

Moleküle und Materialien im Thermodynamischen Gleichgewicht
Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

*If the Lord Almighty had consulted me before embarking on creation thus,
I should have recommended something simpler.*

Alfonso der Weise¹

Everything should be made as simple as possible, but not simpler.

Albert Einstein²

Inhalt

1	Motivation, Lehrbücher	5
2	Mikrozustände und Makrozustände, Gesetz der großen Zahl	6
2.1	Mikrozustände und Makrozustände	6
2.2	Das Gesetz der großen Zahl	10
3	Ideale und Reale Gase	16
3.1	Das ideale Gas	16
3.1.1	Zum Zustandsbegriff	16
3.1.2	Das ideale Gasgesetz	16
3.1.3	Zu den Begriffen Druck, Temperatur und Stoffmenge	17
3.1.4	Die mittlere thermische Energie	20
3.1.5	Der Partialdruck	21
3.1.6	pV-Diagramme	22
3.1.7	Antwort-Verhalten	23
3.2	Hintergrund: Herleitung des Gasdrucks aus der kinetischen Gastheorie	25
3.3	Reale Gase	28
3.3.1	Intermolekulare Wechselwirkungen	28
3.3.2	Die Virial-Entwicklung	30
3.3.3	Die van-der-Waals-Gleichung	32
3.3.4	Instabilität, Phasenkoexistenz und kritischer Punkt	33
3.3.5	Andere Gasgesetze	35
4	Die Zustandsformen der Materie	37
4.1	Gase	37
4.2	Kristalle	37
4.3	Flüssigkeiten	38
4.4	Gläser	39
4.5	Komplexe Fluide	41
4.5.1	Flüssigkristalle	41
4.5.2	Kolloide	43

¹ en.wikipedia.org/wiki/Alfonso_X_of_Castile

² Dieses berühmte „Einstein-Zitat“ begründet sich in einem Artikel von Roger Sessions vom 8. Januar 1950 in der New York Times. Sessions schreibt: „I also remember a remark of Albert Einstein, He said, in effect, that everything should be as simple as it can be but not simpler!“ Als Ausspruch von Einstein selbst ist der Satz nicht dokumentiert. „Simple, but not too simple“ soll hier meinen, dass die einfachen Darstellungen gleichwohl sachlich korrekt sein sollen. An dieser Stelle gibt es Raum für Meinungen. Hier werden nicht strikt alle Vorbedingung einer Aussage niedergeschrieben und es wird nicht strikt jede Ausnahme erwähnt. In welchem Umfang das in Ordnung sein soll, ist ein alter Zankapfel in der universitären Lehre.

4.5.3	Polymere	43
4.6	Weiteres	44
5	Die Konzepte der Gleichgewichts-Thermodynamik	45
5.1	Zustandsgrößen und Prozessgrößen	45
5.2	Zum Begriff der Wärmemenge, Erster Hauptsatz	47
5.3	Der Carnot-Wirkungsgrad	48
5.4	Die Entropie	54
5.5	Die Entropie in Nachrichten, Negentropie	57
5.6	Die Entropie von Zwei-Zustands-Systemen	57
5.7	Eine Definition der Entropie, die auf Wahrscheinlichkeiten aufbaut	58
5.8	Die Entropie des idealen Gases	59
5.9	Differenzen zwischen Entropien sind auch klassisch definiert.	60
5.10	Der Zweite Hauptsatz	60
5.11	In der Biosphäre wird lokal Entropie vernichtet	62
5.12	In gravitierenden System kommt es spontan zu Temperatur-Unterschieden	63
5.13	Die Definition der Temperatur über die Entropie	64
5.14	Das thermische Gleichgewicht	65
5.15	Boltzmann-Faktor und Boltzmann-Verteilung	66
5.16	Die logarithmische Empfindlichkeit des Auges geht auf die Boltzmann-Formel zurück	68
5.17	Der Gleichverteilungssatz	70
5.18	Wärmepumpen, Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts	71
5.19	Exkurs: Die starke Form des Dritten Hauptsatzes, $S(T = 0) = 0$	71
6	Die mathematische Maschinerie hinter der Gleichgewichts-Thermodynamik	74
6.1	Gleichgewichte zwischen Systemen und Systeme im Gleichgewicht	74
6.2	Die thermodynamischen Potentiale	76
6.2.1	Systeme unter verschiedenen Randbedingungen	76
6.2.2	Die Enthalpie	77
6.2.3	Die Freie Energie	79
6.2.4	Die Freie Enthalpie	81
6.2.5	Beispiele, die Wasserstoff-Brennstoffzelle	82
6.2.6	Die Rolle der thermodynamischen Potentiale im Überblick	85
6.3	Mathematische Werkzeuge	88
6.3.1	Produkt-Regel	88
6.3.2	Kettenregel für Funktionen von mehreren Variablen	89
6.3.3	Wechsel zwischen verschiedenen konstant gehaltenen Variablen	90
6.3.4	Der Inverter	90
6.3.5	Vertauschbarkeit der gemischten zweiten Ableitungen, Maxwell-Beziehungen	90
6.4	Der innere Druck des van-der-Waals-Gases	91
7	Kalorimetrie und Thermochemie	93
7.1	Allgemeines	93
7.2	Bestimmung der thermodynamischen Triebkraft	93
7.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	94
7.4	Die spezifische Wärme	96
7.5	Spezifische Wärme von Festkörpern, Regel von Dulong-Petit	97
7.6	Die spezifische Wärme von Gasen	98
7.7	Adiabatische Expansion von Gasen	102

7.8	Der Joule-Thomson-Effekt	104
7.9	Übergangs-Enthalpien	108
7.9.1	Temperatur-Abhängigkeit der Enthalpien von Phasenübergängen und Reaktionen	108
7.9.2	Enthalpie von Phasenübergängen	110
7.9.3	Die Troutonsche Regel	111
7.9.4	Born-Haber-Kreisprozesse	112
7.9.5	Exkurs: Ionisierungs-Enthalpien und Elektronegativität	113
7.10	Reaktions-Enthalpien, Hessscher Wärmesatz	115
8	Phasenkoexistenz reiner Stoffe	118
8.1	Zum Begriff der Phasen, Phasendiagramme	118
8.2	Die Gibbssche Phasenregel	119
8.3	Lage der Koexistenz-Kurven, Druck-Abhängigkeit des Siedepunkts	120
8.4	Phasenkoexistenz und chemisches Potential	125
8.5	Das chemische Potential reiner Stoffe als Funktion von Temperatur und Druck	127
8.6	Das chemische Potential von Dampf-Phasen	127
9	Mischungen	131
9.1	Partielle molare Größen	131
9.2	Hintergrund: Die Gibbs-Duhem-Gleichung	132
9.3	Die Mischung von idealen Gasen, ideale Mischungen	134
9.4	Zur Ununterscheidbarkeit von Gas-Molekülen	136
9.5	Dampfdruck über flüssigen Mischungen, Konzentration und Aktivität	136
9.6	Die reguläre Lösung	142
9.7	Kolligative Eigenschaften, Begründung des Raoul-Gesetzes	145
9.8	Der Osmotische Druck	148
9.9	Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktniedrigung	151
9.10	Löslichkeit nahe am Schmelzpunkt	153
9.11	Entmischung	154
9.12	Eutektische Mischungen	157
9.13	Thermodynamische Aspekte der Reinigung	157
9.14	Ternäre Mischungen	159
10	Chemisches Gleichgewicht	161
10.1	Allgemeines	161
10.2	Gasgleichgewichte	162
10.3	Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, Haber-Bosch-Prozess	166
10.4	Heterogene Chemische Gleichgewichte	168
10.5	Einfluss des Aktivitätskoeffizienten auf die Gleichgewichtskonstante	169
10.6	Die Reduktion von Metallen	170
10.7	Säure-Base Gleichgewichte	170
11	Grenzflächen-Gleichgewichte	173
11.1	Die Grenzflächen-Energie	173
11.2	Der Kapillardruck	174
12	Anhang 1: Herleitungen und Hintergrund-Information	177
12.1	Binomial-Verteilung und Gauß-Verteilung	177
12.1	Anwachsen der Entropie im Coarse Graining Prozess	178
12.2	Zeitpfeile	180
12.3	Zum Einfrieren von Freiheitsgraden	181

13	Anhang 2: Mathematische Hilfsmittel	182
13.1	Mathematische Software	182
13.2	Taylor-Entwicklung	183
13.3	Potenzgesetze und Skaleninvarianz	184
13.4	Wahrscheinlichkeitsverteilungen und gewichtete Mittelwerte	186
13.5	Standard-Abweichung, Gauß-Verteilung	187
13.6	Satz von Schwarz	187

1 Motivation, Lehrbücher

Die Frage, was die Physikalische Chemie ist, sein sollte, oder nicht sein sollte, wird meist aus der Historie heraus beantwortet.³ Die Themengebiete sind aus den Inhaltsverzeichnissen der betreffenden Lehrbücher abzulesen. In Deutschland (Europa?) herrscht ein gewisser Konsens. In den USA ist die Themenliste etwas verschoben. Z.B. befasst sich technical division „Physical Chemistry“ der American Chemical Society (ACS) nicht mit Elektrochemie, dafür aber mit Astrochemie. Man könnte sich statt an den Lehrbüchern auch an den Themen orientieren, die auf den Jahrestagungen der Bunsengesellschaft⁴ im Vordergrund stehen.

Als das Standardwerk gilt einstweilen das Lehrbuch von Atkins. Das Buch enthält hat viele – auch aktuelle – Beispiele. Es ist etwas überladen mit kleinen Diagrammen und didaktischen Hilfestellungen. Am ärgerlichsten ist, dass Atkins bisweilen über Schwierigkeiten hinwegleitet, ohne sie zu erwähnen. Man liest den Text und hat den Sachverhalt fast verstanden. Ganz verstehen kann man ihn auf der Basis dieses Textstückes nicht, weil eine Komplikation still umschiffte wurde. Blättern Sie bei Gelegenheit durch den Tabellen-Anhang. Wenn Sie die Tabellen-Überschriften (und vielleicht auch die Einheiten der Variablen) verstehen, sind Sie einen Schritt weiter.

Das Lehrbuch von Wedler ist die ultimative Quelle für alle, die vollständige Herleitungen und präzise Terminologie wünschen.⁵ Leider fehlen bisweilen die praktischen Beispiele. Am Ende der Herleitung endet auch das betreffende Kapitel. Warum genau man sich durch die betreffende Rechnung gemüht hat, bleibt offen.

Dieses Skript betont am Anfang, dass diejenigen Makrozustände am wahrscheinlichsten sind, denen die meisten Mikrozustände zugeordnet sind. In dieser Hinsicht weicht dieses Skript von Atkins und Wedler ab. Dieses Konzept ist angelehnt an das Lehrbuch von Schwabl.⁶ Das Niveau liegt bei Schwabl allerdings recht hoch; seine Darstellung ist sehr kompakt. Das hat seinen Reiz, aber der Anfänger kann manchmal nicht folgen. Etwas zugänglicher ist das Buch von Nolting.⁷

Engel und Reid haben sich didaktisch hohe Ziele gesetzt.⁸ Manche Kapitel sind ganz außerordentlich gut geschrieben, insbesondere das Kapitel über Computer-Chemie. Leider enthält das Buch viele kleinere Fehler.

Ein neueres, preisgünstiges und – soweit ich erkennen kann – auch in den Einzelheiten korrektes Buch stammt von Marcus Elstner.^{9,10} Es deckt in etwa den Stoff ab, der in Clausthal in den Vorlesungen PC I und PC II gelehrt wird.

Ein Disclaimer: Dies ist ein Skript, kein Lehrbuch. Weil Skripte leben und sich ändern, schleichen sich immer wieder Ungenauigkeiten – und eben leider bisweilen auch Fehler – ein. Wenn irgendwo noch Luft nach oben ist, bitte eine mail an johannsmann@pc.tu-clausthal.de.

³ Die Antwort „Die Schnittmenge aus Physik und Chemie“ hilft heutzutage nicht weiter. Das sieht man z.B. daran, dass die großen Rechenmaschinen heute in den Kellern der organisch-chemischen Institute stehen und dort Tag und Nacht quantenchemische Probleme abarbeiten.

⁴ In Deutschland nennt sich die Gesellschaft für Physikalische Chemie „Bunsengesellschaft“.

⁵ Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wiley-VCH, 1997.

⁶ Schwabl, F. *Statistische Mechanik*; Springer, 2006.

⁷ Nolting, W. *Grundkurs Theoretische Physik 6, Statistische Physik*, Springer 2002

⁸ Engel, T.; Reid, P. *Physikalische Chemie*; Pearson, 2006.

⁹ Elstner, M. *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*, 1. Auflage 2017; Springer Berlin; 2017.

¹⁰ Im WS 2019 stand Ref. 8 den Studenten der TU Clausthal zum kostenlosen Download zur Verfügung. Das ist möglicherweise immer noch so. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-662-55364-0.pdf>

2 Mikrozustände und Makrozustände, Gesetz der großen Zahl

2.1 Mikrozustände und Makrozustände

Die Thermodynamik ist für diese Vorlesung zwar ein wichtiges Werkzeug, aber die Thermodynamik selbst steht eigentlich *nicht* im Zentrum. Im Zentrum steht der Zusammenhang zwischen Molekülen¹¹ einerseits und den Eigenschaften der korrespondierenden makroskopischen Objekte (Materialien, Maschinen, Lebewesen, Wolken, ...) andererseits. Dieser Zusammenhang ist durch einen Satz von Regeln geprägt, der erstens – wenn man einen etwas mühsamen Anstieg der Lernkurve am Anfang hinnimmt – relativ übersichtlich ist, und der zweitens universell ist in dem Sinne, dass die Eigenschaften der Moleküle für den Formalismus selbst unbedeutend sind. Sie sind natürlich nur für den Formalismus unbedeutend, nicht für das Ergebnis. Dieser Formalismus ist die Thermodynamik. Was die Welt im Innersten zusammenhält, sind nicht Schrauben und Nieten, sondern die Quantenmechanik und die Thermodynamik.¹² Einstein drückte seine Begeisterung für Thermodynamik so aus: „*Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je größer die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft und je weiter ihr Anwendungsbereich ist. Deshalb der tiefe Eindruck, den die klassische Thermodynamik auf mich machte. Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhalts, von der ich überzeugt bin, dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestoßen wird.*“

Man beachte die Präzisierung ganz am Ende: Es gibt einen „Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe“. Die Thermodynamik ist nicht immer anwendbar. Auf die Planeten-Bewegung, beispielsweise, ist sie nicht vorteilhaft anwendbar. Die Thermodynamik ist nur dann erfolgreich, wenn die beobachtete Wirklichkeit in einen bedeutsamen und einen unbedeutsamen Teil zerfällt. Die Thermodynamik verlangt ein *Relevanzkonzept*.¹³ Das Relevanzkonzept identifiziert einen Teil der Wirklichkeit, der sich – erstens – der Vorhersage durch Scharfsinn und moderne Computer-Programme weitgehend entzieht,¹⁴ innerhalb dessen – zweitens und ebenso wichtig – nach einer gewissen Zeit alle Zustände (die „Mikrozustände“, welche mit einem gegebenen Makrozustand verträglich sind) gleich wahrscheinlich sind,¹⁵ und der – drittens – sehr viele solche Mikrozustände enthält, so dass bei den Mittelwertbildungen das Gesetz der großen Zahl (Abschnitt 2.2) Anwendung findet.

An dieser Stelle muss man sich klarmachen, dass zwar die mikroskopischen Gleichungen der Physik deterministisch sind, dass uns aber ein großer Teil der Wirklichkeit gleichwohl als chaotisch erscheint, weil wir diese vorbestimmte Zukunft selbst nicht antizipieren können. Wir kennen die Anfangsbedingungen für

¹¹ In diesem Skript ist stets von „Molekülen“ die Rede, wenn es sich um Atome *oder* Moleküle handelt. Atome werden als sehr einfache Moleküle betrachtet. Der Begriff „Moleküle“ meint meistens sogenannte „kleine Moleküle“, zu unterscheiden von Polymeren. Kleine Moleküle können verdampfen (Ausnahme: Ionische Flüssigkeiten). Flüssigkeiten aus kleinen Molekülen haben oft eine kleine Viskosität, sodass das thermodynamische Gleichgewicht schnell erreicht wird.

¹² Oder sind es doch Schrauben und Nieten? Oder ist es der Geist der stets verneint? Jene Kraft, die stets das Böse will und stets das Gute schafft?

Den Hinweis auf die Schrauben und Nieten verdanke ich A. Feuerstein, Heidelberg.

¹³ Zeh, H. D.: *The physical basis of the direction of time*. Springer: 1989.

¹⁴ Er entzieht sich der Vorhersage nicht etwa in dem Sinne, dass die betreffende Frage strikt verboten wäre, so wie manche Fragen in der Quantenmechanik (und anderswo) niemals beantwortet werden könnten und deshalb nicht sinnvoll sind. Er entzieht sich unserem praktischen Vermögen, hinreichend umfassend und hinreichend präzise zu messen oder zu rechnen.

¹⁵ Dass in vollständig abgeschlossenen Systemen die vielen Mikrozustände alle gleich wahrscheinlich seien, wird manchmal als *die* zentrale Ausgangs-Hypothese der statistischen Mechanik dargestellt. Ein Beweis im engeren Sinne ist nicht möglich. Es wird in der Regel damit argumentiert, dass eine Ungleichverteilung einen Grund haben müsste. Solange kein solcher Grund bekannt ist, geht man von der Gleichverteilung aus.

Achtung: Die Mikrozustände sind nur in vollständig abgeschlossenen Systemen gleich wahrscheinlich. Wenn ein System im thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung ist, sind die Mikrozustände mit niedriger Energie statistisch bevorzugt. Siehe dazu Abschnitt 5.15.

eine solche Rechnung nicht gut genug und wir können nicht genau genug rechnen. Bei chaotischen Systemen determiniert zwar die Gegenwart zu Zukunft, aber die approximative Gegenwart determiniert nicht die approximative Zukunft. Bisweilen kann man über die (hinreichend ferne) Zukunft von chaotischen Systemen keinerlei Aussagen machen. Bisweilen wird aber das auch Chaos so „perfekt“, dass in einem bestimmten Sinn (und leicht verkürzt) alles, was passieren könnte, auch passiert und dass diese Dinge alle etwa gleich häufig passieren. In diesen Fällen greift die Thermodynamik.

Die Thermodynamik macht nur dann Sinn, wenn verschiedene Beobachter sich auf ein gemeinsames Relevanzkonzept einigen können. Relevante Größen sind in der Regel „robust“ in einem Sinn, der nicht schnell erklärt ist. In dem irrelevanten Teil der Wirklichkeit sollte Chaos herrschen. Relevanzkonzepte sind keine willkürlichen Vereinbarungen. In der Thermodynamik einigt man sich, die Orte, die Impulse und die anderen Eigenschaften der *Einzelteilchen* für irrelevant zu halten und sich nur für makroskopische Summen oder makroskopische Mittelwerte dieser Parameter zu interessieren. Solche Summen oder Mittelwerte sind z.B. die Innere Energie, der Druck oder die makroskopische Magnetisierung. Natürlich gibt es bei dieser Trennung einen Graubereich. Bisweilen – z.B. in Schallwellen – bewegen sich Gruppen von Molekülen kooperativ. Beim Schall gibt es thermisches Rauschen und die Zuordnung dieses Rauschens zur Makro- oder zur Mikrowelt ist fraglich. An dieser Stelle spielt die Avogadro-Zahl eine Rolle. Wenn irgendwo 1000 Moleküle kooperieren, dann enthält ein Mol immer noch $6 \cdot 10^{20}$ solcher kooperierenden Subsysteme und auch deren Fluktuationen werden durch das Gesetz der großen Zahl auf Makro-Ebene weitgehend weggemittelt. Ein weiteres Beispiel: Die biologischen Zellen haben eine Größe von einigen Mikrometern. Die molekularen Maschinen, die in den biologischen Zellen ihre Arbeit tun, sind einige 10 nm groß. Gilt für diese Maschinen das Gesetz der großen Zahl? In diesem Feld gibt es viel aktuelle Forschung, auch zu den konzeptionellen Grundlagen.¹⁶

In der Thermodynamik interessiert man sich oft für das „System“ und eliminiert die „Umgebung“ aus der Beschreibung. Das mathematische Verfahren, welches dies ermöglicht, wird in Abschnitt 6.2 behandelt. In diesen Fällen fixiert aber die Umgebung stets bestimmte Parameter – oft den Druck und die Temperatur, bisweilen auch die Luftfeuchte oder den pH-Wert. Die Umgebung ist deshalb nicht irrelevant im Sinne des Relevanzkonzepts der Thermodynamik.

Wir machen einen kurzen Exkurs zu einem anderen wichtigen Relevanzkonzept. Quantenmechanische Messungen haben oft eine Zufallskomponente, wobei die Mittelwerte von vielen Messergebnissen gut vorhersagbar sind. Man könnte nun meinen, dass in diesem Kontext das Quanten-Objekt (z.B. das Elektron) ein Makro-Objekt sei, hinter dem sich eine „Elektronen-Mikrowelt“ verberge, die wir nicht sehen können. Wenn wir sie sehen könnten, gäbe es den Zufall nicht. Etwas technischer spricht man von hypothetischen „verborgenen Variablen“. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand gibt es solche verborgenen Variablen eher nicht. Das Relevanzkonzept der Quantenmechanik besteht darin, Quantenverschränkungen zu ignorieren. Natürlich ignoriert man die Quantenverschränkungen nicht immer. Wenn man sie ignoriert (wenn man die Augen davor verschließt, dass eine Messapparatur noch andere Dinge tut, als ein Messergebnis hervorzu- bringen, will sagen, wenn man über all diese anderen Sachen in einer gewissen Weise mittelt), dann erscheinen – erstens – die Konsequenzen der Verschränkungen als zufällig (so wie die kleinen Fluktuationen der

¹⁶ Z.B.: U. Seifert: Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems, and molecular machines, <https://arxiv.org/pdf/1205.4176.pdf> Die stochastische Thermodynamik befasst sich vor allem mit Nicht-Gleichgewichts-Situationen. Die molekularen Maschinen verbrauchen ATP um etwas zu bewirken.

Makroparameter in der Thermodynamik) und man findet – zweitens – Vorhersagen für die Mittelwerte der Messergebnisse (nur für die Mittelwerte).¹⁷

Man kann auch Wetter und Klima als ein irrelevant/relevant-Paar auffassen. Gemäß dieser Sicht ist das Wetter chaotischer als das Klima. Man kann dem Wetter eine Entropie zuzuweisen.¹⁸

Makroskopische Größen, die an im Sinne der Thermodynamik relevante Gegebenheiten geknüpft sind, unterliegen *ganz* anderen Gesetzen als die mikroskopische Physik.¹⁹ Insbesondere unterliegen sie nicht der Zeit-Umkehr-Invarianz.²⁰ Sie streben zu einem *Gleichgewicht*. Dabei *vergessen* die Systeme ihre vormaligen Eigenschaften.²¹ Einer Tasse Kaffee mit Milch sieht man in keiner Weise an, wann die Milch zugegeben wurde. Wer Milch in einen Kaffee gibt und umrührt, hat eine sehr präzise Vorstellung über das Ergebnis dieses Prozesses.²² Dabei ist egal, ob man rechts rum rührt oder links rum rührt. Weiterhin ist im Nachhinein nicht mehr festzustellen, ob der Experimentator rechts herum oder links herum gerührt hat. Diese Gesetze bilden die „Gleichgewichts-Thermodynamik“. Eine Randbemerkung: Die Fluktuationen der Makroparameter mögen klein sein, aber natürlich gibt es sie. Der irrelevante Teil der Welt meldet sich mit solchen Fluktuationen eben doch von Zeit zu Zeit zu Wort.

Verlangt die Anwendbarkeit der Grundbegriffe der Thermodynamik die Atom-Hypothese? Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts gab es Zweifel an der Atom-Hypothese und Teile der makroskopischen Thermodynamik lassen sich in der Tat auch ohne die Atom-Hypothese formulieren. Die Thermodynamik wird aber wesentlich eingängiger, wenn man sie im Lichte der Atom-Hypothese – und weiterhin im Lichte der Quan-

¹⁷ Achtung: Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik („Dekohärenz“) folgt verwandten, aber nicht strikt denselben Prinzipien wie der Übergang von den Mikro- zu den Makrozuständen in der Thermodynamik. Die verschränkten quantenmechanischen Zustände unterliegen der Interferenz. Die Interferenz lässt eine große Summe von komplexen Variablen mit zufällig verteilter Phase häufig einen Wert nahe der Null annehmen. Der Druck, den Teilchen in chaotischer Bewegung auf eine Wand ausüben, ist demgegenüber mitnichten null.

¹⁸ Entropy 2011, 13, 211-240; doi:10.3390/e13010211

¹⁹ Diese Besonderheiten fasst Anderson in die Worte „More is different“. [Anderson, P. W., *Science*, 1972; Vol. 177, pp 393]. In moderner Terminologie handelt es sich um eine Form der „Emergenz“. Systeme mit vielen Freiheitsgraden können Phänomene erzeugen, die man der ursprünglichen, elementaren Beschreibung des Systems nicht ansieht und die deshalb als neu erscheinen. Beispiele für Emergenz (unter vielen anderen) sind

- das Entstehen der klassischen Mechanik aus der Quantenmechanik
- das Entstehen von Chemie und Biologie aus der Physik
- das Entstehen von Bewusstsein aus neuronalen Prozessen
- das Entstehen von Ökosystemen und sozialen Systemen
- die Strategien für eine erfolgreiches Schachspiel
- die Fähigkeit neuronaler Netze, Muster zu erkennen.

Die Emergenz per se hat nichts Metaphysisches an sich. Als Beethoven seine 9. Sinfonie komponierte, war er ein offenes Quantensystem. Der Kompositionsvorgang unterlag der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Zumindest kann man es so sehen.

Achtung: Hier ist die Rede von „schwacher Emergenz“. Schwach-emergente Sachverhalte aus der nächst-tieferen Ebene heraus zu beschreiben, ist zwar schwierig und in der Regel wenig sinnvoll, aber es ist gleichwohl möglich.

²⁰ Die Planeten-Bewegung, die Wellenausbreitung und die Schrödinger-Gleichung aus der Quantenmechanik *sind* Zeitumkehr-invariant. Auf andere Zeitpfeile geht Abschnitt 12.5 ein.

²¹ Das Vergessen ist eine Vorbedingung für das *Entstehen* komplexer Systeme. Eine Information kann nur dann kopiert werden, wenn der Informationsträger seinen vormaligen Zustand vergisst – will sagen, wenn der Informationsträger diese Sachverhalte in den irrelevanten Teil der Wirklichkeit verschiebt. Ohne das Kopieren von Information sind die allermeisten komplexen Prozesse nicht vorstellbar. Bei der Planeten-Bewegung gibt es (fast) kein Vergessen. Abgeschlossene Quantensysteme kennen kein Vergessen.

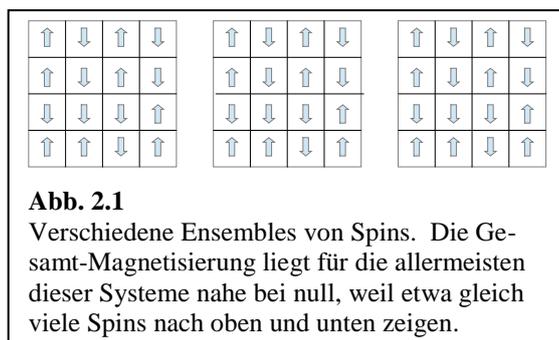
(Das letztere ist der Inhalt des „no-cloning Theorems“. Quantensysteme kennen kein Vergessen, solange der Experimentator alle Quantenverschränkungen im Blick behält.)

²² Man mag einwenden, dass normalerweise die Vergangenheit gewiss ist, die Zukunft jedoch ungewiss. Das bleibt hier außen vor, weil Geschichtsbücher metastabil sind. Eine Aktivierungsbarriere hindert sie daran, zu Asche und CO₂ zu zerfallen.

tenmechanik – ausbuchstabiert. Wenn man die Quantenmechanik zugrunde legt, kann man die Mikrozu-
stände, die zu einem korrespondierenden Makrozustand gehören, abzählen.²³ Der Logarithmus dieser An-
zahl (multipliziert mit k_B) ist die Entropie. Dann steht die Thermodynamik von Anfang auf einem soliden
und einfachen Fundament. „Einfach“ ist das Fundament natürlich nur, wenn man die diskreten Zustände
nicht hinterfragt. Wenn man sie hinterfragt, tut man einen Sprung mitten in die Quantenmechanik hinein.
Aber auch die Quantenmechanik ist nicht ganz so kompliziert, wie manche Leute sagen.

Die Grundbegriffe der Thermodynamik erfassen in der Tat einen enorm großen Bereich. Auch
schwarze Löcher haben eine Entropie. Man kann die Thermodynamik sehr abstrakt formulieren. Ein Bei-
spiel für ein abstraktes Konzept ist das Gesetz der großen Zahl (Abschnitt 2.2). Man bedenke aber: Letztlich
wurzelt natürlich auch die Thermodynamik – genauso wie die Mathematik – in der erfahrenen Wirklich-
keit.²⁴ Die Thermodynamik ist Teil der falsifizierbaren Wissenschaft.

In diesem Skript formulieren wir die Thermodynamik eher
nicht abstrakt. Wir diskutieren sie besonders oft anhand zweier
Modell-Systeme. Das erste Modell-System besteht aus vielen
Spins, die alle nur nach oben oder unten zeigen können (Abb.
2.1²⁵). Wegen dieser Einfachheit lassen sich die statistischen
Sachverhalte in Gänze niederschreiben, ohne dass man Näherun-
gen einführen müsste. Das zweite Modell-System ist das ideale
Gas. Das ideale Gas (Abb. 2.2) steht dem Chemiker näher als
das Spin-System. Man kennt die Messgrößen (Druck, Volumen,
Temperatur) aus der Erfahrung. Es gibt aber für jedes Molekül
mit dem Ort, der Geschwindigkeit, der Rotation und möglicherweise den Schwingungszuständen eine ganze
Reihe von weiteren Parametern, was die Diskussion in die Länge zieht.



