (7.4)$$

Die μ_i sind die molaren Freien Enthalpien, d.h. am Beispiel obiger Reaktion ist die Summe

$$\sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = 4G_{mC} + G_{mD} - G_{mA} - 2G_{mB} = \Delta_r G$$

gleich der Freien Reaktionsenergie $\Delta_r G$.

G ist also eine Funktion von ξ , damit wird sich das Gleichgewicht bei einem Wert von ξ einstellen, für den G ein Minimum hat (Thermodynamisches Potential), wie in Abb. 36 skizziert. Um dieses zu finden, suchen wir die Stelle ξ , bei der die erste Ableitung $dG/d\xi = 0$ ist.

$$0 = \frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = \Delta_r G \quad (7.5)$$

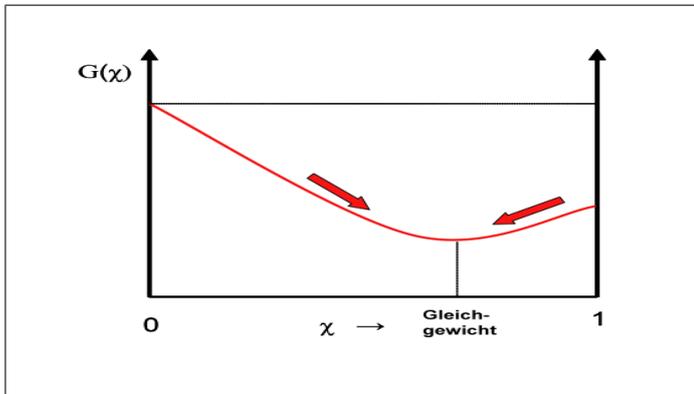


Abbildung 36: Abb. Weis

Mit der Gleichung 6.18

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

wird dies zu:

$$\begin{aligned} 0 = \Delta_r G &= \sum_{i=1}^k \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln a_i \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \right) = \Delta_r G^0 + RT \ln \mathbf{K} \end{aligned}$$

\mathbf{K} wird Gleichgewichtskonstante genannt.

Am Beispiel der obigen Reaktion:

$$\Delta_r G = 4G_{mC}^0 + G_{mD}^0 - G_{mA}^0 - 2G_{mB}^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^4 a_D}{a_A a_B^2} \right)$$

Somit gilt im Gleichgewicht:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \mathbf{K} \quad (7.6)$$

mit (p: Produkte, e: Edukte)

$$K = \frac{\prod_p a_i^{\nu_i}}{\prod_e a_i^{|\nu_i|}} \quad (7.7)$$

7.2.1 Gasreaktionen

Im Fall **idealer Gase** sind die a_i durch die $a_i = p_i/p_0$ gegeben, man kann K in diesem Fall durch K_p ausdrücken, am Beispiel der Reaktion 7.1

$$K = \left(\frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{|\nu_A|} p_B^{|\nu_B|}} \right) \left(\frac{p_0^{|\nu_A|} p_0^{|\nu_B|}}{p_0^{\nu_C} p_0^{\nu_D}} \right) = K_p p_0^{|\nu_A|+|\nu_B|-\nu_C-\nu_D}.$$

Der Molenbruch $x_i = n_i/n$ ist für das ideale Gas durch den Quotient aus Partialdruck und Gesamtdruck $x_i = p_i/p$ gegeben. Wir können damit ein K_x berechnen,

$$K_x = \left(\frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{|\nu_A|} x_B^{|\nu_B|}} \right)$$

Für **reale Gase** sieht das wie folgt aus ($a_i = \gamma_i x_i = f_i/p_0$, $f_i = \gamma_i p_i$, siehe Kap. 6.3). Beim Umrechnen muss man beachten dass:

$$a_i = \gamma_i p_i / p_0 = \gamma_i x_i (p_0 / p)$$

$$K = \Pi_i a_i^{\nu_i} = K_p \Pi_i \frac{\gamma_i^{\nu_i}}{p_0^{\nu_i}}$$

$$K = \Pi_i a_i^{\nu_i} = \Pi_i x_i^{\nu_i} \gamma_i^{\nu_i} (p/p_0)^{\nu_i} = K_x \Pi_i \gamma_i^{\nu_i} (p/p_0)^{\nu_i}$$

Am Beispiel der obigen Reaktion:

$$\begin{aligned} K &= \left(\frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{|\nu_A|} p_B^{|\nu_B|}} \right) \left(\frac{p_0^{|\nu_A|} p_0^{|\nu_B|}}{p_0^{\nu_C} p_0^{\nu_D}} \right) \left(\frac{\gamma_C^{\nu_C} \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{|\nu_A|} \gamma_B^{|\nu_B|}} \right) \\ &= K_p \left(\frac{p_0^{|\nu_A|} p_0^{|\nu_B|}}{p_0^{\nu_C} p_0^{\nu_D}} \right) \left(\frac{\gamma_C^{\nu_C} \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{|\nu_A|} \gamma_B^{|\nu_B|}} \right) \end{aligned}$$

7.2.2 Lösungen

Bei der Behandlung von Lösungen werden wir die Aktivität einer Lösung einführen. Die Aktivität stellt einen 'effektiven' Molenbruch einer Lösung dar, so wie die Fugazität eines Gases einen effektive Druck (oder Partialdruck) darstellt. Wir haben dann für Lösungen:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Damit gelten dann die selben Gleichungen, wie für das Gas abgeleitet, insbesondere hat die Gleichgewichtskonstante die selbe Form. Die x_i können wir

auch in Konzentrationen umschreiben. Bezogen auf $n = 1\text{Mol}$ erhalten wir ($c_0 = 1\text{Mol/l}$):

$$x_i = \frac{n_i}{1\text{Mol}} = \frac{n_i/l}{1\text{Mol/l}} = \frac{c_i}{c_0}$$

Damit kann man ein K_c definieren:

$$K_c = \left(\frac{c_C^{\nu_C} c_D^{\nu_D}}{c_A^{|\nu_A|} c_B^{|\nu_B|}} \right), \quad (7.8)$$

das für nicht-ideale Flüssigkeiten durch die γ_i korrigiert werden muss, analog zu den realen Gasen.

7.3 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

G^0 ist die Enthalpie bei p_0 , T_0 , daher eine Konstante, nicht von p und T abhængig. daher

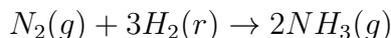
$$\frac{\partial K}{\partial p} = 0$$

Dennoch kann sich das Gleichgewicht verschieben, wenn sich der äußere Druck ändert, man sieht das an der Gleichgewichtskonstanten für das ideale Gas ($\gamma_i = 1$):

$$K = K_x \Pi_i (p/p_0)^{\nu_i} \quad \rightarrow \quad K \Pi_i p_0^{\nu_i} = K_x \Pi_i p^{\nu_i}$$

Wenn man den Außendruck p verändert, wird sich K verändern und damit das Gleichgewicht verschieben.

Beispiel:



Bei einem bestimmten Druck p_1 sollen jeweils 50% Edukte und Produkte vorliegen, d.h. wir haben 50% NH_3 , 37,5% H_2 und 12,5% N_2 ,

$$K_x = \frac{0.5^2}{0.375^3 * 0.125} = 37.9$$

Nun verdoppeln wir den Druck, d.h. $p_2 = 2 p_1$. Da $K \Pi_i p_0^{\nu_i}$ konstant ist, muss gelten:

$$K_x^1 \Pi_i p_1^{\nu_i} = K_x^2 \Pi_i p_2^{\nu_i}$$

Die Molenbrüche verschieben sich also, obwohl K konstant ist,

$$K_x^2 = K_x^1 \Pi_i \frac{p_1^{\nu_i}}{p_2^{\nu_i}} = K_x^1 \Pi_i \frac{1^{\nu_i}}{2^{\nu_i}} = K_x^1 \Pi_i \left(\frac{1}{2}\right)^{\nu_i} = K_x^1 \left(\frac{1}{2}\right)^{2-1-3} = 4K_x^1$$

K bleibt also gleich, aber über den Druck wird das System auf die Seite der Produkte (Zähler wird größer) verschoben.

Einschlägig ist hier das Prinzip von **Le Chatelier**:

Wenn das Gleichgewichtssystem einer äußeren Störung ausgesetzt wird reagiert es so, daß diese Störung reduziert wird

Wenn der Druck erhöht wird reagiert das System so, dass die Teilchenzahl vermindert wird (und umgekehrt).

7.4 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$$

Mit der Gibbs-Helmholz Beziehung Gl. 5.13

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{\partial (\Delta_r G^0 / T)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

erhält man die van't Hoff Gleichung

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (7.9)$$

Integrieren:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT. \quad (7.10)$$

Wenn $\Delta_r H^0$ nicht von T abhängig ist, erhält man:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (7.11)$$

Durch Messung von $\ln K$ bei verschiedenen Temperaturen kann man also auch $\Delta_r H^0$ bestimmen, eine Alternative zur Kalorimetrie.

Wie ändert sich nun das Gleichgewicht mit T?

- **exotherm**, $\Delta_r H^0 < 0$:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} < 0,$$

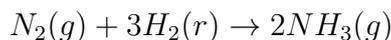
Reaktion verlagert sich in Richtung der Edukte, d.h. die Wärmeerzeugung wird reduziert.

- **endotherm** $\Delta_r H^0 > 0$:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} > 0,$$

Reaktion verlagert sich in Richtung der Produkte. D.h. hier gilt wieder Prinzip von Le Chatelier. Bei Erhöhung der Temperatur wird die Wärmeentwicklung reduziert, und umgekehrt.

Exotherm:



Problem:

Bei kleinem T ist das Gleichgewicht zwar auf der Produktseite, aber die Reaktion ist sehr langsam (Kinetik: hohe Reaktionsbarriere)
Bei hohem T ist das GG aber auf Seiten der Edukte, daher kleine Ausbeute.

7.5 Zusammenfassung: Mischungen und Reaktionsgleichgewichte

- Erste Anwendungen des vollen Formalismus der Thermodynamik: GG stellt sich so ein, dass freie Enthalpie im Minimum: Ableitung von G nach der Reaktionskoordinate. Beim Mischen war das das x (GG bei $x_1 = x_2$), bei Reaktionsgleichgewicht war das ξ .

- Lösungen für ideales Gas hergeleitet.
- Reales Gas und ideale sowie reale Lösungen verwenden Aktivität a in der Formel, d.h. allgemeiner Formalismus. Die Aktivität von Lösungen werden wir noch behandeln.
- Mischen: Entropie entsteht durch Volumenausdehnung der Komponenten, NICHT durch 'Unordnung'
- Gleichgewicht: Prinzip von Le Chatelier. Reduktion der äußeren Störung bei T und p Änderungen.

8 Mikroskopische Theorie I: Energie und Temperatur

'Für den Physiker ist die Kuh ne Kugel' (alte Volksweisheit)

Bisher haben wir nur phänomenologische Thermodynamik betrieben, wir haben gesehen, wie sie das Mischen von Stoffen, das Gleichgewicht von Reaktionen bestimmt, aber auch die Physik der Phasenübergänge (in folgenden Kapiteln). Dabei mussten wir bisher nicht auf den atomaren Aufbau der Stoffe Bezug nehmen.

Moleküle und ihre Bausteine, die Atome, gehorchen den Gesetzen der (Quanten-) Mechanik, die Begriffe wie Masse (m), Ort (x), Impuls (p) kinetische (E_{kin}) und potentielle (E_{pot}) Energie verwendet. Es stellt sich damit die Frage, in welcher Verbindung die Begriffe Temperatur T , Druck p , innere Energie U und Entropie S zu diesen mechanischen Begriffen stehen. Die **statistische Thermodynamik** befasst sich genau mit dieser Verbindung, in die hier eine kurze Einführung gegeben werden soll.²⁶

Insbesondere der Begriff der Temperatur und der Entropie (aber auch U) sind in der phänomenologischen Thermodynamik undeutlich geblieben. Wir haben beispielsweise nicht definiert, WAS Temperatur ist, sondern nur auf eine RELATION verwiesen. Im GG haben zwei Körper diese Eigenschaft, die dann den gleichen Wert hat. Ähnlich unanschaulich ist die Entropie geblieben, als Tendenz, Energie zu dissipieren.

Die Mechanik kennt keine Temperatur und keine Entropie, sie ist für einzelne Körper nicht definiert. Wir werden sehen, dass sie in der statistischen Thermodynamik auch erst auftritt, wenn wir zu der Mechanik ein weiteres Element, die Wahrscheinlichkeitsrechnung, hinzufügen.

Dabei wollen wir uns die folgenden Systeme ansehen (Abb. 37):

1. **Ideales Gas:** Die einzelnen Gasatome (-moleküle) sollen als Punktteilchen OHNE Wechselwirkung betrachtet werden. Jedes Atom hat **3 Freiheitsgrade**, die Bewegung in x -, y -, und z -Richtung. Temperatur ist durch die **mittlere** kinetische Energie der Teilchen bestimmt und die innere Energie ist die Summe der kinetischen Energien.
2. **Reales Gas:** Hier sollen die Teilchen eine Wechselwirkung untereinander

²⁶Es gibt eine PC-F Vorlesung, die sich damit ausgiebig beschäftigt.

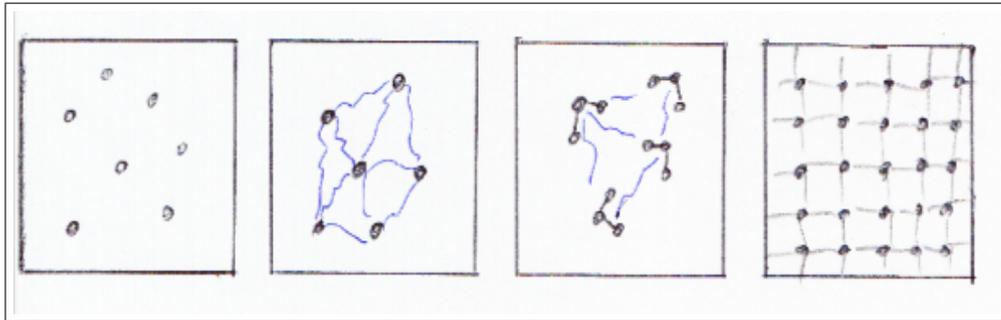


Abbildung 37: Ideales und reales Gas, Moleküle mit inneren Freiheitsgraden und Festkörper

besitzen. Dies führt zu einer Modifikation des Gasgesetzes, es treten Phaseübergänge auf. Die innere Energie enthält nun zusätzlich zur kinetischen noch die gesamte potentielle Energie.

3. **Mehratomige Moleküle:** Jedes Molekül mit M Atomen kann, bei entsprechender Verdünnung, als ideales oder reales Gas modelliert werden. Es treten nun noch innere Freiheitsgrade auf, **3 Rotationsfreiheitsgrade** und **$3M-6$ Schwingungsfreiheitsgrade**. Diese sind für die innere Energie relevant.
4. **Festkörper:** Wir wollen auch ein einfaches Modell eines Festkörpers betrachten, und dafür die innere Energie und Wärmekapazität berechnen.

Moleküle haben auch Wechselwirkungen untereinander, je nach T und p können sie gasförmig, flüssig oder als Festkörper vorliegen. Einfachstes Beispiel ist Wasser, aber auch organische Moleküle können zu organischen Festkörpern kondensieren. Die Bindungen können kovalente, aber auch nicht-kovalente Bindungen, wie bei organischen Halbleitern, sein.

8.1 Ideales Gas: kinetische Gastheorie

In der **kinetischen Gastheorie** nähern wir Moleküle als Punkte ohne innere Freiheitsgrade.

Wikipedia zur kinetischen Gastheorie:

(http://de.wikipedia.org/wiki/Kinetische_Gastheorie)

Die wichtigsten Aussagen der Theorie sind:

1. Die Teilchen eines Gases (Atome, Moleküle) sind ständig in ungeordneter, nur statistisch fassbarer Bewegung.
2. Zwischen ihren Zusammenstößen bewegen sie sich gleichförmig und unabhängig voneinander, ohne Bevorzugung einer Richtung.

3. Die Teilchen üben keine Kräfte aufeinander aus, solange sie sich nicht gegenseitig berühren.
4. Zusammenstöße der Teilchen mit der Gefäßwand gehorchen dem Gesetz des elastischen Stoßes und verursachen den Gasdruck.

8.1.1 Mikroskopischer Druck und Gleichverteilungssatz

In dieser Näherung wollen wir Druck p , definiert als Kraft/Fläche, bestimmen: Mikroskopisch entsteht der Druck durch Stöße der Teilchen mit der Gefäßwand. Bei jedem Stoß wird ein Impuls $m\Delta v$ übertragen, d.h. wenn ein Teilchen der Geschwindigkeit v_x elastisch an der Wand reflektiert wird, ändert sich seine Geschwindigkeit zu $-v_x$, d.h. $m\Delta v = 2mv_x$. In der Zeit Δt erreichen die Teilchen mit Geschwindigkeit v_x die Wand, wenn sie sich im Abstand a von ihr befinden (Abb. 39), d.h.

$$a = v_x \Delta t$$

Die Kraft auf die Wand ist die Impulsänderung pro Zeit, d.h.:

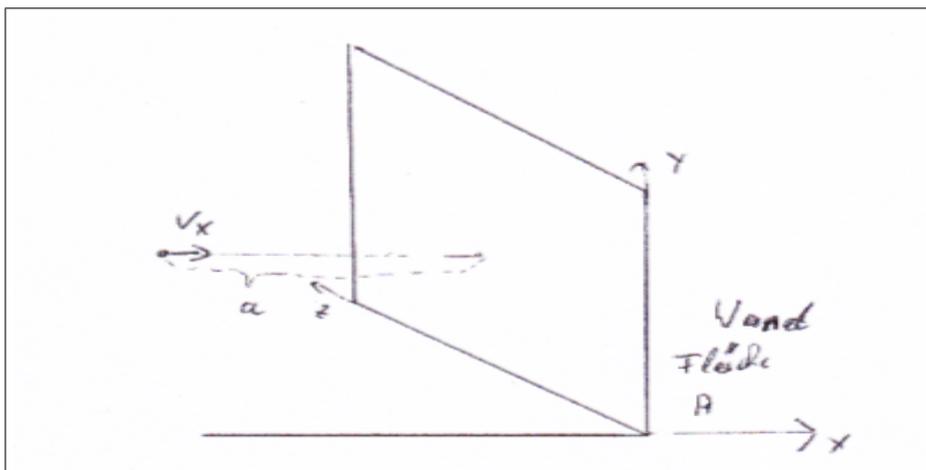


Abbildung 38:

$$F = \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x^2}{a}$$

gegeben. Der Druck, der durch ein Teilchen ausgeübt wird, ist:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{2mv_x^2}{aA} = \frac{2mv_x^2}{V}.$$

In dem Volumen $V = aA$ befinden sich N Teilchen mit den Geschwindigkeiten v_x und $-v_x$, d.h. $N/2$ Teilchen fliegen in $+x$ Richtung und üben den Druck auf die

Fläche A aus:

$$p_{ges} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2mv_{xi}^2}{V} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

Mit der **mittleren quadratischen Geschwindigkeit**

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

ergibt sich

$$p_{ges}V = mN \langle v_x^2 \rangle,$$

d.h. durch Vergleich mit

$$pV = nRT = NkT$$

sehen wir sofort:

$$m \langle v_x^2 \rangle = kT \quad (8.1)$$

$\frac{1}{2}m \langle v_x^2 \rangle = E_{kin}^{xi}$ ist die **kinetische Energie** für einen Freiheitsgrad (xi) EINES Teilchens. Jeder Freiheitsgrad eines Teilchens x_i, y_i, z_i hat demnach die gleiche kinetische Energie $\frac{1}{2} kT$, dies wird das **Äquipartitionstherorem (Gleichverteilungssatz)** genannt. Die **gesamte kinetische Energie** ist daher:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} NkT \quad (8.2)$$

8.1.2 Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell-Boltzmann

Die $\langle x^2 \rangle$ bezeichnen Mittelwerte der Geschwindigkeitsquadrate. Um diese auszurechnen, müssen wir die Verteilung der Geschwindigkeiten kennen. Die Moleküle werden nicht alle die gleiche Geschwindigkeit haben, d.h. es wird eine **Geschwindigkeitsverteilung** geben die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Molekül eine Geschwindigkeit im Intervall $v+dv$ besitzt.

Für Moleküle benötigen wir nun eine kontinuierliche Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten $F(\vec{v})$, die Geschwindigkeit ist ein Vektor mit den kartesischen Komponenten

$$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z) \quad v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

d.h. man kann auch schreiben:

$$F(\vec{v})d^3\vec{v} = F(v_x, v_y, v_z)dv_xdv_ydv_z$$

Dies gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Molekül mit der Geschwindigkeit im Intervall zwischen \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$ zu finden bzw. die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül

mit den Geschwindigkeitskomponenten zwischen (v_x, v_y, v_z) und $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ zu finden. Wir nehmen nun an, dass die Verteilung **isotrop** ist, d.h. die Geschwindigkeit z.B. in x-Richtung, y-Richtung und z-Richtung die gleiche Verteilung besitzt, d.h. $f(v_x) = f(v_y) = f(v_z)$, ferner soll z. B. die Geschwindigkeit in x-Richtung nicht von der Geschwindigkeit in y-Richtung abhängen, d.h. die Verteilungen der Komponenten sind unabhängig voneinander. Dann können wir schreiben:

$$F(\vec{v})d\vec{v} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z \quad (8.3)$$

Diese Funktionen sind **normiert**, die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen irgendeine Geschwindigkeit hat ist:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{v})d^3\vec{v} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$$

Damit folgt sofort, dass jede Komponente für sich normiert ist:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)dv_x = 1, \quad \text{etc.} \quad (8.4)$$

Nun wollen wir die Funktion $f(v)$ explizit ableiten. Dies wird auf eine e-Funktion hinauslaufen, da nur diese so wie in Gl. 8.3 gefordert zerlegbar ist ($e^{a+b+c} = e^ae^be^c$).

Betrachten wir dazu den Logarithmus

$$\ln(F(\vec{v})) = \ln(f(v_x)) + \ln(f(v_y)) + \ln(f(v_z)),$$

und bilden die partielle Ableitung nach v_x :

$$\frac{\partial \ln(F(\vec{v}))}{\partial v_x} = \frac{d \ln(f(v_x))}{dv_x}$$

$$\frac{\partial \ln(F(\vec{v}))}{\partial v_x} = \frac{\partial \ln(F(\vec{v}))}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial \ln(F(\vec{v}))}{\partial v} \frac{v_x}{v}$$

da $\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}$ (analog für y,z Komponente). D.h.

$$\frac{1}{v} \frac{\partial \ln(F(\vec{v}))}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln(f(v_x))}{dv_x} = \frac{1}{v_y} \frac{d \ln(f(v_y))}{dv_y} = \frac{1}{v_z} \frac{d \ln(f(v_z))}{dv_z}$$

Nun hängt der 2. Term nur von v_x , der 3. nur von v_y und der 4. nur von v_z ab. Da dies für alle v_i gilt, können nur gleich sein, wenn sie konstant sind! Aus

$$\frac{1}{v_i} \frac{d \ln(f(v_i))}{dv_i} = -2\gamma$$

folgt:

$$d \ln(f(v_i)) = -2\gamma v_i dv_i \quad \rightarrow \quad \ln(f(v_i)) = -\gamma v_i^2 + c$$

oder (mit $A = e^c$)

$$f(v_i) = A e^{-\gamma v_i^2} \quad (8.5)$$

Zur Bestimmung von A verwenden wir die Normierungsbedingung Gl. 8.4.