Ausgehend vom Interesse des Chemikers wären auch Flüssigkeiten als Modell-Systeme eine denkbare
Wahl. Viele chemische Reaktionen laufen in Flüssigkeiten ab. Festkörper wären aber keine gute Wahl,
denn Festkörper erreichen fast nie das thermodynamische Gleichgewicht. Festkörper haben ein (Langzeit-)
Gedächtnis. Zentral für die Gleichgewichts-Thermodynamik ist, dass der Zustand eines Materials nicht von
seiner Vergangenheit abhängt, sofern man ihm ausreichend Zeit gelassen hat, das Gleichgewicht zu errei-
chen. Wir betrachten nur Stoffe, bei denen man das Erreichen des Gleichgewichts abwarten kann. Noch-
mals: Für Flüssigkeiten greift die Gleichgewichts-Thermodynamik sehr wohl und man könnte die Maschine-
rie, welche wir anhand des Gases vorführen, auch anhand von flüssigem Wasser vorführen.

Das Skript alterniert zwischen eher grundsätzlichen und eher konkreten Abschnitten. Im nächsten Teil-
abschnitt beweisen wir mit den Gesetz der großen Zahl einen sehr allgemeinen Sachverhalt. Danach führen
wir mit der Behandlung der Gase die Begriffe ein, die später benötigt werden, um die Thermodynamik eben
nicht abstrakt im Raum stehen zu lassen.²⁶ Danach werden wir noch konkreter und verschaffen uns einen

²³ Die Väter der Thermodynamik – insbesondere Clausius, Boltzmann und Gibbs – haben diese formuliert, ohne die Diskretheit der
Mikrozustände vorauszusetzen. Das ist möglich, wenn man sich von der absoluten Anzahl der Mikrozustände auf Quotienten von
solchen Anzahlen zurückzieht. Siehe dazu auch Abschnitt 5.9.

²⁴ Wenn irgendwo in den Weiten des Universums ein Klingone und noch ein Klingone eine klingonische Gesamtheit mit der An-
zahl Drei bilden – dann müssen wir einen mathematischen Formalismus entwickeln, der diesen Subjekten gerecht wird. Die
„Axiome“ der Mathematik wurden aus einer Erfahrung heraus formuliert und bewähren sich an der Erfahrung. Dasselbe gilt für
die Thermodynamik. Sie bewährt sich an – zum Beispiel – der Konstruktion von Wärmekraft-Maschinen.

²⁵ Normalerweise kann die Magnetisierung in alle drei Raumrichtungen zeigen. „Uniaxiale Magneten“ wie hier als Beispiel ange-
führt sind eher selten. Die erfordern spezielle Eigenschaften des Gitters. Ein Beispiel ist MnF_2 .

²⁶ Die Historie verlief übrigens ähnlich. Die Entwicklung der kinetischen Gastheorie einerseits und die Entwicklung der abstrakten
Konzepte der Thermodynamik andererseits liefen (mit einem Durchbruch in den 1860-er Jahren) parallel ab.

Überblick über andere Formen der Materie, die alle in einer irgendwie gearteten Beziehung zur Gleichgewichts-Thermodynamik stehen.

Danach kommt mit der Einführung der Konzepte die zentrale Bergstrecke. Wir bemühen in Abschnitt 4 ein Minimum an Mathematik. Wir folgen bei der Erarbeitung der makroskopischen Thermodynamik (mehr oder weniger) der Historie und befassen uns zunächst mit Zuständen und Zustandsänderungen von Materie. Dabei werden wir auf die besondere Rolle von *Zustandsgrößen* – zu unterscheiden von Prozessgrößen – stoßen. Es wird sich zeigen, dass die Arbeit und die Wärmemenge keine Zustandsgrößen sind; es sind Prozessgrößen. Man kann aber aus Arbeit und Wärmemenge zwei neue Parameter konstruieren, welche Zustandsgrößen sind. Diese sind die *Innere Energie* U und die *Entropie* S . An dieser Stelle werden wir die Quantenmechanik ins Feld führen: Wir interpretieren die Entropie als den Logarithmus der Anzahl der Mikrozustände zu einem gegebenen Makrozustand. Dieser Schritt verankert die Thermodynamik in der sogenannten „statistischen Mechanik“. Die statistische Mechanik ihrerseits wurzelt in den grundlegenden Prinzipien (den “first principles“) der Physik.

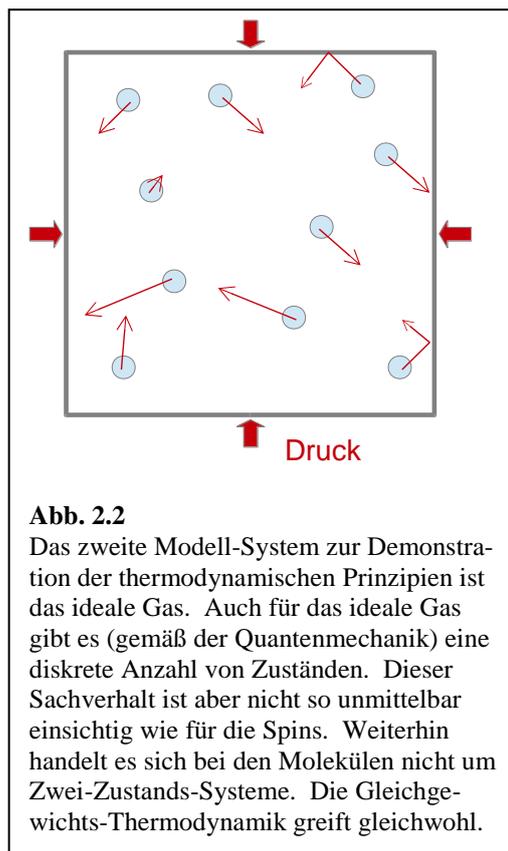


Abb. 2.2
Das zweite Modell-System zur Demonstration der thermodynamischen Prinzipien ist das ideale Gas. Auch für das ideale Gas gibt es (gemäß der Quantenmechanik) eine diskrete Anzahl von Zuständen. Dieser Sachverhalt ist aber nicht so unmittelbar einsichtig wie für die Spins. Weiterhin handelt es sich bei den Molekülen nicht um Zwei-Zustands-Systeme. Die Gleichgewichts-Thermodynamik greift gleichwohl.

Danach folgt mit der mathematischen Maschinerie eine weitere Bergstrecke. Die Gesetze der Gleichgewichts-Thermodynamik basieren auf Konzepten *und* auf einem gewissen mathematischen Formalismus. Man mag diesen Formalismus als eine Werkzeug-Kiste auf fassen. Die Anzahl der Schubladen ist überschaubar. Danach fahren wir diese Einsichten nach Hause. Wir besprechen die Kalorimetrie, Phasengleichgewichte, Mischungen, chemische Gleichgewichte, und Grenzflächen-Gleichgewichte. Wenn man sich auf die Thermodynamik eingelassen hat, ist das alles keine Hexerei.

Abschließend eine technische Vorbemerkung: Damit die Behandlung der Grundlagen konkret geschehen kann, enthalten die Beispiele manchmal Stoff, der genaugenommen einen Vorgriff darstellt. Insbesondere wird davon ausgegangen, dass die Leser:innen ein gewisses Grundverständnis der Wärmekapazität bereits haben. Auch dass ein Gas ein verdünntes Ensemble aus vielen, erratisch umhertaumelnden Molekülen ist, wird als bekannt vorausgesetzt. Weiterhin gilt als bekannt, dass Spins ein magnetisches Moment tragen (dass Spins kleine Elementarmagnete sind). U.U. wird man an den betreffenden Stellen vorblättern oder in anderen Quellen nachlesen müssen.

2.2 Das Gesetz der großen Zahl

Bemerkenswerterweise spielt bei der Verbindung zwischen Mikrowelt und Makrowelt das Abzählen eine große Rolle. Abgezählt wird die Anzahl der Mikrozustände zu einem Makrozustand. Je mehr Mikrozustände, desto wahrscheinlicher der betreffende Makrozustand. Dabei ist die Anzahl der Mikrozustände für einige wenige Makrozustände sehr viel größer als für alle anderen. Diese Makrozustände werden im Gleichgewicht so gut wie immer eingenommen. Das Gesetz der großen Zahl macht den Sachverhalt quantitativ.

Das Gesetz der großen Zahl sagt – etwas verkürzt – das Folgende: Wenn eine gewisse Anzahl von Testpersonen sehr oft (z.B. 10^{24} mal) eine Münze werfen, dann werden die allermeisten Testpersonen einen Anteil an Zahl-Ergebnissen von fast genau 50% berichten. Das ist nur so, wenn die Münze sehr oft geworfen wird. Nur dann kompensieren sich die Unregelmäßigkeiten gegenseitig weitgehend. „50%“ gilt dann als der vorhersehbare Ausgang dieses Vorgangs. Der Druck eines Gases auf eine Gefäßwand spielt dieselbe Rolle wie der Wert „50%“ im Münzwurf-Experiment. Auf sehr kleinen Skalen und sehr kurzen Zeiten ist die Kraft, die ein Gas auf eine Wand ausübt, hoch variabel. Immer wenn ein Partikel stößt, ist die lokale Kraft groß. In den Zeiträumen dazwischen ist sie null. Weil aber auf makroskopischer Skala (große Fläche, lange Zeit) die Anzahl der Stöße groß ist, sind die makroskopischen Fluktuationen des Drucks unbedeutend (Abb. 2.2). Im Folgenden begründen wir das Gesetz der großen Zahl.

Auf mikroskopischer Ebene ist die Entwicklung eines Systems oft nicht vorhersehbar. Aus eben diesem Grund können makroskopische Parameter oft mit exzellenter Genauigkeit vorhergesagt werden. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn der betreffende Parameter ein Mittelwert von vielen unkorrelierten Zufallszahlen ist. Wir diskutieren die Mittelwertbildung von Zufallsvariablen anhand von zwei – idealisierten – Beispielen (Spin-System und Galtonsches Brett), die physikalisch verschieden voneinander sind, die aber derselben Mathematik unterliegen. Das hier gewählte Beispiel ist ein Ensemble von unabhängigen Spins mit zwei zufallsbestimmten Einstellmöglichkeiten (\uparrow und \downarrow).²⁷ Jeder Spin hat ein magnetisches Dipolmoment von $\pm\mu$. Der makroskopisch interessierende Parameter ist die Gesamt-Magnetisierung M , gegeben als^{28,29}

Glg. 2.2.1

$$M = \sum_i \mu_i$$

In Abb. 2.1 werden mehrere solche Ensembles gezeigt. Auch die *Gesamt*-Magnetisierung wird zufallsbestimmt für die verschiedenen Ensembles verschieden sein. Es sind jedoch mitnichten alle Werte der Gesamt-Magnetisierung gleich wahrscheinlich. Die Werte $+\mu$ und $-\mu$ für die *Einzel*magnete *sind* gleich wahrscheinlich. Für die makroskopische Magnetisierung sind aber Werte nahe bei der Null weitaus wahrscheinlicher als Werte weit abseits der Null.

Ähnlich dem Spin-System ist der Irrflug mit fester Schrittweite in einer Dimension, physikalisch realisiert auf dem Galtonschen Brett (Abb. 2.5).³⁰ Das Galtonsche Brett sieht man bisweilen in Schulversuchen

²⁷ Dieses Beispiel ist mathematisch äquivalent zu einem Ensemble von gelösten Molekülen, die sich entweder in der rechten oder in der linken Hälfte eines Gefäßes befinden. „rechts“ und „links“ entsprechen dann „ \uparrow “ und „ \downarrow “. „Netto-Magnetisierung ≈ 0 “ entspricht einer gleichmäßigen Verteilung des gelösten Stoffs (einer guten Durchmischung).

²⁸ Die Magnetisierung als makroskopischer Parameter ist nicht die einzige denkbare Wahl. Es könnte das Spin-System ferromagnetisch sein. Dann wäre die Energie proportional zur Anzahl der Paare von benachbarten Spins, die antiparallel (also ungünstig) orientiert sind. Wenn man für so ein System die Energie misst, hat man einen anderen makroskopischen Parameters gewählt, als wenn man die Magnetisierung misst.

Wenn man für einen Antiferromagneten die Magnetisierung als den relevanten Parameter wählt, herrscht in dem als irrelevant eingestuften Teil der Wirklichkeit eine gewisse Ordnung.

²⁹ Eine Bemerkung für Fortgeschrittene: Auch bei dem Hahnschen Echo in der NMR leitet die Magnetisierung als „makroskopischer“ Parameter in die Irre. In der NMR wird durch Einstrahlen eines Radiopulses eine kleine Magnetisierung der Probe quer zum starken externen Magnetfeld erzeugt. Diese „transversale Magnetisierung“ präzediert um die Achse des Magnetfelds und sendet eine Radiowelle aus. Aus dieser Welle kann man auf die Zusammensetzung der Probe schließen. Irgendwann ist diese Radiowelle ausgeklungen und man könnte vermuten, dass der Zweite Hauptsatz sein Werk getan hätte. Die Orientierungen der Kernspins wären dann randomisiert worden. Man kann aber diese Radiowelle wieder zum Leben erwecken. Einzelheiten werden in den Vorlesungen zur NMR berichtet. Der Zweite Hauptsatz war nicht am Werk. Wäre er es gewesen, hätte der Experimentator mit dem Hahnschen Echo die Entropie gesenkt. Wer hier „relevant“ und „irrelevant“ anhand der transversalen Magnetisierung trennt, hat ein ungünstiges Relevanzkonzept gewählt. Die Spin-Orientierungen sind unter Umständen nicht randomisiert auch dann, wenn die transversale Magnetisierung null ist.

³⁰ Irrflüge sind mitnichten nur Modelle zur Illustration des Gesetzes der großen Zahl. So gut wie alle Annäherungen an das thermodynamische Gleichgewicht kann man als Irrflüge auffassen. Auch die Diffusion folgt der Irrflug-Statistik.

oder technischen Museen. Es gibt auch gute Videos im Netz. Das Galtonsche Brett ist mit Nägeln bestückt. Wenn eine Kugel von oben auf die Anordnung fällt, kann sie auf jeder Ebene nach rechts oder nach links springen. Die Nägel sind so angeordnet, dass die laterale Schrittweite stets der halbe Abstand zwischen zwei Nägeln ist. Nenne die Schrittweite $\lambda_i = \pm\lambda$ und die Anzahl der Reihen N . Unter dem Brett werden die Kugeln gemäß der lateralen Position Δx aufgesammelt. Es gilt

Glg. 2.2.2

$$\Delta x = \sum_i \lambda_i$$

Δx übernimmt die Rolle der Magnetisierung im Falle der Spins. Das Galtonsche Brett hat den Charme, dass erstens die Summe aller Schritte unten auf der Achse ablesbar ist und, dass zweitens die verschiedenen Kugeln den verschiedenen Systemen entsprechen. Es visualisiert also sowohl die Summation als auch die nachfolgende statistische Analyse der verschiedenen Summen.

Wir adaptieren im Folgenden die Terminologie an das Spin-System. Wir reden von Spins, Dipolmomenten, Magnetisierung etc. und behalten im Hinterkopf, dass man alle Aussagen genauso auch für den Irrflug gemäß Galtonschem Brett (oder auch für binäre Mischungen²⁷) treffen könnte. Wesentlich ist, dass eine Summe aus Zufallszahlen gebildet wird. Wir interessieren uns für die Verteilung dieser Summen. Die Voraussetzungen sind die Folgenden:

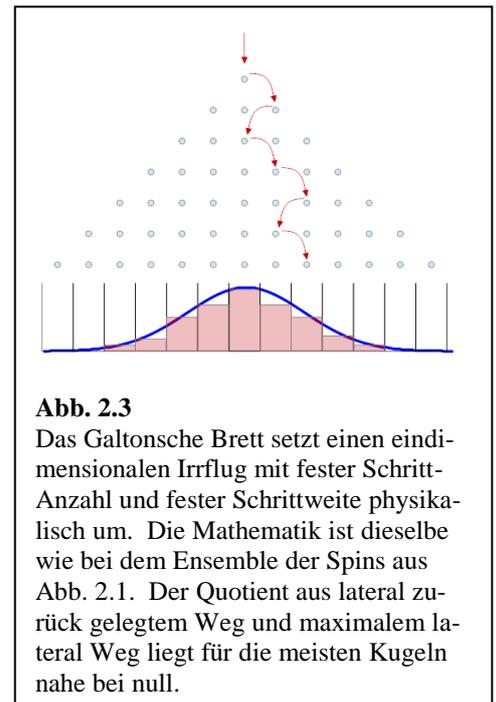


Abb. 2.3

Das Galtonsche Brett setzt einen eindimensionalen Irrflug mit fester Schritt-Anzahl und fester Schrittweite physikalisch um. Die Mathematik ist dieselbe wie bei dem Ensemble der Spins aus Abb. 2.1. Der Quotient aus lateral zurück gelegtem Weg und maximalem lateral Weg liegt für die meisten Kugeln nahe bei null.

- Die Gesamt-Magnetisierung besteht aus einer Summe über eine feste Anzahl N von einzelnen Dipolmomenten. Der Betrag des Dipolmoments μ ist für alle Spins gleich groß. Die Dipole können nur nach unten oder oben zeigen.
- Die Wahrscheinlichkeiten für die beiden Dipolmomente $+\mu$ und $-\mu$ sind gleich groß.
- Die Dipolmomente sind *unkorreliert*. Auf mathematischer Ebene impliziert die Abwesenheit von Korrelationen die Relation $\langle \mu_i \mu_j \rangle_{i \neq j} = 0$. Gewinkelte Klammern ($\langle \dots \rangle$) bezeichnen den Mittelwert. Allgemeiner würde man schreiben $\langle (\mu_i - \langle \mu \rangle)(\mu_j - \langle \mu \rangle) \rangle_{i \neq j} = 0$. Der Mittelwert $\langle \mu \rangle$ ist hier null und kann deshalb aus der Formel entfallen.

Die Anzahl der Spin-Konfigurationen, die zu einer bestimmten Magnetisierung M führen, unterliegt der *Binomial-Verteilung*. Die Begründung findet sich in Abschnitt 12.1. Seien N_1 die Anzahl der Spins, welche nach oben zeigen und $N_2 = N - N_1$ die Anzahl der übrigen Spins. Die Anzahl der Spin-Konfigurationen zu einem gegebenen N_1 sei Ω_1 . Ω_1 ist gegeben als

Glg. 2.2.3

$$\Omega_1 = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

Das Ausrufezeichen bezeichnet die Fakultät ($N! = N \cdot (N-1) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$). Die Binomial-Verteilung hat eine scharfes Maximum bei $N_1 \approx N/2$. Wir interessieren uns deshalb besonders für Werte von N_1 in der Nähe von $N/2$ und schreiben

$$N_1 = \frac{N}{2} + \frac{s}{2}$$

mit $s = N_1 - N_2 \ll N$. Die Gesamt-Magnetisierung ist gegeben als $s\mu$. Somit ist der Parameter s makroskopisch messbar. Wir drücken Ω_1 als Funktion von s aus (wir benennen es um in Ω_s) und finden

$$\ln \Omega_s = \ln \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} = \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \frac{s}{2}\right)! \left(\frac{N}{2} - \frac{s}{2}\right)!}$$

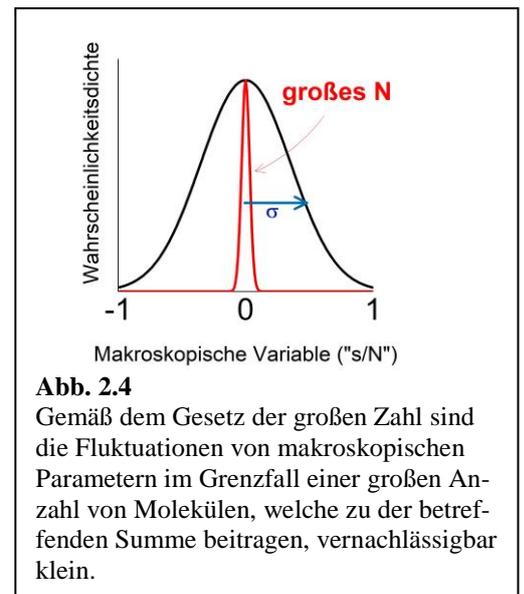
In Abschnitt 12.1 wird gezeigt, dass man diese Gleichung approximieren kann durch die Relation

$$\Omega_s \approx \exp(N \ln 2) \exp\left(-\frac{s^2}{2N}\right)$$

Wir führen an dieser Stelle die Variable $\tilde{s} = s/2$ ein. Es gilt $N_1 = N/2 + \tilde{s}$. Für die Anzahl der Konfigurationen finden wir

$$\Omega_s \approx \Omega_0 \exp\left(-\frac{4\tilde{s}^2}{2N}\right) = \Omega_0 \exp\left(-\frac{\tilde{s}^2}{2\sigma^2}\right)$$

mit $\Omega_0 = \exp(N \ln 2)$ und $\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}$



Die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\tilde{s}) = \Omega_s/\Omega_{tot}$ ist also eine Gauß-Verteilung. Die Breite der Gauß-Verteilung ist $N^{1/2}/2$. Die quadratisch-gemittelte Magnetisierung $\langle M^2 \rangle^{1/2}$ ist³¹

$$\sqrt{\langle M^2 \rangle} = \mu \left(\frac{\int \tilde{s}^2 \Omega_s d\tilde{s}}{\int \Omega_s d\tilde{s}} \right)^{1/2} = \sigma \mu = \frac{\sqrt{N}}{2} \mu$$

Es wurde benutzt, dass die Standardabweichung³² für die Gauß-Verteilung gleich dem Parameter σ ist.

In vielen Fällen interessiert man sich weniger für die Magnetisierung selbst, als für die normierte Magnetisierung $\langle M^2 \rangle^{1/2}/(N/\mu)$. Für diese gilt³³

³¹ In Englischen heißt das quadratische Mittel auch „root-mean-square“, rms.

³² Zur Standard-Abweichung siehe Abschnitt 13.4.

³³ Die Wurzel aus N tritt in der Statistik an vielen Stellen auf. Wir erinnern an den mittleren Fehler des Mittelwerts (error of the mean, EOM). Sei gegeben eine Schar von Messwerten. In der Regel ist die beste Schätzung des wahren Wertes, die man in dieser Situation erhalten kann, der Mittelwert aus den gegebenen Werten. Der „wahre Wert“ ist hier der Mittelwert, der sich aus unendlich vielen Messungen ergeben würde. Die Unsicherheit auf dem Mittelwert aus den wenigen Messungen (EOM) ist $\sigma/(N-1)^{1/2}$, wobei σ die Standardabweichung der Messwerte ist. Über den Grund für das $(N-1)^{1/2}$ im Nenner (statt $N^{1/2}$) gehen wir hinweg.

$$\frac{\sqrt{\langle M^2 \rangle}}{N\mu} = \frac{1}{2\sqrt{N}}$$

Diese normierte Breite der Verteilung strebt also für $N \rightarrow \infty$ gegen Null. Dies ist das *Gesetz der großen Zahl*. Die Abweichungen der Magnetisierung von Null (allgemeiner: vom Mittelwert) heißen „Fluktuationen“. Falls $6 \cdot 10^{23}$ Spins vorliegen, ist die normierte Breite der Verteilung gegeben als $(6 \cdot 10^{23})^{-1/2} = 6 \cdot 10^{-13}$. Fluktuationen in dieser Größenordnung sind in der Regel nicht messbar. Selbst wenn sie messbar sind,³⁴ gelten sie als nicht interessant.

Wenn alle makroskopischen Variablen eines System die Werte eingenommen haben, die dem Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte entsprechen, ist es „im Gleichgewicht“. Auf die Herkunft der Bezeichnung „im Gleichgewicht“ gehen wir in Abschnitt 6.1 ein.

Es stellt sich nun die Frage, ob dermaßen weitgreifende Aussagen auch für weniger idealisierte zufallsbestimmte Prozesse und Ensembles gemacht werden können. Abb. 2.5 skizziert ein Galton'sches Brett, bei welchem die Nägel irregulär angebracht sind. Damit sind sowohl die feste Schrittweite, als auch feste Anzahl der Schritte verloren gegangen. Trotzdem ergibt sich eine Gauß-Verteilung. Dies ist eine Folge des *zentralen Grenzwertsatzes*: Wenn für eine Summation von Zufallszahlen *die einzelnen Zufallszahlen nicht miteinander korreliert sind*, dann sind im Grenzfall von $N \rightarrow \infty$ die Summen der Zufallszahlen Gauß-verteilt.³⁵

Die normierte Breite der Verteilung wird für große N klein. N ist in der Physikalischen Chemie immer groß in diesem Sinn. Deshalb nennt man das ideale Gasgesetz ein „Gesetz“. Präziser wäre „ideale Gasregel“, denn Ausnahmen sind grundsätzlich vorstellbar. Die mikroskopischen Gleichungen lassen es zu, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt der Druck auf die Wand nur halb so groß sein könnte, wie von der idealen Gasregel vorhergesagt. Dies ist aber so unwahrscheinlich, dass man die ideale Gasregel als ideales Gasgesetz betrachtet. Sehr kleine Abweichungen vom idealen Gasgesetz sind übrigens durchaus experimentell nachweisbar. Stelle das ideale Gasgesetz (Abschnitt 3.1.2) so um, dass die Anzahl-Dichte auf der linken Seite steht: $\rho = n/V = np/(RT)$. Die Dichte ist nahezu konstant aber eben nur nahezu. An den – sehr kleinen – Dichte-Fluktuationen wird ein wenig Licht gestreut.

Merke

- Wer über die Beziehung zwischen der mikroskopischen und makroskopischen Welt nachdenkt, muss die Anzahl der Mikrozustände zu einem gegebenen Makrozustand im Auge behalten. Diese Anzahl spielt die

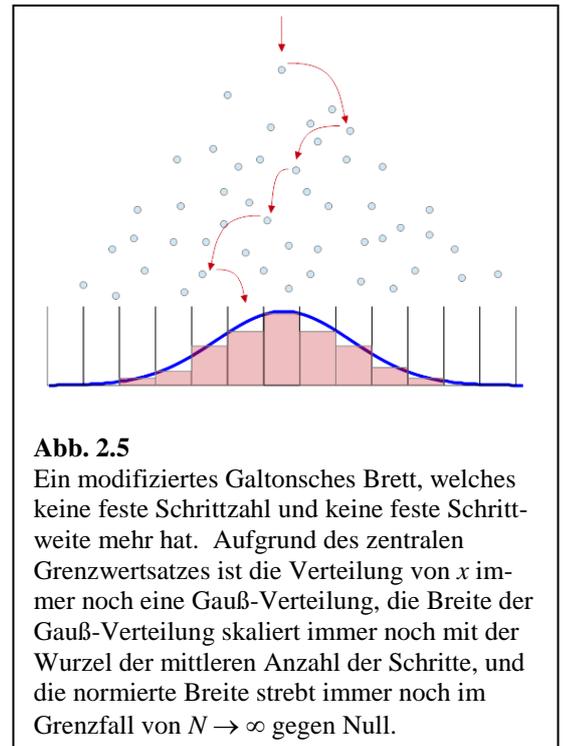


Abb. 2.5

Ein modifiziertes Galton'sches Brett, welches keine feste Schrittzahl und keine feste Schrittweite mehr hat. Aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes ist die Verteilung von x immer noch eine Gauß-Verteilung, die Breite der Gauß-Verteilung skaliert immer noch mit der Wurzel der mittleren Anzahl der Schritte, und die normierte Breite strebt immer noch im Grenzfall von $N \rightarrow \infty$ gegen Null.

³⁴ Heutzutage kann man mit entsprechendem Aufwand auch einzelne Spins vermessen.

³⁵ Die Gauß-Verteilung ergibt sich nicht, wenn

- es eben doch Korrelationen zwischen den Einzelereignissen gibt
- es Ausreißer gibt (über Definition des Ausreißers gehen wir hinweg)
- der Mittelwert nicht weit entfernt von Minimum und Maximum der Wertemenge liegt (Glg. 2.2.4).

Die Gauß-Verteilung ist nicht ganz so allgegenwärtig, wie der zentrale Grenzwertsatz es vermuten lässt.

alles überragende Rolle. Nach einiger Zeit (der „Relaxationszeit“) wird derjenige Makrozustand eingenommen, dem die meisten Mikrozustände entsprechen.

- Die Parameter, welche einen Makrozustand charakterisieren, sind oft Summen oder Mittelwerte über viele Zufallszahlen, wobei die letzteren oft den Einzelpartikeln zugeordnet sind.
- Gemäß dem *zentralen Grenzwertsatz* sind die Summen von *unkorrelierten* Zufallszahlen im Grenzfall von $N \rightarrow \infty$ Gauß-verteilt.
- Das Maximum dieser Verteilung entspricht dem *Gleichgewicht*. Alle Systeme streben zu diesem Maximum (streben zum Gleichgewicht).
- Die normierte Breite der Gauß-Verteilungen, welche aus dem zentralen Grenzwertsatz resultieren, skaliert wie $N^{-1/2}$, wird also für makroskopische Systeme unmessbar klein. Dies ist das *Gesetz der großen Zahl*. Fluktuationen von makroskopischen Parametern sind oft vernachlässigbar klein.

Kasten 2.1: Mittelwerte

Der Mittelwert einer Menge von N Zahlen a_i ist definiert als

$$\langle a \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N a_i}{N}$$

Terminologie: Die Klammern $\langle \dots \rangle$ sind „gewinkelt“, nicht „eckig“. Die eckigen Klammern sind $[\dots]$.

Wenn man nur schreibt „ $\langle a \rangle$ “, ist manchmal unklar, worüber denn gemittelt wird. Es könnte ja für eine feste Zeit über alle Partikel oder auch für nur ein Partikel über alle Zeiten gemittelt werden – oder beides. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind das „Schar-Mittel“ (englisch: ensemble average) und das Zeit-Mittel gleich groß. Bisweilen deutet man durch ein Subskript an, worüber gemittelt wird. Man würde z.B. $\langle \dots \rangle_{\text{Zeit}}$ oder $\langle \dots \rangle_{\text{Partikel}}$ schreiben.

Die Berechnung von Mittelwerten kann durchaus diffizil sein. Das tritt ein, wenn man nicht die Eigenschaften strikt aller Teilchen kennt. In Simulationen lässt man oft eine begrenzte Anzahl von Partikeln durch den Computer tanzen und gibt ihnen als Regeln die Gesetze der Physik mit. Am Schluss mittelt man (z.B.) die Geschwindigkeiten über die Teilchen, die man simuliert hat, und hofft, dass dieses Ensemble repräsentativ für die sehr viel mehr Teilchen in einem entsprechenden realen System ist.

Bisweilen wird nicht über Partikel oder Zeiten gemittelt sondern über Geschwindigkeiten oder Energien. Damit sind dann aber meist Mittelwerte über alle Teilchen gemeint, wobei man die Teilchen nach den Geschwindigkeiten oder Energien geordnet hat und annimmt, dass alle Teilchen in einer so geschaffenen Klasse in gleicher Weise zum Mittelwert beitragen. Achtung: Dies ist dann ein *gewichteter* Mittelwert:

$$\langle a \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N a_i n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}$$

n_i (das „Gewicht“) ist dann die Anzahl der Partikel zu dem Wert a_i . Auf gewichtete Mittelwerte wird auch in Abschnitt 13.4 eingegangen. Manchmal findet man an $\langle \dots \rangle$ auch ein Subskript, welches die Gewichtsfunktion anzeigen soll. So ist mit $\langle \dots \rangle_{\text{thermisch}}$ in der Regel gemeint, dass die Gewichtsfunktion durch die Boltzmann-Verteilung (Glg. 5.15.5) gegeben sein soll. In diesem Skript wird das thermisch in der Regel nicht dazugeschrieben. Mittelwerte sind im Zweifel im thermische Mittelwerte.

3 Ideale und Reale Gase

3.1 Das ideale Gas

3.1.1 Zum Zustandsbegriff

Am Anfang der Gleichgewichts-Thermodynamik steht die Beobachtung, dass flüssige und gasförmige Medien kein Langzeitgedächtnis haben. Sie nehmen einen wohldefinierten Zustand ein, welcher nur von den „Zustandsgrößen“, nicht jedoch von der Vergangenheit abhängt. Zustandsgrößen in der Thermodynamik sind z.B. der Druck, die Temperatur oder das Volumen. Eine Randbemerkung: Auch das Magnetfeld, die Magnetisierung, das elektrische Feld, die elektrische Polarisation, und die Farbe des in der Einleitung besprochenen Milchkaffees sind Zustandsgrößen. Wir bleiben hier bei Druck, Volumen und Temperatur. *Keine* Zustandsgrößen im Sinne der Thermodynamik sind der Ort, die Orientierung einer Probe im Raum oder die Geschwindigkeit einer Probe, denn diese Größen nehmen weder Einfluss auf die Entropie noch auf die Innere Energie. (Ansonsten könnte man sie durchaus als Zustandsgrößen auffassen.)

Von den Zustandsgrößen zu unterscheiden sind die *Prozessgrößen*. Beispiele für Prozessgrößen sind Arbeit und Wärmemenge. Diese nehmen zwar Einfluss auf die Innere Energie und die Entropie, aber man kann einem Zustand nicht eindeutig eine Arbeit oder eine Wärme zuschreiben. Einige Randbemerkungen:

- Ein „Zustand“ in der Thermodynamik ist *nicht* synonym zu einem „Zustand“ in der Quantenmechanik. Ein Zustand meint hier erstens einen Makrozustand und zweitens (hier) einen Gleichgewichts-Zustand. In der Praxis besteht kaum Verwechslungsgefahr.
- Das Erreichen des Gleichgewichts-Zustands braucht eine gewisse Zeit. Auch der Terminus „Nicht-Gleichgewichts-Zustand“ wird verwendet. Das macht Sinn, wenn der Zustand metastabil ist.³⁶ Andernfalls ist der „Nicht-Gleichgewichts-Zustand“ irreführend. Man kann einem Gas einen Satz von Parametern $\{p, V, n, T\}$ zuordnen, die dem idealen Gasgesetz widersprechen. p , V , n und T sind Zustandsgrößen, aber dieses Gas entweicht wahrscheinlich gerade aus einem Druckbehälter und dann ist alles komplizierter als im Gleichgewicht.

3.1.2 Das ideale Gasgesetz

Man findet empirisch, dass für hinreichend verdünnte Gase im Gleichgewicht gilt

Glg. 3.1.1

$$pV = nRT$$

R ist die *Gaskonstante*. Der Zahlenwert ist $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$. Beachten Sie: R ist keine Naturkonstante im engeren Sinne, weil ihr Wert von der Definition des Mols,³⁷ des Kelvins und des Joules abhängt.

Das ideale Gasgesetz wird mikroskopisch dahingehend interpretiert, dass sich Punktteilchen i.W. wechselwirkungsfrei durch den Raum bewegen. Mehr dazu in den Abschnitt 3.2. Die Wechselwirkungsfreiheit darf aber nicht so perfekt sein, dass Stöße ganz unterbleiben würden. Man findet einen recht großen Bereich von Gas-Dichten, in denen einerseits das ideale Gasgesetz gilt und andererseits die Stöße ein Gleichgewicht herbeiführen.³⁸

³⁶ Es gibt auch „instabile Gleichgewichte“. Eine Beispiel ist der Übergangszustand in Abb. 10.1. Dies sind keine thermodynamischen Gleichgewichts-Zustände in dem oben besprochenen Sinn.

³⁷ Wann schreibt man Mol und wann mol? „mol“ ist die Einheit (so wie „kg“). Mol ist das Objekt (so wie „Kilogramm“)

³⁸ Der Gasdruck, unterhalb dessen die Stöße *zwischen Molekülen* verloren gehen, ist etwa 10^{-3} Millibar. Dann führen aber immer noch die Stöße mit der Wand das Gleichgewicht herbei.

Im interstellaren Raum und auch im intergalaktischen Raum sind die Dichten so gering, dass Stöße selten sind. Selbst dort

Das ideale Gasgesetz kann man relativ einfach aus der kinetischen Gastheorie ableiten (Abschnitt 3.2). Die kinetische Gastheorie macht zwar von der Atom-Hypothese Gebrauch, nicht aber von der Quantenmechanik. Der Umstand, dass man das ideale Gasgesetz aus der kinetischen Gastheorie ableiten kann, stützt die Atom-Hypothese. Man kann das ideale Gasgesetz auch aus der Forderung ableiten, dass die Anzahl der Mikrozustände maximal sein solle. Eine verwandte Rechnung wird in Kasten 8.2 vorgeführt.

Bei hinreichender Verdünnung gilt das ideale Gasgesetz *universell*. Es ist „un-chemisch“. Der Druck hängt ab von der Temperatur, dem Volumen und der Stoffmenge. Die Eigenschaften der betreffenden Moleküle spielen hier strikt gar keine Rolle. Die Eigenschaften der Moleküle spielen eine etwas größere Rolle beim realen Gas, eine noch größere Rolle bei den Flüssigkeiten, eine noch größere Rolle bei den kristallinen Festkörpern und sie spielen die größte Rolle bei der Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen, z.B. im Zusammenhang mit dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“. Die Chemie (die Unterschiedlichkeit der Moleküle) ist dann bedeutsam, wenn es – erstens – Wechselwirkungen gibt und wenn – zweitens – keine Symmetrien der Entfaltung der spezifischen Eigenschaften eines Moleküls im Wege stehen. Symmetrien sind ebenfalls universell (wenn man davon absieht, dass es verschiedene Symmetrie-Klassen gibt).

Man unterscheidet in der Physikalischen Chemie (und auch beim idealen Gasgesetz) zwischen *extensiven* und *intensiven* Größen. Extensive Größen sind additiv, wenn zwei Systeme zusammengefügt werden, intensive Größen bleiben gleich. In Glg. 3.1 sind das Volumen und die Stoffmenge extensive Größen, der Druck und die Temperatur sind intensive Größen. Extensive und intensive Größen treten oft paarweise auf. Darauf wird in Abschnitt 6.1 näher eingegangen. So ist es auch hier: Druck und Volumen treten gemeinsam auf der linken Seite auf. Die Größen Druck und Volumen sind in einem gewissen Sinn zueinander konjugiert.

Bisweilen wird Glg. 3.1 durch die Stoffmenge geteilt. Dann gelangt man von extensiven Größen zu „molaren“ Größen. Molare Größen erhalten in diesem Skript einen Balken. Man schreibt

Glg. 3.1.2

$$p\bar{V} = RT$$

Man kann sich merken, dass für das ideale Gas bei $p = 1$ bar und $T = 298.15$ K das Molvolumen gegeben ist als $\bar{V} = 24.79$ L („L“ für Liter). Rein formal ist das Molvolumen natürlich eine intensive Größe. Man kann aus allen extensiven Größen formal intensive Größen machen, indem man auf die Stoffmenge normiert. Das ist jedoch irreführend. Charakteristisch für viele intensive Größen ist, dass die Werte in zwei verschiedenen Systemen gleich sind, wenn ein Gleichgewicht hergestellt wurde (p beim hydrostatischen Gleichgewicht, T beim thermischen Gleichgewicht).

3.1.3 Zu den Begriffen Druck, Temperatur und Stoffmenge

Druck und Volumen werden in der Physik auf elementarer Ebene definiert. Wir rekapitulieren kurz die Definition und die Einheit des Drucks. Der Druck ist (z.B. auch als osmotischer Druck oder auch als Kapillardruck) in der Physikalischen Chemie von übergreifender Bedeutung.

Druck ist Normalkraft pro Fläche.³⁹ Die SI-Einheit ist das Pascal (Pa). Der Zufall will es, dass der Atmosphärendruck sehr nahe bei 10^5 Pascal liegt. Deshalb hat man diesem Druck den Namen „bar“ gegeben. Es gilt $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$. Veraltet ist die Einheit „Atmosphäre“ ($\text{atm} = 1.01325 \text{ bar}$). Eine Atmosphäre ist fast

führen die wenigen Stöße im Laufe der Jahrmillionen eine „Thermalisierung“ herbei in dem Sinne, dass man diesen Medien (Plasmen) eine Temperatur zuweisen kann.

³⁹ Eine *Tangentialkraft* pro Fläche heißt in der Regel „Spannung“, auch „Tangentialspannung“.

genau 1 bar. In der Vakuum-Physik ist die Einheit „Millibar“ (mbar) verbreitet. Das liegt an einer weiteren veralteten Einheit, dem Torr. 1 Torr entspricht dem Druck einer Quecksilbersäule mit einer Höhe von 1 mm. 1 bar entspricht etwa 760 Torr und deshalb ist ein Millibar ungefähr 1 Torr. (Auf einen Faktor 1.3 im Druck kommt es in der Vakuum-Physik eher selten an.)

Ein Druck von 1 bar ist oft der *Standard-Druck*. „Standard“ hat oft das Superskript „ \ominus “.⁴⁰ Wenn Stoff-Eigenschaften (Dichte, Verdampfungswärme, Standardpotentiale in der Elektrochemie etc.) tabelliert werden, beziehen sich die Werte auf Standard-Bedingungen,⁴¹ wobei leider nicht immer klar ist, welche Bedingungen genau dies sind. Manchmal ist der Standard-Druck auch $p_{\ominus} = 1 \text{ atm}$. Neben dem Standard-Druck gibt es auch eine Standard-Temperatur, oft (aber nicht immer) gegeben als $T_{\ominus} = 298.15 \text{ K}$ (entsprechend 25°C). Die Bedingung $p_{\ominus} = 1.013 \text{ bar}$ und $T_{\ominus} = 298.15 \text{ K}$ heißt „SATP“ für „standard ambient temperature and pressure“. Leider gibt es eine ganze Reihe von anderen Konventionen (und auch viele Inkonsistenzen in den Bezeichnungen). Das NIST (National Institute of Standards and Technology) verwendet eine Temperatur von 20°C und einen Druck von 1 atm. Eine Randbemerkung: „Standard-Bedingungen“ spielen auch in der Definition der Aktivität (Abschnitt 9.5) eine zentrale Rolle. Teil dieser Standard-Bedingungen ist oft ein Druck von 1 atm, aber man darf „SATP“ (oder eine der anderen Konventionen) nicht mit diesen Standard-Bedingungen gleichsetzen.

In der chemischen Technik wird oft unter Druck gearbeitet. Auch große Anlagen können unter einem Druck von mehreren kbar stehen. An dieser Stelle ist das bar die handlichste Einheit und deshalb muss man sich den Umrechnungsfaktor von 10^5 ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) merken. Es sei an dieser Stelle eine Meinung kommuniziert: Wenn man in der Physikalischen Chemie etwas ausrechnen will, rechnet man am besten zuerst alle Eingangsgrößen in die SI-Einheiten um, führt dann die Rechnung durch, und rechnet am Ende – falls sinnvoll – das Ergebnis zurück in die bequeme Einheit. „Bequeme Einheiten“ sind z.B. das Å (das Angström) für molekulare Dimensionen, der Liter für das Volumen, das bar für den Druck, das Debye für das Dipolmoment und millin/m für die Oberflächenspannung. Es gibt viele weitere Beispiele.

Die höchsten im Labor erreichten Drücke liegen bei einigen Mbar⁴² („Megabar“⁴³). Dies ist auch in etwa der Druck im Zentrum der Erde. Ein sehr gutes Vakuum hat 10^{-11} mbar, wobei es im Falle des Vakuums nicht um die Kraft auf die Wand, sondern um die Dichte des Restgases geht. In der Astronomie kommen sowohl am oberen, als auch am unteren Ende Skala ganz andere Werte vor. Es besteht ein Druck von 2×10^{11} bar im Zentrum der Sonne und ein Druck von etwa 10^{29} bar im Inneren von Neutronensternen.⁴⁴ Im intergalaktischen Raum ist der Druck 10^{-35} bar. Dies entspricht einer Dichte von etwa einem Partikel pro Kubikmeter.

Für die Temperatur besteht eine einfache Definition zunächst *nicht*. Die Temperatur ist zunächst das, was das Thermometer misst. (Das kann nicht die ultimative Definition sein.) Ein Thermometer ist eine Vorrichtung, die anhand irgendeiner temperaturabhängigen Größe (z.B. einer Wärmeausdehnung oder eines elektrischen Widerstands) die Temperatur ablesbar macht. Für ein gutes Thermometer hängt die abgelesene Größe so gut wie nicht vom Druck und/oder der Luftfeuchte ab. Die Erfahrung zeigt, dass es einfach ist,

⁴⁰ In diesem Skript wird in Formeln für „Standard-Bedingungen“ auch „ \ominus “ geschrieben, weil dieses Zeichen für den Formel-Editor einfacher zugänglich ist.

⁴¹ Standard-Temperatur *und* Standard-Druck werden günstigerweise dann *nicht* zugrunde gelegt, wenn man die betreffende Größe bei Phasenkoexistenz messen will. Die Verdampfungs-Enthalpie von Wasser misst man gerne bei 1 bar und 100°C .

⁴² Drücke bis zu 1 Gbar werden für einen Zeitraum von einigen Nanosekunden im Zentrum der Targets für inertial confinement fusion erreicht. Wegen des hohen Drucks sind diese Anlagen nicht nur für die Kernfusion interessant.

⁴³ Wer die Vorsilben für die Zehnerpotenzen nicht im Kopf hat, sollte diese Lücke anhand von Tabelle 3.1 schließen.

⁴⁴ Höhere Drücke kann es nicht geben, weil hoher Druck in der Quantenmechanik hohe Partikelgeschwindigkeiten nach sich zieht. Partikel können aber nicht schneller fliegen als das Licht.

gute Thermometer zu bauen. Als Erfolg zählt in diesem Zusammenhang, dass die Vielzahl der verschiedenen Thermometer mit wenig Aufwand dazu gebracht werden können, übereinstimmend Temperaturgleichheit zwischen zwei Körpern zu diagnostizieren (oder eben nicht zu diagnostizieren, aber im letzteren Fall sind sich wiederum alle Thermometer einig). Dieser letztere Umstand führt auch den Namen „Nullter Hauptsatz der Thermodynamik“. Für eine exaktere Formulierung des Nullten Hauptsatzes verweisen wir auf Wikipedia.

Auf der Suche nach den kleinsten und größten Drücken sind wir im Universum fündig geworden. Das ist bei der Temperatur anders. Im Universum ist es selten kälter als 2.7 K, das letztere die Temperatur des kosmischen Mikrowellenhintergrunds (Abschnitt 5.12). Bisweilen bewirkt auch im Universum eine adiabatische Expansion noch tiefere Temperaturen (z.B. im Bumerangnebel, dort $T \approx 1$ K), aber diese Temperaturen sind noch weit entfernt von den einigen pikoKelvin, die im Labor erreicht werden. Diese pikoKelvin werden für Ionen in Ionenfallen erreicht. Für makroskopische Festkörper liegt der Kälterekord bei einigen mikroKelvin.

Die höchsten Temperaturen in diesem Universum werden nicht etwa bei Supernova-Explosionen erreicht (dort $T \approx 10^{11}$ K), sondern in Darmstadt (von Zeit zu Zeit, von Zeit zu Zeit auch in Genf und in Brookhaven). In den Laboren der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt werden Atomkerne aufeinander gejagt. Bisweilen entsteht ein Quark-Gluonen-Plasma. Es bildet sich für einen Bruchteil einer Nanosekunde ein thermodynamisches Gleichgewicht (oder jedenfalls etwas, was dem nahekommt) und die Temperatur liegt über 10^{12} K (so sagt man).⁴⁵

n in Glg. 3.1.1 ist die *Stoffmenge*. Seit 2019 ist die Stoffmenge über die Avogadro-Konstante definiert. Die letzte hat einen festen, definierten Wert. Bis 2018 war dies anders. Als das Mol definiert wurde, kannte man die Avogadro-Konstante nur ungenau.⁴⁶ Die Stoffmenge wurde über die Stöchiometrie definiert. Weil 1 g des Gases H_2 mit 19 g des Gases F_2 zu 20 g des Gases HF reagieren, entsprechen 1 g Wasserstoff und 1 g Fluor derselben Stoffmenge.⁴⁷ Die Einheit der Stoffmenge lag willkürlich bei 12 g des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C . Für chemische Reaktionen in Gasen kann man die Gesetze der Stöchiometrie als Verhältnisse zwischen Volumina ausdrücken. Ein Liter H_2 reagiert mit einem Liter F_2 ohne Rückstand zu zwei Litern HF (immer hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, so dass das ideale Gasgesetz gilt, weiterhin $p = const$).

Chemiker rechnen, wenn eine Stoffmenge auftritt, gerne mit Mol, Physiker rechnen gerne mit der Anzahl der Partikel N . Es gilt

Tabelle 3.1
Die Vorsilben für Zehnerpotenzen

Faktor	Vorsilbe	Zeichen	Faktor	Vorsilbe	Zeichen
10^{15}	Peta	P	10^{-15}	Femto	f
10^{12}	Tera	T	10^{-12}	Piko	p
10^9	Giga	G	10^{-9}	Nano	n
10^6	Mega	M	10^{-6}	Mikro	μ
10^3	Kilo	k	10^{-3}	Milli	m
10^2	Hekto	h	10^{-2}	Zenti	c
10^1	Deka	da	10^{-1}	Dezi	d

⁴⁵ Die höchste Energie eines Elementarteilchens, die jemals gemessen wurde, war $3 \cdot 10^{20}$ eV. Dies war ein Ereignis in der Höhenstrahlung (auch „kosmische Strahlung“). Zum Vergleich: In Elementarteilchen-Beschleunigern erreicht man etwa 10^{14} eV. Wenn man diese Energie mit $E \approx k_B T$ in eine Temperatur umrechnet, gelangt man zu $T \approx 3 \cdot 10^{24}$ K. Das sollte man aber nicht tun, denn die hohe Energie dieser Partikel ist nicht thermischen Ursprungs. Im Universum gibt es gelegentlich extrem starke magnetische Felder. Wenn diese sich bewegen, entstehen gemäß Induktionsgesetz extrem starke elektrische Felder. Die Beschleunigung erfolgt in diesen Feldern (so wie in den Elementarteilchen-Beschleunigern auch), hat also nicht eine extrem hohe Temperaturen als Ursache.

⁴⁶ Avogadro kannte den Wert der „Avogadro-Konstanten“ überhaupt nicht. Avogadro hatte erkannt, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Gesetz der multiplen Proportionen (Stichwort: „Stöchiometrie“) und der partikulären Natur der Gase gibt. Er prägte das Wort „Molekül“. Dafür wollte man ihn ehren, als man der Konstante seinen Namen gab.

⁴⁷ Dieser Sachverhalt führt auch den Namen „Gesetz der multiplen Proportionen“ und wird Dalton zugeschrieben (1808).

Glg. 3.1.3

$$N = N_A n$$

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist die Avogadro-Konstante.⁴⁸ Wenn man die Gaskonstante R durch die Avogadro-Konstante teilt, gelangt man zur Boltzmann-Konstanten k_B :

Glg. 3.1.4

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

Der Zahlenwert von k_B ist $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. Physiker drücken das ideale Gasgesetz auch gerne als

Glg. 3.1.5

$$p = k_B \frac{N}{V} T = N \frac{k_B T}{V}$$

N/V ist hier die *Anzahldichte* der Partikel. Das Mol kommt in dieser Formulierung nicht mehr vor.

3.1.4 Die mittlere thermische Energie

Die Variablen wurden auf der rechten Seite Glg. 3.1.5 nochmals umgestellt, um zu betonen, dass der Druck zwar grundsätzlich definiert als eine Kraft pro Fläche ist, dass man ihn in vielen Fällen aber auch als eine *Energie pro Volumen* auffassen kann. Diese Bemerkung geht über eine reine Dimensions-Betrachtung hinaus. Der Hintergrund ist (oft) ein physikalischer Sachverhalt. Im Fall des idealen Gases ist der Druck in etwa die thermischer Energie aller Partikel geteilt durch das Gefäßvolumen. (Wir werden auf eine solche Betrachtung im Zusammenhang mit dem osmotischen Druck zurückkommen. Für den osmotischen Druck gilt eine solche Aussage ganz ausdrücklich nicht.)

An dieser Stelle sollte man sich Zahlenwerte merken. Die Größe $k_B T$ gilt als die „thermische Energie pro Partikel“. Achtung: Bei dieser Bezeichnungsweise geht man über Zahlenfaktoren hinweg. Wie in Abschnitt 3.2 besprochen, ist die thermische Energie pro Partikel etwas größer als $k_B T$. Für das einatomige Gas (keine Schwingungen, keine Rotation) ist die thermische Energie $3/2 k_B T$.

Bei Raumtemperatur ($T \approx 298.15 \text{ K}$) ist die thermische Energie pro Molekül ungefähr $k_B T \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$. Chemiker merken sich gerne statt der thermischen Energie pro Molekül die thermische Energie pro Mol. Diese ist gegeben als $RT \approx 2.48 \text{ kJ/mol}$. Die thermische Energie bei Raumtemperatur ist gewissermaßen die 1€ Münze der Energie-Skala in der Physikalischen Chemie. Die Physikochemiker:innen vergleichen alle Energien stets mit $k_B T$ oder RT . Wenn sie hören, dass die Bindungs-Energie einer C-C Bindung etwa 350 kJ/mol betrage, denken sie sofort: „Das ist deutlich größer als RT , wahrscheinlich wird eine solche Bindung nicht thermisch induziert zerfallen.“

In der Elektrochemie leitet sich aus der thermischen Energie eine Spannung ab, gegeben als $k_B T/e = RT/F$ mit e der Elementar-Ladung und $F = N_A e$ der Faraday-Konstante. Diese Spannung ist (bei 25°C) gegeben als 25.7 mV . Die typischen Klemmspannungen von Batterien sind viel größer (mehr als 1 V). Das liegt daran, dass diese Spannungen von chemischen Reaktionen hervorgerufen werden. Die damit verbundenen Energien sind viel höher als $k_B T$.

⁴⁸ Es heißt *Avogadro-Konstante* (nicht: *Avogadro-Zahl*) den N_A ist dimensionsbehaftet. N_A hat die Einheit mol^{-1} .

Kasten 3.1

Zu den Konzentrationsmaßen

Aus der Sicht des Physikochemikers sind die beiden wichtigsten Konzentrationsmaße der Molenbruch ($x_J = n_J/n_{tot}$) und die Molarität (Konzentration in Einheiten von mol/L). J als Index bezeichnet eine Spezies. Achtung: Ein Liter sind 10^{-3} m^3 , wobei m^3 die SI-Einheit ist. Wenn Sie in einer Formel einen Faktor 1000 vorfinden, der nicht erklärt wird, stammt er möglicherweise aus einer Konzentrationsangabe in mol/L.

Die im Zähler stehende Größe sollte idealerweise eine Stoffmenge sein, kein Gewicht oder Volumen. In dieser Hinsicht sind Gase günstig, denn die Stoffmenge ist proportional zum Volumen. Andernfalls muss man umrechnen, und dazu benötigt man im Allgemeinen das Molekulargewicht. Ein Problem entsteht, wenn das Molekulargewicht nicht oder nur ungenau bekannt ist. Das ist bei Polymeren oft der Fall. Dann schreibt man in den Zähler in der Regel das Gewicht oder das Volumen. Experimentatoren verwenden lieber das Gewicht (oft als $w_J = m_J/m_{tot}$ mit m der Masse). Für manche Rechnungen (insbesondere in der Polymerphysik) ist auch der Volumenbruch günstig.

Im Nenner stehen erneut Stoffmenge, Gewicht oder Volumen. Der Nenner ist meistens – aber nicht immer – die *gesamte* Stoffmenge, das gesamte Gewicht, oder das gesamte Volumen. Manchmal bezieht sich der Nenner aber nur auf das Lösungsmittel oder eine andere Bezugsgröße (z.B. das Gewicht des organischen Anteils). Um diesen Komplikationen und den potentiellen Missverständnissen auszuweichen, werden bei Rezepturen bisweilen auch die eingesetzten Mengen (oft in der Einheit g) angegeben. Die Umrechnung auf die Konzentrationen (in welchen Einheiten auch immer) überlässt man dann dem Leser.

Beim Volumen gibt es ein besonderes Problem. Beim Mischen von Flüssigkeiten ist das Gesamt-Volumen nicht strikt additiv. Es gibt ein sogenanntes „Mischungsvolumen“. Dem kann man ausweichen, indem man sich auf das Gewicht bezieht. Das Gesamtgewicht bleibt beim Mischen von Stoffen konstant (wenn man von ganz außerordentlich kleinen, derzeit messtechnisch nicht zugänglichen relativistischen Effekten folgend der Gleichung $E = mc^2$ absieht). Weiterhin hängt die Stoffmenge, die in einem Liter eines Lösungsmittels enthalten ist, von Temperatur und Druck ab. Auch hier ist das Gewicht die günstigere Größe. Will sagen: Wenn es auf Genauigkeit ankommt, ist die Molalität (statt der Molarität) die günstigere Größe. Die Molalität hat die Einheit mol / (kg *des Lösungsmittels*). Achtung: Im Nenner steht die *nicht* die Gesamt-Menge.

Von der Verwendung der „Äquivalent-Konzentration“ für Ionen in Elektrolyten wird abgeraten. Die „Äquivalent-Konzentration“ ist die Konzentration in mol/L multipliziert mit der Ladungszahl. Mehr in Wikipedia (de.wikipedia.org/wiki/Äquivalentkonzentration). Wenn man mit der Äquivalent-Konzentration (veraltet „Normalität“, Einheit N statt M, letzteres für mol/L) rechnet, verschwinden in manchen Gleichungen die stöchiometrischen Koeffizienten. Aber natürlich verschwinden sie nicht, sie sind nur hinter der Definition der Äquivalent-Konzentration verborgen. Es ist einfacher, mit den gewöhnlichen Konzentrationen zu rechnen und die stöchiometrischen Koeffizienten mitzuschleifen.

Dies beendet nicht die Liste der Komplikationen (Stichworte: Konzentration und Aktivität, Osmolarität, Ionenstärke, ...), aber wir brechen hier ab. Anders ausgedrückt: Sie werden sich in diese Fragen erneut vertiefen, wenn Sie sich praktischen Problemen aussetzen. Wenn Sie ihre Vorgehensweisen berichten, werden Sie auf korrekte Benennung des von Ihnen gewählte Konzentrationsmaßes achten müssen. Bisweilen muss man einen separaten Satz – oder auch mehrere Sätze – investieren, um Missverständnisse auszuschließen.

3.1.5 Der Partialdruck

Wir sind schon bei der Diskussion des Drucks in Vakuum-Apparaturen auf den Umstand gestoßen, dass mit einer Druck-Angabe eigentlich eine Konzentrations-Angabe (Menge an Rest-Gas pro Volumen) gemeint ist. Eine ähnliche Situation besteht für den *Partialdruck*.

Zunächst zum Daltonschen Gesetz: Wenn das ideale Gasgesetz gilt, ist der Gesamt-Druck beim Zusammenfügen von verschiedenen Spezies in einem gewissen, konstanten Volumen additiv. Es gilt

$$p_{tot} = \sum_J p_J$$

Glg. 3.1.6

p_J sind die Drücke der Einzel-Gase vor dem Zusammenfügen. Nachdem das ideale Gasgesetz universell ist, ändert sich der Druck nicht, wenn Gas-Mischungen zum Einsatz kommen. Der Druck ist stets proportional zur gesamten Stoffmenge.