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_i) dv_i = \int_{-\infty}^{\infty} A e^{-\gamma v_i^2} dv_i = A \sqrt{\pi/\gamma}$$

D.h.

$$A = \sqrt{\gamma/\pi}$$

Wichtige Integrale

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx &= \sqrt{\pi/a} & \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\pi/a^3} \\ \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a^2} & \int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx &= \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}} \end{aligned} \quad (8.6)$$

$$f(v_i) = \sqrt{\gamma/\pi} e^{-\gamma v_i^2} \quad (8.7)$$

An dieser Stelle sehen wir auch, warum die Konstante negativ (-2γ) gewählt wurde. Eine positive Konstante würde keine finite Wahrscheinlichkeit erlauben, sie wäre ∞ .

Die Geschwindigkeitsverteilung $f(v_i)$ ist eine **mikroskopische** Größe die es uns erlaubt, alle Eigenschaften eines Systems (s.u), d.h. auch die **Makroskopischen**, zu berechnen. Es wird oft gesagt, dass sich die Thermodynamik auf die mikroskopische Theorie reduzieren lässt, d.h. aus ihr ableiten lässt. Dazu müssen wir noch die Konstante γ bestimmen. Dies geht jedoch nicht ohne Rückgriff auf die Thermodynamik! Im letzten Kapitel hatten wir mit der **phänomenologischen**

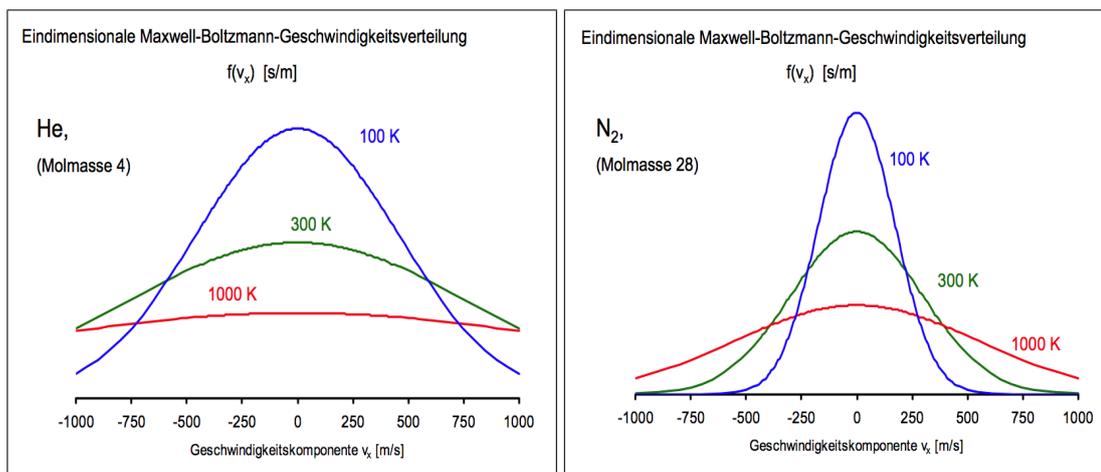


Abbildung 39: Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung (Abb. P. Weis)

Thermodynamik verglichen welche es uns ermöglicht hat, den Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate zu bestimmen:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

Auf der anderen Seite können wir mit einer Verteilungsfunktion $f(x)$ den Mittelwert einer Funktion $y(x)$ wie folgt berechnen:

$$\langle y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} y(x) f(x) dx$$

Angewendet auf v_x^2 ergibt dies mit Gl 8.7 (Integral, Gl. 8.6):

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \sqrt{\gamma/\pi} e^{-\gamma v_x^2} dx = \sqrt{\gamma/\pi} \frac{1}{2} \sqrt{\pi/\gamma^3} = \frac{1}{2\gamma}$$

Mit Gl. 8.1 haben wir γ bestimmt:

$$\gamma = \frac{m}{2kT}$$

Wenn wir dies nun in die Formel Gl. 8.7 einsetzen, ergibt sich die **1-dimensionale Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell-Boltzmann**

$$f(v_i) = \sqrt{m/2\pi kT} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}} \quad (8.8)$$

8.1.3 Fazit ideals Gas

Dieses Unterkapitel war sehr erfolgreich. Wir haben gesehen, dass sich die Temperatur des idealen Gases aus der **mittleren kinetischen Energie** der Teilchen berechnen lässt. Allerdings funktionierte dies nur durch Verwendung der Gesetze der klassischen Thermodynamik. Wir können also Temperatur als mittlere kinetische Energie der Teilchen als Temperatur interpretieren, dazu müssen wir aber schon wissen, was Temperatur phänomenologisch ist.

Desweiteren haben wir einen Ausdruck für die innere Energie eines idealen Gases abgeleitet, es ist die gesamte kinetische Energie der Teilchen (Gl. 8.2),

$$U = E_{kin} = \frac{3}{2} NkT \quad (8.9)$$

8.2 Reales Gas: Punktteilchen mit VdW Wechselwirkung

Atome, die nicht kovalent gebunden sind haben i.A. noch Coulomb-Wechselwirkungen untereinander (wenn sie geladen sind) und die VdW Wechselwirkung. Diese beiden Wechselwirkungen werden **nicht-bindende Wechselwirkungen** genannt.

Bei Edelgasen gibt es keine Coulombwechselwirkung (keine Ladung), daher ist die VdW Wechselwirkung für die Bindung zuständig. Die VdW-WW ist aber auch bei neutralen Molekülen (N₂, O₂ ...) dominant, und sie spielt eine entscheidende Rolle für die Stabilität großer organischer und biologischer Moleküle (Benzol Dimer, organische Kristalle, DNA, Proteine ...).

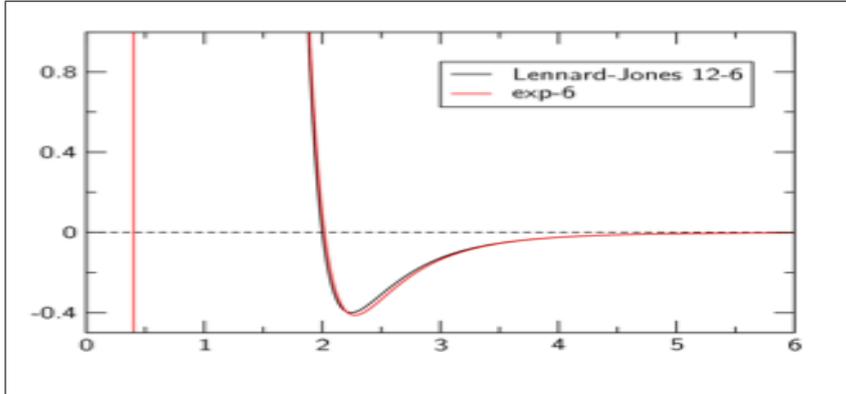
Die VdW ist eine **nicht-klassische Wechselwirkung** (im Gegensatz zu Coulomb), sie ist nur mit Hilfe der Quantenmechanik zu verstehen (PCII). Sie wird i.A. als **6-12 Potential** dargestellt (Abb. 40):

$$V^{VdW}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (8.10)$$

Das Minimum liegt bei $r_m = 2^{1/6}\sigma$ und hat eine Potentialtiefe von ϵ .

8.2.1 Molekulardynamik

Dieses Potential kann man nun verwenden, um sogenannte **Molekulardynamik (MD) Simulationen** durchzuführen. Diese basieren auf den **Newtonschen Be-**

Abbildung 40: Das VdW Potential mit $\epsilon = 0.4$ und $\sigma = 2$

wegungsgleichungen $F = m * a$. Das Potential Abb. 40 vermittelt dabei die Wechselwirkung zwischen allen N Teilchen im System, wobei je zwei Teilchen i und j den Abstand $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ haben,

$$V_{ges} = \sum_{i < j} 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (8.11)$$

Die Teilchen i haben die Koordinaten (x_i, y_i, z_i) . Die Kraft auf Teilchen i in x -Richtung ist (y -, z -Richtung analog, $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$):

$$F_{xi} = -\frac{\partial V_{ges}}{\partial x_i} = -\frac{\partial V_{ges}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial V_{ges}}{\partial r_{ij}} \frac{x_i}{r_{ij}} \quad F_{xj} = -F_{xi} \quad (8.12)$$

Mit den Newtonschen Bewegungsgleichungen erhält man für jede Koordinate der Atome die Beschleunigung:

$$a_{xi} = \ddot{x}_i = F_{xi}/m_i \quad (8.13)$$

Diese Gleichungen kann man numerisch integrieren, als Ergebnis erhält man eine Trajektorie. Dabei muss man nun noch beachten, dass die Geschwindigkeiten der Temperatur entsprechend dem Equipartitionstheorem gehorchen. Algorithmen, die dies machen nennt man **Thermostate**. Diese berechnen aus der gesamten kinetischen Energie die Temperatur wie oben beschrieben, und verändern gegebenenfalls die Geschwindigkeiten, sodass sie der vorgegebenen Temperatur T entsprechen.

Die gesamte Energie des Systems ist nun die Summe aus kinetischer und potentieller Energie, d.h. wir erhalten für U :

$$U = E_{kin}^{ges} + V_{ges} \quad (8.14)$$

Die ersten MD Simulationen wurde 1957 von Alder und Wainwright durchgeführt, die das Verhalten von Flüssigkeiten anhand von harten Kugeln simuliert haben.

Die erste MD die das VdW Potential verwendete war die 1964 durchgeführte Studie von Rahman zu flüssigem Argon.

Aus diesen MD Simulationen kann man eine Vielzahl von thermodynamischen Daten gewinnen. Man kann T, p bestimmen, die innere Energie, und wenn die Potentiale realistisch genug sind, kann man damit auch Phaseübergänge bei den richtigen Temperaturen finden.

8.2.2 Zustandsgleichung des realen Gases

Durch die Wechselwirkung weicht das Verhalten des realen Gases von dem des idealen ab. Wir hatten oben schon den **Realgasfaktor**

$$z = \frac{pV_m}{RT} \quad (8.15)$$

($V_m = V/n$) eingeführt, der diese Abweichung quantitativ beschreibt. Wir benötigen also eine Erweiterung des idealen Gasgesetzes, das aber im Grenzfall idealen Verhaltens in dieses übergeht. Beim idealen Gas ist p eine Funktion von $1/V$.

$$p = RT/V_m,$$

i. A. wird p bei konstantem T eine Funktion von $1/V$ sein, $p = f(1/V)$, man kann also eine Taylorreihe in $1/V$ aufschreiben und erhält die **Virialgleichung**:

$$\begin{aligned} p &= RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{B(T)}{V_m^2} + \frac{C(T)}{V_m^3} + \dots \right) \\ &= \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right) = \frac{RT}{V_m} z \end{aligned} \quad (8.16)$$

Die Koeffizienten kann man an experimentellen Daten fitten. $C(T)$, $D(T)$... sind im Vergleich zu $B(T)$ von geringerer Bedeutung, sie können je nach Genauigkeitsanforderungen zu Null gesetzt werden. In dieser Näherung kann der **effektive Druck** des realen Gases als

$$p_{eff} = p + \frac{RTB(T)}{V_m^2} = p + \frac{n^2 a}{V^2} \quad (8.17)$$

beschrieben werden. p ist dabei der Druck, der wie oben für das ideale Gas ausgerechnet durch Stöße der Gasatome mit der Wand entsteht. Offensichtlich ist der effektive Druck größer als der Wanddruck. Dies resultiert aus den Wechselwirkungen. Wegen der homogenen Verteilung mitteln sich die Wechselwirkungen für Teilchen im Gasvolumen heraus, für Teilchen an der Wand bleiben aber effektive Kräfte, die sie ins Gasvolumen ziehen, daher ist der Druck gegen die Wand geringer als im Volumen.

Eine weitere Korrektur resultiert aus dem **Eigen volumen** der Gasteilchen. In Abb. 40 sieht man die repulsive Flanke des Potentials, d.h. Teilchen können sich nicht beliebig nahe kommen. Im idealen Gas ist das Volumen pro Teilchen

$$v = V/N,$$

das durchaus Null werden kann. Dies geht beim realen Gas nicht mehr, jedes Teilchen hat ein Eigen volumen v_e , das nicht komprimiert werden kann, das effektive Volumen pro Teilchen ist damit

$$v - v_e$$

oder auf das Gesamtvolumen gerechnet:

$$V_{eff} = V - Nv_e = V - n \frac{RN}{k} v_e =: V - nb \quad (8.18)$$

Wenn wir nun diese effektiven Größen in die ideale Gasgleichung einsetzen erhalten wir die **van der Waals-Zustandsgleichung**:

$$p_{eff} V_{eff} = \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (8.19)$$

a und b sind substanzabhängige Materialkonstanten.

Kritischer Punkt

Man kann diese Gleichung nach p auflösen und erhält

$$p(V_m, T) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (8.20)$$

Abb. 41 zeigt drei Isothermen im p-V Diagramm für das reale Gas. Offensichtlich

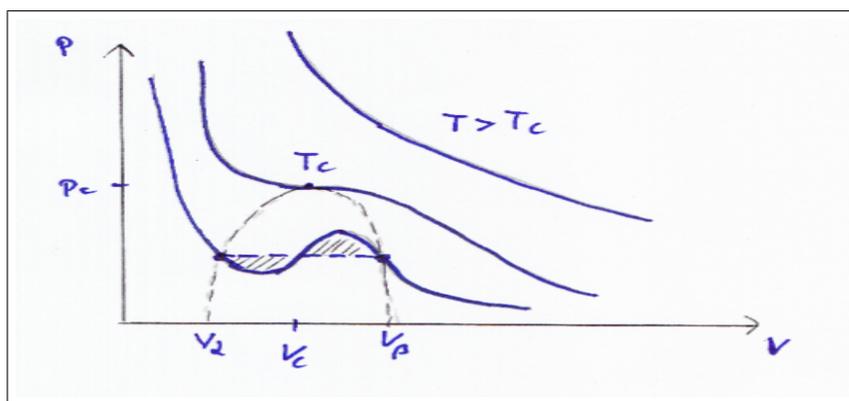


Abbildung 41: Isothermen des realen Gases

hat die Isotherme $T < T_c$ ein Maximum und ein Minimum, diese Extrema findet

man durch $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$. Für eine bestimmte kritische Temperatur verschwinden Minimum und Maximum, und man erhält einen Sattelpunkt. Mathematisch ist der durch die Nullstelle der 2. Ableitung bestimmt. Dieser Sattelpunkt wird kritischer Punkt genannt, man erhält durch Nullsetzen der 2. Ableitung:

$$V_{mc} = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{3RT_c}{8V_{mc}} \quad (8.21)$$

Für $T < T_c$ findet man experimentell 2 Phasen, rechts der schraffierten Kurve ist der gasförmige Bereich, links davon der flüssige. Innerhalb der schraffierten Kurve koexistieren beide Phasen. Hier ist die Beschreibung durch die VdW Gleichung unphysikalisch denn im rechten Teil hat die $p(V)$ Kurve eine negative Steigung, d.h. der Druck sinkt bei Verkleinerung des Volumens. Dies resultiert daher, dass man bei der Ableitung der VdW Gleichung von einer homogenen Phase ausgegangen ist, faktisch aber Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht vorliegen.

In solch einem Gleichgewicht passiert Folgendes: Startet man bei V_α , wo nur die flüssige Phase vorliegt, und vergrößert das Volumen, so bleibt der Druck konstant, und ein Teil der Flüssigkeit verdampft, bis in Punkt V_β nur noch die gasförmige Phase vorliegt. Man muss also die Kurve durch eine gerade Linie ersetzen, und zwar so, dass die schraffierten Flächen gleich sind (Maxwell-Konstruktion).

Für große T und V oberhalb von T_c kann man den 2ten Term in Gl. 8.20 vernachlässigen und die Gleichung geht in die des idealen Gases über.

$$p(V_m, T) \approx \frac{RT}{V_m - b} \approx \frac{RT}{V_m} \quad (8.22)$$

Beim idealen Gas gibt es keine unterschiedlichen Phasen, d.h. in diesem Bereich verschwindet die Unterscheidung zwischen flüssig und gasförmig.

Gesetz der korrespondierenden Größen

Führt man die **reduzierten** Größen

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad v = \frac{V}{V_c} \quad t = \frac{T}{T_c}$$

so erhält man eine VdW Gleichung, in der die Materialkonstanten nicht auftreten:

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t \quad (8.23)$$

Zwei Substanzen mit den gleichen Werten von π , v und t befinden sich in korrespondierende Zuständen. Diese universelle Gleichung ist i. A. besser erfüllt als die vdW Gleichung. Insbesondere findet man für

$$Z_c = \frac{p_c V_{mc}}{RT} = \frac{3}{8}$$

was erstaunlich gut für viele vdW Gase gilt.

8.3 Reale Moleküle in Gasform: innere Freiheitsgrade

Die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

1. ϵ^{el} : Dies ist die quantenmechanisch berechnete Energie des Moleküls (PCII). Dazu muss man die Schrödingergleichung lösen und erhält die Energie des Moleküls im elektronischen Grundzustand (S_0 , s.o.). Die Anregungsenergie in die elektronisch angeregten Zustände S_1, S_2, \dots ist viel größer als die thermische Energie (kT), daher liegt das Molekül auch bei 300K nur im S_0 vor.
2. ϵ^{trans} : Kinetische Energie der Translationsbewegung des Moleküls die gemäß der Maxwell-Boltzmannverteilung von der Temperatur abhängt. Auch diese kann quantenmechanisch (PCII) berechnet werden.
3. ϵ^{rot} : Kinetische Energie der Rotationsbewegung des Moleküls (QM Berechnung).
4. ϵ^{vib} : Energie der Schwingungsbewegung. Diese wollen wir im Folgenden genauer betrachten.

Die vier Energiebeiträge

$$\epsilon = \epsilon^{el} + \epsilon^{trans} + \epsilon^{rot} + \epsilon^{vib} \quad (8.24)$$

sind in Abb. 42 grafisch verdeutlicht.

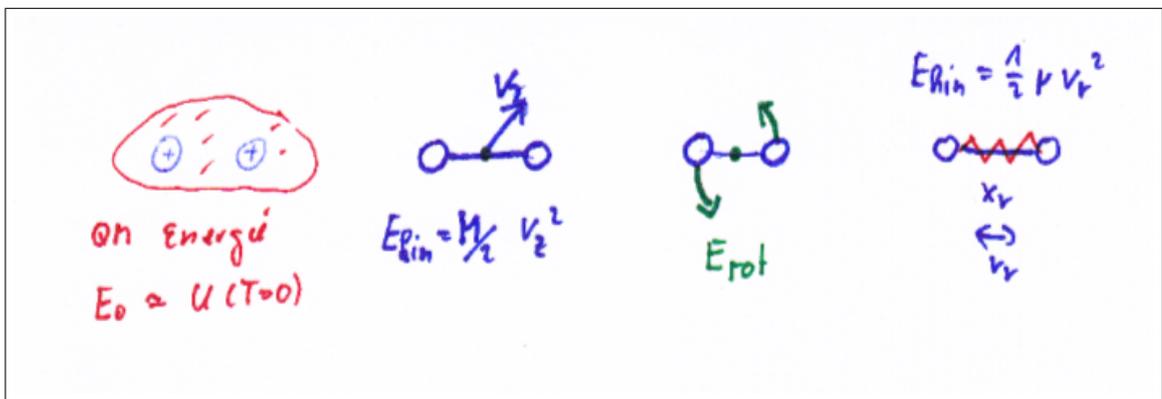


Abbildung 42: Elektronische, Translations, Rotations und Vibrations Beiträge zur Energie eines Moleküls bei $T \neq 0$

Für kleine Objekte gelten die Gesetze der Quantenmechanik. Moleküle sind in dieser Hinsicht Zwitterwesen, sie befinden sich genau auf der Grenzlinie von Quantenmechanik und klassischer Mechanik. Manche Eigenschaften können mit der klassischen Mechanik beschrieben werden, wie z. B. die Bewegung der Argonatome durch $F = m \cdot a$, jedoch fällt ihre Rotation und Vibration unter die Gesetze der Quantenmechanik. Für Elektronen gilt dies eh (2000 mal kleiner als Protonen). Dies bedeutet, dass die Quantisierung der Energie beachten müssen.

8.3.1 Elektronische Anregungen

Sie kennen das Bohrsche Atommodell noch aus der Schule. Dieses ist in vielen Aspekten eine zu einfache Darstellung, gibt aber einen zentralen Aspekt gut wieder: die Quantisierung der Energie. Die Elektronen können sich nur auf bestimmten, energetisch determinierten Bahnen bewegen. So kann Licht nur zu bestimmten Anregungen der Elektronen auf andere 'Bahnen' (dieses Konzept wird in der QM revidiert) führen. Es sind nicht alle Kreisbahnen erlaubt. Für die Zwecke der

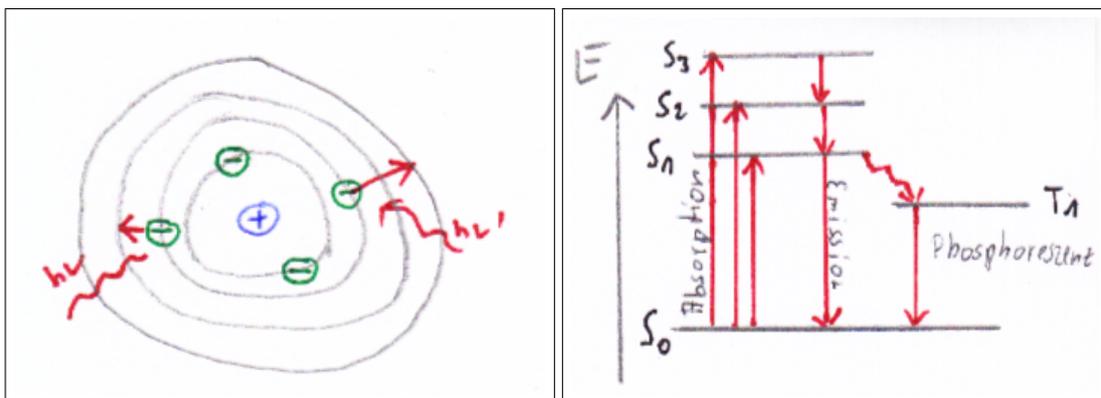


Abbildung 43: Bohrsches Atommodell (links) und Energieniveaus eines Moleküls

Thermodynamik interessiert uns nun nicht die 'Bahn' der Elektronen, sondern nur die möglichen Energiezustände. Diese sind in Abb. 43 (rechts) schematisch dargestellt. Für Moleküle findet man sowieso keine einfachen Kreisbahnen mehr, man bezeichnet den **elektronischen Grundzustand mit S_0** , den **ersten angeregten Zustand mit S_1** etc.. Interessant ist für die Thermodynamik nur, in welchen Energiezuständen sich das Molekül befinden kann, wir beziehen uns damit immer auf so ein **diskretes** Energieschema.