Der Partialdruck ist definiert als

Glg. 3.1.7

$$p_J := x_J p = \frac{n_J}{n_{tot}} p$$

$x_J = n_J / n_{tot}$ ist hier der *Molenbruch* der Komponente J . Das Zeichen „:=“ meint eine Definition (zu unterscheiden von dem Ergebnis einer Rechnung).

Es gibt hier eine Feinheit. Der Partialdruck ist *immer* definiert wie oben, auch dann, wenn ein reales Gas vorliegt. Mit Gleichung Glg. 3.1.7 ist nicht etwa impliziert, dass der Druck auf die Wand zu exakt einem Anteil x_J auf Stöße von Molekülen der Spezies J mit der Wand zurückgehe. Das ist bei einem realen Gas nicht der Fall. (Die Frage ist weitgehend irrelevant.)

Der Partialdruck ist ein Konzentrationsmaß. Konzentrationsmaße sind in der Physikalischen Chemie so wichtig (mit oft nicht antizipierten Schwierigkeiten im Detail), dass wir einige Bemerkungen zu Konzentrationsmaßen in Kasten 3.1 zusammenführen.

3.1.6 pV-Diagramme

Gemäß dem idealen Gasgesetz wird der Zustand eines Gases durch *zwei* unabhängige Variable festgelegt. Weitere Variablen mag es geben, aber diese sind nicht frei wählbar.⁴⁹ Man kann z.B. als unabhängige Variablen Druck und Volumen wählen. Für diesen Fall ist die Temperatur über das ideale Gasgesetz an Druck und Volumen gekoppelt. Man könnte aber auch Temperatur und Druck als unabhängig wählen. Dann ist das Volumen die abhängige Variable. Das ideale Gasgesetz ist eine *Zustandsgleichung*. Solche Zustandsgleichungen gibt es auch für reale Gase und Flüssigkeiten. Bei der Wahl der beiden unabhängigen Variablen ist man frei. Es können die Variablen p und T , die Variablen p und V , die Variablen V und T oder auch Kombinationen aus diesen Variablen sein.

Die Abhängigkeit des Zustands von zwei Variablen ist für die diagrammatische Darstellung ein gewisses Problem. Wenn die betreffende Software vorliegt, kann man immer 3D-Plots erstellen, wie in Abb. 3.1 gezeigt. Populär ist auch das pV-Diagramm (Abb. 3.2). Unabhängige Variablen im pV Diagramm sind – wie der Name sagt – Druck und Volumen, wobei das Volumen gewöhnlich nach rechts gezeichnet wird. Die Temperatur wird über die sogenannten *Isothermen* (beschriftet oder auch nicht) eingezeichnet. Abb. 3.2 zeigt nur eine Isotherme. Ein Diagramm mit mehreren Isothermen findet sich z.B. in Abb. 3.8. In das pV-Diagramm kann man auch Linien konstanten Drucks,

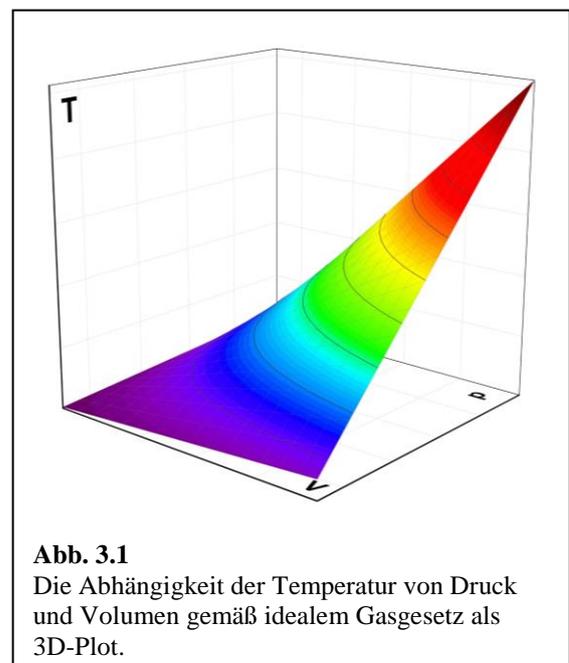


Abb. 3.1
Die Abhängigkeit der Temperatur von Druck und Volumen gemäß idealem Gasgesetz als 3D-Plot.

⁴⁹ Elektrische und magnetischer Felder bleiben hier außen vor. Andernfalls wären auch das elektrische Feld und das magnetische Feld denkbare unabhängige Variablen. Auch die Stoffmenge n sei fest. Wesentlich ist an dieser Stelle, dass es *mehrere* unabhängige Variablen gibt und dass dies Komplikationen nach sich zieht.

konstanten Volumens, konstanter Entropie und anderer konstanter Größen einzeichnen. Auf die Linien konstanter Entropie kommen wir in Abschnitt 7.7 zurück. pV-Diagramme sind besonders wichtig für das reale Gas (Abschnitt 3.3). Für das reale Gas sind die Isothermen interessant und instruktiv.

Unten links in Abb. 3.2 ist ein Bereich eingezeichnet, in dem das ideale Gasgesetz nicht gilt. Solche Bereiche sind typisch für pV-Diagramme. In Abschnitt 3.3 wird in ein pV-Diagramm ein „Instabilitäts-Bereich“ eingetragen sein.

Übungsaufgabe: Fertigen Sie für das ideale Gas ein VT-Diagramm an und tragen Sie die Isobaren ein.

3.1.7 Antwort-Verhalten

Wir schließen das Kapitel zum idealen Gas mit Bemerkungen zum Antwort-Verhalten. An dieser Stelle geht es (so wie beim pV-Diagramm auch) nicht in erster Linie um das ideale Gas. Das ideale Gas wird lediglich benutzt, um mathematische Sachverhalte, Begriffe, und Arten der Darstellung einzuführen. Zu diesen Sachverhalten gehört die Antwort des „Systems“ (hier: des Gases) auf eine äußere „Störung“. Eine Störung ist hier in der Regel eine kleine Störung, will sagen, eine kleine Änderung der externen Parameter. Wir bezeichnen solche kleinen Änderungen mit einem vorgestellten „d“. ⁵⁰ Diese Änderungen sollen „infinitesimal klein“ sein.

Wenn die Störung klein genug ist, wird die Antwort des Systems ebenfalls geringfügig sein und wir stellen auch dieser Antwort ein „d“ vorne weg. Wenn die Störung klein genug ist, bleibt der Quotient aus Antwort und Störung (der „Differentialquotient“) unverändert, wenn man (z.B.) die Größe der Störung halbiert.

Betrachten wir etwas konkreter die isotherme Kompressibilität κ_T , definiert als

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T$$

Beachten Sie, dass der Differential-Quotient auf das Volumen normiert wurde. Andernfalls wäre das Ergebnis abhängig vom Volumen. Glg. 3.1.8 wird auch manchmal in der folgenden Form geschrieben;

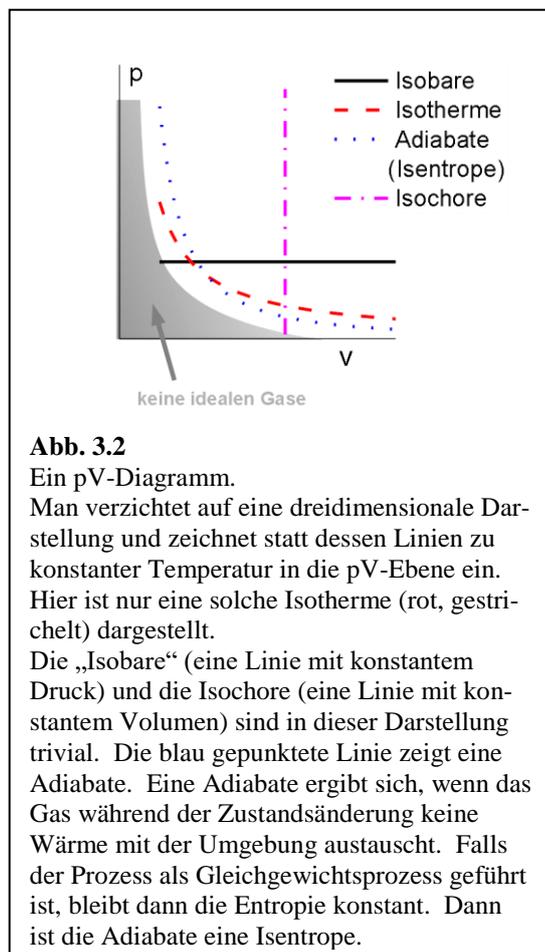


Abb. 3.2

Ein pV-Diagramm.

Man verzichtet auf eine dreidimensionale Darstellung und zeichnet statt dessen Linien zu konstanter Temperatur in die pV-Ebene ein. Hier ist nur eine solche Isotherme (rot, gestrichelt) dargestellt.

Die „Isobare“ (eine Linie mit konstantem Druck) und die Isochore (eine Linie mit konstantem Volumen) sind in dieser Darstellung trivial. Die blau gepunktete Linie zeigt eine Adiabate. Eine Adiabate ergibt sich, wenn das Gas während der Zustandsänderung keine Wärme mit der Umgebung austauscht. Falls der Prozess als Gleichgewichtsprozess geführt ist, bleibt dann die Entropie konstant. Dann ist die Adiabate eine Isentrope.

Glg. 3.1.8

⁵⁰ Das d wird nicht kursiv geschrieben, weil es sich um eine mathematische Funktion handelt. Auch sin, cos, tan und ln werden nicht kursiv geschrieben. Einheiten und Zahlen werden nicht kursiv geschrieben. Variablen aber schon. (Griechische Buchstaben nicht kursiv.)

Maßgeblich ist in diesen Fragen der „ACS-Style Guide“, wobei dieses Skript in Bezug auf die Subskripte vom ACS-Style Guide abweicht (hier: Subskripte von Variablen ebenfalls kursiv; ACS-Style Guide: nicht kursiv).

Die ACS (die American Chemical Society) ist zunächst ein Berufsverband, so wie die GDCh (die Gesellschaft Deutscher Chemiker). Sie ist aber wesentlich größer und gibt viele Zeitschriften heraus. Gleichzeitig hat sie es vermocht, eine Community zu bleiben. Die ACS hat deshalb Ausstrahlung auch außerhalb der USA (und auch außerhalb der Chemie).

$$\kappa_T = -\left(\frac{d \ln V}{dp}\right)_T = -\left(\frac{d \ln V}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dp}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp}\right)_T$$

Diese Schreibweise ist etwas unorthodox insofern, als die Argumente von transzendenten Funktionen (wie sin, cos, ln, tan, exp) dimensionslos sein müssen.⁵¹ Als Differential (als „d(lnV)“) darf der Logarithmus aber ein dimensionsbehaftetes Argument haben, wie diese Rechnung zeigt.

Für das ideale Gas kann man die Kompressibilität schnell ausrechnen. Es ergibt sich

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{d}{dp} \frac{nRT}{p}\right)_T = \frac{1}{V} \frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}$$

Beachten Sie: Bei Differentiationen dieser Art muss immer klargestellt werden, welche Größe konstant gehalten wird. In Glg. 3.1.8 bleibt – wie durch das tiefgestellte T angezeigt – während der Differentiation die Temperatur konstant. Dieses Problem ist eine gewisse Klippe in der formalen Algebra hinter der Gleichgewichts-Thermodynamik.

Wenn ein Parameter nach einer von mehreren unabhängigen Größen abgeleitet wird, heißt die Ableitung bisweilen auch „partielle Ableitung“. Bisweilen wird ein „ ∂ “ statt dem „d“ verwendet. Hier wird das ∂ nur dann verwendet, wenn klar ist, welche Größen konstant bleiben. Das ist oft der Fall, wenn eine Größe von den Raum-Koordinaten x , y und z abhängt. Dann wird oft geschrieben $\partial/\partial x$. Damit ist ein Vorverständnis impliziert dahingehend, dass die konstanten Variablen y und z sind. (Es könnten grundsätzlich auch die Variablen $a = x + y$ und $b = x - y$ sein.) Nochmals: In der Gleichgewichts-Thermodynamik ist es gefährlich, auf ein solches Vorverständnis zu vertrauen. Man ist gut beraten, die konstanten Parameter mit anzugeben.

Wir behandeln mit dem isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p ein zweites Beispiel für eine Antwort-Funktion. α_p ist definiert als

$$\alpha_p := \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

Man überzeugt sich schnell, dass für das ideale Gas gilt $\alpha_p = 1/T$. Der Beweis sei eine Übungsaufgabe.

Merke

- Gase erreichen schnell einen wohldefinierten Gleichgewichts-Zustand. In diesem Zustand ist alles Gedächtnis gelöscht.
- Zu den Zustandsgrößen gehören der Druck p , das Volumen V und die Temperatur T .
- Bei genügend hoher Verdünnung gilt das ideale Gasgesetz $pV = nRT$.
- Das ideale Gasgesetz ist universell. Die chemische Natur des Gases hat keinen Einfluss auf den Druck.
- Bisweilen teilt man das ideale Gasgesetz durch die Avogadro-Konstante und gelangt zu der Form $p = k_B T N/V$ mit k_B der Boltzmann-Konstanten und N/V der Anzahldichte.
- Bisweilen teilt man das ideale Gasgesetz durch die Stoffmenge und gelangt zu der Form $p\bar{V} = RT$ mit \bar{V} dem Molvolumen. Bei $T = 298.15$ K und $p = 1$ bar ist das Molvolumen gegeben als $\bar{V} = 24.79$ L.

⁵¹ Das kann stets ein kurzer Test auf die Korrektheit einer Rechnung sein.

- Das ideale Gas besteht aus Punkt-Teilchen, die so häufig miteinander stoßen, dass chaotische Bewegung resultiert und das Gleichgewicht erreicht wird.
- Die mittlere thermische Energie eines Teilchens in einem einatomigen Gas ist $\langle \epsilon \rangle = 3/2 k_B T$.
- Das Produkt pV ist in etwa (nur in etwa) gleich der thermischen Energie. Die letztere ist in etwa nRT . RT hat bei Raumtemperatur den Wert 2.48 kJ/mol. In der Physikalischen Chemie werden alle Energien mit der thermischen Energie verglichen.
- In einem pV -Diagramm werden Linien konstanter Temperatur als *Isothermen* eingetragen. Es gibt auch Isobaren, Isochoren und Adiabaten.
- Die Antwortfunktionen sind meist Differential-Quotienten. Im Nenner steht eine kleine Störung eines der vorgegebenen Parameter; im Zähler steht die Antwort des Systems. Bisweilen wird geeignet normiert. Bei Differentialquotienten dieser Art muss angegeben werden, welche Größen konstant gehalten werden.

3.2 Hintergrund: Herleitung des Gasdrucks aus der kinetischen Gastheorie

Die kinetische Gastheorie ist eine klassische Theorie, die auf der Atom-Hypothese aufbaut, die aber dabei die Quantenmechanik *nicht* mit einschließt. Ihr Erfolg galt seinerzeit als eine Stütze für die Atom-Hypothese, die am Ende des 19. Jahrhunderts noch vielfach bezweifelt wurde. Alle Erfolge anerkannt, versagt die kinetische Gastheorie bei der Vorhersage der spezifischen Wärme von molekularen Gasen (Abschnitt 7.6). An dieser Stelle muss man die Quantenmechanik bemühen. Ansonsten kommt man gut auch ohne Quantenmechanik aus.

Im Rahmen der kinetischen Gastheorie bewegen sich die Moleküle die weitaus überwiegende Zeit wechselwirkungsfrei geradlinig durch den Raum. Diese Bewegung wird durch Stöße unterbrochen. Die Details der Stoßvorgänge können sehr kompliziert sein, spielen aber für diese Theorie keine Rolle. Der erste Teil der Theorie⁵² kommt ohne eine Aussage über die Stoßrate aus. Es muss lediglich so häufig gestoßen werden, dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird (wobei auch Stöße mit der Wand zur Randomisierung der Bewegung beitragen).

Wir führen eine Vereinfachung ein dahingehend, dass die Moleküle nur parallel zu den Achsen (x, y, oder z) fliegen sollen. Der Erfolg wird uns recht geben.

Die Gesamt-Kraft auf die Wand ist gleich dem Gesamt-Impulsübertrag pro Zeit. Der Impulsübertrag pro Stoß ist $2p_x$ mit p_x der Komponente des Impulses senkrecht zur Wand. Der Faktor 2 ergibt sich aus der Reflektion. Wir berechnen nun die Anzahl der Stöße pro Zeitintervall. Sei die Anzahldichte der Teilchen N/V . Sei ein Zeitintervall gegeben als dt . Während dieser Zeit schlagen alle die Teilchen auf die Wand auf, die sich in einem Abstand $v_x dt$ von der Wand befinden, *und* die sich auf die Wand zubewegen. Die letztere Bedingung zieht einen Faktor 1/2 nach sich. Die Anzahl der Stöße dN_{coll} pro Zeiteinheit dt ist dann

Glg. 3.2.1

$$\frac{dN_{coll}}{dt} = \frac{1}{2} A v_x \frac{N}{V} = \frac{1}{2} A \frac{p_x}{m} \frac{N}{V}$$

⁵² Es handelt sich um den Teil der Theorie, der sich *nicht* mit Reaktionsgeschwindigkeiten befasst. In die Reaktionsgeschwindigkeiten gehen die Stoßraten ein.

A ist die Fläche. Die Kraft auf die Fläche ist gegeben als

Glg. 3.2.2

$$F_{tot} = \frac{dp_{tot}}{dt} = \left\langle 2p_x \frac{dN_{coll}}{dt} \right\rangle = A \left\langle \frac{p_x^2}{m} \right\rangle \frac{N}{V}$$

Gewinkelte Klammern bezeichnen den Mittelwert über alle Partikel. Beachten Sie, dass der Mittelwert von p_x^2/m gebildet wird, nicht von p_x . Es ist $\langle p_x^2 \rangle \neq \langle p_x \rangle^2$.

An dieser Stelle benötigen wir eine Aussage über die Größe $\langle p_x^2/(2m) \rangle$. Wir können jetzt zwei verschiedene Wege gehen. Man kann die Geschwindigkeit der Moleküle grob abschätzen, mit diesem Zahlenwert weiterrechnen, und hoffen, für normale Umwelt-Bedingungen zu einem Druck von etwa 1 bar zu gelangen. Man kann auch einen Vorgriff auf den Gleichverteilungssatz machen. Dieser besagt, dass $\langle p_x^2/(2m) \rangle = k_B T/2$. Mit der letzteren Formel kommt man explizit zum idealen Gasgesetz.

Zunächst zur groben Abschätzung der Geschwindigkeit. Diese sollte etwas oberhalb der Schallgeschwindigkeit in Gasen liegen, denn Schall wird durch die Bewegung von Gas-Molekülen transportiert. Wir rechnen mit einer Geschwindigkeit von etwa 400 m/s. Die Masse des Stickstoff-Moleküls ist $28 \text{ g}/N_A$ mit N_A der Avogadro-Konstanten. Die Anzahldichte N/V bei 298.15 K ist $N_A/(24.79 \text{ L})$. Es ergibt sich ein Druck von 1.8 bar. Für eine so einfache Rechnung kann ein Fehler von einem Faktor 2 als eine akzeptable Übereinstimmung gelten.

Nun zur Herleitung des idealen Gasgesetzes über den Gleichverteilungssatz: Der Gleichverteilungssatz wird in Abschnitt 5.17 besprochen. Im Gleichgewicht ist die mittlere thermische Energie eines Moleküls $\langle \varepsilon \rangle$ gegeben als

Glg. 3.2.3

$$\langle \varepsilon \rangle = f \frac{k_B T}{2}$$

f ist hier die Anzahl der „Freiheitsgrade“. Die Freiheitsgrade werden in Abschnitt 7.6 ausführlich behandelt. Etwas verkürzt, darf man sich die Anzahl der Freiheitsgrade – dann, wenn der Gleichverteilungssatz gilt – als die Anzahl der Möglichkeiten denken, in denen das Molekül Energie aufnehmen kann. Für das einatomige Gas ist $f = 3$, denn es gibt nur die kinetische Energie der Translation und die Translation kann in drei Richtungen erfolgen.⁵³ Es gilt also

Glg. 3.2.4

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right\rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

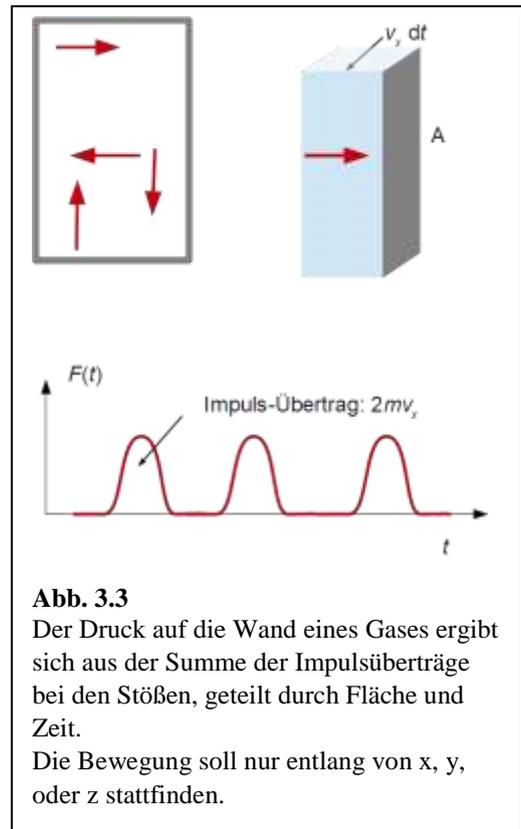


Abb. 3.3

Der Druck auf die Wand eines Gases ergibt sich aus der Summe der Impulsüberträge bei den Stößen, geteilt durch Fläche und Zeit.

Die Bewegung soll nur entlang von x, y, oder z stattfinden.

⁵³ Schwingungen und Rotation müssten intra-atomare Schwingungen und Rotationen sein. Diese gibt es grundsätzlich, denn auch Elektronen können schwingen und rotieren. Elektronische Anregungen sind aber aus quantenmechanischen Gründen bei Raumtemperatur (so gut wie immer) „eingefroren“.

Achtung: Verwechseln Sie nicht den Impuls (\vec{p} , oder \mathbf{p}^{54}) mit dem Druck (p , ohne Pfeil).

Es gibt also 3 Freiheitsgrade und die mittlere (kinetische) Energie ist gegeben als

Glg. 3.2.5

$$\langle \varepsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Man beachte: Die mittlere kinetische Energie ist unabhängig von der Masse des Moleküls. Die Größe $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$ hängt aber von der Masse ab. $\langle \varepsilon_{kin} \rangle$ ist universell, $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$ ist es nicht.

Gesucht ist nun aber nicht die Größe $\langle \vec{p}^2 / (2m) \rangle$ sondern die Größe $\langle p_x^2 / (2m) \rangle$. Da das Gas isotrop ist, gilt $\langle p_x^2 / (2m) \rangle = 1/3 \langle \mathbf{p}^2 / (2m) \rangle$ und man erhält

Glg. 3.2.6

$$\left\langle \frac{p_x^2}{m} \right\rangle = k_B T$$

Der Druck p ist gegeben als Kraft pro Fläche

Glg. 3.2.7

$$p = \frac{F_{tot}}{A} = k_B T \frac{N}{V}$$

Mit $N = N_A n$ (N_A die Avogadro-Konstanten und n die Stoffmenge) und $R = N_A k_B$ (R die Gaskonstante) folgt das ideale Gasgesetz.

Es wurde bei der Herleitung des Drucks gemäß idealem Gasgesetz aus der kinetischen Gastheorie vereinfachend angenommen, dass die Partikel nur parallel zu den Achsen (x, y, z) fliegen. Trotz dieser groben Vereinfachung erhielten wir das korrekte Ergebnis. Das könnte Zufall sein, ist es in diesem Fall aber konkret nicht. Man *kann* das ideale Gasgesetz aus der kinetischen Gastheorie ableiten, aber es gilt allgemeiner. Etwas verkürzt gilt es, wenn für partikuläre Systeme die kinetische Energie den weitaus größten Beitrag zur Gesamt-Energie liefert. Siehe dazu auch Glg. 3.3.3. Es gilt bisweilen auch in Plasmen, z.B. im Zentrum der Sonne. In Plasmen gibt es langreichweitige Kräfte zwischen den (geladenen) Partikeln und man tut sich schwer zu sagen, was genau ein „Stoß“ sein soll. Die Partikel fliegen fast nie geradeaus. Noch schlimmer: Das ideale Gasgesetz gilt auch dann, wenn die „Partikel“ stehende Wellen sind.⁵⁵ Es handelt sich um Wellen im Sinne der quantenmechanischen Wellenfunktion, also *quantisierte* Wellen. Wenn sie nicht quantisiert wären, würde auch nicht das ideale Gasgesetz folgen. Aus der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes folgt also mitnichten, dass die Moleküle Punktteilchen seien. Die Moleküle sind nahezu Punktteilchen, wenn die Wellenpakete aus der Quantenmechanik kompakt sind. Das sind sie oft, aber nicht immer.

Merke

- Das ideale Gasgesetz kann aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden. Die letztere beruht auf der Atomhypothese. Das ideale Gasgesetz stützt daher die Atomhypothese.

⁵⁴ Notation: Microsoft Word tut sich mit schwer mit Vektorpfeilen im laufenden Text. Deshalb sind im Text Vektoren oft **fett** gedruckt.

⁵⁵ Ernst Mach zweifelte noch um das Jahr 1900 herum an der Atomhypothese. Das war legitim, weil die Thermodynamik auch für Wellenfelder gilt.

3.3 Reale Gase

3.3.1 Intermolekulare Wechselwirkungen

Alle Moleküle wechselwirken miteinander. In allen Fällen gibt es eine kurzreichweitige Abstoßung. In fast allen Fällen gibt es eine nicht ganz so kurzreichweitige Anziehung.⁵⁶ Die Ausnahmen sind gleichsinnig geladene Ionen. Zwischen diesen wirkt eine abstoßende, durchaus nicht kurzreichweitige Kraft. Die Wechselwirkungen führen zunächst dazu, dass Moleküle im Gas aneinander streuen. Andernfalls gäbe es kein ideales Gas. Weiterhin bilden alle Moleküle bei genügend tiefen Temperaturen kondensierte Phasen (Flüssigkeiten oder Festkörper) aus.

Wechselwirkungen zwischen Molekülen sind sehr vielfältig und auch ganz erfrischend kompliziert. An dieser Stelle seien zwei allgegenwärtige Wechselwirkungen hervorgehoben:

- Die Natur bestraft einen Überlapp von gefüllten Orbitalen relativ hart, will sagen: Die Wechselwirkungs-Energie steigt stark an, sobald das passiert.⁵⁷ Um dies quantitativ genau zu begründen, muss man leider tief in die Quantenmechanik einsteigen. Der Effekt führt den Namen „Austausch-Wechselwirkung“.⁵⁸ Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Austausch-Wechselwirkung und dem Pauli-Verbot. Weil zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen, dürfen sie (gleichen Spin vorausgesetzt) auch nicht im selben Orbital leben.
- Es gibt fast immer anziehende Wechselwirkungen. Achtung: Diese haben ihre Ursache *nicht* in der Gravitation. Die gravitative Wechselwirkung zwischen Molekülen ist völlig unbedeutend.⁵⁹ Die Anziehung hat ihre Ursache vor allem in „korrelierten Fluktuationen“. Besonders wichtig sind Quantenfluktuationen des Dipolmoments. Quantenfluktuationen bestehen für nahezu alle Größen, auch für – z.B. – das Dipolmoment eines Argon-Atoms. Wenn diese Fluktuationen rein zufallsbestimmt wären, würden sich die betreffenden Dipolkräfte im zeitlichen Mittel aufheben. Die güns-

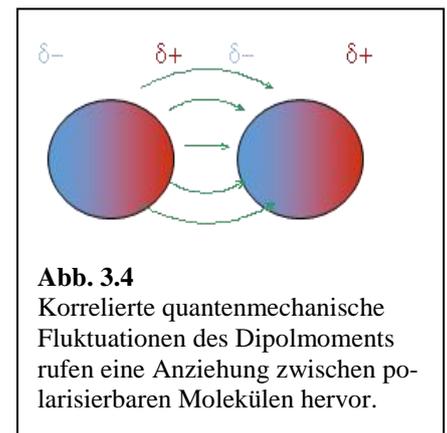


Abb. 3.4
Korrelierte quantenmechanische Fluktuationen des Dipolmoments rufen eine Anziehung zwischen polarisierbaren Molekülen hervor.

⁵⁶ Die im engeren Sinne „langreichweitigen“ Wechselwirkungen (unter ihnen die Gravitation) muss man mit ganz spitzen Fingern anfassen. In der kondensierten Materie ist die Energie in der potentiellen Wechselwirkung gegeben als $U_{\text{pot}} \approx Nz\epsilon/2$. N ist die Anzahl der Partikel, z ist die Anzahl der Nachbarn und ϵ ist die Energie in einer Paar-Wechselwirkung. Weil die Wechselwirkung auf die Nachbarn beschränkt ist, ist U_{pot} eine extensive Variable. U_{pot} ist proportional zu N und ist deshalb additiv unter Zusammenfügung von Systemen.

Für ein im engeren Sinne langreichweitiges Potential (so wie es in Galaxien oder Kugelsternhaufen wirkt) ist U_{pot} nicht beschränkt auf die Wechselwirkung zwischen Nachbarn. Betrachte ein $1/r$ -Potential (Gravitation: $V(r) = -Gm^2/r$ mit G der Gravitationskonstanten). Sei die Dichte der Sterne ρ_{star} lokal in etwa konstant und sei die Masse eines Sterns m_{star} . Dann ist die in den Paarwechselwirkungen enthaltene Energie gegeben als $U_{\text{pot}} = N \int -Gm_{\text{star}}^2 \rho_{\text{star}} 1/r 4\pi r^2 dr$. Der Integrand hat ein r im Zähler. Das Integral von 0 bis ∞ würde divergieren. Man darf als obere Integralgrenze nicht einfach einen Abstand entsprechend z.B. drei Mal dem Abstand zum nächsten Nachbarn wählen. Dann würde man einen großen Fehler machen. Man muss bis zum Rand des Kugelsternhaufens integrieren. In der Folge hängt das Integral selbst auch von N ab und U_{pot} ist nicht mehr proportional zu N . U_{pot} ist keine extensive Größe mehr und die Thermodynamik fährt auf drei Rädern weiter.