8.3.2 Molekülschwingungen

Etwas Analoges passiert auch bei den Schwingungen. Eine klassische Masse an einer Feder kann beliebige Auslenkungen erfahren, quantenmechanisch sind nur bestimmte Auslenkungen erlaubt. Dies führt zu einer Quantisierung der Schwingungsenergie.

Betrachten wir dazu das H_2 Molekül. Die wichtige Koordinate ist der Abstand, als Relativkoordinate x_r geschrieben, und die Relativgeschwindigkeit v_r . Um das Problem einfach lösen zu können, nähern wir das H-H Potential als harmonisches Potential, d.h. wir modellieren die chemische Bindung zwischen den H's als Feder (Hooksches Gesetz), siehe Abb. 44 (links):

$$E_{pot} = 0.5k(x_r - x_0)^2$$

8 MIKROSKOPISCHE THEORIE I: ENERGIE UND TEMPERATUR 124

Die Federkonstante k ist die 2te Ableitung von E_{pot} , d.h.:

$$k = \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial x_r^2}$$

Damit können wir die Kraft bestimmen (Hooksches Gesetz):

$$F = -k(x_r - x_0)$$

Damit können wir die Differentialgleichungen für die Schwingung aufstellen und erhalten also Lösung:

$$x_r(t) - x_0 = A \sin(\omega t)$$

Die Schwingungsfrequenz:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

hängt von der Federhärte und der Masse μ ab. (Die Kreisfrequenz ω ist mit der Frequenz über $\omega = 2\pi\nu$ verbunden).

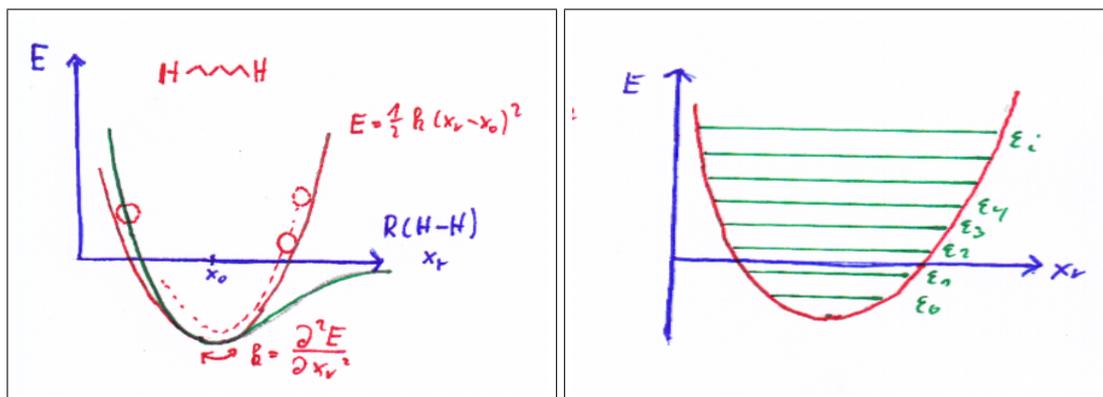


Abbildung 44: Quantenmechanischer harmonischer Oszillator

Ein **klassischer harmonischer Oszillator** hat ein kontinuierliches Energiespektrum, abhängig von A^2 :

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2} k A^2$$

Dagegen ist nach der Quantenmechanik die Energie gequantelt, dies gilt auch für den harmonischen Oszillator, wie in Abb. 44 (rechts) skizziert. Die Lage der Energieniveaus wird in der QM (PCII) zu

$$\epsilon_i = (i + \frac{1}{2}) h \nu$$

berechnet. Man findet zum Einen eine endliche Energie selbst für $i=0$ (Nullpunktsenergie), als auch ein Energiespektrum mit konstanten Energiedifferenzen $h\nu$ (Besonderheit des harmonischen Oszilators).

Das H_2 Molekül hat eine Schwingungsmode, d.h. eine Frequenz. Wenn ein Molekül M Atome hat, so hat es $3M$ Freiheitsgrade (x,y,z Bewegungen der Atome). Auf Translation und Rotation des Gesamtmoleküls entfallen jeweils 3 Freiheitsgrade, daher gibt es nur noch $3M-6$ Freiheitsgrade für die internen Schwingungsbewegungen (lineare Moleküle: $3M-5$).

$$\nu_1, \nu_2 \dots \nu_{3M-6}$$

Ein Molekül kann somit auf $3M-6$ Arten schwingen, man kann es sich als aus $3M-6$ harmonischen Oszillatoren aufgebaut denken und hat die Schwingungsenergie:

$$E(\nu_1, \nu_2 \dots) = \epsilon_i^1 + \epsilon_j^2 + \dots \epsilon_k^{3M-6}$$

Jede Schwingung kann in einem anderen Grund- oder angeregten Zustand i, j, k, \dots sein. D.h. einfach nur, dass jede Schwingung verschiedenen Auslenkungen, die durch unterschiedliche quantisierte Energien charakterisiert sind, haben kann.

Beispiel H_2O : Das Wassermolekül hat 3 Atome, also $3 \times 3 = 9$ Freiheitsgrade. Nach Abzug der 6 Translations- und Rotationsfreiheitsgrade ($\omega_1, \dots, \omega_6$) bleiben noch 3 Freiheitsgrade für interne Vibrationen übrig. Die Atome schwingen nicht einzeln, sondern die **Schwingungsmoden** sind kollektive Bewegungen der Atome, die **Normalmoden** genannt werden, mit den **Schwingungsfrequenzen** $\omega_7 = 1595 \text{ cm}^{-1}$ für die Winkeldeformationsschwingung und $\omega_8 = 3657 \text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische Streck- und $\omega_9 = 3756 \text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische Streckschwingung.

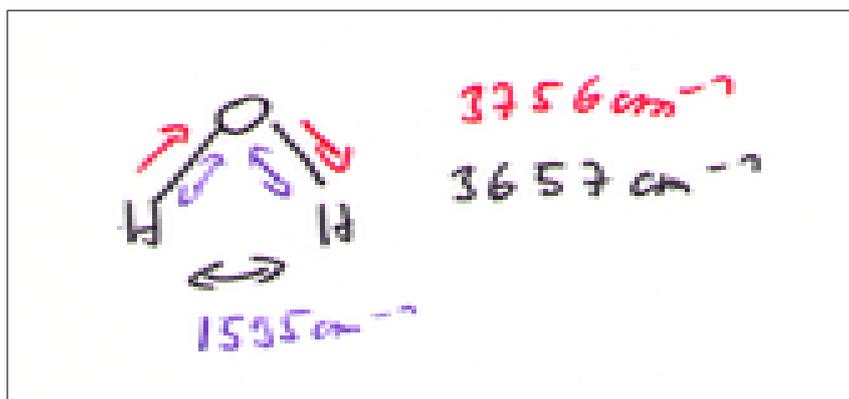


Abbildung 45: Schwingungsmoden des Wassermoleküls

8.3.3 Rotation

Das Gleiche gilt für die Rotation. Ein Karussell kann sich mit beliebigen Winkelgeschwindigkeiten, quantenmechanisch finden wir wieder eine Quantisierung. Es sind nur Rotationen mit bestimmten Winkelgeschwindigkeiten möglich.

Die Rotation ist ein klein wenig aufwendiger zu berechnen. Dennoch benötigt man dafür nur die atomaren Massen und die Struktur des Moleküls ($I = m_a r_a^2 + m_b r_b^2$), um die Energiezustände zu berechnen:

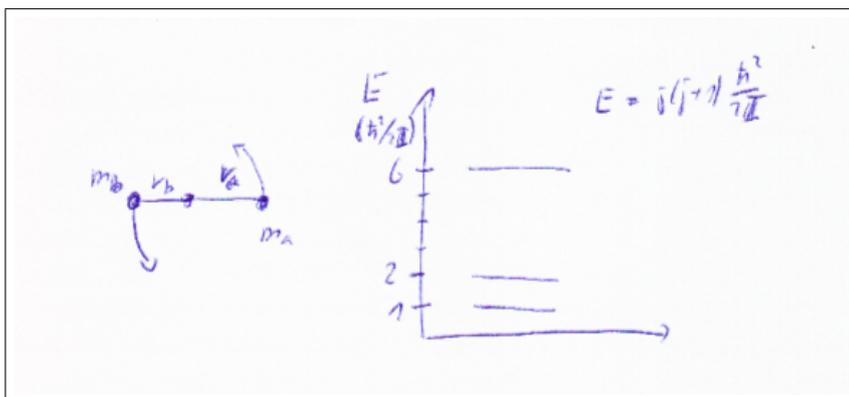


Abbildung 46: Rotationsenergien

$$\epsilon^{rot} = j(j+1)\hbar^2/2I$$

Auch für die Rotation bekommen wir damit ein Bild, in dem die Energie quantisiert ist, wie in Abb. 46 gezeigt.

8.3.4 Translation

Betrachten wir als Beispiel das Molekül H_2 , dessen Schwerpunkt sich mit der Geschwindigkeit v_z bewegen soll, d. h. die kinetische Energie der Translation ist

$$\frac{1}{2}Mv_z^2.$$

Diese wollen wir im Moment noch klassisch betrachten, die Verteilung der kinetischen Energie haben wir oben über die Maxwell-Boltzmann Verteilung bestimmt.

8.3.5 Energiequantisierung

In der klassischen Physik kann ein System (z.B. Erde-Mond, Feder-Masse, Karussell) ein kontinuierliches Spektrum von Energien haben, sobald wir jedoch 'kleine'

Objekte, wie eben auch Moleküle, betrachten, bekommt man ein diskretes Spektrum, wie schematisch in Abb. 47 gezeigt. Charakteristisch ist das Auftreten einer **Nullpunktenergie** E_0 , d.h. es tritt immer eine Schwingung oder Rotation auf, wie wir sehen werden, auch beim absoluten Temperaturnullpunkt $T=0\text{K}$. Die Abstände zwischen den Energieniveaus können gleich sein, wie beim harmonischen Oszillator, oder nach oben größer werden, wie beim Rotor, oder nach oben kleiner werden, wie beim H-Atom. Die Energieabstände sind je nach Problem sehr verschieden, gemeinsam ist die **Quantisierung der Energie**.

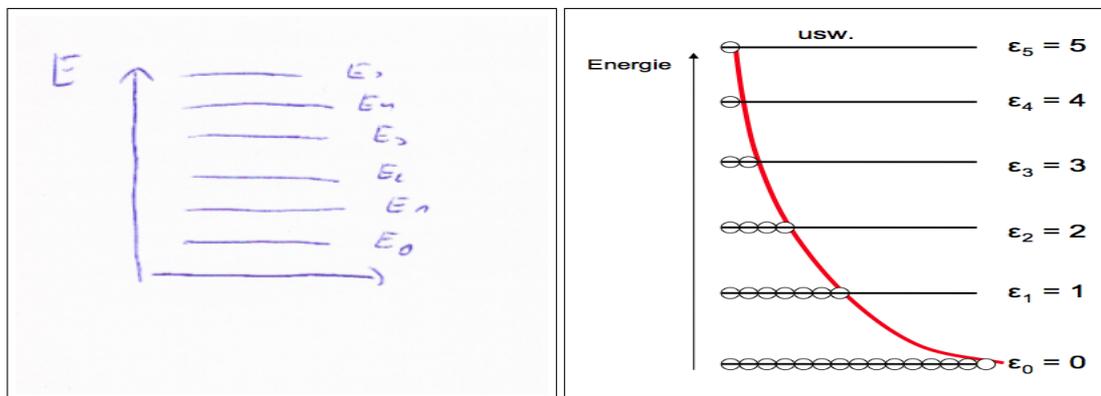


Abbildung 47: Energiespektrum und Besetzung

Tabelle vermittelt einen Eindruck der typischen Energieabstände für optische Anregung, Schwingung und Rotation von Molekülen. Was bedeutet das für die Ther-

	elektronische Spektren	Schwingungsspektren	Rotationsspektren
Spektralbereich	UV-sichtbar (UV/vis)	(Nah-)IR - (Fern-)IR	Mikrowellen
Wellenlänge	150 -700 nm	700 nm - 1mm	1mm - 10 cm
Frequenz (Hz)	$2 * 10^{15} - 4 * 10^{14}$	$4 * 10^{14} - 3 * 10^{11}$	$3 * 10^{11} - 3 * 10^9$
Energie (eV)	8 - 2	$2 - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-5}$
Energie (kcal/mol)	184 - 46	46 - 0.23	$0.023 - 2.3^{-4}$
Energie (kJ/mol)	772 - 193	193 - 0.1	$0.1 - 10^{-3}$

Tabelle 1: Typische Energieabstände zwischen zwei Energieniveaus.

modynamik? Dazu wollen wir zunächst eine Überlegung anstellen:

Wir haben oben gesehen, dass die Verteilung der Geschwindigkeiten durch die MB-Verteilung

$$p \sim \exp(-E_{kin}/kT)$$

gegeben ist. p ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit der Energie E_{kin} zu finden, d.h. es gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass man ein Molekül mit der Geschwindigkeit $v = \sqrt{E_{kin}/2m}$ findet.

Wie ist das beispielsweise mit der Rotation? Betrachten wir mal das Molekül I-H. I ist so schwer, dass man die Rotation als Rotation von H um I betrachten kann. Klassisch betrachtet, kreist H mit einer Geschwindigkeit v um das I-Atom, d.h. es hat eine kinetische Energie E_{kin} . Was ist nun bei einer Temperatur T die Wahrscheinlichkeit, dass H eine bestimmte Geschwindigkeit v hat?

Wir nehmen mal an, dass wir hierzu die MB-Verteilung verwenden können. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass man eine bestimmte Geschwindigkeit auf der Kreisbahn findet, durch:

$$p \sim \exp(-E_{kin}/kT)$$

gegeben. E_{kin} ist aber nicht kontinuierlich, es sind nicht alle Geschwindigkeiten auf der Kreisbahn erlaubt, wegen der Quantisierung nur solche, für die gilt:

$$E_{kin}^j = \epsilon^{rot} = j(j+1)\hbar^2/2I = E_j$$

Es sind also nur bestimmte kinetische Energien erlaubt. Wie wir oben gesehen haben, gibt es eine Grundzustandsenergie. Bei $T=0$ wird das System (elektronisch, Schwingung, Rotation) immer im Grundzustand sein. Was ist nun die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein System in einem angeregten Zustand befindet? Um vom Grund- in den ersten angeregten Zustand zu kommen, muss man die Energiedifferenz

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \hbar^2/2I$$

überwinden, d.h. (für den Rotor)

$$p_1 \sim \exp(-\Delta E/kT) \approx \exp(-\hbar^2/2IkT)$$

Dies kann man analog für eine elektronische oder Schwingungsanregung aufschreiben. Ob der 1. 2. ... Zustand bei einer bestimmte Temperatur angeregt ist, liegt damit an der Exponentialfunktion

$$\exp(-\Delta E/kT)$$

d.h. an dem Verhältnis von ΔE und kT . Für kT errechnet man folgende Werte bei Raumtemperatur ($25^\circ C$):

$$kT = 0.0256eV = 2.48kJ/mol = 0.593kcal/mol$$

Für $T=0$ wird der Nenner unendlich, d.h. der Exponent $=0$. Damit wird $p_0 = 1$, bei $0K$ ist nur der Grundzustand besetzt. Für $\Delta E = kT$ erhält man:

$$\exp(-\Delta E/kT) = 1/e \approx 1/3$$

Mit $p_1 \sim 1/3$ sind dann ein Teil der Moleküle in den ersten angeregten Zustand E_1 . Als Ergebnis erhält man ein Bild der Besetzung, wie in Abb. 47 (rechts) gezeigt.

Tabelle 1 macht deutlich, dass bei Raumtemperatur keine elektronischen Zustände angeregt sein werden, jedoch sicher einige Schwingungszustände und viele Rotationszustände. Dies liegt an den typischen Energiedifferenzen, die bei den beiden im Bereich von kT liegen.

Die Diskussion an dieser Stelle ist eher heuristisch und soll auf das Kommende vorbereiten. Dennoch sind die zentralen Einsichten, die Quantisierung und Besetzung betreffend, richtig. Die Ableitung der Verteilungsformel wird im nächsten Kapitel geschehen

8.4 Zusammenfassung

- **Ideales Gas:** Volumen und Druck eines idealen Gases sind relativ einfach auszurechnen, diese folgen direkt aus den mechanischen Größen. Wenn wir eine Geschwindigkeitsverteilung ableiten, gelingt uns eine Identifizierung der mittleren Geschwindigkeiten mit der Temperatur. Im Gleichgewicht, wenn eine bestimmte Temperatur herrscht, haben die Gasteilchen eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung. Diese ist gausförmig. Anders herum: nur wenn die Geschwindigkeitsverteilung gausförmig ist, sind wir im Gleichgewicht und eine Temperatur ist thermodynamisch überhaupt definiert. Um dies herzuleiten, benötigen wir aber die Thermodynamik. Wir haben ja die Gasgleichung $pV = nRT$ verwendet, d.h. wir mussten schon wissen, was Temperatur ist, um diese mit den mittleren Geschwindigkeiten zu identifizieren. Zudem mussten wir bei der Ableitung der MB-Verteilungsfunktion die Thermodynamik erneut bemühen. Ohne die Kenntnis der Thermodynamik hätten wir nicht sagen können, was das γ in der MB-Verteilung überhaupt ist. Damit setzt unsere neue **statistische Theorie der Wärme** die Thermodynamik an zentralen Stellen voraus. Auf keinen Fall kann man sagen, wir hätten abgeleitet, was Temperatur ist. Mikroskopisch äußert sich Temperatur als Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate. Sie ist also nicht einmal eine direkte Größe, sondern entsteht erst durch eine zusätzliche mathematische Operation, die Mittelung.²⁷
- **Reales Gas:** Die Wechselwirkung der Gasatome untereinander durch das VdW Potential führt zu einer Modifikation des Druckes p und des Volumens V in der idealen Gasgleichung. Die resultierende Zustandsgleichung beschreibt auch den Phasenübergang flüssig-gasförmig.

²⁷Es ist eigentlich noch komplexer: in der rigorosen Version der statistischen Mechanik ist Temperatur keine Eigenschaft eines Systems, sondern errechnet sich aus dem Mittelwert eines Ensembles, einer Vielzahl von Systemen.

- **Mehratomige Moleküle:** Hier kommen zu der Translationsbewegung noch zwei weitere innere Freiheitsgrade hinzu, die Rotation und Vibration. Elektronische Anregungen müssen bei 300K nicht berücksichtigt werden. Die neuen Freiheitsgrade sind jedoch **quantisiert**, d.h. nicht alle Amplituden der Schwingung und nicht alle Drehimpulse bei der Rotation sind erlaubt. Die Energie ist diskret, es sind diskrete Energieniveaus E_i möglich, die klassisch gesehen diskreten Schwingungsauslenkungen und diskreten Drehgeschwindigkeiten entsprechen. Es stellt sich die Frage, wieviele solcher Zustände bei einer Temperatur T besetzt sind. Dies haben wir zunächst heuristisch unter Verwendung der MB-Verteilung diskutiert, nun muss das noch genauer hergeleitet werden.

9 Mikroskopische Theorie II: Entropie

In dem letzten Kapitel haben wir gesehen, dass sich Temperatur und Energie mikroskopisch, d.h. aus den Orten und Geschwindigkeiten der Teilchen, berechnen lassen. Für das ideale Gas ist das relativ einfach, beim realen Gas muss man noch die Wechselwirkungsenergie berücksichtigen, und bei Molekülen muss man noch die Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade berücksichtigen. Dies führte uns zu einer quantenmechanischen Beschreibung.

Die Entropie ist jedoch die für die Thermodynamik zentrale Größe. Daher müssen wir diese auch mikroskopisch darstellen. Das ist die Aufgabe dieses Kapitels. Dazu betrachten wir wieder die wichtigen Beispielsysteme aus Kapitel 5.1 wie in Abb. 48 skizziert. $f(v)$ ist die MB-Geschwindigkeitsverteilung und $g(x)$ ist die Ortsverteilung der Gasatome. Analog zu $f(v)$ ist durch $g(x)$ die Wahrscheinlichkeit bestimmt,

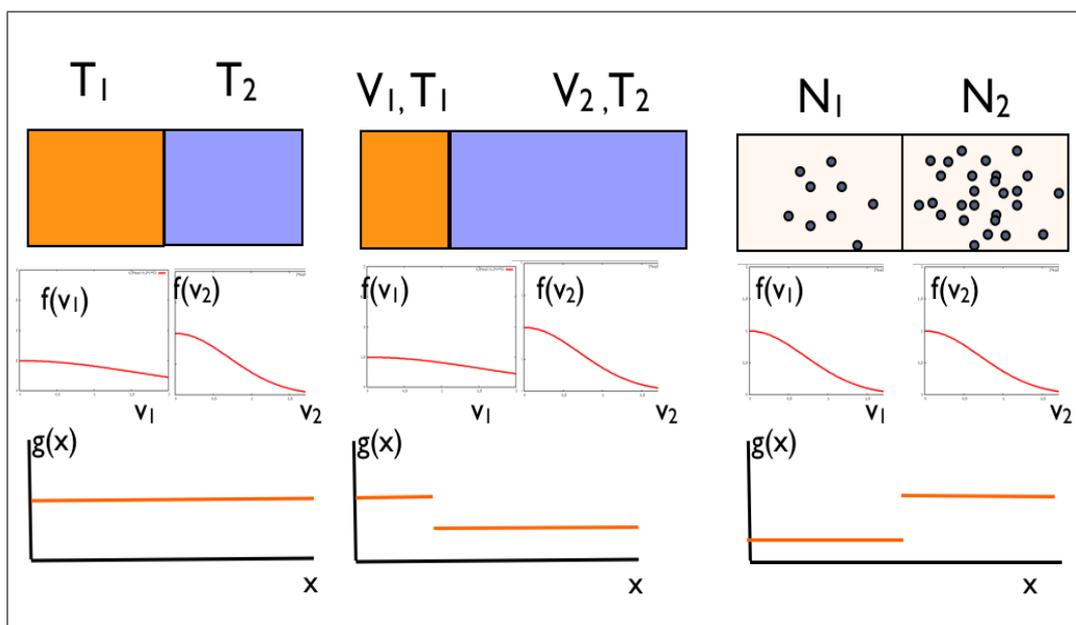


Abbildung 48: Druck- und Temperaturlausgleich: die Verteilungen $f(v)$ und $g(x)$ geben die Wahrscheinlichkeit an, im jeweils linken oder rechten Kasten ein Teilchen mit der Geschwindigkeit v und Ort x zu finden. Eine höhere Temperatur entspricht einer flacheren, aber breiteren Verteilung der v . Die örtliche Verteilung der Teilchen, gegeben durch $g(x)$, soll innerhalb der Kästen jeweils gleichmäßig, kann aber auf der linken und rechten Seite am Anfang unterschiedlich sein.

ein Teilchen am Ort x zu finden. Wenn wir annehmen, dass die Geschwindigkeit

nicht vom Ort abhängt und umgekehrt, können wir eine Funktion $F(x,v,t)$ bilden.

$$F(x, v, t) = f(v, t) * g(x, t)$$

Der Index gibt einen Zeitpunkt an, da sich die Verteilung mit der Zeit t ändern wird, sobald wir die Ausgleichsprozesse starten. Für die unterschiedlichen Probleme haben wir jeweils eine unterschiedliche v - und x - Verteilung in den einzelnen Systemen. Z. B. für das Problem des Temperaturlausgleichs: Hier soll die Teilchenzahl auf beiden Seiten gleich sein, ebenso ist V sind gleich, nur die Temperatur und der Druck sind unterschiedlich. Damit ist $g(x)$ auf beiden Seiten gleich, jedoch die $f(v)$ unterschiedlich.

Wenn man nun eine **MD** aus den obigen Anfangszuständen, z. B. für ein reales Gas wie im letzten Kapitel beschrieben, startet, wird sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand einstellen. In diesem wird $g(x)$ in beiden Kästen gleich sein und, vor allem, wird sich der Temperaturlausgleich darin ausdrücken, dass für beide Seiten die gleiche MD-Verteilung gefunden wird.

Da man im 19. Jahrhundert noch keine MD durchführen konnte, hat Boltzmann eine Gleichung für die Funktion $F(x,v,t)$ vorgeschlagen, die **Boltzmann-Gleichung**. Wenn man die Funktion zu einer Anfangszeit t_0 , $F(x,y,t_0)$ kennt, kann man sie damit für spätere Zeiten berechnen. Am Anfang muss die Funktion keiner MB-Verteilung für die Geschwindigkeiten gehorchen, auch können die Teilchen auf beiden Seiten ungleichmäßig verteilt sein. Im GG sollte aber für die Geschwindigkeiten v eine MB-Verteilung resultieren und, bei der Diffusion eine gleichmäßige Teilchenverteilung herauskommen, das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Funktion die Form der MB-Verteilung annimmt. So weit - so gut. Aber was ist mit der Entropie? Boltzmann schlug vor, eine Funktion H wie folgt zu definieren:

$$H(t) = \int F(x, v, t) \ln F(x, v, t) dx dv \quad (9.1)$$

Die Entropie sollte $-H$ entsprechen. Die Form $F \cdot \ln(F)$ sieht zunächst ungewöhnlich aus, wir werden sie weiter unten bei unserer Ableitung wiederfinden.²⁸

Nun kann man heute das System mit einer MD beschreiben, und daraus dann die Verteilungsfunktion $F(x,v,t)$ bestimmen. Die MD zeigt, dass das System tatsächlich in ein Gleichgewicht läuft, die Funktion $F(x,v,t)$ also die Form der MB-Verteilung annimmt. Das Problem ist jedoch, dass die Funktion H konstant bleibt, im Gegensatz zu der Annahme von Boltzmann.²⁹ Dass die Boltzmann-Gleichung einen

²⁸Wir haben auch schon gesehen, dass die Mischentropie durch $\sum_i x_i \ln x_i$ gegeben ist, das nur als vorläufige Motivation der Form von H .

²⁹Dies wurde schon sehr früh, auch ohne MD gesehen. Die Diskussion um die Boltzmann-Gleichung gibt es also schon seit Anfang an.

Anstieg von $-H$ beschreibt, ist einfach einer Näherung zuzuschreiben die Boltzmann bei der Herleitung dieser Gleichung gemacht hat. Diese Näherung ist aber nicht mikroskopisch fundiert. Die Kontroverse um die Boltzmann-Gleichung und die mikroskopisch definiert Entropie dauert bis heute an.

Nach vielen Jahren der Forschung hat Boltzmann dann die Form seines Arguments geändert und einen Vorschlag gemacht, der konzeptionell wesentlich komplexer ist, sich aber durchgesetzt hat. Um das zu verstehen bietet es sich an, eine diskrete Variante des Gases zu betrachten, wie in Abb. 49 gezeigt. Wir teilen das Volumen des Behälters in M Teilvolumina, dann kann man sich die N Atome auf die M Volumina verteilt vorstellen. In jedem Teilvolumen V_i (Boxen) seien n_i Atome. Um das Prinzip zu diskutieren ist es sinnvoll, das Problem durch einfache Modelle zu illustrieren. Daher ist in der Abbildung auch eine 2D und 1D Variante gezeigt, die wir im Folgenden nutzen wollen.

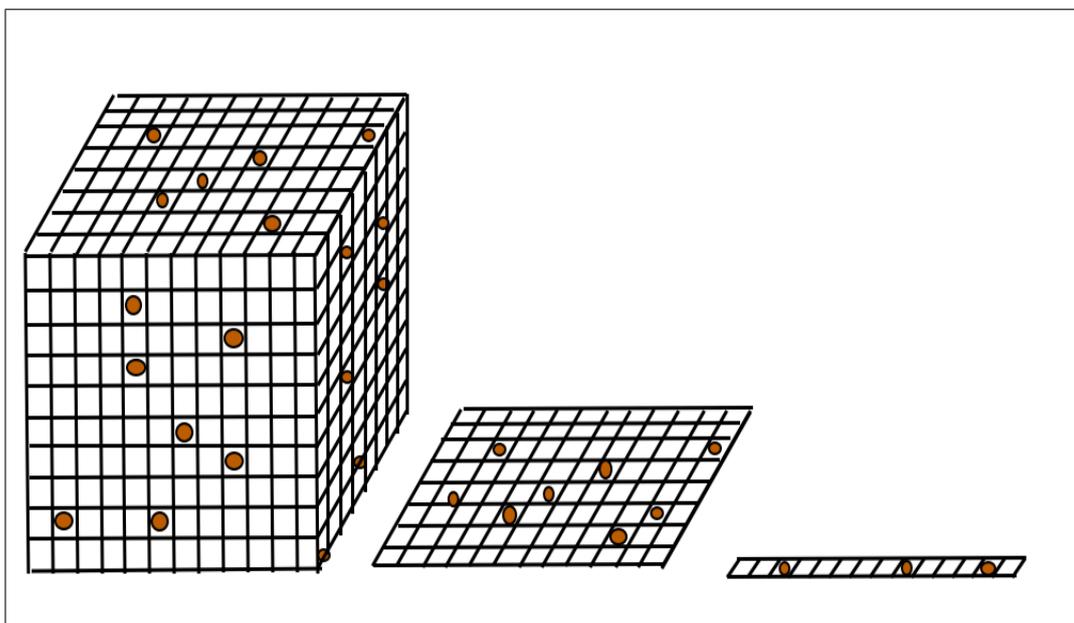


Abbildung 49: 'Gittergas' in 3D, 2D und 1D. In 3D gibt es M Volumina, in denen sich Gasatome aufhalten können, d.h. es handelt sich um eine diskrete Variante des idealen Gases.

Nun wollen wir den **Makrozustand** als den **thermodynamischen Zustand** definieren, der durch p , V , T und N (oder n) beschrieben ist. Neu einführen wollen wir den Begriff des **Mikrozustands**. Dieser soll in diesem Beispiel die Verteilung der Teilchen auf die Boxen beschreiben.

Nun kann man sich leicht vorstellen, dass für ein bestimmtes p , V , T UND N , eine Vielzahl von Verteilungen der Teilchen auf die Boxen möglich ist. Diese Zahl

wollen wir W nennen.

Das Konzept ist an dem 1D Modell erläutert. Wenn wir 5 Boxen haben und darauf 3 Teilchen verteilen, ergeben sich 10 Möglichkeiten, wie in Abb. 50 illustriert, wir finden $W=10$.

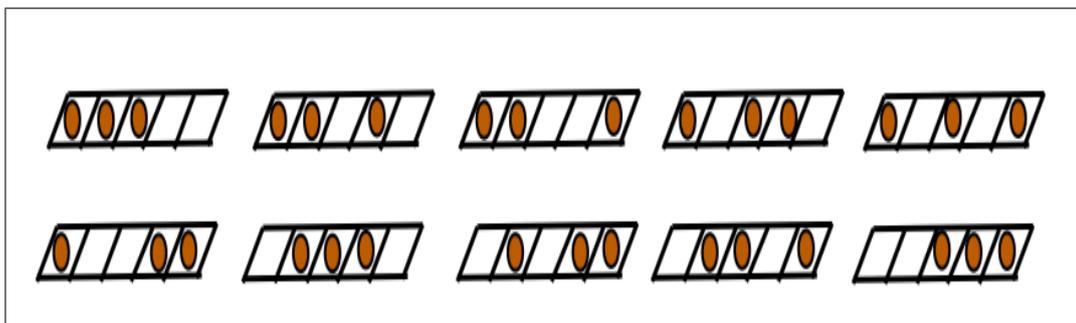


Abbildung 50: 1D 'Gittergas': Es gibt 10 Möglichkeiten, 3 Atome auf 5 '1D-Volumina' zu verteilen. Alle 'mikroskopischen' Konfigurationen, Mikrozustände genannt, entsprechen dem gleichen 'Makrozustand' (p, V, T): gleiches T heißt gleiche Geschwindigkeitsverteilung, gleiches V ist gleiche Anzahl der Boxen und gleicher Druck $p = N/V$.

Boltzmanns bedeutende Einsicht war nun, dass sich das Gleichgewicht in der Weise einstellen wird, dass die Zahl W maximal wird.

Dies ist ein Postulat, motiviert aus einer jahrzehntelangen Beschäftigung mit dem idealen Gas.

In den oben beschriebenen Ausgleichsprozessen kann ich für den Anfangszustand, der ein Nichtgleichgewichtszustand ist, die Zahl W bestimmen, z.B. durch Einteilen der linken und rechten Seite jeweils in M Boxen. Damit kann man W_{anfang} bestimmen. Das Gleiche macht man für den Endzustand und erhält W_{end} . Wenn der Anfangs- mit dem Endzustand durch einen spontanen, irreversiblen Prozess verbunden ist, so wird $W_{\text{end}} > W_{\text{anfang}}$ sein. **W ist also das mikroskopische Analogon zu S !**

Beispiel:

Nehmen wir unser 1D Gittergas. Am Anfang sollen 3 Atome auf 3 Boxen verteilt sein. Dazu gibt es nur eine Verteilung, $M=1$. Das Gas soll isotherm expandieren auf 5 Boxen, hier gilt $M=10$. Dieser Expansionsprozess ist also durch eine Vergrößerung von M begleitet.

Diese Argument für die Expansion ist allgemein. Nehmen wir das 3D Gas mit 100 Atomen und $50 * 100 * 100$ Gitterplätzen im rechten Volumen. Wenn sich das Gas ausdehnt auf das doppelte Volumen, so sind dann $100 * 100 * 100$ Gitterplätze für 100 Atome möglich, die Anzahl der mikroskopischen Konfigurationen explodiert. Wir werden sehen, dass dies allgemein für jeden spontanen Prozess gilt, auch für den irreversiblen Temperatenausgleich. W nimmt bei spontanen Prozessen zu.

Damit haben wir ein **mikroskopisches Analogon** zu S postuliert, jetzt müssen wir noch Folgendes machen:

- Wir brauchen einen formelmäßigen Zusammenhang, das wird die berühmte Boltzmannformel sein:

$$S = k \ln W \quad (9.2)$$

- Wir müssen zeigen, dass $k \ln W$ die gleichen Eigenschaften wie S hat, dass es extensiv ist etc.
- Wir müssen zeigen, dass für $k \ln W$ die bekannten thermodynamischen Relationen gelten wie

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \rightarrow \frac{\partial k \ln W}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

usw. (für die anderen Eigenschaften von S). So kann man beispielsweise zeigen, dass aus $k \ln W$ mit den bekannten thermodynamischen Manipulationen die idealen und realen Gasgleichungen ableitbar sind. $k \ln W$ ist also dem thermodynamischen S gleichwertig. Insbesondere können wir die **Boltzmann Verteilung** ableiten, das diskrete Analogon zur MB-Verteilung, wie im letzten Kapitel schon angesprochen.

Bitte beachten:

- wir haben nicht gesagt, warum W größer wird. Das haben wir aber bei der Entropie auch nicht gemacht. Es ist ein zentraler Fakt der Natur, dass S bei spontanen Prozessen größer wird. Das mikroskopische Analogon dazu ist, dass W bei spontanen Prozessen größer wird.
- Wir haben nichts über die Dynamik des Systems gesagt. Es gibt keine Funktion von x und v , die entlang des spontanen Prozesses monoton kleiner (oder größer) wird, so wie sich Boltzmann das Anfangs dachte. Wir betrachten

einfach die Anfangs- und Endzustände ³⁰, und berechnen die Anzahl der Mikrozustände W . Alle spontanen Prozesse in der Natur verlaufen so, dass W größer wird.

Dies ist nun unser zentrales Naturgesetz, der 2. HS in seiner mikroskopischen Variante.

9.1 Kombinatorik

Wir haben oben die Zahl der Mikrozustände eingeführt, und sie für ein einfaches 1D Beispiel mit 5 Boxen bestimmt. Für große M ist das nicht mehr so einfach möglich, wie bestimmt man W , wenn man N Teilchen auf M Boxen verteilen will, und M und N große Zahlen sind. Dazu benötigen wir ein bisschen Kombinatorik. Wir werden Fragen stellen wie folgt:

- Was ist die Gesamtzahl der Möglichkeiten, die Buchstaben w, x, y und z zu kombinieren?

$$W = 4 * 3 * 2 * 1 = 4! = 24$$

- Wieviele Möglichkeiten gibt es, die 26 Buchstaben des Alphabets in ein Wort mit 26 Buchstaben anzuordnen?

$$W = 26 * 25 * 24 * \dots * 2 * 1 = 26!$$

Beim ersten Buchstaben hat man 26 Möglichkeiten, beim Zweiten 25 usw. Daher bekommt man die $26!$ Bei diesem Beispiel sind alle Objekte (Buchstaben) unterschiedlich.

- Was ist die Gesamtzahl der Möglichkeiten, zwei Bananen (B) und einen Apfel (A) auf drei Leute zu verteilen?

Hier hängt es davon ab, ob beide Bananen gleich sind, oder nicht, eine könnte z.B. schon etwas angegammelt sein, sodass es einen Unterschied macht, welche Banane man bekommt:

(i) Bananen unterschiedlich:

$$B_1 B_2 A \quad B_2 B_1 A \quad B_1 A B_2 \quad B_2 A B_1 \quad A B_1 B_2 \quad A B_2 B_1$$

Also $W = 6$ Möglichkeiten, d.h.

$$W = 3 * 2 * 1 = 3!$$

³⁰Wie in der Thermodynamik auch, wo wir zwischen diesen beiden Zuständen einen reversiblen Ersatzprozess betrachtet haben!

(ii) Bananen gleich:

Im Prinzip gibt es die Möglichkeiten:

$$BBA \quad BAB \quad ABB$$

Wenn wir die obige Formel $W=3!$ nehmen überzählt man die Anzahl der Möglichkeiten um $(2!)$ da sie bei jeder der drei Möglichkeiten BBA, BAB und ABB noch $(2*1) = (2!)$ Möglichkeiten der Verteilung der B's hinzuzählt. Das Ergebnis ist um $2!$, d.h. um die Anzahl der Vertauschungen der identischen Bananen zu groß. Daher muß man in einem solchen Fall durch $2!$ teilen. Damit finden wir, wenn die B's **nicht unterscheidbar sind** (d.h. nicht unterschieden werden sollen):

$$W = \frac{3!}{2!} = 6/2 = 3$$

- Wenn ich als 2 gleiche Bananen und 2 gleiche Äpfel auf vier Personen verteile, überzähle ich bei $W = 4!$ genau um die Vertauschungen der Äpfel und der Bananen, d.h. man erhält:

$$W = \frac{4!}{2!2!} = 24/4 = 6$$

Allgemein findet man, wenn man N Objekte auf t Gruppen aufteilen soll, wobei jede Gruppe n_i Objekte enthält die nicht unterscheidbar sein sollen:

$$W = \frac{N!}{n_1! * n_2! * \dots * n_t!} \quad (9.3)$$

Beispiele:

- Sie werfen 4 mal eine Münze. Wie oft haben sie 3 mal K?

$$W = \frac{N!}{n_K! n_Z!} = \frac{4!}{3!1!} = 24/6 = 4$$

Dieses Beispiel ist analog zu den Äpfeln und Bananen. Bananen entsprechen K, Äpfel dem Z und die Anzahl der Leute entspricht der Anzahl der Würfe. Da alle K 'gleich' sind, man also keinen Unterschied zwischen den K machen kann, würde man die Anzahl der Kombinationen 'überzählen, wenn man nur $N!$ nimmt.

Wie oft haben sie 2 mal K?

$$W = \frac{N!}{n_K! n_Z!} = \frac{4!}{2!2!} = 24/4 = 6$$

Sie werfen 117 mal eine Münze. Wie oft haben sie 36 mal K?

$$W = \frac{N!}{n_K! n_Z!} = \frac{117!}{36!81!} = 1.84 * 10^{30}$$

9.2 Die maximale Anzahl an Mikrozuständen

Wir wollen dies an den einfachen 1D Modellen demonstrieren. Abb. 51 (links) illustriert, wie sich W mit dem Volumen ändert. Der Druck ist die 'Kraft', die zur Maximierung der Entropie führt (Kap. 5.1), mikroskopisch drückt sich das durch großes W aus. Beim Mischen wird W maximal, wenn die Anzahl der Teilchen gleich groß ist, wie in Abb. 51 (rechts) zu sehen.

Bei strikter Trennung ist $W=1$. Für 1 blaues Teilchen auf der linken Seite ist:

$$W = \frac{4!}{1!3!} \frac{4!}{1!3!} = 16$$

Für Gleichverteilung erhält man:

$$W = \frac{4!}{2!2!} \frac{4!}{2!2!} = 36$$

Diese einfache Modelle sollen nur das Prinzip illustrieren. Wenn man das für große

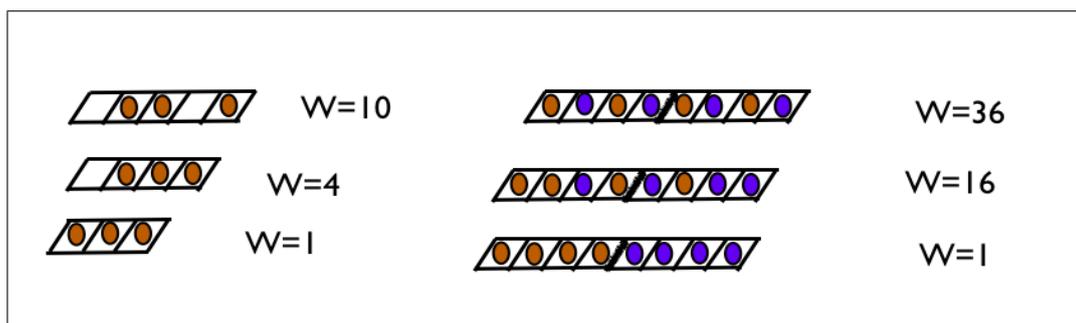


Abbildung 51: 1D Modell für Expansion und Mischen. Links ist die Expansion zu sehen, rechts das Mischen.

Zahlen durchführt sieht man, dass W im GG exorbitant angestiegen ist.

9.3 Das Maximum der Verteilung

Wir berechnen die **Anzahl der Mikrozustände W** , d.h. die Anzahl der Möglichkeiten N Teilchen auf M Gitterplätze zu verteilen als:

$$W = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (9.4)$$

Wir betrachten das Problem in Abb. 48 (rechts) und nehmen an, dass alle Teilchen anfangs nur auf der linken Seite sind. Wir wählen zur Illustration $N=10$ und M

= 60. Wieviele Möglichkeiten gibt es, die 20 Teilchen nur auf die 30 Gitterplätze auf der linken Seite (Beispiel Abb. 48 rechts) verteilt zu finden.

$$W_{links} = \frac{30!}{10!20!} = 3 * 10^7$$

Die Anzahl der Möglichkeiten 0 Teilchen auf 30 Gitterplätze rechts zu verteilen:

$$W_{rechts} = \frac{30!}{0!30!} = 1$$

Damit ist die Gesamtzahl am Anfang:

$$W_{anfang} = W_{links} * W_{rechts} = 3 * 10^7$$

Nach dem Ausgleichsprozess haben sich die Teilchen auf die 60 Gitterplätze verteilt.

$$W_{ende} = \frac{60!}{10!50!} = 7.5 * 10^{10}$$

Die Anzahl W_{ende} ist also um Größenordnungen größer als am Anfang. Wenn man nun richtig große Zahlen nimmt, werden die Unterschiede exorbitant.

W_{ende} gibt die Zahl aller Mikrozustände der 10 Teilchen im Gesamtvolumen an. Alle Mikrozustände sind gleichwahrscheinlich, d.h. das Gas befindet sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in einem der Zustände. Die Gasatome bewegen sich, und alle Konfigurationen werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit durchlaufen.

Und dazu gehören natürlich auch die Konfigurationen, in denen das Gas nur auf der linken Seite ist. Was ist also die Wahrscheinlichkeit, alle Gasatome nur auf der linken Seite zu finden? Jede Konformation auf der linken Seite hat eine ebenso große Wahrscheinlichkeit wie die Konformationen, bei denen das Gas gleichverteilt ist. Aber die Anzahl der letzteren Konformationen ist wesentlich größer.

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Gas nur auf der linken Seite ist, ist durch

$$p_{links} = \frac{W_{anfang}}{W_{end}} = 0.002$$

Nehmen sie nun große Zahlen für N und M, und diese Wahrscheinlichkeit wird verschwindend klein. Damit kann man verstehen, warum man immer die Gleichverteilung findet, und niemals den Anfangszustand wieder entstehen sieht. Dieser ist zwar prinzipiell möglich, aber die Wahrscheinlichkeit verschwindend klein.