In Kugelsternhaufen gibt es $> 100\,000$ Sterne und es gilt das Gesetz der großen Zahl. Wenn man aber versucht, die Bewegung der Sterne über eine Temperatur zu beschreiben, ist man auf einer ganz außerordentlich schiefen Ebene. In Abschnitt 2.1 wurde Einstein mit hinreißend begeisterten Worten über die Thermodynamik zitiert. Die moderne (sehr aktive) Forschung zu Galaxien muss ohne die Temperatur auskommen.

⁵⁷ Das Moleküle klein und hart sind, hatte übrigens Maxwell seinerzeit nicht erkannt. Maxwell führte die hohe Kompressibilität der Gase darauf zurück, dass Moleküle große weiche Bälle seien

⁵⁸ Die Austausch-Wechselwirkung ist keine fundamentale Kraft, die in irgendeiner Weise verschieden vom Elektromagnetismus wäre. Sie entsteht, wenn man das Ergebnis langer quantenmechanischer Rechnungen in eine übersichtliche Form hineinkondensiert.

⁵⁹ Durchaus von Bedeutung ist die gravitative Wechselwirkung zwischen der gesamten Erde und einzelnen Molekülen. Sie führt dazu, dass die Luft im Gebirge dünner ist als an der See.

tigen und die ungünstigen relativen Orientieren wären gleich wahrscheinlich. Weil aber die günstige relative Orientierung der Dipole die Energie senkt, tritt sie häufiger auf. Dieser indirekte Mechanismus führt zu einer Anziehung. Der Mechanismus führt den Namen: „Londonsche Dispersions-Wechselwirkung“. Die Londonsche Dispersions-Wechselwirkung ist zwar schwach, aber allgegenwärtig. Sie steigt mit steigender Polarisierbarkeit der Moleküle. Die Polarisierbarkeit ihrerseits steigt mit der Anzahl der Elektronen.⁶⁰ Deshalb hat Argon einen höheren Siedepunkt als Helium. Die Abstandsabhängigkeit der Londonschen Dispersions-Wechselwirkung ist ein r^{-6} -Gesetz. Es gibt zwei weitere anziehende Potentiale, die proportional zu r^{-6} sind. Einzelheiten bleiben hier außen vor. Diese drei Formen der Wechselwirkung fasst man zu der „van-der-Waals-Wechselwirkung“ zusammen. (Im Folgenden wird van-der-Waals mit „vdW“ abgekürzt.) Eine Randbemerkung: Wenn Moleküle geladen sind oder wenn es permanente, in ihrer relativen Orientierung fixierte Dipole gibt, sind die betreffenden Wechselwirkungen in der Regel stärker als die vdW-Anziehung.

Es gibt ein populäres Modell-Potential, welches die beiden oben beschriebenen Effekte mathematisch umsetzt. Dies ist das sogenannte 6-12-Potential (auch „Lennard-Jones-Potential“). Seine Form ist

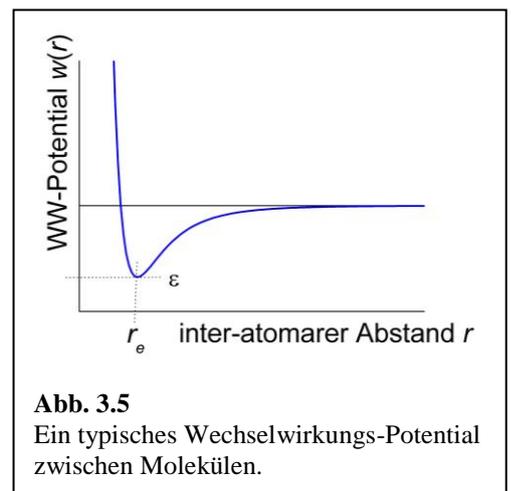
Glg. 3.3.1

$$w(r) = \varepsilon \left(\left(\frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right)$$

Der Name „6-12-Potential“ erklärt sich aus den Exponenten. r_e ist der Abstand, bei dem das Potential minimal wird, ε ist die Energie an dieser Stelle.⁶¹ Übungsaufgabe: Machen Sie sich klar, dass Glg. 3.3.1 eine 2 vor dem zweiten Term enthalten muss, damit r_e dieser Abstands ist. Die Potenz 6 für den attraktiven Anteil hat ihren Grund in der vdW-Anziehung. Die Potenz 12 für die Abstoßung hat keinen tieferen Grund. Es wurde eine Potenz gewählt, die zu einem steilen Anstieg führt. Man hätte auch die Potenz 11 oder 13 wählen können.

Achtung: Das 6-12-Potential ist nur qualitativ korrekt. Für quantitative Rechnungen ist es nicht genau genug. Das 6-12-Potential ist sphärisch symmetrisch; die allermeisten Moleküle sind aber keine Kugeln. Dieses Potential kann für diese Moleküle nicht realistisch sein. Realistische Wechselwirkungs-Potentiale werden für Computer-Simulationen mit den Namen „Molekulardynamik“ benötigt. Für diese Rechnungen hinreichend genaue Potentiale zu ermitteln, ist ein gewisses Problem.

Wenn man den intermolekularen Wechselwirkungen mit einem modifizierten Gasgesetz Rechnung tragen will, gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Wege. Mit der „Virial-Entwicklung“ kann man nichts falsch machen. Es handelt sich um eine Taylor-Entwicklung von $p\bar{V}/RT$ in $1/\bar{V}$. (Auf die Taylor-Entwicklung wird in Abschnitt 13.2 näher eingegangen.) Bei kleiner Dichte (bei großem \bar{V}) gilt das ideale Gasgesetz und $p\bar{V}/RT$ ist nahezu eins. Wenn die Dichte steigt, werden Korrektur-Terme nötig. Je mehr Terme man mitnimmt, desto genauer beschreibt die Gleichung das Experiment, insbesondere bei hohen Dichten (bei kleinem \bar{V}). Der Nachteil dieses Verfahrens: Es handelt sich um eine rein empirische Beschreibung; die Anzahl der benötigten Parameter kann – je nach, welche Genauigkeit angestrebt wird –



⁶⁰ Delokalisierte Elektronen sind polarisierbarer als lokalisierte. Benzol ist polarisierbarer als Cyclohexan.

⁶¹ Man liest auch die Form $w(r) = A/r^{12} - B/r^6$. Die Umrechnung erfolgt mit $A = \varepsilon r_e^{12}$ und $B = 2\varepsilon r_e^6$. Die Form aus Glg. 3.3.1 ist sprechender und deshalb günstiger.

durchaus vier oder fünf betragen, und es ist nicht klar, was die vielen Parameter physikalisch bedeuten. Lediglich der 2. Virialkoeffizient hat eine klare physikalische Interpretation. Van-der-Waals ist da mutiger: Er führt zwei neue Parameter ein und postuliert, dass das so modifizierte Gesetz für alle Dichten gelten sollte. Die Strafe folgt auf dem Fuß. Die vdW-Gleichung ist nicht quantitativ korrekt. Sie ist aber erstens „qualitativ“ korrekt, in dem Sinne, dass sie einige wesentliche Aspekte des Verhaltens von realen Gasen erfasst. Zweitens können die beiden neuen Parameter physikalisch interpretiert werden.

Merke

- Für alle Moleküle gibt es bei kleinen Abständen starke abstoßende Kräfte, wenn es zum Überlapp zwischen besetzten Orbitalen kommt. Man spricht von der „Austausch-Wechselwirkung“. Moleküle haben ein Eigenvolumen mit einer relativ scharfen äußeren Begrenzung. Sie sind hart.
- Für alle Moleküle abgesehen von gleichsinnig geladenen Ionen gibt es bei etwas größeren Abständen eine anziehende Wechselwirkung. Diese Anziehung erzeugt die kondensierten Phasen. Ihre Ursache sind oft *korrelierte quantenmechanische Fluktuationen des Dipolmoments*. Diese Fluktuationen sind einer der drei Beiträge zur *vdW-Wechselwirkung*.
- Die Auswirkung der Wechselwirkungen steigen mit steigender Dichte.

3.3.2 Die Virial-Entwicklung

Die Virial-Entwicklung schreibt man als:

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \quad \text{Glg. 3.3.2}$$

Zunächst zur linken Seite. Der Quotient $p\bar{V}/(RT)$ führt auch den Namen „Kompressionsfaktor“. Der Buchstabe ist meistens Z . Ein anderer – und im Grunde besserer – Name ist „Realgas-Faktor“.⁶² Abb. 3.6 zeigt den Realgas-Faktor als Funktion des Drucks für einige Gase bei 0°C. Bei hohem Druck (bei hoher Dichte) wird der Realgas-Faktor stets positiv, denn die Moleküle kommen sich nahe und der repulsive Anteil des Potentials überwiegt in seinen Konsequenzen. Bei kleinen Drücken hängt das Vorzeichen des Realgas-Faktors vom Molekül und von der Temperatur ab. Für H₂ sind die attraktiven Kräfte gering und der Realgas-Faktor ist (bei $T = 0^\circ\text{C}$) für alle Drücke positiv. Für größere (und damit auch besser polarisierbare) Moleküle ist die vdW Anziehung stärker und die Anziehung überwiegt bei kleinem Druck. Bei hoher Temperatur haben die Moleküle eine große kinetische Energie und sie kommen sich bei Stößen sehr nahe. Dann gewinnt der repulsive Anteil des Potentials an Bedeutung und der Realgas-Faktor steigt. Oft gibt es eine spezielle Temperatur (die „Boyle-Temperatur“), bei der die Steigung von $Z(p)$ bei $p = 0$ verschwindet. Diese Gase sind „quasi-ideal“ in dem Sinne, dass sich attraktive und repulsive Wechselwirkung bei der betreffenden Temperatur und bei kleinen

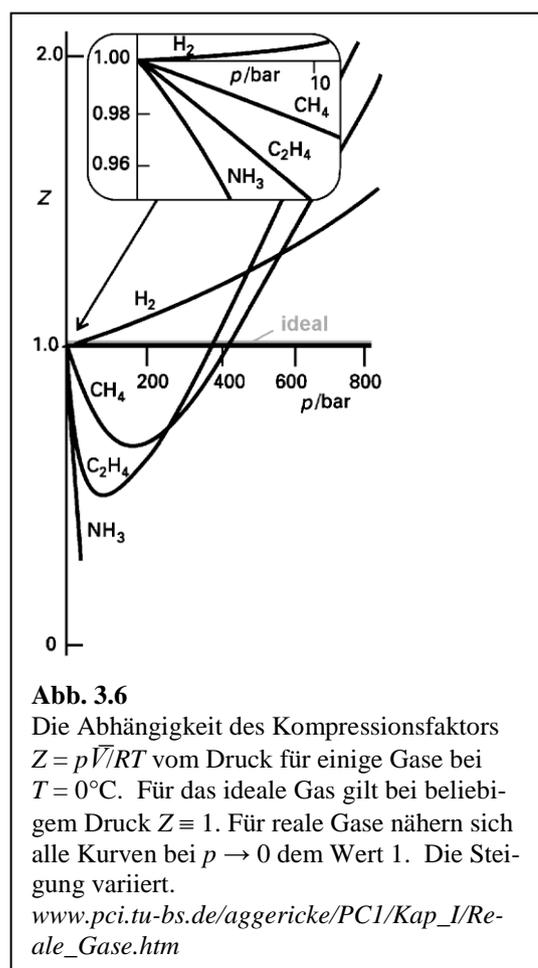


Abb. 3.6 Die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors $Z = p\bar{V}/RT$ vom Druck für einige Gase bei $T = 0^\circ\text{C}$. Für das ideale Gas gilt bei beliebigem Druck $Z \equiv 1$. Für reale Gase nähern sich alle Kurven bei $p \rightarrow 0$ dem Wert 1. Die Steigung variiert. www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/Kap_I/Reale_Gase.htm

⁶² Die sprechenderen Namen sind die besseren Namen. Dabei ergibt sich manchmal ein Konflikt mit der eingeführten Terminologie. So ist es auch beim 6-12-Potential (sprechend) bzw. dem Lennard-Jones Potential (weit verbreitet).

Drücken so weitgehend kompensieren, wie dies möglich ist. Eine solche Temperatur wird später auch für Lösungen diskutiert werden. Dort führt sie den Namen θ -Temperatur (Theta-Temperatur). Bei der θ -Temperatur ist die Lösung so ideal, wie dies für reale Lösungen möglich ist. Der Begriff der idealen Lösung wird in Abschnitt 8 diskutiert.

Auf der rechten Seite von Glg. 3.3.2 findet sich eine Taylor-Entwicklung. Nachdem in Abb. 3.6 der Realgas-Faktor gegen den Druck aufgetragen wurde und nachdem der Realgas-Faktor in der Nähe von $p = 0$ gegen eins strebt, würde man zunächst stets geneigt sein, die Taylor-Entwicklung im Druck durchzuführen. Man wählt aber statt dem Druck das inverse Molvolumen \bar{V}^{-1} . Für ideale Gase ist das inverse Molvolumen strikt proportional zum Druck und es egal, ob man in p oder in \bar{V}^{-1} entwickelt. Für reale Gase ergeben sich kleine Unterschiede. Man wählt das inverse Molvolumen, weil dann der 2. Virialkoeffizient B ebenfalls die Dimension eines Molvolumens erhält. Man nennt dies Volumen oft das „ausgeschlossene Volumen“. Wenn repulsive Wechselwirkungen dominieren, ist dieses ausgeschlossene Volumen von derselben Größenordnung wie das Molvolumen der betreffenden Flüssigkeit. Wenn es attraktive Wechselwirkungen gibt, ist B kleiner. Das ausgeschlossene Volumen kann auch negativ werden (siehe Abb. 3.6), wenn attraktive Wechselwirkungen in ihren Auswirkungen überwiegen.

Ein Vorgriff: Diesen 2. Virialkoeffizienten wird es auch in Lösungen geben. Dort ist er von erheblicher praktischer Bedeutung. Z.B. wird eine Lösung von Pharmawirkstoffen zum Ausflocken neigen, wenn der 2. Virialkoeffizient nahe bei Null oder sogar negativ ist.

Wenn die Dichte gering ist, gibt es vor allem *Paar-Wechselwirkungen*. Dreier-Stöße sind dann selten. Das ist günstig für das Studium der Grundlagen, weil Paar-Wechselwirkungen auf mikroskopischer Ebene einfacher zu verstehen sind als die Wechselwirkungen zwischen drei und mehr Körpern. Man kann diese Wechselwirkungen mit Streu-Experimenten studieren. Es gibt einen Formalismus, um den 2. Virialkoeffizienten (den es auch für nahezu ideale Lösungen gibt) approximativ aus den Paar-Wechselwirkungen abzuleiten.⁶³ Das darf aber nicht den Blick dafür verstellen, dass die „höheren Ordnungen der Wechselwirkung“ (also die Wechselwirkungen zwischen drei und mehr Körpern) in der kondensierten Materie von großer Bedeutung sind.

Der Name „Virial-Entwicklung“ rührt daher, dass es für die Differenz zwischen pV und nRT einen Ausdruck gibt, der diese Differenz auf mikroskopische Orte und Kräfte zurückführt. Gemäß dem „Virial-Theorem“ gilt:

Glg. 3.3.3

$$pV = Nk_B T + \frac{1}{6} \sum_{\text{Partikel } i, j} \langle \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \rangle$$

\vec{F}_{ij} und \vec{r}_{ij} sind die Kraft von Partikel i auf Partikel j und der zugehörige Abstandsvektor. Der Term ganz rechts heißt auch „inneres Virial“. Wenn man die interpartikulären Wechselwirkungen kennt und wenn man einen leistungsfähigen Computer zur Verfügung hat, kann man die Bewegung der Partikel für einen bestimmten Zeitraum simulieren. Dann kann man ein Zeit- und Ensemble-Mittel für das Skalar-Produkt von Ort und Kraft (das „innere Virial“) bilden und so den Druck vorhersagen. Man kann also – mit einem großen Computer – vorwärts rechnen und aus den mikroskopischen Kraftgesetzen ein realistisches Gasgesetz ableiten. Rückwärts ist diese Rechnung leider nicht möglich. Man kann nicht von einem experimentell gemessenen Gasgesetz auf die intermolekularen Wechselwirkungen zurückrechnen. Das erstaunt nach etwas

⁶³ Siehe z.B. www.soft-matter.uni-tuebingen.de/teaching/Tutorial_Virial_Expansion.pdf

Nachdenken nicht, denn das Problem ist unterbestimmt. Die Wechselwirkungen hängen vom Abstand *und* den relativen Orientierungen ab. Weiterhin gibt es inelastische Streuung. Die mikroskopischen Sachverhalte enthalten wesentlich mehr Details als die makroskopischen Sachverhalte. Deshalb kann die Rechnung nur von der mikroskopischen zur makroskopischen Seite erfolgreich sein. Es gibt stets eine Schar von mikroskopischen Kraftgesetzen, die zu demselben makroskopischen Gasgesetz führen.

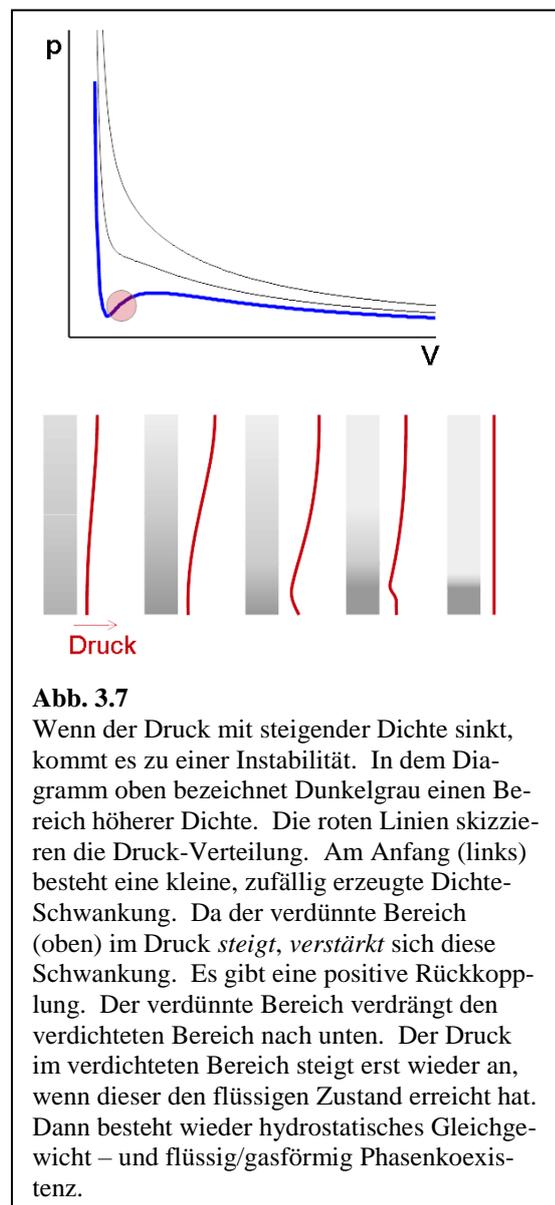
Merke

- Bei nicht zu hohen Dichten kann man die Abweichungen vom idealen Gasgesetz über die *Paar-Wechselwirkungen* zwischen je zwei Molekülen erfassen.
- Bei nicht zu hohen Dichten kann man den Realgas-Faktor $Z = p\bar{V}/RT$ nach $1/\bar{V}$ entwickeln. Dies ist die *Virial-Entwicklung*.
- Der 2. Virialkoeffizient heißt auch „ausgeschlossenes Volumen“. Wenn abstoßende Wechselwirkungen dominieren, ist der 2. Virialkoeffizient in etwa so groß wie das Molvolumen der betreffenden Flüssigkeit.
- Es gibt einen Zusammenhang zwischen den Paar-Wechselwirkungen und dem 2. Virialkoeffizienten.

3.3.3 Die van-der-Waals-Gleichung

Die Virial-Entwicklung ist leistungsfähig, wenn die Dichte so gering ist, dass das ideale Gasgesetz beinahe gültig ist. Es wäre günstig, darüber hinaus ein – wenn auch approximatives – Gesetz zu kennen, welches erstens wenige, physikalisch interpretierbare Parametern enthält, und welches zweitens über einen großen Druckbereich (approximativ) gilt. Ein solches Gesetz ist das van-der-Waals-Gesetz. Van der Waals legt seinem Gasgesetz zwei Überlegungen zugrunde:

- Wenn die Moleküle ein Eigenvolumen haben, sollte man dieses Eigenvolumen von dem Volumen, welches in das Gasgesetz eingeht, abziehen. Man ersetzt also in dem Gasgesetz die Größe \bar{V} durch die Größe $\bar{V} - b$. Unglücklicherweise führt auch die Größe b den Namen „ausgeschlossenes Volumen“. b ist nicht zu verwechseln mit dem 2. Virialkoeffizienten. Nur bei unendlicher Temperatur ist der 2. Virialkoeffizient des vdW-Gases gleich b .⁶⁴
- Wenn es attraktive Wechselwirkungen gibt, werden diese den Druck auf die Wand senken. Nachdem die Häufigkeit der Stöße zwischen Partikeln proportional zum Quadrat der Dichte ist, sollte der Druck um einen Betrag der Form a/\bar{V}^2 sinken. Dieser



⁶⁴ Wir führen die Berechnung des 2. Virialkoeffizienten des vdW-Gases vor. Es gilt die vdW Gleichung : $p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$

Der Realgas-Faktor ergibt sich als $Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{1}{RT} \frac{a}{\bar{V}} = \frac{1}{1 - b/\bar{V}} - \frac{1}{RT} \frac{a}{\bar{V}}$

Wir leiten Z nach $1/\bar{V}$ ab: $\frac{dZ}{d(1/\bar{V})} = \frac{1}{(1 - b/\bar{V})^2} (-b) - \frac{a}{RT}$

Im Grenzfall von $1/\bar{V} \rightarrow 0$ ergibt sich für den 2. Virialkoeffizienten die Größe $b - a/(RT)$.

Betrag heiß auch „Kohäsionsdruck“. Achtung: Der Kohäsionsdruck ist grundsätzlich anders definiert als der „innere Druck“ oder der „Binnendruck“ (die beiden letzteren Terme synonym). Es wird sich aber gleichwohl zeigen, dass der Kohäsionsdruck und der Binnendruck den gleichen Wert haben (Abschnitt 6.4).

Rigoros zu begründen, dass der innere Druck proportional zum Quadrat der Dichte sein sollte (proportional zu a/\bar{V}^2 sein sollte), ist mühsam. In Quelle 65 wird eine solche Begründung vorgeführt, aber auf dem Weg müssen Annahmen gemacht werden. (Konkret ist der innere Druck nicht strikt proportional zu $1/\bar{V}^2$, siehe Abschnitt 3.3.5.) Der innere Druck nach van der Waals ist vor allem „schlau geraten“ (englisch: ein „educated guess“).

Das vdW-Gesetz in der gewöhnlich zitierten Form ist:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{Glg. 3.3.4}$$

Wir stellen um gemäß

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a}{\bar{V}^2} \tag{Glg. 3.3.5}$$

Die Abhängigkeit des Drucks vom Molvolumen bei festem T gemäß Glg. 3.3.5 ist in Abb. 3.7 oben wiedergegeben. Es handelt sich um eine „vdW-Isotherme“.

Merke

- Van der Waals schlägt eine Gleichung vor, die die Wechselwirkungen über zwei Parameter b und a quantifiziert. Die vdW-Gleichung lautet $p = RT/(\bar{V} - b) - a/\bar{V}^2$.
- b (ebenfalls „ausgeschlossenes Volumen“ genannt) quantifiziert das Eigenvolumen der Moleküle. b entspricht in etwa dem Molvolumen der betreffenden Flüssigkeit.
- a quantifiziert die Anziehung zwischen Molekülen.

3.3.4 Instabilität, Phasenkoexistenz und kritischer Punkt

In einem bestimmten Bereich von Temperatur und Druck hat die vdW-Isotherme (Glg. 3.3.5, Abb. 3.8) eine positive Steigung. Eine solche positive Steigung hat eine *Instabilität* zur Folge (Abb. 3.7 unten). Wenn es – warum auch immer – zu kleinen Dichte-Unterschieden in der betreffenden Kammer kommt, gibt es eine positive Rückkopplung und die Störung verstärkt sich. Der dichtere Bereich kollabiert. Er kollabiert solange, bis die Dichte der Flüssigkeit erreicht ist. Dann steigt mit steigender Dichte der Druck wieder an, bis das hydrostatische Gleichgewicht wieder hergestellt ist. (Der Druckanstieg in der flüssigen Phase ist sehr steil, denn die Flüssigkeit ist weitgehend inkompressibel.) Die vdW-Gleichung sagt also eine *Koexistenz zwischen flüssiger Phase und Dampfphase* voraus.

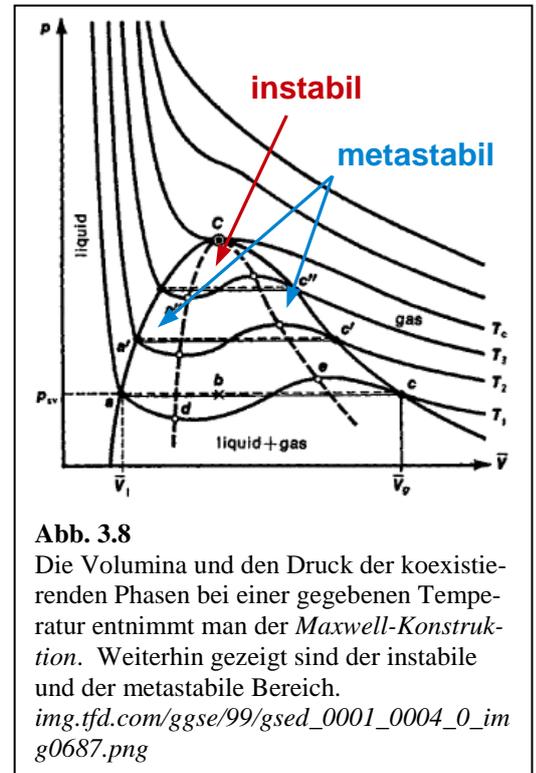


Abb. 3.8
Die Volumina und den Druck der koexistierenden Phasen bei einer gegebenen Temperatur entnimmt man der *Maxwell-Konstruktion*. Weiterhin gezeigt sind der instabile und der metastabile Bereich.
img.tfd.com/ggse/99/gsed_0001_0004_0_img0687.png

⁶⁵ en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_equation

Bei Koexistenz haben beide Phasen den gleichen Druck. Dies wirft die Frage auf, was dieser Druck ist. Diesen Druck und die zugehörigen Molvolumina entnimmt man der *Maxwell-Konstruktion* (Abb. 3.8). Man zeichnet eine horizontale Linie in das pV-Diagramm ein der Gestalt, dass die Flächen der beiden Zwickel zwischen der Linie und der Isothermen gleich groß sind. Die Endpunkte, an denen diese Linie die Isotherme kreuzt, bezeichnen die Molvolumina der beiden Phasen. Die Höhe der Linie ist der Druck bei Phasenkoexistenz. Die Begründung der Maxwell-Konstruktion ist etwas umständlich. Im Gleichgewicht herrscht ein re-ger Austausch von Molekülen zwischen beiden Phasen. Dieser Austausch verlangt, dass ein sogenannte „virtuelle Arbeit“ zu Null wird. Diese virtuelle Arbeit ist gerade das Integral über die Differenz zwischen der Isothermen und der betreffenden Linie. Wir belassen es bei dieser etwas allgemeinen Erklärung.

Neben der in Abb. 3.7 dargestellten echten Instabilität gibt es auch einen *metastabilen* Bereich (Abb. 3.8). In diesem Bereich ist die Steigung der Isothermen negativ. Spontane kleine Druck-Schwankungen wachsen deshalb nicht an. Sollte aber irgendwo in der Kammer bereits eine Flüssigkeit vorliegen, werden Moleküle aus der Gasphase in diese Phase übertreten, solange, bis der durch die Maxwell-Konstruktion beschriebene Zustand erreicht ist. Diese Metastabilität kennt man vom Überhitzen und vom Unterkühlen. Bei Überhitzen und Unterkühlen wird der metastabile Bereich durch eine Änderung der Temperatur angefahren. Man kann ihn auch durch Kompression und Expansion anfahren. Das geschieht in der Nebelkammer bzw. der Blaskammer.⁶⁶ Der Flüssig-Dampf-Übergang ist *nukleiert*.

Ein instabiler Bereich tritt nur bis zu einer bestimmten maximalen Temperatur auf. Diese Temperatur heißt *kritische Temperatur*. Der zugehörige Druck ist der kritische Druck, das Molvolumen ist das kritische Molvolumen. Man nennt diesen Zustand auch den „kritischen Punkt“. Gut bekannt ist der kritische Punkt von CO₂ bei 31 °C and 75 bar. Bei höheren Drücken und Temperaturen heißt das Fluid „überkritisch“ (englisch „supercritical“, deshalb „scCO₂“ oder „sCO₂“ für überkritisches CO₂). Im überkritischen Bereich kann es keine Tropfen, mithin auch keine Grenzflächenspannungen geben. Die Dichte des Fluids lässt sich über den Druck in weiten Grenzen einstellen. Überkritisches CO₂ wird viel in der Verarbeitung von Lebensmitteln genutzt, zum Beispiel zur Extraktion von Wirkstoffen oder auch von gesundheitlich bedenklichen Stoffen.