Das Wirken der Entropie enthüllt sich auf mikroskopischer Ebene als das Gesetz der großen Zahlen. Im Prinzip können Prozesse, die der 2.HS der Thermodynamik verbietet, stattfinden, sie sind nur sehr unwahrscheinlich. Wir haben das bisher für die Diffusion des Gases betrachtet, Analoges gilt auch für den Druck- und Temperaturengleich und das Mischen. Das wollen wir einmal für das Modellsystem betrachten.

9.4 $S = k \ln W$

Betrachten wir wieder 2 Subsysteme A und B mit W_A und W_B . Für das Gesamtsystem gilt:³¹

$$W_{ges} = W_A * W_B$$

Andererseits ist die Entropie eine **extensive Größe**,

$$S_{ges} = S_A + S_B$$

Wenn wir nun die **Boltzmann-Gleichung**

$$S = k \ln W \tag{9.5}$$

verwenden, sehen wir dass das so definierte S extensiv ist:

$$S = k \ln W_{ges} = k \ln W_A + k \ln W_B = S_A + S_B$$

$\ln W$ ist dimensionslos, d.h. das

$$k = 1.38 * 10^{-23} \frac{J}{K} \tag{9.6}$$

gibt der mikroskopischen Entropie ihre Dimension.

9.5 Anwendung auf das ideale Gas

Für das ideale Gas können wir schreiben:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{pdV}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{nR dV}{V}$$

d.h.

$$S(V_2, T_2) - S(V_1, T_1) = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \frac{V_2}{V_1}$$

9.5.1 Isotherme Expansion

Betrachten wir zunächst $T = \text{konst}$, $V_2 = 2V_1$, eine **isotherme Volumenverdopplung**. Dann ist:

$$S(V_2, T) - S(V_1, T) = \Delta S = nR \ln 2 = Nk \ln 2$$

Wenn wir das Volumen verdoppeln, verdoppeln wir das Volumen, das jedem Molekül zur Verfügung steht. Die Entropie erhöht sich um $Nk \ln 2$, d.h. sie erhöht sich **pro Molekül um $k \ln 2$!** Wie sieht das mit der mikroskopischen Entropie aus?

³¹Dies gilt eigentlich nur für sehr große Systeme.

Wir berechnen zuerst die Entropie für das Volumen V des Gittergases. Dieses Volumen ist in M Volumina v_0 unterteilt, auf das wir N Teilchen verteilen:

Stirling-Näherung: ($\ln(m!) = m * \ln(m) - m$, für große m):

$$\begin{aligned} S(V) &= k \ln \frac{M!}{N!(M-N)!} = k \ln M! - k \ln N! - k \ln (M-N)! = \\ &= kM \ln M - kM - kN \ln N + kN - k(M-N) \ln (M-N) + k(M-N) = \\ &= kM \ln M - kN \ln N - k(M-N) \ln (M-N) \end{aligned}$$

Mit der 'Konzentration' $c = N/M$ erhält man:

$$S(V) = -kM [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)]$$

Für das ideale Gas betrachten wir eine sehr große 'Verdünnung', d.h. $c \ll 1$ und der 2. Term verschwindet wegen $\ln(1-c) \approx \ln 1 = 0$:

$$S(V) = -kM c \ln c = -kN \ln c$$

Nun berechnen wir ($c_2 = 0.5c_1$):

$$\begin{aligned} S(V_2, T) - S(V_1, T) &= -kN \ln c_2 + kN \ln c_1 = -kN \left(\ln \frac{c_1}{2} - \ln c_1 \right) = \\ &= -kN \ln \frac{c_1}{c_1 2} = kN \ln 2 \end{aligned}$$

Damit erhalten wir den gleichen Wert, wie oben thermodynamisch berechnet. Dies zeigt, dass der Ansatz $\ln W$ mit der Konstanten k die richtige Wahl ist.

Wir können auch die Zustandsgleichung für das ideale Gas bestimmen.

Thermodynamik:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

Mikroskopische Entropie:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{dM}{dV} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{M}{V} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{1}{v_0}$$

Mit den Volumina v_0 der Boxen. M Boxen mit dem Volumen v_0 ergeben das Gesamtvolumen.

$$\frac{dV}{dM} = \frac{V}{M} = v_0$$

Damit können wir berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial M} &= -kN \frac{\partial \ln c}{\partial M} = -kN \frac{\partial \ln(N/M)}{\partial M} = k(N/M) \\ \frac{p}{T} &= \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{1}{v_0} = k(N/M) \frac{M}{V} = \frac{kN}{V} \end{aligned}$$

D.h., wir erhalten für das ideale Gas:

$$pV = NkT$$

9.5.2 Isochore Erwärmung

Betrachten wir nun $V = \text{konst}$, $T_2 = 2T_1$, eine **isochore Temperaturverdopplung**. Dann ist:

$$S(V, T_2) - S(V, T_1) = \Delta S = C_V \ln 2$$

Mit $C_V = \frac{3}{2}Nk$ erhöht sich die Entropie pro Molekül um $\frac{3}{2}k \ln 2$, wenn wir die Temperatur verdoppeln. Wie kann man das mit Hilfe von $S = k \ln W$ verstehen? Was ist W in diesem Fall?

Wir haben für das ideale Gas abgeleitet ($v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$):

$$\frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle + \frac{m}{2} \langle v_y^2 \rangle + \frac{m}{2} \langle v_z^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

Wieviele Geschwindigkeitszustände gibt es für das ideale Gas bei einer bestimmten Temperatur? Nehmen wir als Maß für die maximale Geschwindigkeit $v_{rms} =$

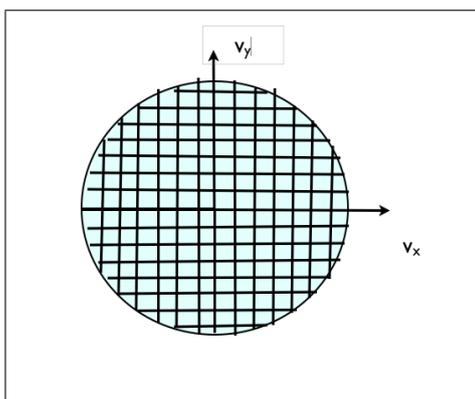


Abbildung 52: Einteilung der Geschwindigkeiten in kleine Geschwindigkeitsbereiche. Dies ist eine Diskretisierung, die eine Abzählung der verschiedenen Geschwindigkeitszustände ermöglicht.

$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ und betrachten, wieviele Geschwindigkeitszustände mit $v < v_{rms}$ möglich sind. Um den Gedanken zu verstehen, betrachten wir einmal nur ein 2D Problem, wie in Abb. 52 dargestellt. Wir haben v_x und v_y in Intervalle geteilt und erhalten dadurch M Kästchen, die mögliche Geschwindigkeiten der Teilchen angeben. Die maximale Geschwindigkeit ist durch v_{rms} , den Kreisradius gegeben.³² Die N Teilchen kann man wieder auf die M Kästchen verteilen, d.h. ihnen je nach Kästchen die Geschwindigkeiten zuweisen.

Die Frage ist nun, wie sich die Anzahl der Kästchen M , und damit die Anzahl der Mikrozustände W pro Teilchen erhöht, wenn man T erhöht.

³²Nach der MB-Verteilung gibt es keine maximale Geschwindigkeit. Diese Einteilung dient nur der Illustration.

In 2D nimmt die Anzahl mit der Kreisfläche zu, d.h. mit $\pi v_{rms}^2 = \pi \langle v^2 \rangle$. In 3D nimmt die Anzahl der Mikrozustände für jedes Teilchen proportional zum Kugelvolumen zu,

$$W \sim V = \frac{4}{3}\pi v_{rms}^3$$

Für das ideale Gas haben wir:

$$\frac{3}{2}kT_1 = \frac{m}{2}v_{rms-1}^2 \rightarrow \frac{3}{2}k(2T) = \frac{m}{2}2v_{rms-1}^2 = \frac{m}{2}(\sqrt{2}v_{rms-1})^2$$

$$M_2 \sim V_2 = \frac{4}{3}\pi(\sqrt{2}v_{rms-1})^3 = 2^{3/2}V_1 \rightarrow M_2 = 2^{3/2}M_1$$

Die Thermodynamik sagt, dass sich die Entropie pro Molekül bei Temperaturverdoppelung um $\frac{3}{2}k\ln 2$ erhöht. Wir haben gerade gesehen, dass die Anzahl der Mikrozustände pro Teilchen W_2 , die Geschwindigkeit betreffend, um $2^{3/2}$ steigt.

$$\frac{S(V, T_2) - S(V, T_1)}{N} = k\ln W_2 - k\ln W_1 = k\ln(2^{3/2}M_1) - k\ln M_1 = k\ln 2^{3/2} = \frac{3}{2}k\ln 2$$

9.6 Verteilung bei maximalem W

Nun wollen wir noch den Temperatenausgleich betrachten. Wir haben gerade beim idealen Gas die Geschwindigkeiten diskretisiert, dies bedeutet aber nichts anderes, als die kinetische Energie zu quantisieren. In der klassischen Physik ist dies ein künstlich anmutender Vorgang, in der Quantenmechanik aber selbstverständlich, wie wir im letzten Kapitel gesehen haben. Wir wollen daher in der weiteren Diskussion immer von quantenmechanischen Zuständen ausgehen.

Betrachten wir als vereinfachtes Modell 3 Moleküle mit jeweils 3 Quantenzuständen (Dies sind allgemein quantisierte Vibrations- Rotations- oder Translationsbewegung). Bei 0K sind alle Moleküle im Zustand $E=0$, wenn die Energie ϵ z.B. in Form von Wärme zugeführt wird, gibt es schon drei Mikrozustände, für $E=2\epsilon$ ist

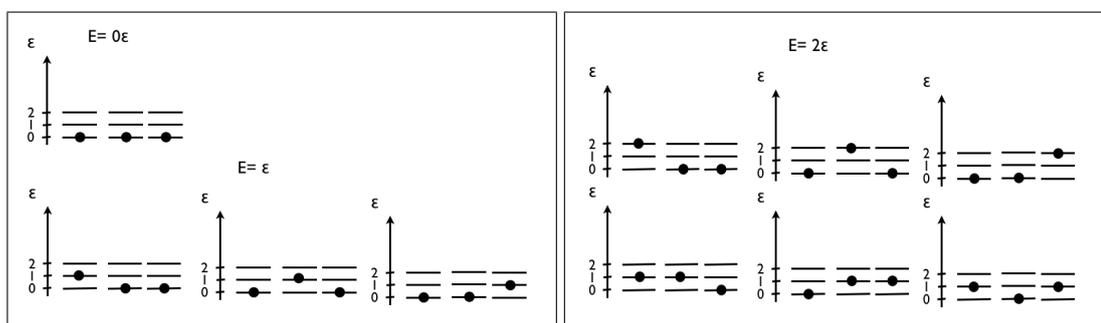


Abbildung 53: Einfaches Modell für die Wärmeaufnahme von 3 Molekülen mit jeweils 3 Schwingungszuständen.

$W=6$ (Abb. 53). Bei Erwärmung steigt also W , wie auch die thermodynamische Entropie S mit T steigt.

Warum gibt es nun einen Wärmeaustausch? Betrachten wir ein System wie in Abb. 54, bei dem auf der rechten Seite 5 Moleküle mit $E = 3$ und auf der rechten Seite 5 Moleküle mit $E = 1$ sind. Der Einfachheit halber hat jedes Molekül nur 2 Zustände:

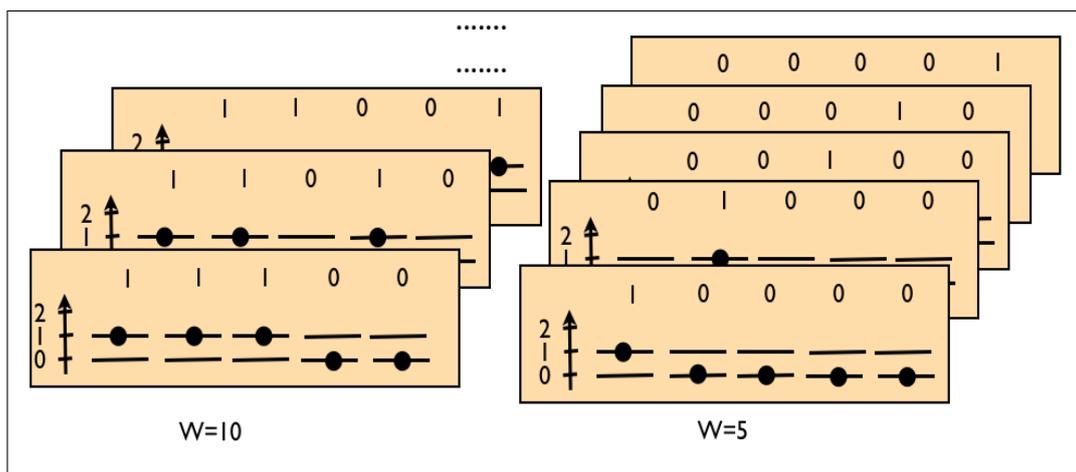


Abbildung 54: Einfaches Modell für den Wärmeübertrag. Bei 'Gleichverteilung', d.h. im GG werden 10 Moleküle die Energie $E=4$, besitzen, was zu einem $W=210$ führt.

$$W_{\text{anfang}} = W_{\text{links}} \cdot W_{\text{rechts}} = \frac{5!}{3!2!} \cdot \frac{5!}{4!1!} = 10 \cdot 5 = 50.$$

Nach Temperaturlausgleich ($M=10$, $N=4$):

$$W_{\text{nachher}} = \frac{10!}{4!6!} = 210$$

Bei dem Temperaturlausgleich wird W größer. Man kann zeigen, dass unter den 210 Mikrozuständen in W_{nachher} die mit einer gleichmässig verteilten Energie ($E_{\text{links}} = E_{\text{rechts}} = 2$) am wahrscheinlichsten sind ($W_{2/2} = 100$ verglichen z.B. mit $W_{0/4} = 5$). Je größer N wird, desto wichtiger werden solche Gleichverteilungszustände.

9.6.1 Die Boltzmann Verteilung

Zur Illustration betrachten wir nun die Schwingungszustände von N H_2 Molekülen. Diese haben ein equidistantes Energiespektrum, wie im letzten Kapitel beschrieben. Wir wollen nun fragen, wieviele Moleküle bei der Temperatur T im Zustand $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots$ sind, d.h. wir wollen die Verteilung der n_i wie in Abb. 55, wissen.

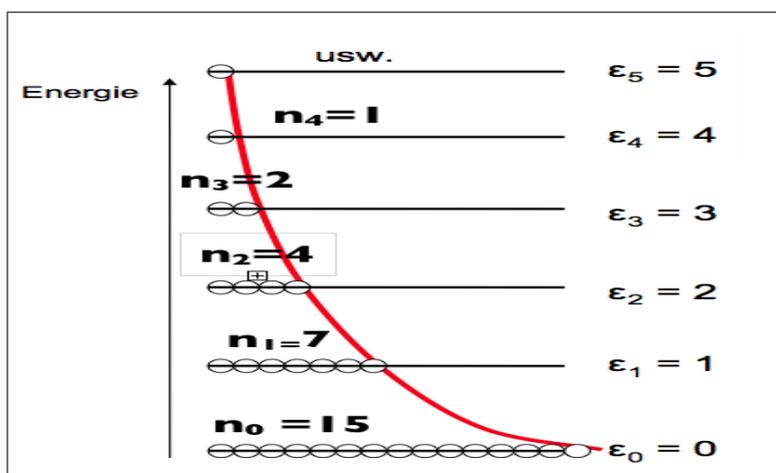


Abbildung 55: Verteilung der Schwingungsenergie: jeder 'Punkt' repräsentiert die Schwingungsmode eines H_2 Moleküls: 15 Moleküle sind im Grundzustand, 7 im ersten angeregten Zustand, ...

Mit der Formel

$$W = \frac{N!}{n_a! \cdot n_b! \cdot \dots} \quad (9.7)$$

können wir die Anzahl W berechnen. Inzwischen haben wir gelernt, dass im GG die Anzahl $\ln W$ maximal wird, d.h. wir suchen nach der Verteilung der n_i , die $\ln W$ maximiert. Dies gibt uns die gesuchte Verteilung. Dazu schreiben wir $\ln W$ um:

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n_a! \cdot n_b! \cdot \dots} = \ln[N!] - \ln[n_a!] - \ln[n_b!] - \dots = \ln[N!] - \sum_i \ln[n_i!]$$

und verwenden Stirling's Näherung $\ln a! = a \cdot \ln a - a$

$$\ln W = N \cdot \ln N - \sum_i n_i \cdot \ln n_i, \quad (9.8)$$

Nun suchen wir das Maximum von $\ln W$, allerdings unter folgenden Bedingungen ($U = \langle E \rangle$):

$$\sum_i n_i - N = 0 \quad (9.9)$$

$$\sum_i n_i \cdot \epsilon_i - U = 0 \quad (9.10)$$

Diese Bedingungen besagen, dass wir solche n_i suchen, die W maximieren für eine bestimmte Anzahl von Teilchen N . Zudem geben wir eine Temperatur T von

Außen vor. Für das ideale Gas bestimmt T die innere Energie, $U = \frac{3}{2}NkT$. D.h. mit der zweiten Bedingung sagen wir, dass wir die Verteilung für eine bestimmte Temperatur berechnen wollen.

Wir suchen daher das Maximum von S unter diesen Nebenbedingungen. Die Verwendung der Methode von Lagrange, die genau solch eine Berücksichtigung der Nebenbedingungen erlaubt, führt auf die folgende Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\ln W + \alpha \cdot \left(\sum_j n_j - N \right) - \beta \cdot \left(\sum_j n_j \cdot \varepsilon_j - E \right) \right] = 0 \quad (9.11)$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \cdot \varepsilon_i = 0 \quad (9.12)$$

$-\alpha$ und β heißen Langrange-Multiplikatoren, die wir noch bestimmen müssen. Als Lösung erhalten wir:

$$\frac{n_i}{N} = \exp[\alpha - \beta \cdot \varepsilon_i] \quad (9.13)$$

α kann durch Gleichung 9.9 bestimmt werden

$$\exp \alpha = \frac{1}{\sum_j \exp[-\beta \cdot \varepsilon_j]}, \quad (9.14)$$

so mit den Wahrscheinlichkeiten

$$p_i = \frac{n_i}{N} \quad (9.15)$$

und der abkürzenden Schreibweise:

$$q = \sum_j \exp[-\beta \cdot \varepsilon_j] \quad (9.16)$$

erhält man die

Boltzmann Verteilung

$$p_i = \frac{\exp[-\beta \cdot \varepsilon_i]}{q} \quad (9.17)$$

q ist die Normierung, die $\sum_i p_i = 1$ garantiert.

Mit den p_i sieht $\ln W$ auch wie folgt aus:

$$\ln W = \sum_i n_i \cdot \ln N - \sum_i n_i \cdot \ln n_i = - \sum_i n_i \cdot \ln \frac{n_i}{N} = -N \cdot \sum_i p_i \cdot \ln p_i$$

9.6.2 Was ist β ?

Bei der Optimierung haben wir einen Parameter β eingeführt, den wir wiederum (wie bei der MB-Verteilung) nur unter Rückgriff auf den bekannten Formalismus der Thermodynamik bestimmen können:

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \quad \text{or} \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (9.18)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial E} = -k_B \cdot \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial \beta} (-\beta \varepsilon_i - \ln Q) \cdot \left(\sum_i \frac{\partial p_i}{\partial \beta} \varepsilon_i \right)^{-1} = k_B \cdot (9.19)$$

unter Verwendung von

$$\sum_i \frac{\partial p_i}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i p_i = \frac{\partial}{\partial \beta} 1 = 0$$

Damit bekommen wir:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (9.20)$$

Im Kapitel 8.3 haben wir die Bedeutung der Boltzmann Verteilung schon diskutiert. Ob angeregte elektronische, Schwingungs- oder Rotationszustände besetzt sind, hängt von dem Energieabstand ab. Ist dieser groß gegen kT , wird das Molekül im niedrigsten Zustand sein.

9.6.3 Was bedeutet das alles?

Wir haben N Moleküle mit einer Schwingungsmode.³³

p_i ist die Wahrscheinlichkeit, bei Temperatur T ein Molekül im Schwingungszustand i zu finden.

$n_i = N p_i$ ist die Anzahl der Moleküle, die im Schwingungszustand i sind.

$$q = e^{-\epsilon_0/kT} + e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

ϵ_0 ist der niedrigste Energiezustand, wir können o.B.d.A $\epsilon_0 = 0$ setzen:

$$q = 1 + e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/kT} + e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_0)/kT} + e^{-(\epsilon_3 - \epsilon_0)/kT} + \dots$$

- $kT \ll (\epsilon_i - \epsilon_0)$: Nur der Grundzustand ist besetzt: dann ist $q = 1$.

³³Wie bei H_2 , d.h. eine Schwingungsmöglichkeit. Die Rotation und Translation lassen wir momentan der Einfachheit halber weg.

- $kT > (\epsilon_i - \epsilon_0)$: Angenommen, es gibt eine begrenzte Zahl m von Zuständen. In diesem Fall sind dann alle besetzt, und $q \rightarrow m$.

q gibt also an, wieviele Zustände des Systems bei einer Temperatur zugänglich sind.

9.6.4 Elektronische Energie

Moleküle befinden sich bei 300K i.A. im S_0 Zustand, da die Anregungsenergie in den S_1 wesentlich grösser als kT ist.

Da nur der elektronische Grundzustand ϵ_0^{el} besetzt ist, erhält man für die Summe:

$$q^{el} = \exp(-\beta\epsilon_0)$$

9.6.5 Molekülschwingungen: Harmonischer Oszillator

Für H_2 , ein Molekül mit einer Schwingungsfrequenz ν hatten wir $\epsilon_i = (i + \frac{1}{2})h\nu$:

$$\begin{aligned} q^{vib} &= \sum_i e^{-\beta(i+\frac{1}{2})h\nu} = e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu} \sum_i e^{-i\beta h\nu} = e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu} \sum_i \left(e^{-\beta h\nu}\right)^i = (9.21) \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu} \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} =: q_0^{vib} q_T^{vib} \end{aligned}$$

($e^{ab} = (e^a)^b$, $\sum_n x^n = \frac{1}{1-x}$). Der erste Term

$$q_0^{vib} = e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}$$

betrifft die niedrigste Schwingungsenergie für $i=0$, die auch bei $T=0$ vorhanden ist (im Gegensatz zur klassischen Mechanik). Dieser Term wird daher der inneren Energie U_0 bei 0K zugerechnet. Der zweite Term

$$q_T^{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

betrifft dann alle thermisch angeregten Zustände. Er geht in die freie Enthalpie G ein.