Direkt am kritischen Punkt liegt die Tangente an die Isotherme im pV-Diagramm horizontal; die Kompressibilität ist unendlich. Deshalb gibt es starke Schwankungen der Dichte. Diese kann man optisch nachweisen, denn die Fluktuationen der Dichte-Schwankungen ziehen Schwankungen des Brechungsindex nach sich und die Probe wird trüb. Man spricht von „kritischer Opaleszenz“ (Abb. 3.9). *Solche Fluktuationen sind charakteristisch für alle kritischen Punkte.* Kritische Punkte gibt es auch für die Entmischung. (Man mag sich den hier dargestellten kritischen Punkt als einen „Entmischungs-Prozess“ zwischen dem betreffenden Stoff und dem Vakuum vorstellen. Die Gas-Phase ist reich an Vakuum und arm an der Substanz; bei der flüssigen Phase ist es umgekehrt.) Die Fluktuationen nehmen einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des betreffenden Mediums (am kritischen Punkt).

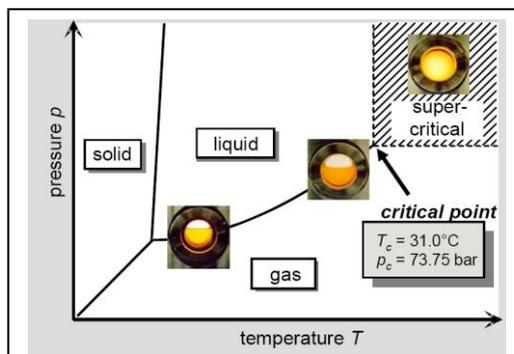


Abb. 3.9
Am kritischen Punkt verschwindet kontinuierlich der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf.
www.gdch.de/strukturen/fg/leitmer.pdf

⁶⁶ Es *geschah* in diesen Geräten; sie werden heute nicht mehr verwendet. Quellen: de.wikipedia.org/wiki/Blaskammer, de.wikipedia.org/wiki/Nebelkammer

Am kritischen Punkt gibt es übrigens keine Metastabilität (an den anderen Phasenübergängen schon). Das ist in der Technik wichtig, weil Metastabilität oft ein Problem darstellt. Nukleation zu kontrollieren, kann mühsam sein. Nukleation kann an Schmutz stattfinden oder auch nicht.

Abb. 3.10 stellt diese Sachverhalte nochmals im pT-Diagramm dar. Im pT-Diagramm gibt es keinen instabilen Bereich, denn beide Variablen sind intensiv. Der instabile Bereich wird durch eine Phasenkoexistenz-Linie ersetzt. Abb. 3.10 zeigt neben der Koexistenz-Linie „flüssig/gasförmig“ auch die Koexistenz-Linien „fest/flüssig“ und „fest/gasförmig“. Dieses *Phasendiagramm* tritt häufig auf.

Merke

- Die vdW-Gleichung sagt einen instabilen Bereich und die flüssig/gasförmig-Koexistenz voraus.
- Die vdW-Gleichung sagt einen metastabilen Bereich und Nukleation der Phasenübergänge voraus.
- Die vdW-Gleichung sagt den kritischen Punkt voraus. Der kritische Punkt ist durch starke Fluktuationen gekennzeichnet.

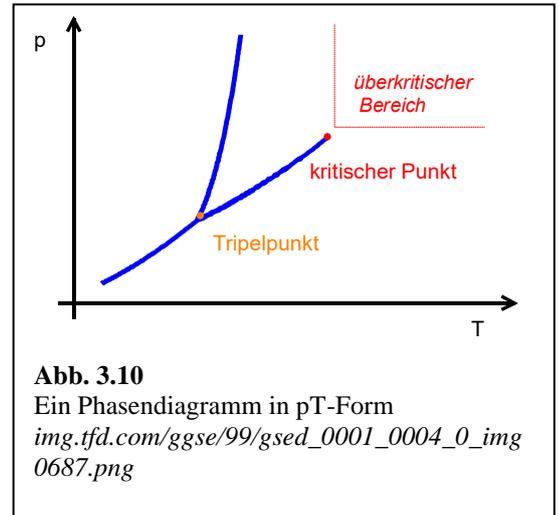


Abb. 3.10
Ein Phasendiagramm in pT-Form
img.tfd.com/ggse/99/gsed_0001_0004_0_img0687.png

3.3.5 Andere Gasgesetze

Die quantitative Übereinstimmung zwischen der vdW-Isothermen und experimentell bestimmten Isothermen ist selten beeindruckend. Man kann modifizierte Gasgesetze formulieren, die den experimentell beobachteten Verhältnissen näher kommen als die vdW-Gleichung. Das ist eine undankbare Aufgabe, weil die betreffenden Parameter oft empirisch sind (weil sie keine physikalische Interpretation haben) und weil es eine Vielzahl verschiedener Gesetze gibt, die alle ähnlich gut oder ähnlich schlecht sind. Wir geben zwei dieser Gesetze an. Beattie und Bridgman schlagen vor:

$$p = \frac{(1 - \gamma)RT(\bar{V} + \beta) - \alpha}{\bar{V}^2}$$

Glg. 3.3.6

Diese Gleichung hat drei freie Parameter.

Redlich und Kwong schlagen vor

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\bar{V}(\bar{V} + b)}$$

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c}$$

Glg. 3.3.7

p_c und T_c sind der kritische Druck und die kritische Temperatur. Diese letztere Gleichung hat nur zwei freie Parameter, so wie das vdW-Gesetz. Für die Redlich-Kwong-Gleichung gibt es eine mikroskopische Begründung.

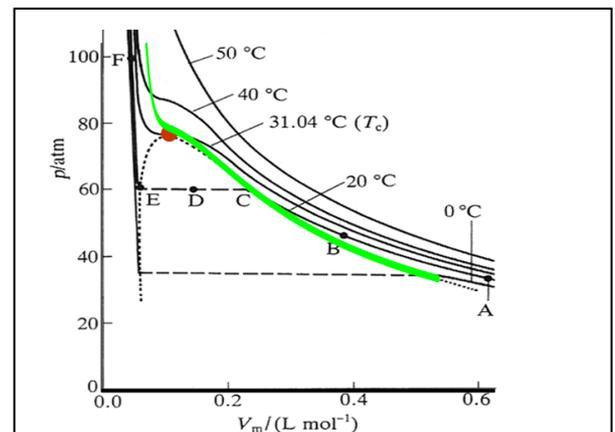


Abb. 3.11
Die Isothermen von CO₂ nahe am kritischen Punkt und die Vorhersage der vdW-Gleichung (grün).

Die Parameter der vdW-Gleichung wurden so angepasst, dass die Lage des kritischen Punktes korrekt reproduziert wird. Abseits des kritischen Punktes gibt es substantielle Abweichungen zwischen dem Experiment in der so angepassten vdW-Gleichung.

Merke

- Die vdW-Gleichung ist nicht quantitativ korrekt. Es gibt realistischere Erweiterungen.
- Leider kann man nicht von den Gasgesetzen auf die mikroskopischen Kraft-Abstands-Gesetze zurückrechnen. Man kann nur vorwärts von den Kraftgesetzen zum Gasgesetz rechnen.

4 Die Zustandsformen der Materie

Bevor wir uns weiter in die Thermodynamik vertiefen, verschaffen wir uns einen Überblick über die Gebiete, die mit Hilfe der Thermodynamik beschrieben werden – oder im Falle der Festkörper und Gläser von der Gleichgewichts-Thermodynamik eben nicht beschrieben werden.

Im Folgenden geht es zunächst um die Zustände fest, flüssig und gasförmig. Später behandeln wir Zustände der Materie an der Grenze zwischen fest und flüssig. An dieser Stelle greift das einfache pT -Diagramm (Abb. 4.1 links oben) zu kurz. „Fest“ und „flüssig“ sind für komplexe Medien nicht einfach durch eine Linie getrennt. Beispiele für Materialien an dieser Grenze sind die Polymere, die Kolloide, die Gläser und die Flüssigkristalle. Das Gebiet führt den Namen „weiche Materie“ („soft matter“, auch „soft condensed matter“ oder – weitgehend synonym – „complex fluids“). Wichtige Themen sind das Zusammenspiel von *Ordnung und Beweglichkeit* sowie das spontane Entstehen von räumlich begrenzten Aggregaten – bisweilen als *Selbstorganisation* bezeichnet.

4.1 Gase

Ideale Gase sind maximal ungeordnet. Die innere Energie ist vor allem eine kinetische Energie. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind schwach. Weil die Moleküle nur sporadisch in Kontakt miteinander kommen, sind Gase *kompribibel*. Sie unterscheiden sich in dieser Hinsicht von Flüssigkeiten und Festkörpern. Flüssigkeiten sind in ihrer Gestalt leicht verformbar aber nicht in ihrem Volumen. Die Dichte ist dann durch den festen Abstand zwischen den Nachbarn weitgehend fixiert. Die Kompressibilität von Flüssigkeiten ist meist etwas höher als die Kompressibilität der zugehörigen Kristalle, aber nicht viel höher. Inkompressibilität (will sagen: geringe Kompressibilität) ist ein Charakteristikum der *weichen kondensierten Materie*.

Weil Gase hoch-beweglich sind, erreichen sie das thermodynamische Gleichgewicht relativ schnell.

Mit dem thermodynamischen Gleichgewicht ist meistens ein Gleichgewicht bei konstanter Temperatur (isotherme Randbedingungen) und konstantem Druck (isobare Randbedingungen) gemeint. Für diese Randbedingungen nimmt im thermodynamischen Gleichgewicht die Gibbsche Freie Enthalpie G ihren minimalen Wert an (Abschnitt 6.2.4)

Merke

- Gase sind ungeordnet.
- Gase erreichen das thermodynamische Gleichgewicht.
- Gase sind wesentlich kompressibler als Flüssigkeiten und Festkörper.

4.2 Kristalle

Wenn man die Zustandsformen der Materie nach Ordnung und Beweglichkeit anordnet, liegen Gase und Kristalle an den beiden entgegengesetzten Enden der Skala. Kristalle sind hoch-geordnet.

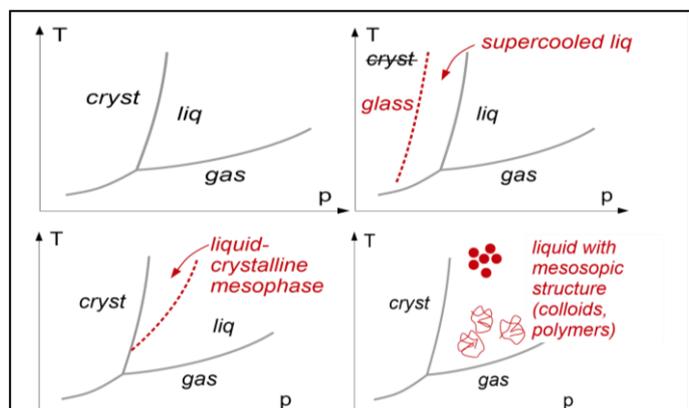


Abb. 4.1

Ein Phasendiagramm in pT -Form. Als „kondensierte weiche Materie“ gelten neben den Flüssigkeiten verschiedene komplexe Zustände, die man in diesem Diagramm an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Festkörper einordnet.

Fast alle Kristalle sind gleichzeitig weitgehend unbeweglich.⁶⁷ Sind Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht? Betrachte zunächst einen idealen Kristall am absoluten Nullpunkt. Für einen solchen Kristall macht die Frage nach dem thermodynamischen Gleichgewicht keinen Sinn, denn es gibt nur einen Mikrozustand. Das „thermodynamische Gleichgewicht“ impliziert, dass eine große Vielzahl von Mikrozuständen alle im Laufe der Zeit eingenommen werden (genauer: dass das System jedem dieser Mikrozustände beliebig nahe kommt, dass das System also „ergodisch“ ist). Wenn aber zu einem Makrozustand nur ein einziger Mikrozustand korrespondiert, stellt sich diese Frage gar nicht. Bei $T = 0$ verschwindet die Entropie und minimales G impliziert lediglich minimale Energie. Die Entropie ist zwar formal maximal, aber sie ist gleichwohl null. Dieser idealisierte Kristall mag – zumindest in Prinzip – in diesem Zustand minimaler freier Energie sein,⁶⁸ aber die Bezeichnung „thermodynamisches Gleichgewicht“ führt trotzdem in die Irre.

Betrachte nun einen realen Kristall bei endlicher Temperatur. Ein realer Kristall hat strukturelle und substitutionelle Defekte. Ein Beispiel: Hochreines Silizium hat nur 10^{11} Defekte/cm³. Man kann nicht davon ausgehen, dass Kristalle bezüglich der strukturellen Defekte im Gleichgewicht seien. Deshalb haben sie ein *Erinnerungsvermögen*. Ein solches Erinnerungsvermögen haben auch Gläser und semikristalline Festkörper. Ein solches Gedächtnis ist bedeutsam, wenn – wie das beim Stahl der Fall ist – die Werkstoff-Eigenschaften weitgehend von den Defekten bestimmt werden. Die Grundeigenschaften des betreffenden Materials werden mit der „thermomechanischen Behandlung“ (einer Temperaturbehandlung kombiniert mit Walzen oder Schmieden) eingestellt. So eine Behandlung wäre für Flüssigkeiten nicht denkbar.⁶⁹

Merke

- Kristalle erreichen das thermodynamische Gleichgewicht *nicht*. Daraus resultiert ein Gedächtnis.
- Reale Kristalle haben eine Vielzahl von Defekten. Die Anwendungs-Eigenschaften von Materialien werden oft durch Defekte bestimmt.

4.3 Flüssigkeiten

Flüssigkeiten liegen in ihren Eigenschaften zwischen den Kristallen und den Gasen. Chemische Reaktionen und biologische Prozesse finden ganz überwiegend in Flüssigkeiten statt, weil Flüssigkeiten vielfältige Wechselwirkungen mit schneller Dynamik kombinieren. Flüssigkeiten erreichen das thermodynamische Gleichgewicht. Sie haben kein Gedächtnis.

Der flüssige Zustand ist in mancher Hinsicht etwas speziell. Darüber hat schon van der Waals philosophiert. Er meinte, Theoretiker würden die Möglichkeit eines flüssigen Zustands übersehen haben, wenn sie nicht durch die Erfahrung auf die Flüssigkeiten gestoßen worden wären. Der flüssige Zustand ist *teilgeordnet* im Sinne einer *Nahordnung*. Der Begriff Nahordnung kann verschiedene Dinge meinen. Er meint immer einen bevorzugten Abstand zu den nächsten Nachbarn. Oft meint er auch eine bevorzugte Anzahl der nächsten Nachbarn (eine „Koordinationszahl“, oft mit dem Buchstaben z). Es kann weiterhin bevorzugte relative Orientierungen geben. Bisweilen gibt es auch Wechselwirkungen mit der zweiten Schale.

Wasser spielt unter den Flüssigkeiten eine Sonderrolle. Die Hydrations-Energie von Ionen in Wasser ist in ihrer Größe vergleichbar mit der Gitterenergie von ionischen Kristallen. Ionen sind deshalb in Wasser löslich. Es gibt vielfältige elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen. Etwas separat

⁶⁷ Der Zusammenhang zwischen Struktur und Dynamik, auf den hier abgehoben wird, ist nicht immer trivial. Es gibt z.B. Materialien, die man lange Zeit für Flüssigkristalle (Abschnitt 4.5.1) hielt, die sich aber als Kristalle mit einer sehr kleinen kritischen Fließspannung erwiesen. Neuerdings wurden bei sehr tiefen Temperaturen periodische Strukturen („Kristalle“) gefunden, die ohne Strömungswiderstand fließen, also „suprafluid“ sind. Man spricht von „supersolids“.

⁶⁸ Zum Begriff der Freien Energie siehe Abschnitt 6.2.3.

⁶⁹ Defekte bestimmen nicht nur die Eigenschaften von Stahl. Auch das elektrische Verhalten von Halbleiter-Bauelementen auf Silizium-Basis wird von gezielt eingebrachten Verunreinigungen (von den Dotierstoffen) gesteuert.

von den Elektrolyten davon stehen die vielen H-Brücken, die hydrophobe Wechselwirkung, und die komplizierte Nahordnung. Wenn im Folgenden von einem „Lösungsmittel“ die Rede ist, ist in erster Linie an organische Lösungsmittel gedacht. Die Physikalische Chemie der wässrigen Lösungen ist interessant und relevant für die Lebenswissenschaften. Für die Diskussion elementarer physikochemischer Sachverhalte ist das Wasser wegen der vielen Besonderheiten oft das zweitbeste Beispiel.

Weil Flüssigkeiten weniger geordnet sind als Kristalle, spielen molekulare Details für deren Eigenschaften eine etwas geringere Rolle als bei Festkörpern. Es gibt zwar wenige strikt universelle Eigenschaften von Flüssigkeiten, aber die verschiedenen flüssigen Materialien sind einander gleichwohl in mancher Hinsicht ähnlich. Die betrifft u.a. die innere Kohäsion, die Entropie, die Mischbarkeit, die Viskosität und die Diffusivität.

Merke

- Flüssigkeiten erreichen das thermodynamische Gleichgewicht. Flüssigkeiten kombinieren vielfache Wechselwirkungen mit schneller Dynamik. Sie sind deshalb als Lösungsmittel in der Chemie von großer Bedeutung.
- In Flüssigkeiten besteht eine Nahordnung.
- Wasser ist aufgrund der Löslichkeit von Ionen, der H-Brücken und der hydrophoben Wechselwirkung ein Sonderfall.

4.4 Gläser

Das Fließen eines Mediums wird durch thermisch aktivierte Platzwechselfvorgänge hervorgerufen. Die Viskosität steigt deshalb mit sinkender Temperatur.^{70,71} Wenn man Flüssigkeiten abkühlt, kommt es oft zur Kristallisation. Fast immer kann man die Flüssigkeiten aber auch *unterkühlen*. Kristallisation ist ein nukleierter Prozess und die spontane Keimbildung kann – je nach Komplexität des Kristallgitters – langsam sein. Heterogene Nukleation kann man (z.B. mit geeigneten Gefäßwänden) unterbinden. Manche Stoffe – insbe-

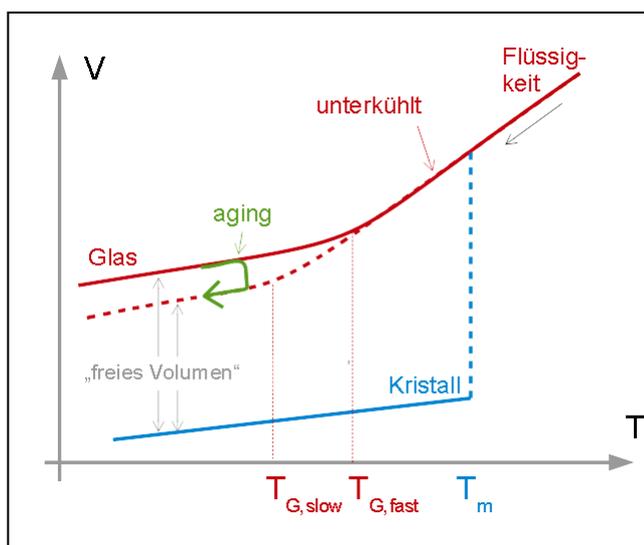


Abb. 4.2

Der Glasübergang äußert sich unter anderem in einem Knick in der Temperatur-Volumen-Beziehung. Am Glaspunkt fällt die unterkühlte Flüssigkeit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Je langsamer die Abkühlung desto tiefer die Glas-temperatur. T_m ist die Schmelztemperatur („m“ für melting). Diese Temperatur wird meist beim Aufheizen bestimmt, weil Kristalle viel seltener überhitzt werden, als Flüssigkeiten unterkühlt werden. Das liegt daran, dass an der Oberfläche von Kristallen oft eine sehr dünne flüssigkeitsartige Schicht vorliegt, welche den Schmelzprozess nukleiert. Siehe dazu auch den Text im Umfeld von Glg. 8.3.7.

⁷⁰ Dies ist ein Problem für Motoröle. Bei diesen wünscht man sich eine temperaturunabhängige Viskosität. Diese kann man erreichen, indem man dem Öl Polymere zusetzt, die in diesem Lösungsmittel (dem Öl) bei hohen Temperaturen aufquellen. Wenn die Knäueldurchmesser der Polymerketten steigen, steigt auch die Viskosität des Polymer/Öl-Gemischs.

⁷¹ Bei Gasen *sinkt* die Viskosität mit sinkender Temperatur, weil Stöße seltener werden.

Entlang derselben Linien: Bei Ohmschen Widerständen *sinkt* der Widerstand mit sinkender Temperatur, weil die Elektronen seltener an Gitterschwingungen streuen.

sondere die ataktischen Polymere – haben *eingefrorene* Unordnung, die eine Kristallisation nahezu unmöglich macht. Auch mit Stoffgemischen kann man eine Kristallisation unterbinden, sogar für Metalle. (Metalle kristallisieren aufgrund der ungerichteten metallischen Bindung normalerweise gut.)

Wenn man eine unterkühlte Flüssigkeiten immer weiter abkühlt, wird die Viskosität irgendwann unmessbar hoch und die Flüssigkeit wird zum Glas. Es gibt verschiedene Definitionen der Glastemperatur T_G . Eine besagt, dass bei T_G die Viskosität den Wert von 10^{12} Pa s überschreitet. Bei dieser Definition besteht natürlich eine gewisse Beliebigkeit. Eine andere Definitionen von T_G baut auf dem Temperatur-Volumen-Diagramm auf (Abb. 4.2). Das Experiment startet im flüssigen Zustand (also bei hohen Temperaturen), denn dort besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht (also ein wohldefinierter Ausgangszustand für das Experiment⁷²). Beim Abkühlen sinkt das Volumen, denn der Wärmeausdehnungskoeffizient ist (fast immer) positiv. Falls es zur Kristallisation kommt, springt das Volumen diskontinuierlich zum Volumen des Kristalls. Meist sinkt es. (Bei Wasser steigt es.) Wenn aber die Kristallisation nirgendwo nukleiert wird, setzt sich der Volumenschumpf gleichmäßig fort. Man hat es dann mit einer *unterkühlten Flüssigkeit* zu tun. Bei der Glastemperatur T_G hat die Temperatur-Volumen-Relation einen Knick. Gleichzeitig fällt das Material aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Ein Teil der Freiheitsgrade für die innere Bewegung (für die *Relaxation*, welche der Senkung der Temperatur nachfolgt) friert ein. Gemäß einer Mehrheitsmeinung ist dies ein rein kinetischer Übergang ohne jede strukturelle Veränderung.^{73,74} Röntgen-Diffraktogramme an Gläsern zeigen keine Unterschiede zu Röntgen-Diffraktogrammen an Schmelzen. Weil der Glasübergang ein kinetischer Übergang ist, ist auch die Glastemperatur Kühlraten-abhängig: Je langsamer man kühlt, desto später verliert das Material die Fähigkeit zu relaxieren.

Aus materialwissenschaftlicher Sicht haben die Gläser eine Reihe von Besonderheiten:

- Gläser sind homogen und isotrop. Metalle und Keramiken sind im Unterschied dazu so gut wie immer polykristallin, lokal anisotrop und inhomogen.
- Aufgrund der Homogenität sind die nicht-metallischen Gläser transparent.
- Die Homogenität ist nachteilig für das Bruchverhalten. In heterogenen Materialien kommen Risse oft an den Heterogenitäten zum Stillstand. Bei Gläsern fehlt dieser Mechanismus. Deshalb sind Gläser oft spröde.
- Gläser sind nicht duktil. Duktilität beruht meist auf einem Abgleiten an Kristall-Ebenen.
- Die geringe Duktilität zieht eine geringe Schallabsorption nach sich. Dies führt zu dem glockenhellen Klang von Weingläsern.
- Eine Besonderheit der metallischen Gläser: Weil die magnetische Domänenbildung mit magnetischem Pinning fehlt, sind die „bulk metallic glasses“ (BMGs) gute Weichmagneten.
- Das graduelle Erweichen von Polymeren am Glaspunkt ist von Vorteil für die Verarbeitung.

In den Materialwissenschaften spielen die *Glas-Keramiken* heute eine ähnlich große Rolle wie die Gläser selbst. Glaskeramiken enthalten Kristalle, welche in eine Glasphase eingebettet sind. Wenn die kristalline Phase kubische Symmetrie hat, ist die kristalline Phase isotrop und das Material ist weitgehend transparent. Andernfalls führt die Doppelbrechung zur Trübung. Es verbleibt eine gewisse Trübung aufgrund klei-

⁷² Das sollte man zumindest meinen. Es zeigt sich, dass Kristallisationskeime bisweilen in Flüssigkeit erhalten bleiben, besonders an Wänden. Das sieht man daran, dass sich nach Aufschmelzen und erneuter Kristallisation eine Textur ergibt, die der ursprünglichen Textur ähnlich ist.

⁷³ Puristen vermeiden deshalb das Wort „Glasübergang“ und sprechen stattdessen vom „Glaspunkt“.

⁷⁴ Ob eine verlangsamte Dynamik wirklich das strikt einzige Charakteristikum des Glasübergangs ist, ist nach wie vor umstritten. Es gibt Theorien – und auch Experimente, die diese Theorien stützen – die dem Glasübergang eine subtile Änderung der inneren Organisation zuschreiben. Der Glasübergang wird als eine „random first order transition“ (RFOT) modelliert.

ner Brechungsindex-Unterschiedes zwischen kristallinen und amorphen Bereichen. Wegen der Teilkristallinität haben die Glaskeramiken oft günstigere mechanische Eigenschaften als die Gläser (Elastizitäts-Modul, Härte, ...).

Eine Besonderheit ist das „Zerodur“. Es gibt spezielle Keramiken, die einen negativen Wärmeausdehnungs-Koeffizienten haben. Wenn diese Stoffe im korrekten Mengenverhältnis in ein Glas eingebracht werden, resultiert ein Material mit verschwindendem Wärmeausdehnungs-Koeffizienten. Das Material kann dann Temperatursprünge aushalten, ohne zu brechen. Man kennt dies Material von den Herdplatten.

Merke

- Aus struktureller Sicht sind Gläser unterkühlte Flüssigkeiten. Der Glasübergang ist ein kinetischer Übergang. Ein unterkühlte Flüssigkeit fällt bei T_G aus dem thermodynamischen Gleichgewicht.
- Gläser sind homogen und isotrop. Weil die Risspropagation nicht an Heterogenitäten gestoppt wird, sind Gläser in der Regel spröde.

4.5 Komplexe Fluide

4.5.1 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle (Englisch: liquid crystals, LCs) sind nicht etwa flüssige Kristalle. Zum Zeitpunkt ihrer Entdeckung galt die Eigenschaft der Doppelbrechung als charakteristisch für Kristalle. LCs sind doppelbrechend aber gleichzeitig fließfähig. Doppelbrechend sind aber nicht nur die Kristalle, sondern auch die optisch anisotropen Flüssigkeiten, eben die „Flüssigkristalle“.

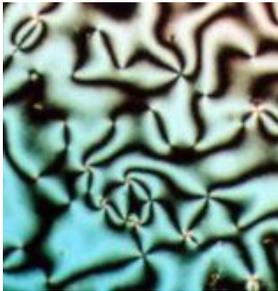


Abb. 4.3

Eine dünne Schicht eines nematischen Flüssigkristalls, abgebildet mit einem Polarisations-Mikroskop. Man beobachtet die „Schlieren-Textur“. Wegen der planaren Grenzflächen oberhalb und unterhalb der Probe liegt Vorzugsrichtung überall in der Bildebene. (Das ist fast immer so. Auf speziell präparierten Oberflächen können Nematene auch senkrecht stehen.) An den hellen Stellen steht die Hauptachse (steht der „Direktor“) in einem Winkel von 45° zu den Polarisatoren.

[de.wikipedia.org/wiki/Textur_\(Mesophase\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Textur_(Mesophase))

Weil Flüssigkristalle doppelbrechend sind, erscheinen sie im Polarisations-Mikroskop hell. Isotrope Materialien erscheinen zwischen gekreuzten Polarisatoren dunkel, doppelbrechende Materialien oft nicht. Im Polarisations-Mikroskop sind Nematene (wenn sie als dünne Filme zwischen zwei Glasplatten vorliegen) leicht an der sogenannten „Schlierentextur“ (Abb. 4.3) zu erkennen.

Die flüssigkristallinen Phasen werden auch als *Mesophasen* bezeichnet, also als Phasen zwischen kristallin und flüssig-isotrop. LCs sind *teilgeordnet*. Sie liegen im Phasendiagramm zwischen dem Kristall und der isotropen Flüssigkeit (Abb. 4.4). Teil-Ordnung kann z.B. eine Orientierungs-Ordnung bei fehlender Positions-Ordnung sein (nematische LCs) oder auch Orientierungs-Ordnung kombiniert mit Positions-Ordnung entlang lediglich einer Dimension sein (smektische LCs). Es gibt weitere Formen der Teil-Ordnung.

Man unterteilt die LCs in thermotrop und lyotrop. Bei den lyotropen LCs wird der Phasenübergang (oder werden die Phasenübergänge, Plural) von der Konzentration getrieben. Eine erste große Klasse von lyotropen LCs bilden die stäbchenförmigen Kolloide (Nanorods, Nanocellulose, Tabak-Mosaik-Virus, ...). Stäbchenförmigen Kolloide bilden – bei genügend hoher Konzentration – meist nematische Phasen. Sie maximieren ihre Gesamt-Entropie, indem sie sich bevorzugt parallel zueinander anordnen. Das kostet das System Orientierungsentropie. Das System gewinnt aber dabei Translations-Entropie, weil die lokalen Käfige um jedes Molekül größer werden, wenn die Moleküle sich ausrichten. Die zweite große Klasse der

lyotropen LCs sind die Assoziations-Kolloide (Lipide, Tenside,...). Diese bilden z.B. smektische Phasen, wenn sie eine Tendenz zur Lamellenbildung haben.

Die thermotropen Nematzen bestehen aus stäbchenförmigen Molekülen mit flexiblen Seitenketten (Abb. 4.5). Die flexiblen Seitenketten verhindern in einem bestimmten Temperatur-Bereich die Kristallisation.⁷⁵ Bei fast allen Nematzen handelt es sich um eine quadrupolare (statt einer dipolaren) Anisotropie. Die Punktgruppe ist $C_{\infty v}$, nicht C_{∞} . Die Orientierungsverteilungsfunktion (englisch: orientation distribution function, ODF) hat Zylinder-Symmetrie um die Hauptachse und Spiegelsymmetrie an der Mitten-Ebene. Dies betont man, indem man die Vorzugsrichtung mit einem Doppelpfeil bezeichnet (Abb. 4.6).

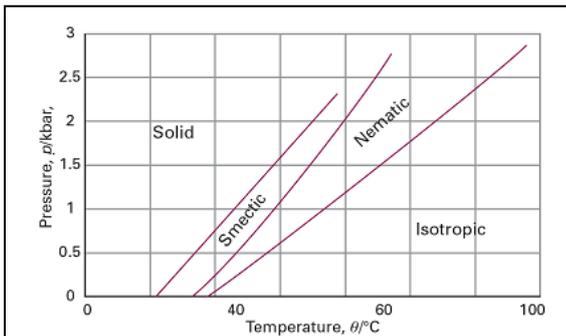


Abb. 4.4

Das Phasendiagramm des Flüssigkristalls Octylcyanobiphenyl (8CB, Abb. 4.5). Zwischen dem Kristall und der isotropen Flüssigkeit befinden sich zwei weitere, teilgeordnete Phasen. digitalfirst.bfwpub.com/qchem2e_impact_sections/impact_14_2.html
Basierend auf: R. Shashidhar, G. Venkatesh, *J. de Physique Colloque*, **40**, C3 (1979).

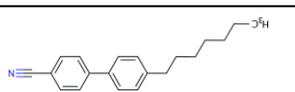


Abb. 4.5

Die Moleküle, die nematische Flüssigkristalle bilden, haben einen elongierten starren Kern und flexible Ketten. Die flexiblen Ketten streben nach Entropie und stören deshalb die Kristallisation. Gezeigt ist das Molekül 8CB (4-Cyano-4'-Octylbiphenyl). en.wikipedia.org/wiki/4-Cyano-4'-pentylbiphenyl

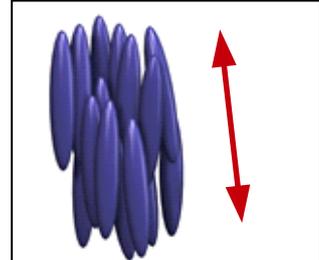


Abb. 4.6

In der nematischen Phase haben die Moleküle eine gemeinsame Vorzugsrichtung. Es gibt aber keinen „Pfeil“. „Oben“ und „Unten“ sind gleichwertig. en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal

Nematzen sind paradigmatisch für das Prinzip: Funktion braucht *Ordnung und Beweglichkeit*. Die „Funktion“ ist hier vor allem das LC-Display. Im LC-Display wird die Orientierung der LC-Phase (und damit auch deren Doppelbrechung) durch elektrische Felder geschaltet. Das elektrische Feld arbeitet dabei gegen Einfluss der Oberfläche. In Abwesenheit des Feldes richtet sich die LC-Phase parallel zur Oberfläche und entlang von kleinen Riefen, welche in die Oberfläche eingebracht wurden, aus. Dieses Vorgang nennt sich „surface orientational anchoring“. Achtung: Das vielfach beschriebene „TN-Display“ (TN für „twisted nematic“) ist veraltet. Wir beschreiben die Funktionsweise der TN-Zelle und auch die der modernen Zellen nicht im Einzelnen.

Merke

- Nematische Flüssigkristalle haben eine Orientierungs-Ordnung aber keine Positions-Ordnung.
- Nematzen sind quadrupolar geordnet, nicht dipolar.
- Nematzen sind doppelbrechend und richten sich im elektrischen Feld aus. Die Kombination dieser beiden Eigenschaften wird im LC-Display genutzt.

⁷⁵ Auch durch Mischung verschiedener Moleküle kann man den Temperaturbereich der LC-Phase aufweiten. Das Stichwort ist hier die eutektische Mischung (Abschnitt 9.12). Die LC-Displays enthalten solche Mischungen, weil andernfalls der nematische Temperatur-Bereich nicht breit genug wäre.

4.5.2 Kolloide

Das Wort „kolloidal“ kommt aus dem Griechischen und kann mit „Klebstoff-artig“ übersetzt werden. Kolloide wirken bei hoher Konzentration oft klebrig. Die Klebrigkeit eines Materials hängt eng mit dessen Fließ-Eigenschaften (mit dessen rheologischen Eigenschaften) zusammen. Kolloide haben komplexe Fließ-Eigenschaften. Eine historische Notiz: Man hielt die Polymere lange für Kolloide. Polymere sind aber lineare Ketten, was sich in der Gummi-Elastizität äußert. Kolloide zeigen im Allgemeinen keine Gummi-Elastizität.

Die IUPAC-Definition⁷⁶ der Kolloide ist weit gefasst und wenig aussagekräftig. Gemäß IUPAC bezeichnet „colloidal“ ein „object, which at least in one of the dimensions lies between 1 nm and 1 μm “. Eine große und wichtige Teilmenge der Kolloide sind feste, dispergierte, mesoskopische⁷⁷ Objekte in einer flüssigen Umgebung. Für diese Untergruppe ist eine etwas sprechendere Definition möglich (die nicht völlig äquivalent zur IUPAC-Definition ist.) Kolloidale Objekte in diesem zweiten Sinne sind einerseits größer als Moleküle, sind andererseits aber so klein, *dass die Brownsche Bewegung ein thermodynamisches Gleichgewicht herbeiführt*. Diese Definition führt zu einer maximalen Größe in der Größenordnung von 1 μm . Einsetzen von Zahlenwerten zeigt, dass es bei Größen jenseits von 1 μm oft zur Sedimentation kommt. Für kolloidale Dispersionen (also für genügend kleine Partikel) *schlägt die Diffusion die Sedimentation*. Ein zweites Problem von großen Partikeln ist die große vdW-Anziehung, die leicht zur Aggregation führt

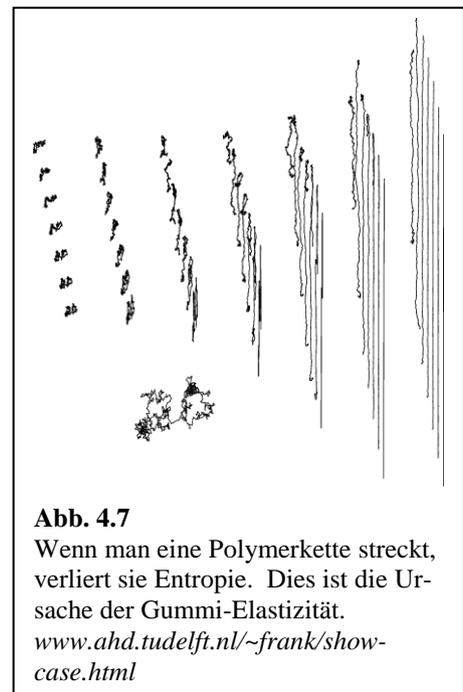
Merke

- Kolloide sind mesoskopische Objekte, die der Brownschen Bewegung (der thermischen Bewegung) unterliegen und die (meistens) das thermodynamische Gleichgewicht erreichen.

4.5.3 Polymere

In der Frühphase der Polymerforschung war durchaus unklar, ob Polymere Kolloide seien oder nicht. Es gibt Gemeinsamkeiten (und es gibt natürlich kolloidale Partikel, die aus Polymeren bestehen). Das Merkmal, welches Polymer besonders macht, sind die flexiblen linearen Ketten. Von den vielen Konsequenzen seien die folgenden erwähnt:

- Falls eine gewisse chemische Unordnung entlang der Ketten besteht, sind die Polymere amorph oder teil-amorph. Es gibt einen Glasübergang mit gradueller Erstarrung bzw. gradueller Erweichung. Dies ist günstig für die Verarbeitung.
- Die Verschlaufungen zwischen Ketten und die vergleichsweise langsame Entschlaufung ist günstig für die Adhäsion („polymer welding“). In vielen Fällen sind Verschlaufungen auch günstig für die Rheologie (Fadenbildung).
- Die wohl bemerkenswerteste Eigenschaft von Polymeren ist die *Gummi-Elastizität*. Wenn ein Polymer-Netzwerk gestreckt wird, wird auch jede einzelne Kette gestreckt (Abb. 4.7). Bei der Streckung einer Kette sinkt die Anzahl der



⁷⁶ IUPAC steht für International Union of Pure and Applied Chemistry

⁷⁷ Die Vorsilbe „meso“ meint hier Abmessungen größer als molekular, aber so klein, dass die betreffenden Strukturen nicht im optischen Mikroskop sichtbar sind. (Es gibt andere Definitionen.) „Meso“ hat hier nicht dieselbe Bedeutung wie bei den „Mesophasen“, also bei den LC-Phasen.

zugänglichen Mikrozustände der Kette.⁷⁸ Im Grenzfall der völlig gestreckten Kette gibt es nur noch eine einzige Mikrozustände. Wegen $S = k_B \ln \Omega$ (S die Entropie, Ω die Anzahl der Mikrozustände) sinkt mit der Streckung die Entropie. Es steigt die Freie Energie A wegen $A = U - TS$. Dieser Anstieg treibt die elastische Rückstellkraft. Die Gummielastizität erzeugt ein *entropische* Kraft. (Auch der Druck auf den Kolben einer Luftpumpe ist eine entropische Kraft).

Merke

- Polymere enthalten oft flexible lineare Ketten. Dies führt dazu, dass Polymere auch bei tiefen Temperaturen mindestens teil-amorph sind. Weitere Konsequenzen sind das transiente Verhakungs-Netzwerk und die Gummi-Elastizität.

4.6 Weiteres

Wir haben oben einen Überblick über wichtige Aggregat-Zustände und Materialien aus der Sicht der Gleichgewichts-Thermodynamik gegeben. Sowohl in den Materialwissenschaften als auch in der Gleichgewichts-Thermodynamik tut man früh den nächsten Schritt. Materialien liegen eher selten in reiner Form vor,⁷⁹ man muss fast immer Mischungen betrachten. Man hat es fast immer mit mehr als einer Phase zu tun, z.B. mit einer Flüssigkeit in Gegenwart eines Dampfes. Dabei gibt es Grenzflächen-Effekte. Die Grenzfläche hat eine Energie, in Abb. 4.8 mit γ bezeichnet. Schließlich betrachten wir auch chemische Gleichgewichte. Ein wichtiges chemisches Gleichgewicht ist die Autodissoziation von Wasser.

Es wird sich zeigen, dass die Behandlung all dieser Phänomene übersichtlich ist, wenn man die Thermodynamik zur Anwendung bringt.

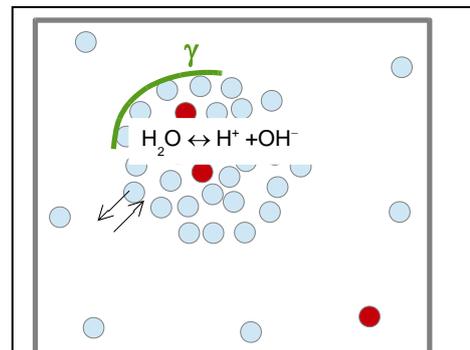


Abb. 4.8

Der letzte Teil der Vorlesung wird sich mit Phasenkoexistenz, Mischungen, und chemischen Gleichgewichten befassen.

⁷⁸ Wir greifen hier vor auf die Abschnitte 5.4 und 6.2.3.

⁷⁹ Es gibt nur wenige Beispiele für Materialien, die in reiner Form ihre optimalen Eigenschaften haben. Eines ist Diamant (Härte). Ein weiteres ist Kupfer (Leitfähigkeit). Ein besonders interessantes Beispiel ist Plexiglas. Die allermeisten technischen Kunststoffe sind additiviert, nicht jedoch Plexiglas. Plexiglas besteht aus weitgehend reinem Polymethylmethacrylat (PMMA).

5 Die Konzepte der Gleichgewichts-Thermodynamik

5.1 Zustandsgrößen und Prozessgrößen

Der Umstand, dass der Zustand eines Gases (allgemein: der Zustand einer Probe im thermodynamischen Gleichgewicht mit nur einer Komponente und nur einer Phase) durch *zwei* unabhängige Variablen beschrieben wird, zieht eine ganze Reihe von Komplikationen nach sich. Zu diesen gehören die Existenz von nicht-trivialen Kreisprozessen und – positiv gewendet – die Existenz von Wärmekraft-Maschinen.

Es sei zunächst mit einfachen Worten das Problem genannt. In einer einfachen Version der klassischen Mechanik ist *Energie die Fähigkeit, Arbeit zu leisten*. Energie und Arbeit sind grundsätzlich verwandt. Betrachte die Kugel in Abb. 5.1 oben, die jemand den Berg hinauf rollt. Die Arbeit, welche diese Person leistet, ist gegeben als $\int m \cdot g \cdot dz$ mit m der Masse, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ der Erdbeschleunigungskonstanten und dz einer infinitesimalen Änderung der Höhe. Genau diese Arbeit ist nach dem Anheben der Kugel deren potentielle Energie. Die Kugel kann beim Hinunterrollen – reibungsfreie Bewegung vorausgesetzt – genau diese Arbeit auch wieder leisten. Wenn es sich statt dieser Kugel um ein Pendel handelt, werden sich potentielle Energie und kinetische Energie wechselnd ineinander wandeln, wobei der Ausschlags des Pendels immer gleich hoch bleibt (solange man die Reibung vernachlässigt).

Das Verständnis der Energie als die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, muss in der Thermodynamik modifiziert werden. In der Thermodynamik ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, gegeben durch die *Freie Energie*.

Den Weg von der Energie zur Freien Energie gehen wir im Folgenden in aller Gründlichkeit und sammeln dabei auch Argumente auf, die etwas am Rande liegen. Verwechseln Sie den Unterschied zwischen Energie und Freier Energie nicht mit dem Gesetz der großen Zahl. Der Begriff der Freien Energie steht separat vom Gesetz der großen Zahl. Es geht im Kern um eine korrekte Behandlung der Wärme. Die Einordnung der Wärme in den Formalismus von Energie und Arbeit ist etwas mühsam. Im Altertum gab es kein Verständnis dieser Zusammenhänge, auch nicht in Ansätzen. Auch in der Neuzeit hat der Begriff der Wärme Verwirrung hervorgerufen. Das Stichwort ist hier die Phlogiston-Theorie. Das „Phlogiston“ wurde aufgefasst eine besondere Substanz, die sich durch Wärme bemerkbar machen sollte. Die Verfechter der Phlogiston-Theorie waren mitnichten Alchimisten. Sie waren Empiriker, deren Hypothesen der Überprüfung nicht standgehalten haben.

Wir gehen den Weg zur Freien Energie zwei mal. Beim ersten Mal verwenden wir so wenig Mathematik wie möglich. Ganz ohne Mathematik geht es nicht. In dem darauffolgenden Kapitel führen wir den mathematischen Formalismus in all seiner Trockenheit vor. Muss das sein? Die Wertschätzung, welche Chemiker mathematischen Formalismen entgegenbringen, liegt bisweilen eher im Mittelfeld. Man sagt „Erkläre es mir lieber“. Diese Sicht hat sicher ihr Recht. In diesem besonderen Fall ist der Formalismus eine Folge von Haltegriffen. In der Thermodynamik sind anschauliche Erklärungen bisweilen unpräzise und können dann verwirren. Gerade wenn man in der Materie nicht gut zuhause ist, kann der Satz von Formeln aus dem Umfeld der Fundamentalgleichungen (Glg. 6.2.28, letztere auswendig gelernt) hilfreich sein. Letztlich ist die Alternative „Gleichungen“ oder „Erzähl mir eine Geschichte“ natürlich eine Geschmacksfrage.

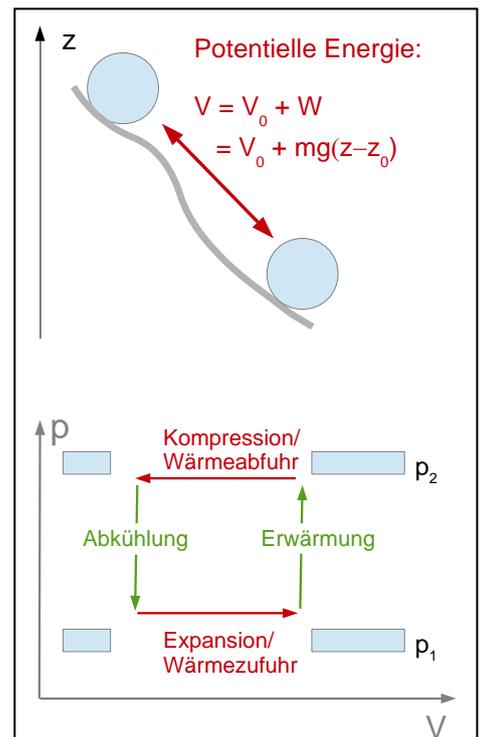


Abb. 5.1

Für eine Kugel in einer Potential-Landschaft kann man aus der Arbeit, die bei der Bewegung verrichtet wird, eine potentielle Energie (eine Zustandsfunktion) konstruieren (oben). Genau das ist für ein Gas, welches einen Zyklus von Kompression/Expansion und Wärmeabfuhr/Wärmezufuhr durchläuft, nicht möglich (unten).

Am Anfang der konzeptionellen Beschreibung muss ein mathematisches Argument stehen. Betrachte die Zahlenebene in Abb. 5.2. Ein *Zustandsfunktion* ordnet jedem Ort in dieser Zahlenebene einen einzigen, festen Wert zu.⁸⁰ Dieser Wert ist eine *Zustandsvariable*. Eine solche Funktion könnte z.B. die Funktion x oder auch die Funktion $x^2 + y$ sein. Das „System“ wird in diesem Diagramm durch einen Punkt in der Zahlenebene repräsentiert. Wenn das System ein Gas im Gleichgewicht ist, könnten x und y der Druck (p) und das Volumen (V) sein. Es könnten auch Druck und Temperatur sein. Eine Zustandsvariable wäre z.B. das Volumen selbst (V) oder auch die Funktion $p^2 + V$.

Eine *Prozess* entspricht einem Weg in diesem Diagramm. Wir betrachten im Folgenden nur reversible Prozesse. Reversible Prozesse werden so langsam ausgeführt, dass das System zu jedem Zeitpunkt (nahezu) im Gleichgewicht ist. Eine denkbare *Prozessvariable* wäre z.B. das Integral $\int_A^B dx$. Die Integrationsgrenzen seien hier die Punkte A und B. Diese spezielle Prozessvariable hat die interessante Eigenschaft, dass ihr Wert nur von den Endpunkten abhängt. Für *alle* Prozesse, die von A nach B führen, ist $\int_A^B dx$ gegeben als $x_B - x_A$. Für einen Kreisprozess ist $\oint dx = 0$. Der Kreis im Integralzeichen sagt, dass das Integral über einen kreisförmigen Weg ausgeführt werden soll. In solchen Fällen (nur in solchen) kann man aus der betreffenden Prozessvariablen eine Zustandsvariable konstruieren. Man definiert für einen bestimmten Punkt in der Ebene (für den Referenzpunkt, sei er R genannt) den Wert der Zustandsvariablen als null. Für alle anderen Punkte (seien sie P genannt) definiert man die Zustandsvariable als $\int_R^P dx$. Weil der Wert des Integrals nur von der Lage des Endpunkts abhängt (nicht vom Weg), ist die Definition eindeutig.

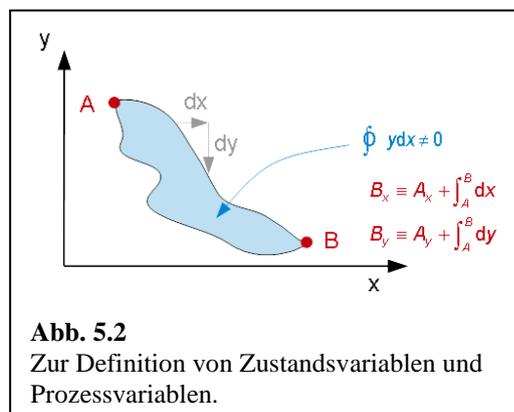


Abb. 5.2
Zur Definition von Zustandsvariablen und Prozessvariablen.

Es gibt aber durchaus Prozessvariablen, deren Wert *nicht* allein von dem Endpunkt des betreffenden Weges abhängt. Ein Beispiel ist das Integral $\int_A^B y dx$. Weil $\int_A^B y dx$ nicht allein vom Endpunkt abhängt, ist auch das Integral $\oint y dx$ über einen geschlossenen Weg mitnichten null. Für diesen konkreten Fall ist $\oint y dx$ gleich der Fläche innerhalb der Kurve.

Kehren wir zurück zu dem Fall, in dem x das Volumen (V) ist und y der Druck (p) ist. Die Größe pdV hat in diesem Fall eine konkrete Bedeutung. pdV ist die infinitesimale Druck-Volumen-Arbeit, die das System leistet, wenn man es um eine kleines Stück in der pV -Ebene bewegt.⁸¹ Das Integral $\oint pdV$ über einen Kreisprozess ist *nicht* null. Man kann deshalb aus der Arbeit keine Zustandsfunktion konstruieren. *Die Arbeit ist eine Prozessvariable, keine Zustandsvariable.*

Wie in Abb. 5.1 oben demonstriert, liegen die Dinge für die reibungsfrei gelagerte Kugel in einer Potential-Landschaft günstiger. Für diesen Fall kann man sehr wohl aus der Arbeit eine Energie konstruieren. Die potentielle Energie ist gegeben als mgz . Diese Konstruktion einer Energie aus einer Arbeit ist für das Gas nicht möglich (Abb. 5.1 unten). Wir komprimieren das Gas zunächst bei einem Druck p_2 und leisten dabei Arbeit man Gas, gegeben als $p_2\Delta V$ mit ΔV der Volumendifferenz. Danach kühlen wir das Gas bei konstantem Volumen ab. Dabei sinkt der Druck auf den Wert $p_1 < p_2$. Bei diesem Prozess wird keine Arbeit geleis-

⁸⁰ Achtung: In Abb. 5.2 ist nicht etwa y eine Funktion von x . x und y sind beides unabhängige Variablen. Es gibt Funktionen $z_1(x,y)$, $z_2(x,y)$ usw..

⁸¹ Die infinitesimale Arbeit ist allgemein gegeben als $\vec{F} \cdot d\vec{x}$ mit \vec{F} einer Kraft, $d\vec{x}$ einem kurzen Weg, und „ \cdot “ dem Skalarprodukt zwischen den beiden Vektoren \vec{F} und $d\vec{x}$. Im Fall der Druck-Volumen-Arbeit wird aus der (Normal-) Kraft der Druck $p = F/A$ mit A der Fläche. Aus dem Weg wird die Größe $dV = Adx$. Die Fläche A kürzt sich weg und die Arbeit wird zu pdV . Man schreibt $-pdV$ für die Expansion, weil dann das System Arbeit an der Umgebung leistet.

tet, denn ΔV ist null. Nun expandieren wir das Gas reversibel gegen den Druck p_1 zurück zum Ausgangsvolumen. Die Arbeit, welche das Gas dabei leistet, ist geringer als die Arbeit bei der Kompression ($p_1 \Delta V < p_2 \Delta V$). Wir heizen das Gas wieder auf, bis der Ursprungs-Druck p_2 erreicht ist. Der Kreisprozess ist dann geschlossen und wir haben Arbeit geleistet, die wir nicht zurück erhalten. Hat das Gas die Energie-Erhaltung verletzt? Nein, denn in die Berechnung der Gesamt-Energie muss die Wärmebilanz miteinfließen.

Dass man in einem Kreisprozess bisweilen Arbeit verrichtet, die man nicht zurück erhält, mag als Lebensweisheit erscheinen („Undank ist der Welt Lohn“.) Diese Sicht greift aber zu kurz. Der Kreisprozess ist reversibel. Falls man die Arbeit verliert, wenn man den Kreisprozess gegen den Uhrzeiger-Sinn durchlaufen hat, dann *gewinnt* man dieselbe Arbeit, wenn man die Richtung wechselt. Wir haben eine Maschine gebaut, die für uns Arbeit verrichtet, wenn wir nur den Prozess korrekt führen. Es handelt sich um eine Wärmekraft-Maschine, zuerst in realisiert in der Form der Dampfmaschine. Um deren Funktionsweise genauer zu analysieren, benötigen wir zunächst die Definition der Wärmemenge.

Merke

- Wenn man ein Gas durch einen Kreisprozess in der pV-Ebene führt, ist die Summe der dabei geleisteten Arbeit im Allgemeinen ungleich null. Dies verletzt nicht die Energie-Erhaltung, weil man auch die Wärme berücksichtigen muss.

5.2 Zum Begriff der Wärmemenge, Erster Hauptsatz

Die zentralen Experimente zur Natur der Wärme wurden in den 1840-er Jahren von J.P. Joule durchgeführt. Joule koppelte wie in Abb. 5.3 gezeigt mechanische Arbeit an die Erzeugung von Wärme. Ein Gewicht erzeugte über eine System von Rollen eine Strömung in einer Flüssigkeit. Am Ende des Experiments hatte sich die Flüssigkeit aufgrund der viskosen Reibung erwärmt.

Eine Komplikation bei den Jouleschen Experimenten ist der Umstand, dass die erzielte Temperatur-Differenz nicht für alle Arbeitsmedien die gleiche ist. Um die Äquivalenz von Wärme und Arbeit zu formulieren, muss man die Temperatur-Differenz mit einer „Wärmekapazität“ multiplizieren. Die Wärmekapazität („ C_V “) ist zunächst proportional zur Menge (egal ob die letztere in kg, Litern, oder Mol angegeben wird). Die Proportionalitätskonstante (die „spezifische Wärmekapazität“) hängt von dem verwendeten Medium ab.⁸² Wenn man die materialabhängige spezifische Wärmekapazität akzeptiert, ist der Weg zum Ersten Hauptsatz frei.

Man definiert zunächst die Wärmemenge Q differentiell über die Relation

$$\delta Q := C_V dT$$

Glg. 5.2.1

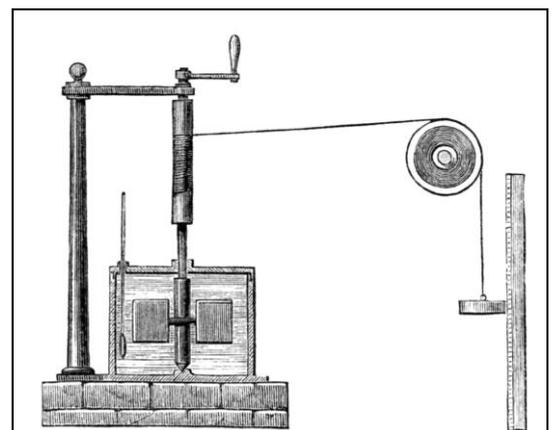


Abb. 5.3

Der Apparat, mit dem Joule die Äquivalenz von Wärme und Arbeit nachwies.
en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule

⁸² Wasser hat ein spezifische Wärmekapazität von 4.18 J/(g K). Früher wurde diese Wärmemenge auch als eine Kalorie bezeichnet, wobei es mehrere widersprüchliche Definition der Kalorie gab.

Es wurde geschrieben δQ statt dQ , um anzudeuten, dass Q eine Prozessgröße ist.⁸³ (δQ ist kein „totales Differential“.). C_V ist die Wärmekapazität, wobei das Subskript V anzeigt, dass die Erwärmung bei konstantem Volumen stattfinden soll.⁸⁴

Die infinitesimale Arbeit δW ist gegeben als

$$\delta W = -pdV$$

Glg. 5.2.2

Auch δW ist kein totales Differential, denn die Arbeit ist (wie in Abb. 5.1 unten gezeigt) eine Prozessgröße, keine Zustandsgröße. Das Minus-Zeichen tritt auf, weil das System Arbeit an der Umgebung leistet.

Man definiert die Innere Energie U über die Relation

Glg. 5.2.3

$$dU := \delta W + \delta Q = -pdV + C_V dT$$

Die Innere Energie *ist* eine Zustandsfunktion. Leider ist der Begriff der Inneren Energie nicht frei von Komplikationen, denn man kann einem System Energie auf viele verschiedene Arten Energie zuführen. Glg. 5.2.3 erfasst nur den Wärmeübertrag und die Druck-Volumen-Arbeit. Betrachte ein abgebranntes Kernelement (oder auch einen Komposthaufen), der in einem adiabatisch von der Umgebung isolierten Kastor-Behälter lagert. Wegen der Kernzerfälle steigt im Laufe der Zeit die Temperatur. Dabei steigt nach gängiger Auffassung die Innere Energie. Kernzerfälle, chemische Reaktionen, Phasenumwandlungen, Mischprozesse mit nicht verschwindender Mischungs-Energie, das Verschmelzen zweier Tropfen mit nicht verschwindender Oberflächen-Energie und elektrisches Heizen ändern alle die Innere Energie. (Die Gesamt-Energie bleibt natürlich erhalten.) Alle diese Prozesse gelten gemeinhin als interessanter als die Druck-Volumen-Arbeit und der Wärmeübertrag. Genauer als Glg. 5.2.3 wäre

Glg. 5.2.4

$$dU := \delta W + \delta Q + dE_{other} = -p dV + C_V dT + dE_{other}$$

wobei der Index *other* alle „interessanten“ Prozesse meint.

Merke

– Die Summe aus Arbeit und Wärme *ist* eine Zustandsfunktion. Sie führt den Namen Innere Energie, U .