9.7 Zustandssumme und Thermodynamik

9.7.1 Mittlere (Innere) Energie

(N Moleküle):

$$U = \langle E \rangle = \sum_i n_i \epsilon_i = -\frac{N}{q} \frac{dq}{d\beta} \quad (9.22)$$

Dies ist ein wichtiges Ergebnis: wir können die innere Energie durch die Zustandssumme ausdrücken! Dies wollen wir im Folgenden für S und G auch noch ableiten.

Beweis:

$$\frac{dq}{d\beta} = \sum_i \frac{d(e^{-\beta\epsilon_i})}{d\beta} = - \sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i} = -q \sum_i \epsilon_i p_i = -\frac{q}{N} \sum_i \epsilon_i n_i$$

Beispiel: Harmonischer Oszillator

$$\begin{aligned} U &= -\frac{N}{q} \frac{dq^{vib}}{d\beta} = \left(-\frac{N}{q}\right) \sum_i \left(-\left(i + \frac{1}{2}\right)h\nu\right) e^{-\beta\epsilon_i} = \\ &= N \left(\sum_i p_i \frac{1}{2}h\nu + \sum_i (ih\nu)p_i \right) = \\ &= N\left(\frac{1}{2}h\nu\right) + N \langle ih\nu \rangle \end{aligned}$$

Die Innere Energie ist also die Summe aus N mal der Nullpunktsenergie der Moleküle ($T=0$) und N mal dem Mittelwert der Schwingungsenergie.

Beispiel: Elektronische Zustände eines Moleküls

$$U = -\frac{N}{q^{el}} \frac{dq^{el}}{d\beta} = \frac{N}{q^{el}} \epsilon_0 q^{el} = N\epsilon_0$$

Die Innere Energie setzt sich demnach aus den N Grundzustandsenergien der N Moleküle zusammen.

Beide Beiträge, der Elektronische und der Vibrationsbeitrag, lassen sich mit Quantenchemieprogrammen ausrechnen.

9.7.2 S, H, F, G

$$S = k \ln W = -Nk \sum_i p_i \ln p_i \quad (9.23)$$

Damit folgt:

$$S = U/T + Nk \ln q \quad (9.24)$$

Beweis:

$$\ln(p_i) = \ln(e^{-\beta\epsilon_i}/q) = -\beta\epsilon_i - \ln q$$

$$-Nk \sum_i p_i \ln p_i = \sum_i Nk p_i \beta \epsilon_i + Nk \sum_i p_i \ln q = \beta kU + Nk \ln q$$

$$H = U + pv = -\frac{N}{q} \frac{dq}{d\beta} + pV = \quad (9.25)$$

Für ideale Gase wird pV über nRT ausgerechnet.

$$F = U - TS = U - TU/T - NkT \ln q = -NkT \ln q \quad (9.26)$$

$$G = F + pV = -NkT \ln q + pV \quad (9.27)$$

9.8 Anwendungen

9.8.1 Anwendung auf Gase mit inneren Freiheitsgrade

Wir betrachten zunächst ein Molekül mit einem Schwingungsfreiheitsgrad. Dabei wollen wir den untersten Zustand $\epsilon_0 = 0$ wählen, d.h. bei $T=0$ sei die innere Energie $U=0$. Die Energietutzände beim harmonischen Oszillator haben den Energieabstand $\epsilon = h\nu$, $\epsilon_i = i\epsilon$.

Wie ändert sich U nun mit T?

$$U_m(T) = N_A \sum_i p_i * \epsilon_i = \frac{N_A}{q} \sum_i i * \epsilon * e^{-i\beta\epsilon} = N_A \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

C_V ist die Ableitung von U nach T:

$$C_{mV} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = R \frac{\beta^2 \epsilon^2 e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2}$$

U steigt mit T zunächst langsam, dann linear mit T an. C_V erreicht den Grenzwert R für große T. Klassischer Grenzfall: $kT \gg \epsilon$, d.h. sehr viele Zustände sind angeregt.

Innere Energie und C_V eines idealen Gases mit inneren Freiheitsgraden (klassischer Grenzfall):

- **Translation:** Jeder Translationsfreiheitsgrad (x,y,z) trägt mit $\frac{1}{2}kT$ zur inneren Energie bei:

$$U_m = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

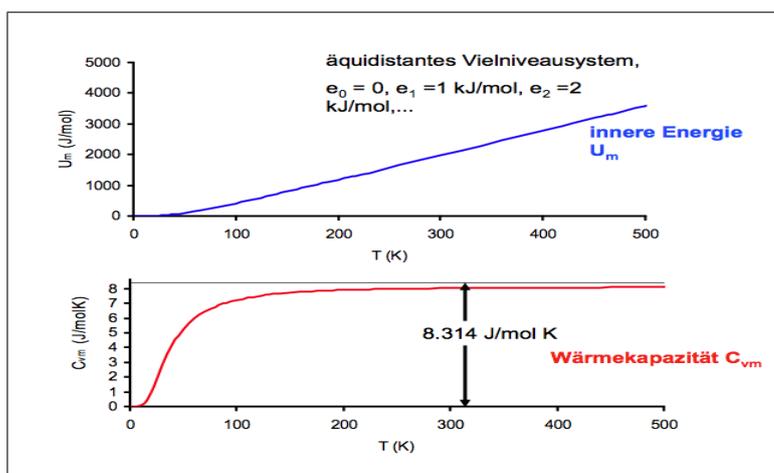


Abbildung 56: $U(T)$ und $C_V(T)$ für ein System mit einem Schwingungsfreiheitsgrad (Abb. Weis)

- **Schwingung:** Ein Molekül mit N Atomen hat $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade. Für jeden Schwingungsfreiheitsgrad gilt $C_V = R$, d.h.

$$C_V = (3N - 6)R$$

$$U = (3N - 6)RT$$

- **Rotation:** Jeder der drei Rotationsfreiheitsgrade trägt, analog zur Translation, $\frac{1}{2}kT$ zur inneren Energie bei:

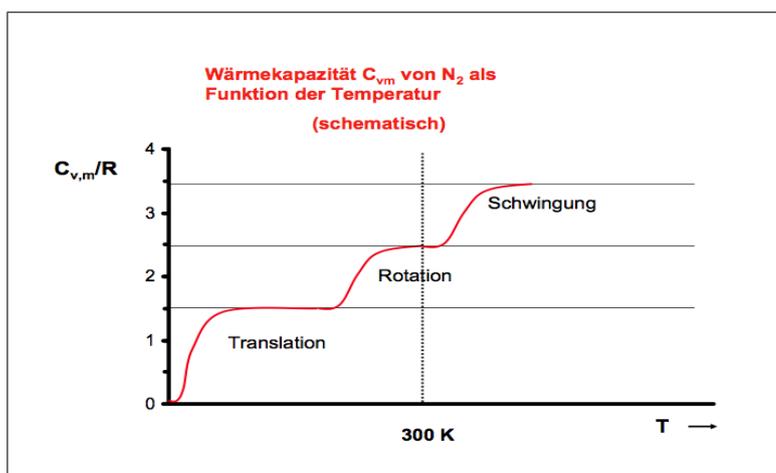
$$U_m = \frac{3}{2}N_A kT = \frac{3}{2}RT$$

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

Beispiel: N_2 : Der experimentelle Wert für N_2 bei 300K ist etwa $C_V = 2.5 R$. Maximal kann C_V jedoch $3.5 R$ betragen. Dies liegt daran, dass bei Raumtemperatur die Vibration noch nicht angeregt ist und nur Translation und Rotation zu C_V beitragen. Dies ist in Abb. 57 schematisch dargestellt.

9.8.2 Festkörper

Einstein hat ein einfaches Modell für den Festkörper vorgeschlagen. Translation und Rotation sind hier nicht relevant, jedes Atom soll nur um seine Gleichgewichtslage in x-, y- und z- Richtung mit einer bestimmten Frequenz ν schwingen können. D.h. wir können wieder das obige Modell mit den Energien ϵ verwenden, wir müssen nur $3N_A$ Schwingungen berücksichtigen.

Abbildung 57: C_V von N_2 (Abb. Weis)

$$U_m(T) = 3N_A \sum_i p_i * \epsilon_i = \frac{N_A}{q} \sum_i i * \epsilon * e^{-i\beta\epsilon} = 3N_A \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

C_V ist die Ableitung von U nach T :

$$C_{mV} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3R \frac{\beta^2 \epsilon^2 e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2}$$

Das Modell sagt damit einen Anstieg von C_V auf $3R$ an, analog wie Abb. 57 (unten) abgebildet. Dies wird auch tatsächlich für viele Festkörper experimentell bestätigt. Eine Abweichung tritt für tiefe Temperaturen auf: C_V sollte für kleine T gemäß $C_V \sim T^3$ zu Null gehen, in dem Einsteinstmodell klingt es exponentiell ab.

9.8.3 Ein Modell für Molekülkonformationen

Proteine sind Biopolymere, die im aktiven Zustand eine gefaltete Konformation haben. Dabei werden Bindungen (kovalent, H-Brücken, VdW-Bindungen) geformt, die das Molekül enthalpisch stabiler werden lassen, die Energie sinkt. Dies ist an einem einfachen Modell, wie in Abb. gezeigt, exemplarisch nachvollzogen. Warum nun entfalten Proteine (oder Polymere allgemein) bei höheren Temperaturen? Verschiedene Zustände gleicher Energie nennt man **entartete Zustände**, die Zahl g_i gibt den Entartungsgrad an. Wir finden $g_0 = 4$, $g_1 = 11$ und $g_2 = 21$.

Zur Berechnung von q kann man nun über alle 36 summieren, stattdessen schreibt man aber:

$$q = 4e^{-\epsilon_0/kT} + 11e^{-\epsilon_1/kT} + 21e^{-\epsilon_2/kT}$$

Mit $\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_1 = \epsilon$ und $\epsilon_2 = 2\epsilon$ erhalten wir:

$$q = 4 + 11e^{-\epsilon/kT} + 21e^{-2\epsilon/kT}$$

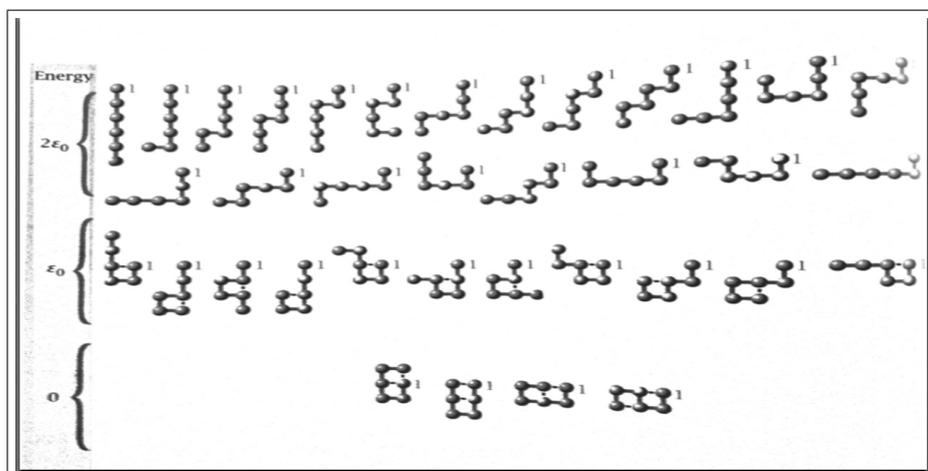


Abbildung 58: Einfaches Modell Polymer-Konformationen. Die Konformationen niedrigster Energie haben 2 'Bindungen', die mittlerer Energie haben eine, und die instabilsten Konformere haben keine Bindung. (Abb. Dil/Bromberg, Molecular Driving Forces.)

Ebenso müssen wir die p_i mit den g_i multiplizieren:

$$p_i(T) = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{q}$$

Diese $p_i(T)$ sind in Abb. 59(links) in Abhängigkeit von T geplottet ($\epsilon = k = 1$). Man sieht, dass für $T=0$ $p_0=1$ ist, $p_1=p_2=0$. Für höhere T aber wird p_2 am größten, das Protein entfaltet.

Nun wollen wir mit dieser Modellvorstellung etwas spielen und Fälle betrachten, die zwar nicht für das obige Modell gelten aber illustrieren, wie die Verteilung von der Anzahl der Mikrozustände zu einer bestimmten Energie abhängt. Betrachten wir $g_0 = 2$, $g_1 = 2$, $g_2 = 2$ Abb. 59(mitte) und $g_0 = 4$, $g_1 = 20$, $g_2 = 200$ Abb. 59(rechts). Dies illustriert den Effekt der Entropie. Wenn im entfaltetem Zustand, der energetisch höher als der gefaltete ist, die Anzahl der Konformationen groß ist, ist dieser Zustand bevorzugt. Wir haben

$$F = U - TS$$

mit $S = k \ln W$. U ist positiv, aber wenn W groß ist, kann der energetisch ungünstige Zustand der Zustand minimaler freier Energie bei einer bestimmten Temperatur sein. Betrachten wir:

$$\ln p_i = \ln g_i - \epsilon_i/kT - \ln q$$

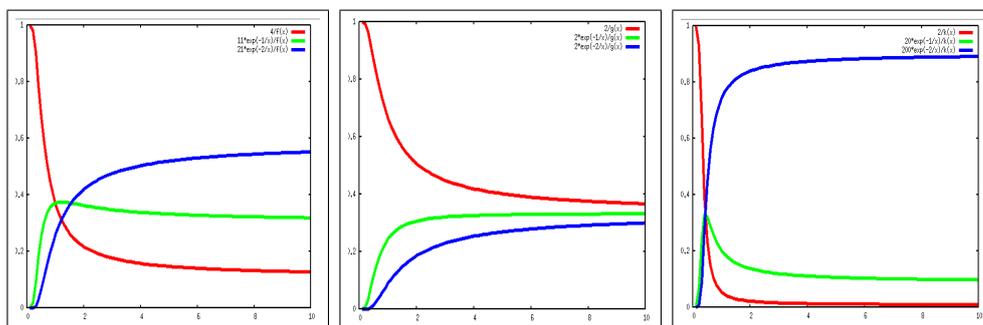


Abbildung 59: Wahrscheinlichkeiten p_i vs. Temperatur T für die drei Zustände. Links: $g_0 = 4$, $g_1 = 11$ und $g_2 = 21$, mitte: $g_0 = 2$, $g_1 = 2$ und $g_2 = 2$, rechts $g_0 = 2$, $g_1 = 20$ und $g_2 = 200$

d.h. mit $F = U - TS$ erhalten wir ($S_i/N = \ln g_i$):³⁴

$$-kT \ln p_i = \epsilon_i - kT \ln g_i - kT \ln q = \frac{F_i}{N} - kT \ln q$$

Dies ist die freie Energie pro Molekül. Bilden wir nun die Energiedifferenz zwischen zwei 'Konformationen':

$$F_i - F_j = -NkT \ln p_i + NkT \ln p_j = -NkT \ln \frac{p_i}{p_j} \quad (9.28)$$

Dies ist ein interessantes Ergebnis: Wir müssen nur die Wahrscheinlichkeiten der Konformationen kennen und erhalten daraus die Differenz der freien Energie. Man sieht auch hieraus: Faltung von Polymeren kann ein Entropie-getriebener Prozess sein. Wenn ein Zustand (d.h. gleiche Energie) wesentlich mehr Konformationen hat als ein anderer, kann die Entropie die entscheidende Größe werden, das System geht in den Zustand, in dem die Zahl der Mikrozustände maximal wird. Allerdings müssen diese Zustände thermisch erreichbar sein, d.h. ihre Energie muss im Bereich von kT liegen.

9.9 Zusammenfassung 1

- Boltzmanns Beobachtung, dass die Anzahl der Mikrozustände W bei einem spontanen Prozess wächst: das Gleichgewicht wird sich so einstellen, das W maximal ist, d.h. die Variablen p , V , und T werden sich so verändern, dass W maximal wird. Beispiele: Mischen am Beispiel das 1D Gittergases, Temperaturengleich am Beispiel der 10 Moleküle mit 2 Zuständen.
- Formale Beobachtung, dass $\ln W$ zu einer extensiven Größe führt, daher $S = \ln W$. Die Boltzmannkonstante k hat die Einheit J/K , 'übersetzt' also die dimensionslose Zahl $\ln W$ in die thermodynamischen Einheiten der Entropie.

³⁴ $U_i = N \langle \epsilon_i \rangle = N \epsilon_i$ da wir nur den Zustand mit gleicher Energie ϵ_i betrachten.

- Dann wurde gezeigt, dass das Gittergas und die diskretisierte Version der Geschwindigkeiten zu einer quantitativen Beschreibung der Entropieerhöhung bei Volumen- und Temperaturerhöhung führt.

$$S(2V, T) - S(V, T) = Nk \ln 2 \quad S(V, 2T) - S(V, T) = \frac{3}{2} Nk \ln 2$$

Damit ist die Form

$$S = k \ln W$$

erstmal hinreichend motiviert mit:

$$W = \frac{N!}{n_a! \cdot n_b! \cdot \dots}$$

Wir **postulieren jetzt die mikroskopische Version des 2.HS: spontane Prozesse führen in einen Makrozustand, in dem $k \ln W$ maximal ist.**

Dieses Prinzip nutzen wir, um die Verteilung der n_i zu bestimmen, Maximierung von $k \ln W$ unter Nebenbedingungen führt auf die Boltzmanverteilung:

$$p_i = \frac{\exp[-\beta \cdot \varepsilon_i]}{q}$$

Mit der **Zustandssumme q** lassen sich U, S, H, F und G kompakt schreiben. Damit erhalten wir alle thermodynamischen Eigenschaften, wenn wir q eines Systems kennen.

Anwendung auf:

- Moleküle: U, C_V : Wir haben gesehen, dass bei tiefen Temperaturen zunächst die Translations-, dann die Rotations- und die Vibrationsfreiheitsgrade angeregt werden. Dies liegt an dem Verhältnis der Energieabstände zu kT , wie im letzten Kapitel ausgeführt.
- Festkörper: U, C_V
- (Bio-) Polymere: Hier wurde die Bedeutung der Entropie für die Freie Energie hervorgehoben. Ein Zustand höherer Energie kann eine große Wahrscheinlichkeit p_i bekommen, d.h. es wird viele Moleküle $n_i = p_i \cdot N$ in diesem Zustand bei bestimmten T geben, wenn viele Konformationen zu diesem Zustand beitragen.

Mit Hilfe des mikroskopischen Bildes kann man die Entropie eines Stoffes besser verstehen, u.a. können wir mikroskopisch verstehen, warum Folgendes gilt (s: solid, l. liquid, g: gas):

$$S_m(s) < S_m(l) < S_m(g).$$

- **Festkörper:** Hier sitzen die Atome (Moleküle) an festen Gitterplätzen, d.h. die **Konfigurationsentropie (Möglichkeiten der räumlichen Anordnung)** ist sehr klein. Mit steigendem T nimmt die Anzahl der Schwingungsquanten (Einstein-Modell) zu, d.h. die Möglichkeiten W, diese Schwingungsquanten auf die $3N$ harmonischen Oszillatoren zu verteilen nimmt zu. Damit wird $\ln W$ über die Schwingungsentropie ansteigen.
- **Flüssigkeit:** Ein Teil der Bindungen des Festkörpers bricht auf, d.h. die Konformationsentropie wird steigen. Zudem sind nun auch noch Rotationen möglich. Die Anzahl der Schwingungsquanten wächst weiter.
- **Gas:** Nun sind alle Bindungen des Festkörpers gebrochen, das Gas hat alle Rotationsfreiheitsgrade erreicht und die Anzahl der Schwingungsquanten wächst ebenso.

Die Entropie eines Stoffes gibt also die Energiemenge (TS) an, die in dem Stoff gebunden ist in Form von konformationeller Freiheit, Schwingungs- und Rotationsenergie. Diese Menge ist bei Stoffumwandlungen nicht nutzbar, d.h. z. B. in Arbeit umwandelbar. Bei Stoffumwandlungen kann sich diese Entropie ändern, z.B. beim Lösen von Salzen.

9.10 Zusammenfassung 2: Was ist Entropie

In Kapitel 3 hatten wir S als Q/T eingeführt und gezeigt, dass S eine Zustandsfunktion ist. Zudem haben wir gesehen, dass S für nicht-reversible Prozesse immer ansteigt. Schon in diesem Kapitel zeigte aber das Beispiel der isothermen Expansion des idealen Gases, dass S nicht immer mit einem Wärmeübertrag verbunden sein muss.

Mit dem Prinzip der maximalen Entropie hat man ein grundlegendes Prinzip der Natur gefunden, das auf viele Phänomene anwendbar ist. In Kapitel 5.1 haben wir gesehen, dass es den Druckausgleich und den Teilchenaustausch bestimmt. Hier muss nicht immer Wärme übertragen werden, das Wirken der Entropie ist 'allgemeiner'. Entropie ist eine Zustandsfunktion, d.h. man kann sie schreiben als

$$S = S(T, V, n)$$

Damit kann sich die Entropie mit den Variablen T , V und n ändern. Spontane Prozesse sind solche, bei denen sich die thermodynamischen Variablen derart ändern, dass S maximal wird. Das mikroskopische Pendant dazu ist $\ln W$, d.h. die thermodynamischen Variablen ändern sich derart, dass W maximal wird.

Diese Maximierung von $\ln W$ wurde oft mit dem Begriff der 'Unordnung' in Verbindung gebracht. Inzwischen wird aber vermehrt darauf hingewiesen, dass dies

weder eine didaktisch, noch inhaltlich sinnvolle Charakterisierung ist.³⁵

Entropie beschreibt vielmehr die Tendenz spontaner Prozesse, Energie zu dissipieren. Dies ist die Aussage des 2. HS. Schon phänomenologisch kann man dies einsehen, wie wir an dem Beispiel vieler kleiner Teilsysteme diskutiert haben (Abb. 31). Mikroskopisch ist das dann durch die Maximierung von $\ln W$ gegeben. Die Entropiemaximierung kann durch Wärmeübertrag, Volumenausdehnung (Volumenarbeit, aber auch andere Formen von Arbeit, z.B. elektrochemische Arbeit) oder Teilchenaustausch stattfinden.

Um zu einem handhabbaren Formalismus zu kommen, haben wir das Prinzip der Maximierung der Entropie umgeschrieben in die Minimierung der thermodynamischen Potentiale. Man sollte aber dabei im Hinterkopf behalten, dass es hier letztendlich um die Maximierung der Entropie geht.

³⁵Siehe z.B. A. Ben-Naim, J. Chem. Educ. 2011, 88, 594, F. Lambert, J. Chem. Educ. 2011, 79, 187, H. Leff, Removing the Mystery of Entropy and Thermodynamics - Part I-V, Phys. Teach. 2012.