5.3 Der Carnot-Wirkungsgrad

Wir geben zunächst einen Überblick über die Folge der Argumente.

Wärmekraft-Maschinen sind offensichtlich von übergreifender Bedeutung und man fragt sich, wieviel Arbeit man maximal aus einem Kreisprozess wie in Abb. 5.1 unten extrahieren kann. Um diese Frage zu beantworten, ist es günstig, den Kreisprozess zu modifizieren. Statt je zwei Schritte bei konstantem Druck und konstantem Volumen auszuführen, wählt man als die jeweils konstant gehaltenen Größen die Temperatur und die im System enthaltene Wärmemenge.⁸⁵ Es zeigen dann relativ elementare Überlegungen, dass für das

⁸³ Man sollte also bei „Wärme“ immer an „Wärmeübertrag“ denken, niemals an „Wärmeinhalt“. Ein „Wärmeinhalt“ macht nur Sinn, wenn das Arbeitsmedium keine Druck-Volumen-Arbeit leisten kann.

⁸⁴ Es wird in der Praxis etwas häufiger bei konstantem Druck (bei 1 bar) erwärmt als bei konstantem Volumen, aber hier wird aus didaktischen Gründen konstantes Volumen benötigt.

⁸⁵ Hier wird ein Vorgriff auf Abschnitt 7.7 gemacht. Prozesse ohne Austausch von Wärme mit der Umgebung heißen „adiabatisch“.

ideale Gas der reversible Wirkungsgrad gegeben ist als $\eta_{\text{rev}} = \Delta T/T_{\text{hot}}$ mit ΔT der Differenz der Temperaturen in den beiden isothermen Teilschritten T_{hot} der höheren Temperatur. Der Wirkungsgrad ist der Quotient aus der entzogenen Arbeit und der im ersten Teilschritt (bei hoher Temperatur) übertragenen Wärmemenge. Es zeigt sich, dass der maximale Wirkungsgrad auch der reversible Wirkungsgrad ist.

Wir bleiben zunächst bei dieser Prozessführung (ideales Gas, T konstant in zwei von vier Schritten, $\delta Q = 0$ in den beiden anderen Schritten). Das hat den Vorteil, dass wir zur Berechnung des Wirkungsgrades nur zwei Temperaturen berücksichtigen müssen. Für anders geführte Prozesse werden die Gleichungen komplizierter, ohne dass sich an dem Argument etwas Wesentliches ändern würde. Danach lassen wir als Prozess-Medien auch reale Gase (oder – zumindest im Prinzip – beliebige andere Medien) zu.⁸⁶ Dann ist die Rechnung, die für das ideale Gas zum Wirkungsgrad $\Delta T/T_{\text{hot}}$ führt, nicht mehr gültig, und es stellt sich erneut die Frage nach dem Wirkungsgrad. An dieser Stelle kommt ein zweites Postulat ins Spiel, nämlich die Unmöglichkeit eines „Perpetuum Mobile zweiter Art“. Gemäß diesem Postulat kann es keine Maschinen geben, deren einzige Wirkung die Umwandlung von Wärme in Arbeit ist. (Eine Wärmekraft-Maschine ist kein Perpetuum Mobile zweiter Art. Sie wandelt zwar Wärme in Arbeit um, aber sie lässt gleichzeitig Wärme von einem heißem zu einem kalten Reservoir fließen.) Dieses ganz allgemeine Postulat hat zur Konsequenz, dass *alle* reversibel arbeitenden Wärmekraft-Maschinen genau den Wirkungsgrad $\eta_{\text{rev}} = \Delta T/T_{\text{hot}}$ haben. Wir brauchen die Rechnung also nicht für das reale Gas wiederholen. Vermittels des Verbots des Perpetuum Mobile zweiter Art können wir den für das ideale Gas errechneten Wirkungsgrad auf alle anderen reversiblen Kreisprozesse ausdehnen. Nochmals: $\Delta T/T_{\text{hot}}$ ist erstens der maximale Wirkungsgrad aller Kreisprozesse und es ist zweitens (genau) *der* Wirkungsgrad aller *reversiblen* Kreisprozesse. Wärmekraft-Maschinen mit einem Wirkungsgrad geringer als $\Delta T/T_{\text{hot}}$ arbeiten irreversibel.

Wenn alle reversiblen Kreisprozesse genau diesen einen Wirkungsgrad haben, muss dies einen tieferen Grund haben. Dieser wird transparent, wenn man ausgehend von der Wärmemenge die *Entropie* definiert gemäß $dS = \delta Q/T$. Nochmals die Argumentationskette:

- Der reversible Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses ist für das ideale Gas gegeben als $\eta_{\text{rev}} = \Delta T/T_{\text{hot}}$.
- Weil es kein Perpetuum Mobile zweiter Art gibt, ist der Wirkungsgrad *aller* reversiblen Kreis-Prozesse $\eta_{\text{rev}} = \Delta T/T_{\text{hot}}$.
- Dieses universelle Gesetz ist die Konsequenz der Tatsache, dass für reversible Prozesse die Entropie (eine neue Zustandsgröße) konstant ist.

Carnot hat den Schritt zu Entropie nicht selbst getan. Diesen Schritt tat Clausius. Clausius hat aber Carnot so sehr bewundert, dass die Entropie nach dem Vornamen von Carnot (Sadi) den Buchstaben S führt. Es ist ein bemerkenswertes Detail der Wissenschaftsgeschichte, dass eine eher technischen Betrachtung der maximalen Effizienz von bestimmten Maschinen unser Weltverständnis so fundamental verändert hat.

Nun zu den Einzelheiten. Wir leiten zunächst den Wirkungsgrad einer Wärmekraft-Maschine für das ideale Gas her. Dabei betrachten wir als Kreisprozess den sogenannten Carnot-Prozess (Abb. 5.4). Ausgehend von Zustand A wird das Gas isotherm bei der Temperatur T_{hot} bis zum Punkt B expandiert. Dabei muss das System von einem Reservoir mit der Temperatur T_{hot} eine Wärmemenge aufnehmen, welche gerade die geleistete Arbeit kompensiert. Andernfalls würde sich das Gas abkühlen. Die dabei aufgebrauchte Arbeit W und die zugeführte Wärmemenge Q sind in Abb. 5.4 oben rechts angegeben. Sie sind gleich groß, weil die

⁸⁶ Während des technisch bedeutsamen Rankine-Prozesses geht das Prozess-Medium zwei mal durch die Flüssig-Gas-Koexistenz. Im Verbrennungs-Motor ist die Wärmequelle ein chemischer Prozess, der im Prozess-Medium (dem Benzin-Luft-Gemisch) abläuft.

Temperatur gleich bleibt. (Wir führen die Berechnung der Arbeit gleich vor.) Im zweiten Schritt expandieren wir das Gas adiabatisch weiter zu Punkt C. Dabei sinkt die Temperatur auf den Wert T_{cold} . Wir kehren über einen weiteren isothermen und einen weiteren adiabatischen Schritt zum Zustand A zurück.

Wir berechnen im Folgenden die insgesamt geleistete Arbeit W_{tot} und teilen diese dann durch die in Schritt AB aufgenommenen Wärme Q_{AB} . Dieser Quotient ist der Wirkungsgrad $\eta := W_{tot}/Q_{AB}$. Die Bedeutung des Wirkungsgrades ist in Abb. 5.5 nochmals illustriert.

Die bei isothermer Ausdehnung des idealen Gases geleistete Arbeit ist gegeben als

$$W_{AB} = -\int_A^B p dV = -\int_A^B \frac{nRT_h}{V} dV = -nRT_h (\ln V_B - \ln V_A) = -nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{Glg. 5.3.1}$$

Im zweiten Schritt wurde das ideale Gasgesetz benutzt. Im dritten Schritt wurde benutzt, dass $\ln(V)$ die Stammfunktion von $1/V$ ist. Weil die Innere Energie des idealen Gases nur von der Temperatur abhängt (nicht vom Volumen), und weil die Temperatur konstant ist, gilt

$$U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = 0 \quad \text{Glg. 5.3.2}$$

und deshalb

$$Q_{AB} = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{Glg. 5.3.3}$$

Analog ergibt sich für die Strecke CD

$$Q_{CD} = -nRT_c \ln \frac{V_C}{V_D}$$

Weil in den adiabatischen Schritten keine Wärme übertragen wird, gilt

$$Q_{tot} = Q_{AB} + Q_{CD} = nR \left(T_h \ln \frac{V_B}{V_A} - T_c \ln \frac{V_C}{V_D} \right) \quad \text{Glg. 5.3.5}$$

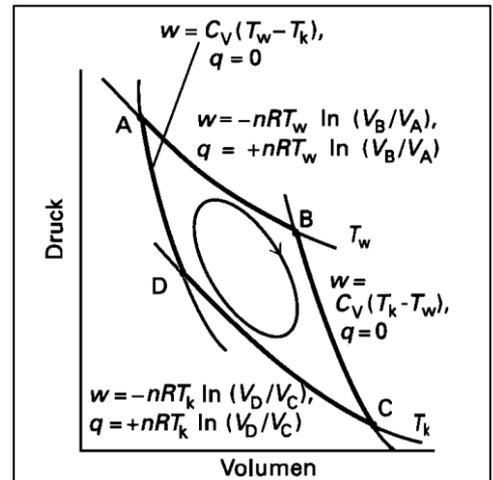


Abb. 5.4
Der Carnotsche Kreisprozess
Die Indizes w und k (für warm und kalt) heißen im Text *hot* und *cold*. Die Wärme und die Arbeit heißen hier w und q (statt W und Q wie im Text).
www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/Kap_III/Carnot.htm

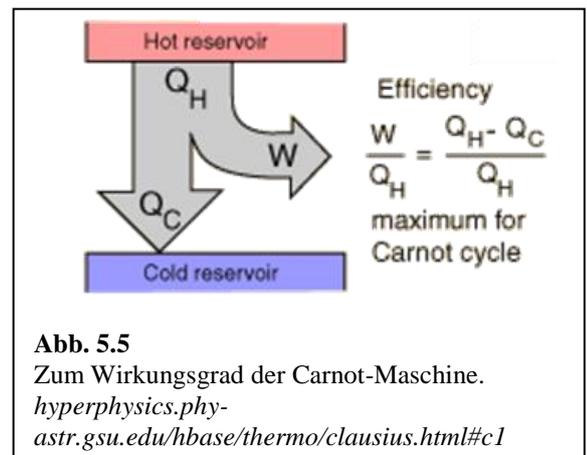


Abb. 5.5
Zum Wirkungsgrad der Carnot-Maschine.
hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/clausius.html#c1

Glg. 5.3.4

Glg. 5.3.5

Weil die Innere Energie im Kreisprozess unverändert bleibt und weil $\Delta U = W_{\text{tot}} + Q_{\text{tot}}$, ist die Gesamt-Arbeit

Glg. 5.3.6

$$W_{\text{tot}} = -nR \left(T_h \ln \frac{V_B}{V_A} - T_c \ln \frac{V_C}{V_D} \right)$$

Wir benutzen nun den Umstand, dass die in Glg. 5.3.5 auftretenden Quotienten von Volumina gleich groß sind. Dies folgt aus der Tatsache, dass für adiabatische Prozesse gilt:

Glg. 5.3.7

$$VT^\beta = \text{const}$$

β ist dabei ein Exponent, über dessen Wert wir uns an dieser Stelle keine Gedanken machen brauchen. Es wird sich in Abschnitt 7.7 zeigen, dass β gegeben ist als $f/2$ mit f der Anzahl der „Freiheitsgrade“. Der Wert von β ist aber an dieser Stelle völlig irrelevant. Relevant ist lediglich, dass es sich um ein Potenzgesetz handelt. Es muss sich um ein Potenzgesetz handeln, weil es für ideale Gase keinerlei charakteristische Volumina oder Temperaturen gibt. Wenn es irgendein anderes Gesetz wäre, könnte man aus dem Gesetz eine charakteristische Temperatur oder ein charakteristisches Volumen ableiten. Dieser Sachverhalt wird in Kasten 5.1 erläutert (siehe auch Abschnitt 13.3). Da die Punkte A und D und weiterhin die Punkte B und C durch adiabatische Prozesse miteinander verbunden sind, muss gelten

Glg. 5.3.8

$$I: V_B T_{\text{hot}}^\beta = V_C T_{\text{cold}}^\beta$$

$$II: V_A T_{\text{hot}}^\beta = V_D T_{\text{cold}}^\beta$$

Teilen von Gleichung I durch Gleichung II führt zu

Glg. 5.3.9

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Die insgesamt geleistete Arbeit ist deshalb

Glg. 5.3.10

$$W_{\text{tot}} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}})$$

Wenn wir diese Arbeit durch $Q_{AB} = W_{AB}$ teilen, erhalten wir mit Glg. 5.3.1 die Relation

Glg. 5.3.11

$$\eta = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_{AB}} = \frac{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} = \frac{\Delta T}{T_{\text{hot}}}$$

η ist der berühmte *Carnot-Wirkungsgrad*.

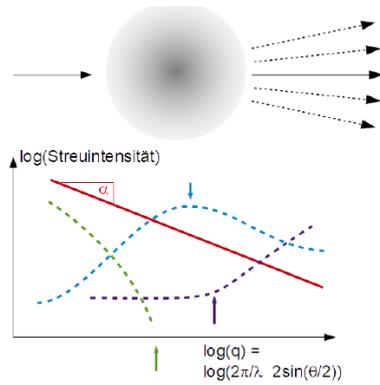
Kasten 5.1

Zu Potenzgesetzen und Skaleninvarianz

Potenzgesetze spielen in der Physikalischen Chemie eine besondere Rolle, weil sie in einer „Skalen-Invarianz“ begründet sein können. Eine Skalen-Invarianz ist eine Symmetrie, so wie die Translationsinvarianz („Ein Experiment liefert an zwei Orten dasselbe Ergebnis“) oder die Zeitinvarianz. Die Beschreibung mancher Sachverhalte ändert sich nicht, wenn man in den Geometrie hineinzoomt oder aus ihr herauszoomt. Herein- und herauszoomen kommt einem Austausch der Einheitslänge gegen eine andere Einheitslänge gleich. Bisweilen muss simultan mit dem Austausch der Einheitslänge auch die Zeiteinheit der Uhr gewechselt werden. Skaleninvarianz begründet für adiabatische Prozesse an idealen Gasen die Relationen $pV^\gamma = \text{const}$ und $VT^\beta = \text{const}$. Skaleninvarianz (oder eben die Abwesenheit derselben) geht aber in ihrer Bedeutung über diese Beispiele weit hinaus.

Natürlich hat die Skalenvarianz immer eine obere und eine untere Grenze. Die obere Grenze ist oft der Durchmesser der Probe. Die untere Grenze ist oft der Moleküldurchmesser.

Skalen-Invarianz hat Potenzgesetze zur Folge: Zunächst einige algebraische Beispiele für Funktionen *mit* charakteristischer Skala: Seien x und y Größen mit der Einheit m . Die Funktion $y = Ax + Bx^2$ enthält eine charakteristische Skala, weil B die Einheit m hat. Die Funktion $y = \sin(x/x_0)$ enthält eine charakteristische Skala, weil x_0 die Einheit m hat. x_0 muss diese Einheit haben, weil die Argumente von transzendenten Funktionen ($\sin, \cos, \tan, \ln, \exp, \dots$) dimensionslos sein müssen. Die Funktion $y = y_0(x/x_0)^\alpha$ enthält aber *keine* charakteristische Skala, obwohl x_0 die Einheit m hat. Man betrachte die Funktion $y' = y_0'(x/x_0')^\alpha$. Sei $x_0' \neq x_0$. Diese beiden Formeln beschreiben dieselbe Funktion, solange gilt $y_0' = y_0 (x_0'/x_0)^\alpha$. Wenn zwei verschiedene Werte der betreffenden Parameter (x_0, y_0) zu derselben Funktion führen, handelt es sich bei beiden Werten nicht um eine „charakteristische Skala“. Deshalb sind Potenzgesetze (nur diese) skalenvariant. Zu den Potenzgesetzen gehören natürlich auch die Funktionen $y = x$ und $y = x^2$. (Die Funktion $y = x + x^2$ gehört nicht dazu.)



Die Abbildung behandelt diesen Sachverhalt graphisch. Ganz oben ist ein Streuexperiment an einem überkritischen Gas angedeutet. θ sei der Streuwinkel. $q = 2\pi/\lambda \cdot 2\sin(\theta/2)$ ist der sogenannte „Streuvektor“. q hat die Dimension einer inversen Länge.

Das überkritische Gas zeigt zwar Dichte-Fluktuationen (denn es hat eine sehr hohe Kompressibilität), aber für diese Fluktuationen gibt es keine charakteristische Skala. Es gibt keine spezielle Größe von Bereichen mit erhöhter Dichte, die besonders häufig (oder besonders selten) vorkommen würde. Bei allen gestrichelten Kurven kann man eine charakteristische Größe identifizieren. Nur die durchgezogene rote Linie ist „skaleninvariant“. Sie entspricht einem Potenzgesetz, denn aus einem Potenzgesetz wird nach Logarithmieren auf beiden Seiten die Formel $\log(y) = \alpha \log(x)$. α (die Steigung im log-log Plot) ist der Exponent.

Potenzgesetze führen zu geraden Linien im log-log-plot.

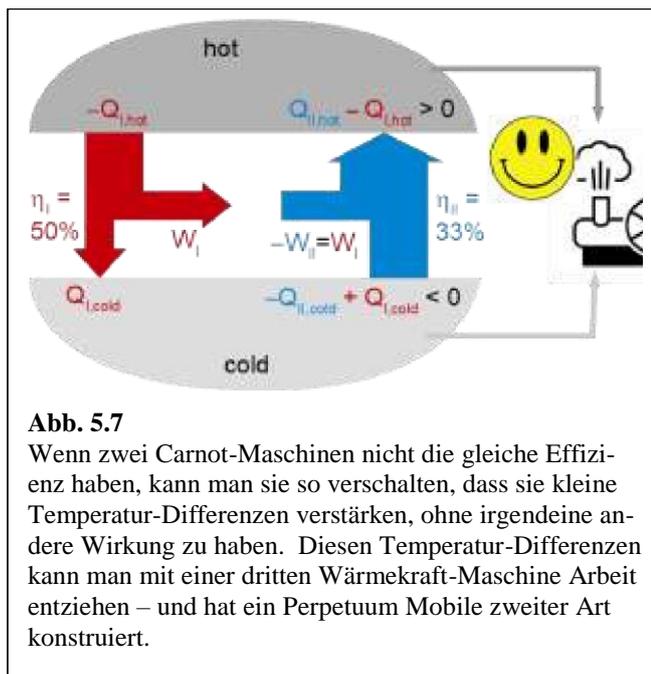
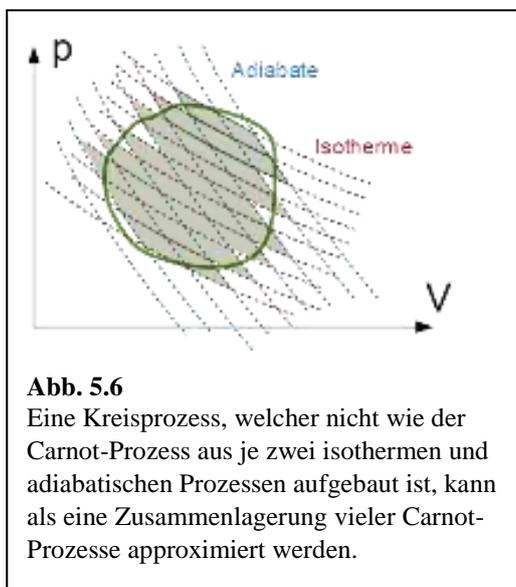
Was ist denn der Wirkungsgrad eines Prozesses, der nicht wie der Carnot-Prozess aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Teilschritten besteht? Wie in Abb. 5.6 illustriert, muss man solche Prozesse in Teilprozesse gemäß Carnot zerlegen. Alle diese Teilprozesse haben dann ihre separaten Werte für die Temperaturen T_{hot} und T_{cold} . Der Gesamt-Wirkungsgrad setzt sich dann aus den Teilwirkungsgraden zusammen. Wenn man z.B. zwei Teilprozesse I und II hat, gilt

$$\eta_{tot} = \frac{W_I + W_{II}}{Q_{AB,I} + Q_{AB,II}} = \frac{\eta_I Q_{AB,I} + \eta_{II} Q_{AB,II}}{Q_{AB,I} + Q_{AB,II}}$$

Glg. 5.3.12

Bisher ging es um die Effizienz von Wärmekraft-Maschinen, deren Arbeitsmedium das ideale Gas ist. Glg. 5.3.11 wurde für nur für diesen Fall hergeleitet. *Diesen selben Wirkungsgrad haben aber alle reversibel arbeitenden Wärmekraft-Maschinen.* Das kann man einsehen, indem man zwei reversibel arbeitende Wärmekraft-Maschinen mit verschiedenen Wirkungsgraden so in Reihe schaltet, dass die Maschine mit dem

schlechteren Wirkungsgrad rückwärts läuft. Diese Maschine ist dann eine Wärmepumpe (Abb. 5.7, Abschnitt 5.18). Als Wärmepumpe betrieben, hat diese zweite Maschine einen besseren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine. Diese zweite Maschine überführt mehr Wärme in das warme Reservoir, als die erste Maschine aus dem warmen Reservoir entnimmt. Das ist der einzige Effekt dieser Konstruktion. Die Summe der beiden Arbeiten ist null. Man könnte an diese beiden Reservoirs, zwischen denen stets spontan eine Temperaturdifferenz erzeugt wird, eine dritte Wärmekraft-Maschine anschließen und so Arbeit aus Wärme erzeugen (statt Arbeit aus einem Wärmeübergang erzeugen, letzteres erlaubt). Das wäre ein Perpetuum Mobile zweiter Art. Weil ein solches per Axiom verboten ist, haben alle reversibel arbeitenden Wärmekraft-Maschinen den Wirkungsgrad $\Delta T/T_{hot}$.



Einige Kommentare zum Carnot-Wirkungsgrad:

- Wegen des Carnot-Wirkungsgrades strebt man in Verbrennungsmotoren nach hohen Temperaturen in der Brennkammer und nach einer effizienten Kühlung. Dasselbe gilt für Kraftwerke und Düsentriebwerke.
- Wenn man chemische Energie in elektrische Energie wandeln will, sind wegen des Carnot-Wirkungsgrades Wärmekraft-Maschinen in der Regel die zweitbeste Lösung. Die Brennstoffzelle umgeht den Carnot-Wirkungsgrad. Aber auch die Brennstoffzelle kann nicht die Gesamt-Entropie senken (Abschnitt 6.2.5).
- Wikipedia nennt Heron von Alexandria als den ersten Konstrukteur einer Wärmekraft-Maschine.⁸⁷ Heron von Alexandria installierte eine Art Windrad über einem Feuer (und berichtete darüber). Vermutlich war dies eher eine Spielerei als eine Maschine. Man kann aber durchaus alle Windräder und weiterhin alle Wasserräder als Teil einer globalen Wärmekraft-Maschine betrachten. Alle Konvektion (einschließlich der Plattentektonik) und die gesamte Dynamik der Atmosphäre (einschließlich des Regens im Gebirge) wird letztlich von Wärme-Unterschieden getrieben.

Merke

- Der maximale Wirkungsgrad einer Wärmekraft-Maschine ist $\eta = \Delta T/T_{hot}$.
- Der Wirkungsgrad *aller reversibel arbeitenden* Wärmekraft-Maschinen ist $\eta_{rev} = \Delta T/T_{hot}$.

⁸⁷ de.wikipedia.org/wiki/Heron_von_Alexandria

5.4 Die Entropie

Wie man an Glg. 5.3.5 sieht, ist die Wärme Q keine Zustandsgröße. Man kann aber aus Q eine Zustandsgröße konstruieren, indem man mit $1/T$ multipliziert. Zur Erinnerung: Die auf den Pfaden $A \rightarrow B$ und $C \rightarrow D$ mit der Umgebung ausgetauschten Wärmen sind (Glg. 5.3.1)

$$Q_{AB} = nRT_{hot} \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_{CD} = -nRT_{cold} \ln \frac{V_C}{V_D}$$

Glg. 5.4.1

Gemäß Glg. 5.3.9 ist $V_C/V_D = V_B/V_A$ und es ist deshalb

$$\frac{Q_{AB}}{T_{hot}} + \frac{Q_{CD}}{T_{cold}} = 0$$

Glg. 5.4.2

Den Quotienten Q/T bezeichnet man als die mit der Umgebung ausgetauschte Entropie ΔS . Die Summe dieser Quotienten ist null (!). Wenn man eine infinitesimale Änderung der Entropie dS definiert als

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

Glg. 5.4.3

dann ist das Kreis-Integral über dS null:

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

Glg. 5.4.4

Die Entropie ist deshalb (für reversible Prozesse) eine Zustandsgröße. $1/T$ heißt in diesem Zusammenhang „integrierender Faktor“.

Wenn man dieses Argument zum ersten Mal durchdenkt, mag es als eine Rand-Aspekt des Carnot Prozesses erscheinen. Man hat aus der Wärme, welche keine Zustandsgröße ist, eine Zustandsgröße konstruiert. Das mag handlich für die Algebra sein, aber es macht nicht klar, warum die Entropie in der Physikalischen Chemie direkt neben der Energie steht und warum das Wechselspiel der beiden die gesamte Physikalische Chemie durchzieht.

Bleiben wir noch einen Moment bei der Algebra. Als in Abschnitt 3.1 intensive und extensive Variablen eingeführt wurden, wurde hervorgehoben, dass diese Größen oft paarweise vorkommen. Der Druck p und das Volumen V sind ein solches Paar. Wenn zwei Systeme in ein hydrostatisches Gleichgewicht miteinander treten, tauschen sie solange untereinander Volumen aus, bis der Druck in beiden Systemen gleich ist.

Die Entropie S ist die zur Temperatur T konjugierte extensive Größe. Wenn zwei Systeme in ein thermisches Gleichgewicht⁸⁸ miteinander treten, tauschen sie solange untereinander Entropie aus, bis die Temperatur in beiden Systemen gleich ist.⁸⁹ Genauso wie man für die Druck-Volumen-Arbeit schreibt $\delta W = -pdV$, schreibt man für die Wärme $\delta Q = TdS$. Es ist Symmetrie zwischen p und V einerseits und T und S andererseits hergestellt. Wenn die Temperatur in der Thermodynamik eine große Rolle spielt, dann muss auch die zur Temperatur konjugierte Größe bedeutsam sein.

Gibt es für diese neue Variable eine intuitiv zugängliche physikalische Interpretation? Entropie wird oft als ein Maß für die Unordnung bezeichnet. Diese Erklärung ist aber nur in Grenzen hilfreich, weil „Unordnung“ selten physikalisch definiert wird. Der Zweite Hauptsatz („Die Entropie bleibt in vollständig abgeschlossenen Systemen gleich oder nimmt zu“) wird dann gern plausibel gemacht dahingehend, dass die Unordnung mit der Zeit zunimmt und dass man dies schließlich aus dem täglichen Leben kenne. Das Argument ist nicht falsch, aber eine präzisere Erklärung wäre wünschenswert.

Auch im Rahmen der klassischen Mechanik kann man die Interpretation der Entropie präzisieren, aber an dieser Stelle ist es hilfreich, die Quantenmechanik zu bemühen. Die Quantenmechanik macht das Verständnis der Entropie *wesentlich* einfacher.⁹⁰ Gemäß der Quantenmechanik gibt es für jedes System eine wohlbestimmte Anzahl von Mikrozuständen.⁹¹ Ein Mikrozustand legt die Gesamtheit aller mikroskopischen Sachverhalte fest. Er legt *auch* die zugehörigen makroskopischen Sachverhalte fest, aber die Informationstiefe geht über die Informationstiefe von Makrozuständen weit hinaus. Es gibt eine gewisse (kleinere) Anzahl von Zuständen, die mit den gegebenen makroskopischen Randbedingungen (Druck, Volumen, Magnetisierung, ...) verträglich sind.⁹² Diskrete Zustände kennt man

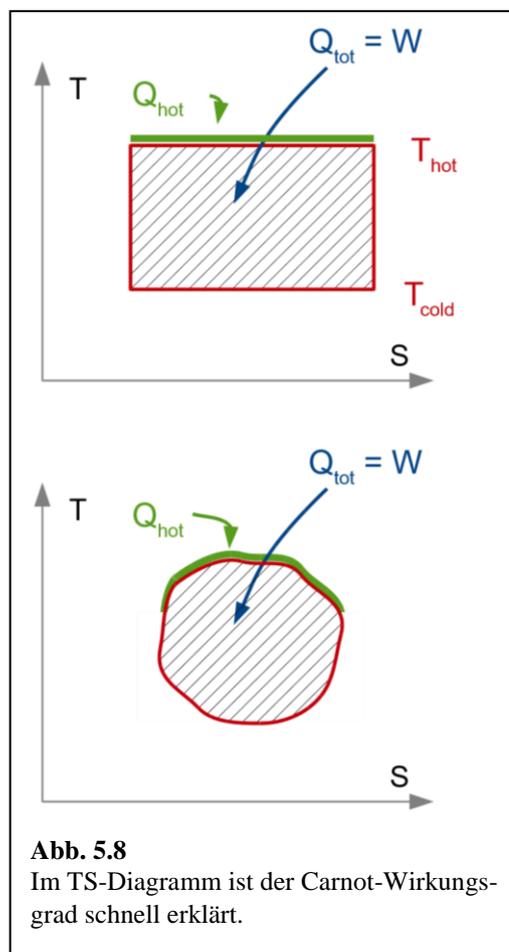


Abb. 5.8
Im TS-Diagramm ist der Carnot-Wirkungsgrad schnell erklärt.

⁸⁸ Beachten Sie den Unterschied zwischen einem thermischem und einem thermodynamischem Gleichgewicht.

⁸⁹ Man