10 Phasengleichgewichte bei Reinstoffen

Die Gibbsche freie Enthalpie ist definiert als

$$G = H - TS = U + pV - TS.$$

In Kap. 5.1 hatten wir die chemischen Potentiale μ_i eingeführt als Ableitung von U nach den Molzahlen n_i . Für ein abgeschlossenes System (adiabatisch, d.h. $S = \text{const.}$ und $V = \text{const.}$) ändert sich U gemäß:

$$dU = \sum_i \mu_i dn_i.$$

Wir betrachten hier also ein abgeschlossenes System, bei dem es Stoffumwandlungen geben kann. Allgemein kann man den 1.HS dann um die Teilchenzahlen erweitern,

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10.1)$$

Mit $d(pV) = pdV + Vdp$ und $d(TS) = TdS - SdT$ ergibt sich die Gibbsche Fundamentalgleichung (Gl. 5.21)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (10.2)$$

Wir schreiben die Gibbsche freie Enthalpie damit als Funktion von T , p und n_1, \dots, n_k ,

$$G = G(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

mit den partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \mu_i,$$

Insbesondere ist

$$\mu_i = G_m^i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p},$$

d.h. man kann für $p, T = \text{konst.}$ auch schreiben:

$$G(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_i \mu_i n_i$$

Durch Vergleich mit Gl. 10.2 folgt dann aber auch sofort:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (10.3)$$

Alle spontanen Prozesse erfolgen derart, dass sich die Entropie erhöht, S strebt auf ein Maximum zu. Dies haben wir mit Hilfe der Potentiale in ein Minimumsprinzip umgeschrieben, die Potentiale streben ihren Minima zu. Insbesondere ist es die Funktion G , die bei $p, T = \text{const.}$ minimal wird, d.h. für $dT=dp=0$ finden wir:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0$$

Betrachten wir dies für zwei Komponenten, dann erhalten wir als Minimumsbedingung ($dn_1 = -dn_2$):

$$\begin{aligned} \mu_1 dn_1 &= \mu_2 dn_1 \\ \mu_1 &= \mu_2 \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht sind also die chemischen Potentiale der Komponenten gleich. Bisher haben wir das auf das Problem des Mischens und chemischen Gleichgewichts angewendet, nun wollen wir Phasenübergänge eines Reinstoffs betrachten. Im nächsten Kapitel werden wir dies auf Phasenübergänge von Mischphasen erweitern, dies wird uns Effekte wie Siedepunktverzögerung, Schmelzpunktniedrigung, Osmose etc. erklären helfen.

10.1 Qualitative Trends: $\mu(T)$

n_1 und n_2 sind nun die Molzahlen verschiedener Phasen eines Stoffes (fest, flüssig, gasförmig), die wir mit $\alpha, \beta \dots$ bezeichnen wollen. Im Gleichgewicht zweier Phasen α und β gilt:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

Im Fall $\mu_\alpha > \mu_\beta$ verschwindet die α -Phase, im Fall $\mu_\alpha < \mu_\beta$ die β -Phase. Wie ändert sich $\mu(T)$ nun mit der Temperatur T ? Die Thermodynamik sagt:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m < 0,$$

das gilt für jede Phase, d.h. mit der Temperatur sinkt das chemische Potential. Es gilt:

$$S_m(s) < S_m(l) < S_m(g).$$

Dies haben wir im letzten Kapitel mikroskopisch erklären können. Somit ist die Steigung von $\mu(T)$ für die gasförmige Phase am größten, für die feste Phase am kleinsten, und wir erhalten qualitativ folgendes Bild (Abb. 60).³⁶

³⁶Hier ist der Einfachheit halber S für eine Phase als konstant betrachtet. Die Diskussion von $\ln W$ hat aber gezeigt, dass die Entropie auch mit T für eine Phase steigt.

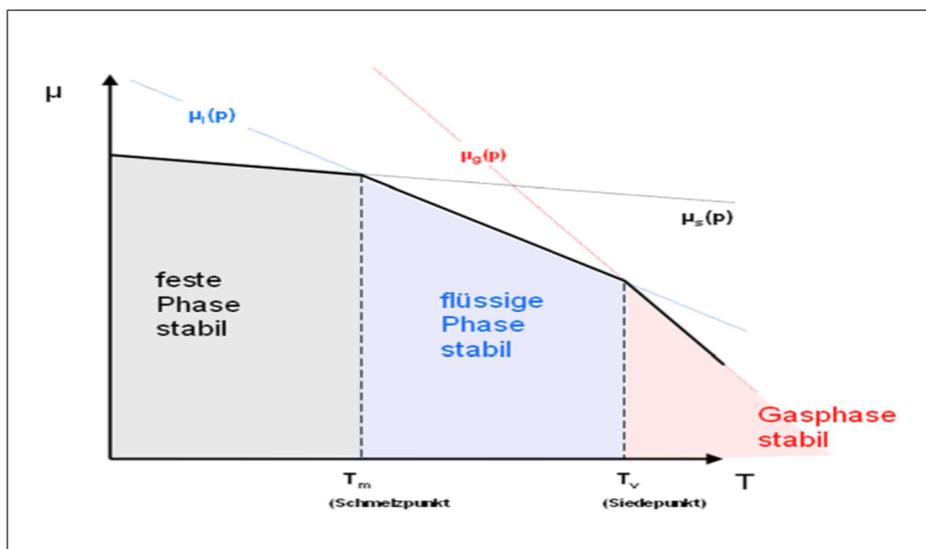


Abbildung 60: Qualitatives Verhalten von $\mu(T)$ für die drei Phasen (Abb. Weis).

10.2 Qualitative Trends: $\mu(p)$

Wie ändert sich das chemische Potential mit p ?

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m > 0,$$

d. h. μ steigt für jede Phase mit dem Druck. Da das Molvolumen für die Phasen unterschiedlich ist,

$$V_m(g) \gg V_m(l) \approx V_m(s)$$

verschieben sich die chemischen Potentiale der Phasen unterschiedlich, wie in Abb. 61 skizziert.

Tripelpunkt: Bei sinkendem Druck sinkt das chemische Potential der Gasphase am stärksten, sodass bei einem bestimmten Wert von p und T die chemischen Potentiale der drei Phasen gleich sind. Damit liegen alle drei Phasen gleichzeitig vor (Wasser: 0.01°C , 6.1 mbar).

Sublimation: Die chemischen Potentiale der festen und gasförmigen Phase sind gleich, aber tiefer als die der flüssigen Phase. Die flüssige Phase ist instabil und die feste geht direkt in die gasförmige Phase über.

Zusammengefasst kann man das Verhalten in einem pVT Diagramm darstellen (Abb. 62).

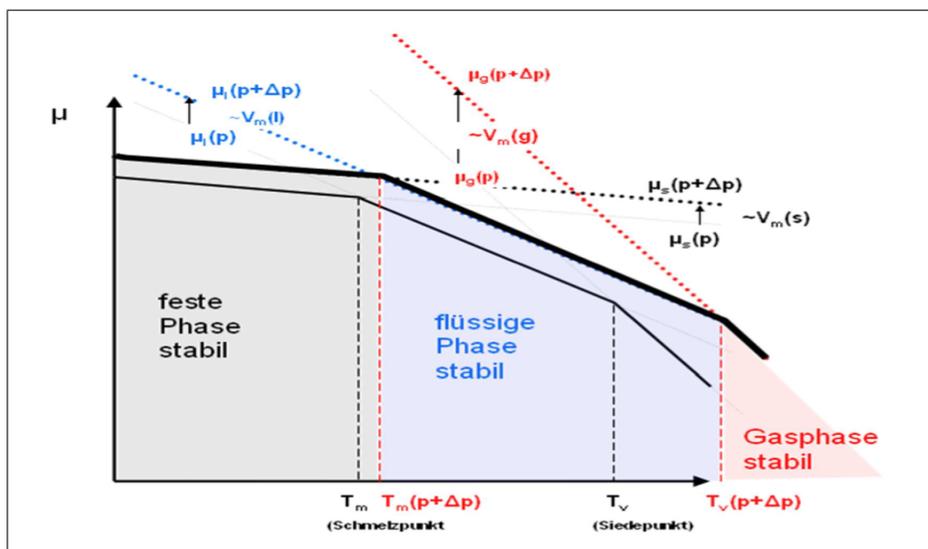


Abbildung 61: Qualitatives Verhalten von $\mu(p)$ für die drei Phasen (Abb. Weis).

10.3 Quantitativ: Clapeyron Gleichung

Nun betrachten wir eine kleine Verschiebung auf der Koexistenzlinie (Abb. 63) um dp und dT . Wegen

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$$

gilt auf der Koexistenzlinie auch

$$\mu_\alpha(p + dp, T + dT) = \mu_\beta(p + dp, T + dT)$$

d.h. (mit Gl. 10.2, $dn_i = 0$)

$$\begin{aligned} d\mu_\alpha(p, T) &= d\mu_\beta(p, T) \\ -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp &= -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \end{aligned} \quad (10.4)$$

erhält man nach Auflösen die Steigung der Phasengrenzlinie:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta} \quad (10.5)$$

Mit der molaren Enthalpieänderung beim Phasenübergang.

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m = T_{\alpha \rightarrow \beta} (S_m^\alpha - S_m^\beta)$$

erhält man die **Clapeyron-Gleichung**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m}{T_{\alpha \rightarrow \beta} (V_m^\alpha - V_m^\beta)} \quad (10.6)$$

Speziell:

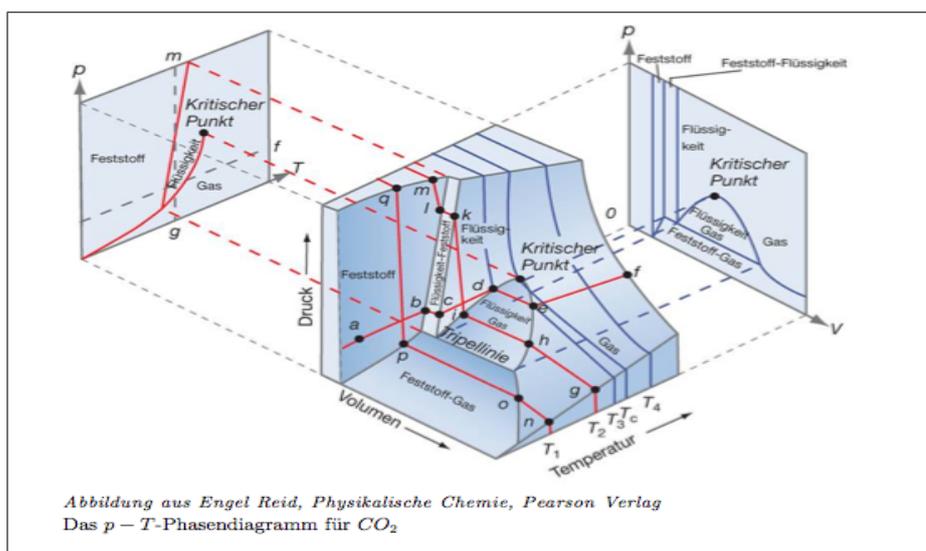


Abbildung 62: pVT - Diagramm für CO_2 . (Abb. aus Engel/Reid, *Physikalische Chemie*)

- **schmelzen, s-l:** $V_m^\alpha - V_m^\beta > 0$ (außer z. B. Wasser) ist sehr klein, $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m > 0$, d.h. die Steigung

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

ist sehr groß.

- **verdampfen l-g:** $V_m^\alpha - V_m^\beta > 0$ (außer z. B. Wasser) ist sehr groß, $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m > 0$, d.h. die Steigung

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

ist sehr klein.

- **sublimieren s-g:** $V_m^\alpha - V_m^\beta > 0$ (außer z. B. Wasser) ist sehr groß, $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m > 0$, d.h. die Steigung

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

ist sehr klein, aber größer als beim Verdampfen denn die Sublimierungswärme ist größer als die Verdampfungswärme.

Die Messung von Phasenübergangswärmen ist aufwändig, p und T lassen sich jedoch leicht messen. Daher ist es möglich, durch Bestimmung eines Phasendiagramms über die Steigung von $p(T)$ die Phasenübergangswärmen zu bestimmen.

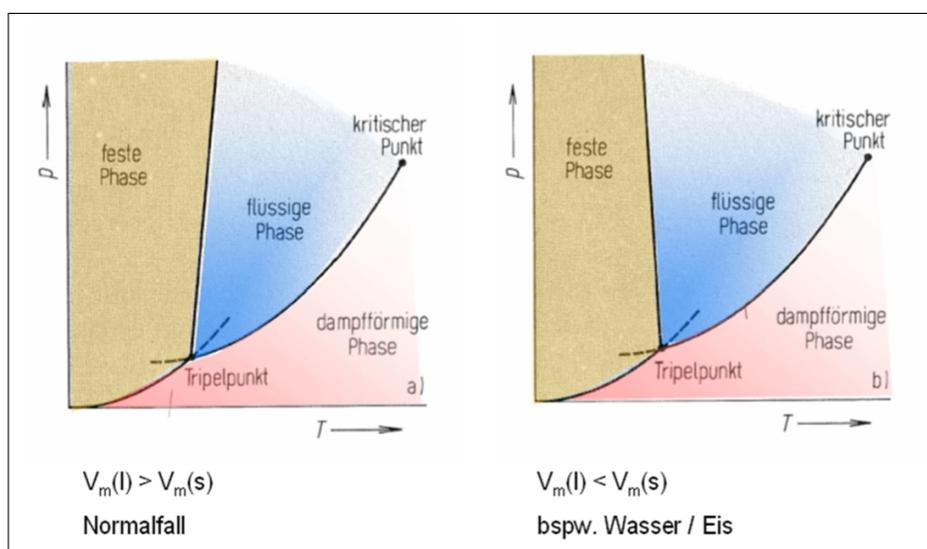


Abbildung 63: pT Diagramm des Phasenübergangs (Abb. Wedler, Physikalische Chemie). Beachten Sie die Anomalie des Wassers. Bei Druckerhöhung geht die feste in die flüssige Phase über.

11 Phasengleichgewichte in Mischphasen

Bei der Einführung der freien Enthalpie hatten wir auch deren Druckabhängigkeit für das ideale Gas wie folgt berechnet:

$$G_m(p_1) = G_m(p_0) + RT \ln \frac{p_1}{p_0},$$

mit dem Referenzdruck p_0 (z.B. bei Standardbedingungen). Damit erhalten wir die für das chemische Potential wichtige Relation:

$$\mu(p_1) = \mu^0 + RT \ln \frac{p_1}{p_0}. \quad (11.1)$$

Nun betrachten wir eine ideale Mischung von zwei Gasen bei Druck p und Temperatur T und fragen, was das chemische Potential der einen Komponente ist. Mit

$$\mu^*(p, T)$$

wollen wir den Reinstoff bei p , T bezeichnen. Nun wissen wir, dass die sich die Partialdrücke p_1 und p_2 der idealen Gase 1 und 2 zu dem Gesamtdruck addieren:

$$p = p_1 + p_2$$

Damit können wir das chemische Potential der Komponente 1 wie folgt berechnen:

$$\mu_1(p, T) = \mu^*(p, T) + RT \ln \frac{p_1}{p}.$$

Die Komponente 1 steht nur unter dem Partialdruck p_1 , mit dieser Formel rechnen wir das chemische Potential vom Druck p auf den Druck p_1 um. Mit dem Molenbruch

$$x_i = \frac{p_i}{\sum_i p_i}$$

können wir auch schreiben:

$$\mu_i(p, T) = \mu^*(p, T) + RT \ln x_i.$$

Dies gilt allgemein für beliebig viele Komponenten i .

Für reale Gase hatten wir den Realgasfaktor γ_i eingeführt,

$$a_i = \gamma_i x_i$$

und erhalten für reale Gase:

$$\mu_i(p, T) = \mu^*(p, T) + RT \ln a_i.$$

a_i ist die Aktivität der Komponente i .

11.1 Lösungen

Nun wollen wir die Aktivität einer Komponente in Lösung bestimmen. Dazu verwenden wir den Umstand dass das chemische Potential in Lösung dieser Komponente mit dem chemischen Potential in der Gasphase übereinstimmen muss. Wenn diese Substanz **i** in Reinform vorliegt schreiben wir:

$$\mu_i^*(p, T)(l) = \mu_i^*(p, T)(g) = \mu_i^0(p_0, T) + RT \ln \frac{p_i^*}{p_0} = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\ominus}$$

Das letzte Gleichheitszeichen gilt für Standardbedingungen. Nun betrachten wir die Substanz **i** in Lösung mit noch weiteren Substanzen. Damit erhalten wir:

$$\mu_i(l) = \mu_i(g) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus}$$

Nun kombinieren wir diese beiden Gleichungen und erhalten:

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^*} \quad (11.2)$$

Damit können wir das chemische Potential in Lösung berechnen, wenn wir das chemische Potential und Dampfdruck des Reinstoffs kennen und den Dampfdruck des Stoffes p_i im Gemisch messen.

Raoult'sches Gesetz In einer Reihe von Experimenten fand Raoult heraus, dass das Verhältnis p_i/p_i^* dem Molenbruch x_i entspricht (Abb. 64 (links)):

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^*}$$

Dies gilt nur für ideale Lösungen!

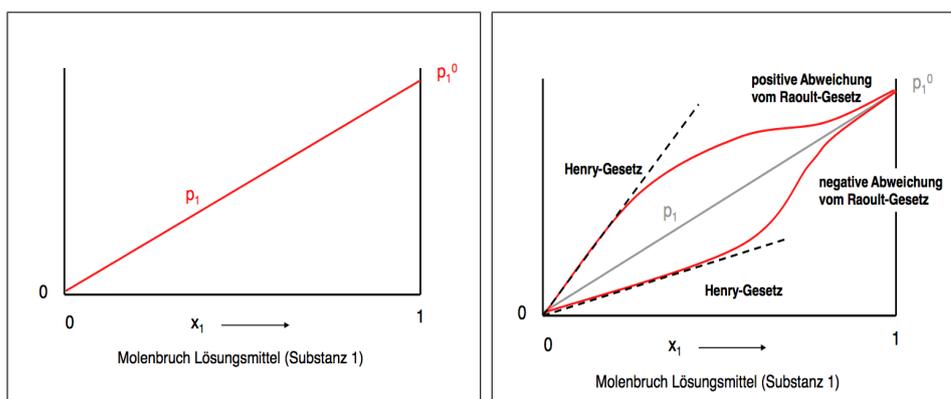


Abbildung 64: Raoult'sches ($p_i^0 = p_i^*$) und Henry'sches Gesetz

Für eine ideale Lösung gilt damit:

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln x_i \quad (11.3)$$

Dies ist identisch zu der Gleichung für ideale Gase. Die relative Abnahme des Dampfdrucks hängt nur von dem Molenbruch ab, nicht von den Materialeigenschaften. So etwas nennt man eine **kolligative Eigenschaft**.

Für reale Lösungen führen wir, völlig analog zum idealen Gas, den Faktor γ_i ein und schreiben mit $a_i = \gamma_i x_i$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (11.4)$$

a_i ist die Aktivität einer Komponente in Lösung. Für reale Lösungen findet man für kleine x_i oft auch einen linearen Zusammenhang von Druck und Molenbruch, allerdings mit einer Proportionalitätskonstante K , die von p_i^* abweicht. Man nennt dies das **Henrysche Gesetz**,

$$p_i = x_i K,$$

dargestellt in Abb. 64 (rechts).

11.2 Mischungen und Gleichgewicht

Mit der Gl. 11.4 kann man nun für Lösungen eine äquivalente Herleitung der Mischungsentropie und enthalpie durchführen, wie in Kap. für ideale Gase gezeigt. Die Gleichungen für 6.13 für die Mischungsentropie

$$\Delta S_{mix} = -\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} = -nR \sum_i x_i \ln x_i > 0$$

und freie Enthalpie Gl. 6.12

$$\Delta G_{mix} = G_{nachher} - G_{vorher} = nRT \sum_i x_i \ln x_i < 0$$

gelten auch für ideale Lösungen mit den Molenbrüchen x_i . Ebenso haben wir mit der Definition von $a_i = \gamma_i x_i$ eine formal identische Korrektur für nicht-ideale Lösungen, wie in Kap. 6.3 für die Exzess freie Enthalpie Gl. 6.20

$$\Delta G^{ex} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

Im Kapitel 7 haben wir die Gleichung 7.6

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \mathbf{K}$$

für Gase abgeleitet. Wir hatten in diesem Kapitel schon angemerkt, dass diese Gleichung zusammen mit (Gl. 7.7)

$$K = \frac{\prod_p a_i^{\nu_i}}{\prod_e a_i^{|\nu_i|}}$$

auch für Lösungen gilt. Dies ist nun verständlich, die Ableitung gilt genauso für Lösungen, denn das chemische Potential ist in diesem Fall dem der Gase formal identisch.

11.3 Siedepunktverzögerung und Schmelzpunktniedrigung

Durch die Mischung wird das chemische Potential der Komponente i in der flüssigen Phase gemäß Gl. 11.4 abgesenkt ($a_i = \gamma_i x_i, a_i < 1$). Dadurch erhält man eine Erhöhung der Siedetemperatur und Absenkung der Schmelztemperatur, ³⁷ dies ist in Abb. 65 dargestellt. Das Lösungsmittel sei nun die Komponente 1, das Gelöste

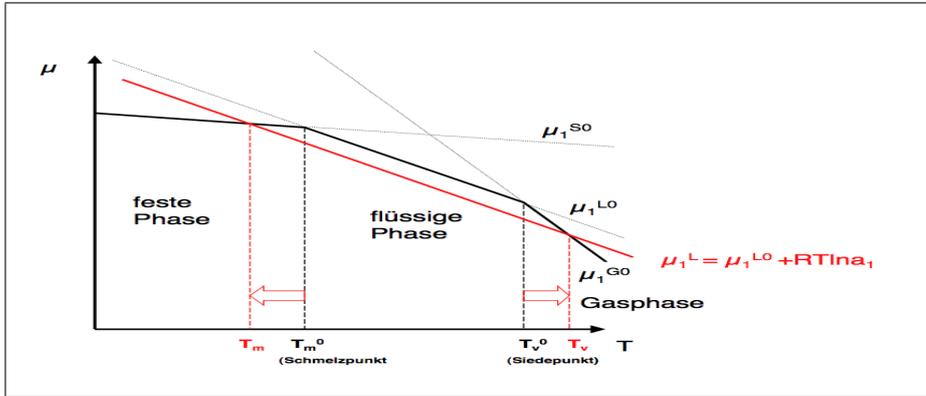


Abbildung 65: Druck- und Temperaturausgleich

Komponente 2. Wir erhalten für die Siedepunkterhöhung ($\Delta T_v = T - T_v^0$),

$$\Delta T_v = \frac{R(T_v^0)^2}{\Delta_v H_1^0} x_2 \quad (11.5)$$

T_v^0 Siedepunkt und $\Delta_v H_1^0$ die Verdampfungsenthalpie des Reinstoffs.

³⁷Denken Sie an Salz und Eis/Wasser

Beweis:

$$\mu_1(g) = \mu_1(fl) = \mu_1^\ominus + RT \ln a_1$$

Multiplikation mit 1/T:

$$\mu_1(g)/T = \mu_1(fl)/T = \mu_1^\ominus/T + R \ln a_1$$

Wir suchen die Änderung des chem. Pot. mit T, d.h. nach T ableiten mit Gibbs-Helmholz-Beziehung (Gl. 5.13):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} \right)_p &= -\frac{H}{T^2} \\ -\frac{H_1^0(g)}{T^2} &= -\frac{H_1^0(fl)}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_p \\ H_1^0(g) - H_1^0(fl) &= \Delta_v H_1^0, \\ -\frac{\Delta_v H_1^0}{T^2} &= R \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_p \\ -\int_{T_v^0}^T \frac{\Delta_v H_1^0}{RT^2} dT &= \int_1^{a_1} d \ln a \end{aligned}$$

unter der Annahme, dass $\Delta_v H_1^0$ T-unabhängig ist:

$$\frac{\Delta_v H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_v^0} \right) = \frac{\Delta_v H_1^0}{R} \left(\frac{T_v^0 - T_v}{T_v T_v^0} \right) = \frac{\Delta_v H_1^0}{R} \left(\frac{-\Delta T_v}{T_v T_v^0} \right) = \ln a_1$$

mit $\ln a_1 \approx \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$ und $T_v T_v^0 \approx T_v^0 T_v^0$ erhält man:

$$\Delta T_v = \frac{R(T_v^0)^2}{\Delta_v H_1^0} x_2$$

Damit kann man z. B. eine Molmassenbestimmung durchführen (Praktikum):

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1}$$

Molmasse des Lösungsmittels M_1 und die Einwaagen m_1 und m_2 sind bekannt, dann kann aus der Siedepunktverzögerung die Molmasse M_2 bestimmt werden.

Schmelzpunktniedrigung:

$$\Delta T_m = \frac{R(T_m^0)^2}{\Delta_m H_1^0} x_2 \quad (11.6)$$

T_m^0 Schmelzpunkt und $\Delta_m H_1^0$ die Schmelzenthalpie des Reinstoffs. (Beweis analog Verdampfung)

11.4 Osmose

Zwei Gefäße, eines mit Lösung und eines mit reinem Lösungsmittel sind über eine semi-permeable Membran verbunden, die nur durchlässig für das Lösungsmittel ist. Es wird dann Lösungsmittel in die das Gefäß mit der Lösung strömen. Man kann diesen Fluß unterbinden, wenn man einen Gegendruck π anlegt, siehe Abb. 66. Im GG gilt:

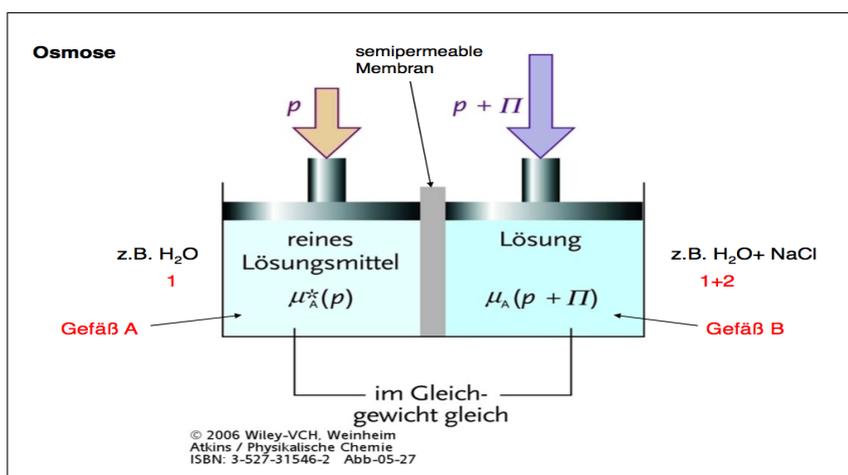


Abbildung 66: Osmotischer Druck

$$\mu_1^*(p) = \mu_1(p + \pi) = \mu_1^*(p + \pi) + RT \ln a_1$$

Für ideale Lösungen erhält man mit der Konzentration des Gelösten (mol/l):

$$\pi = RTc_2 \quad (11.7)$$

Beweis:

$$\mu_1^0(p + \pi) = \mu_1^0(p) + \int_p^{p+\pi} \frac{\partial \mu}{\partial p} dp$$

Für die Gibbsche freie Enthalpie gilt: $\frac{\partial \mu}{\partial p} = V_1^0$, d.h.:

$$\mu_1^0(p + \pi) = \mu_1^0(p) + V_1^0 \pi$$

Zur Vereinfachung nähern wir nun wie oben $\ln a_1 \approx \ln x_1 \approx -x_2$,

$$\mu_1^*(p) = \mu_1(p + \pi) = \mu_1^*(p) + V_1^0 \pi - RTx_2$$

d.h.

$$V_1^0 \pi = RTx_2$$

V_1^0 ist das molare Volumen des Lösungsmittels, $n_1 V_1^0 \approx V$ ist also in etwa das Gesamtvolumen. Mit $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \approx n_2 / n_1$ und $c_2 = n_2 / V$ erhalten wir:

$$\pi = RTc_2$$

11.5 Gibbssche Phasenregel

Diese Regel gibt die Anzahl der Freiheitsgrade im Gleichgewicht an. Sie besagt, wieviele Parameter verändert werden können ohne das Gleichgewicht zu verlassen. Sei K die Anzahl der Komponenten, P die Anzahl der Phasen, so erhält man für die Anzahl der Freiheitsgrade F :

$$F = K + 2 - P \quad (11.8)$$

Beispiele ($K=1$):

- 1 homogene Phase (fe, fl, od. g): $F=2$: p und T können in einem gewissen Bereich variiert werden, ohne einen Phasenübergang zu induzieren.
- Phasengrenzlinie: $P=2$, d.h. $F=1$. Der Druck $p(T)$ kann nur entsprechend der PGL variiert werden, p und T sind abhängig.
- Tripelpunkt: $P=3$, d.h. $F=0$. Sobald man p oder T ändert verschiebt man das GG zwischen den Phasen.

Beweis:

1. p und T sind frei wählbar, d.h. 2 Freiheitsgrade
2. Wir betrachten K Komponenten, allerdings gilt $\sum x_i = 1$, d.h. es gibt $K-1$ Variablen. Dies besagt, dass sich die Zusammensetzung in jeder Phase ändern kann. Damit gibt es $P(K-1)$ Variablen.
3. Für jede Komponente i gilt die Gleichheit der chemischen Potentiale in den P Phasen α, β, \dots

$$\mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta) = \dots = \mu_i(P)$$

D.h. es gib $(p-1)$ Gleichungen für die K Phasen, d.h. insgesamt gibt es $K(P-1)$ Gleichungen, die Nebenbedingungen formulieren. D.h. wir müssen diese von der Zahl der Freiheitsgrade abziehen.

Wenn wir das aufsummieren erhalten wir:

$$F = 2 + P(K-1) - K(P-1) = 2 + K - P$$

11.6 Flüssig-Gas Gleichgewichte in Zweistoffsystemen

Nun betrachten wir zwei Komponenten in zwei Phasen. Nach der Phasenregel haben wir dann zwei unabhängige Variable. Dies können z.B. p und T sein. Halten wir T fest, $T = \text{konst.}$, dann ist p von x_i abhängig. Mit dem Raoult'schen Gesetz finden wir für die beiden Komponenten:

$$p_1 = x_1 p_1^* \quad p_2 = x_2 p_2^*$$

Der Gesamtdruck ist durch

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* = p_2^* + (p_1^* - p_2^*) x_1 \quad (11.9)$$

gegeben. Damit erhält man eine Dampfdruckkurve wie in Abb. 67 dargestellt. Die Dampfdruckkurve für den Gesamtdruck ändert sich linear mit der Zusammensetzung der Lösung.

Allerdings muss die Zusammensetzung der Lösung, hier gegeben durch x_i , nicht mit der Zusammensetzung in der Gasphase identisch sein. Diese wollen wir mit y_i bezeichnen. Für die Stoffe i in der Gasphase schreiben wir:

$$y_1 = p_1/p \quad y_2 = p_2/p$$

Nun kann man die obige Gleichung einsetzen:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p_1^*}{p_2^* + (p_1^* - p_2^*) x_1} \quad y_2 = 1 - y_1$$

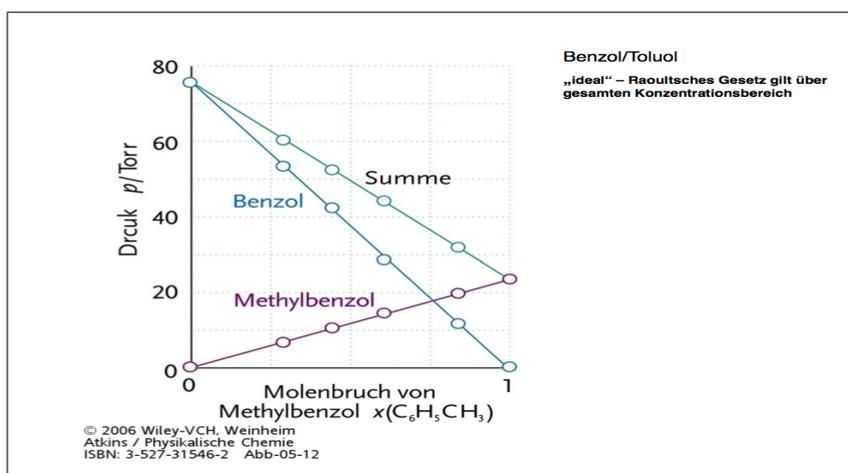


Abbildung 67:

Gleichung 11.9 gibt den Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x_i der Lösung an. Mit der letzten Gleichung kann man dies auch umschreiben und den Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung y_i der Gasphase ausdrücken:

$$p = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*) y_1} \quad (11.10)$$

Abb. 68 zeigt den Verlauf der Zusammensetzung der Gasphase y_2 und der Lösung x_2 in einem p - x Diagramm bei $T = \text{konst.}$, d.h. hier sind die beiden Gleichungen 11.10 und 11.9 in einem Diagramm kombiniert. In diesem Beispiel enthält der

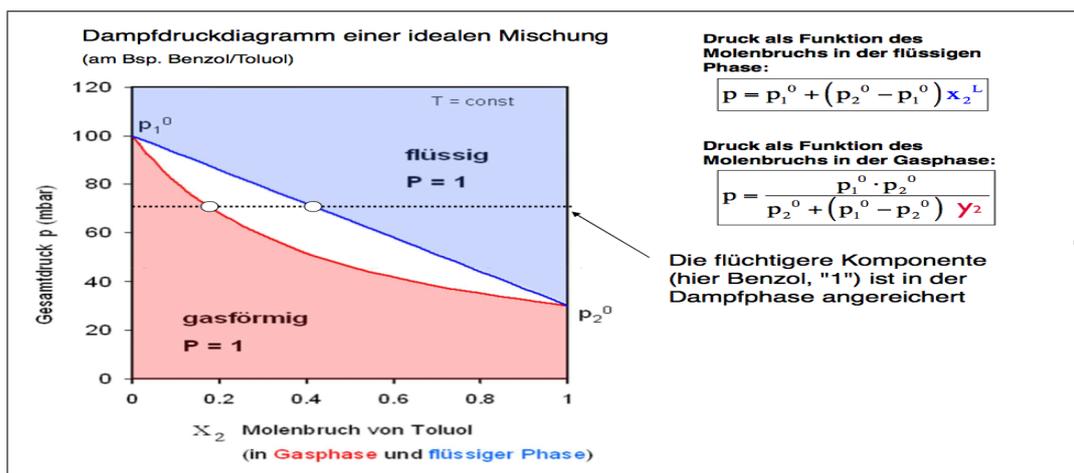


Abbildung 68:

Dampf bei einem bestimmten Druck p einen größeren Anteil der Komponente 1

als die Lösung. Dies liegt an der unterschiedlichen **Flüchtigkeit** der Komponenten. Im 'blauen' Bereich ist der Druck so hoch, dass das System in der flüssigen Phase ist, im 'roten' Bereich ist der Druck so niedrig, dass das System komplett in der Gasphase ist. Im Zwischenbereich koexistieren beide Phasen.

11.6.1 Destillation

Bei der Destillation wird die unterschiedliche Flüchtigkeit der Komponenten ausgenutzt. Dies betrachtet man am besten in einem T-x Diagramm Abb. 69.

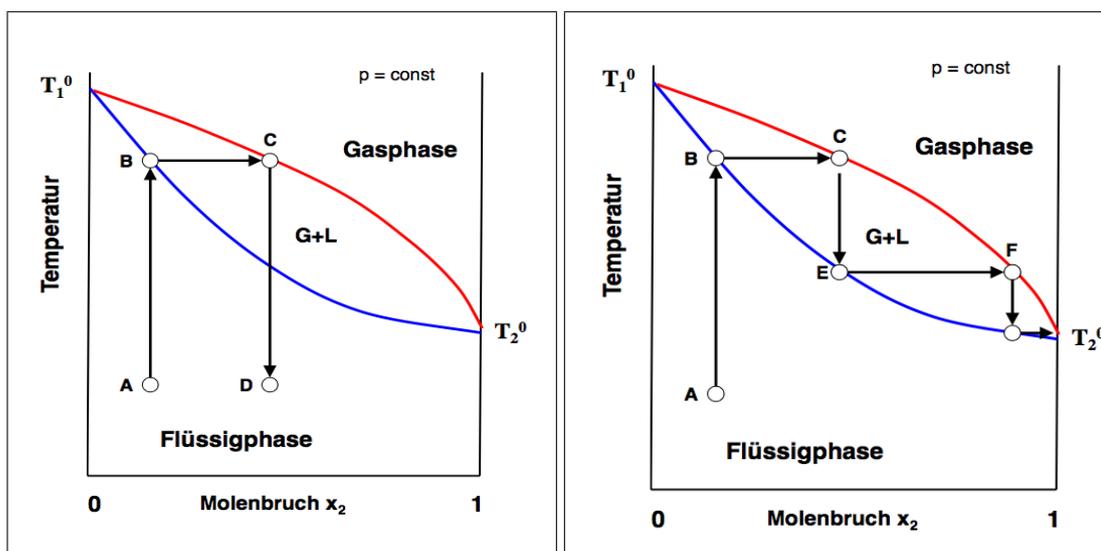


Abbildung 69:

- A → B: Erwärmen der Flüssigphase bis zum Siedepunkt.
- B → C: Die Gasphase hat eine andere Zusammensetzung als die Flüssigkeit.
- C → D: Kondensation: Abkühlen auf Raumtemperatur.

Dies kann für ideale Lösungen mehrmals wiederholt werden bis zur kompletten Trennung.

11.6.2 Hebelgesetze für Phasendiagramme

Die Hebelgesetze geben an, wie die Zusammensetzungen in der flüssigen Phase und der Gasphase sind. Wir haben die Stoffmenge n mit dem Molenbruch X_2 , der sich nun auf beide Phasen bezieht. x_2 ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit, y_2 die der Gasphase mit den entsprechenden Molzahlen der Phasen n_l und n_g ,

$$n = n_l + n_g$$

Damit findet man das sogenannte Hebelgesetz

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{X_2 - y_2}{x_2 - X_2}, \quad (11.11)$$

das ist in Abb. 70 verdeutlicht wird.

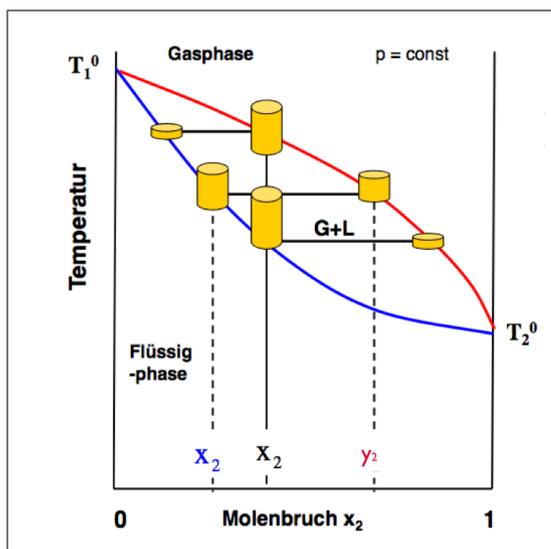


Abbildung 70:

11.6.3 Azeotrope

Für reale Mischungen weicht das Verhalten von den idealen ab, wie in Abb. 71 gezeigt. Bei dem Beispiel Aceton/Chloroform sind wieder die Dampfdruckkurven (blau/rot) für Flüssigkeit und Gasphase eingezeichnet. Wenn diese sich berühren (x=0.6) nennt man dies den **azeotropen Punkt**. An diesem Punkt verhält sich das Gemisch wie ein Reinstoff. Die Folge ist, dass eine Trennung nicht mehr möglich ist, wie in Abb. 72 gezeigt.

11.6.4 Flüssig-flüssig Phasendiagramme

Als Letztes betrachten wir T-x Diagramme partiell mischbarer Flüssigkeiten. Diese existieren nicht für alle T in einer Phase. Am Beispiel Hexan/Nitrobenzol (Ab. 73 links) kann man die Bildung von zwei Phasen in Abhängigkeit der Temperatur sehen. Bei kleinem T lösen sich kleine Mengen Nitrobenzol in Hexan, und umgekehrt, das sind die 1-Phasenbereiche P=1. Im Bereich P=2 liegen zwei Phasen vor, man hat Entmischung. Genau umgekehrt verhält sich die Mischung von Wasser mit Triethylamin. Hier entmischen die Komponenten oberhalb einer kritischen Temperatur.

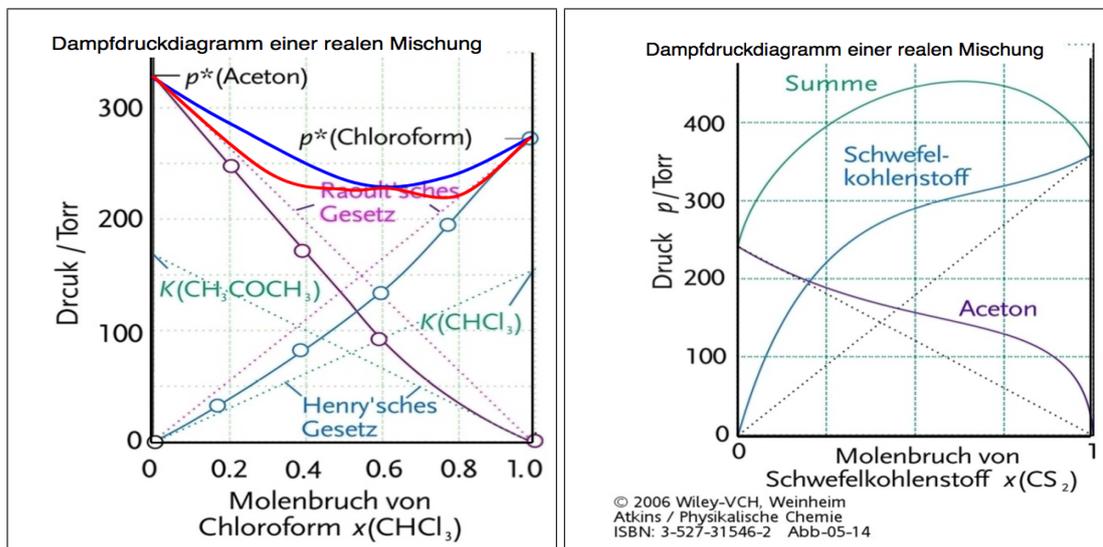


Abbildung 71:

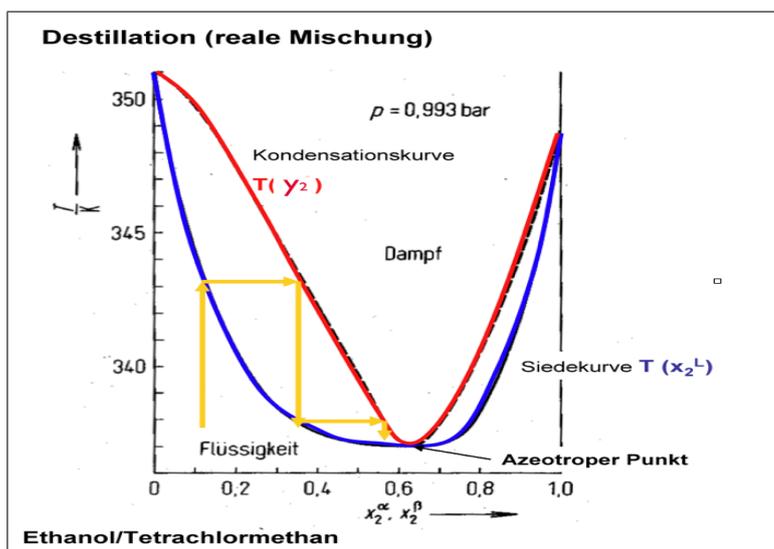


Abbildung 72:

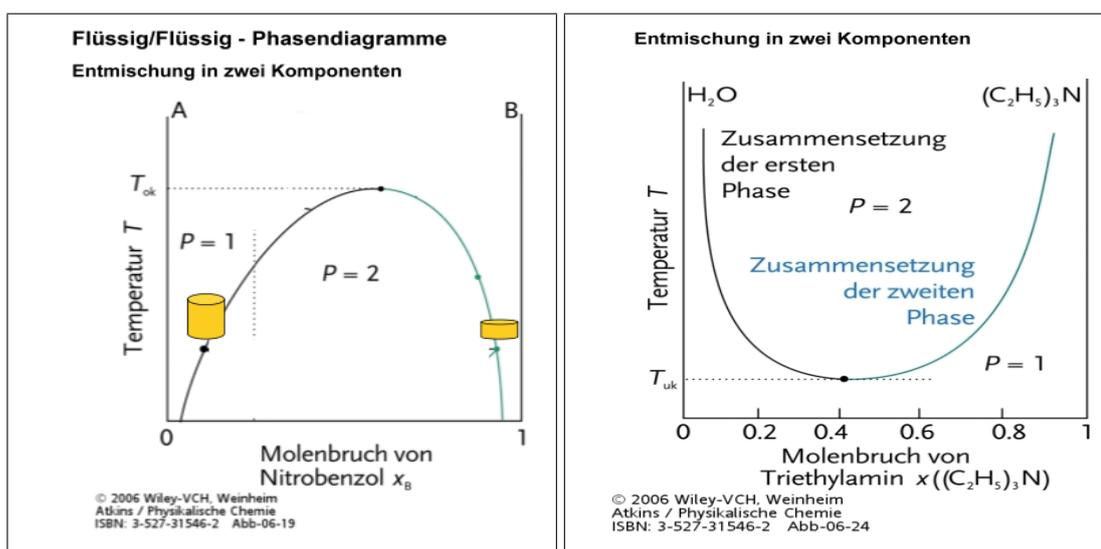


Abbildung 73: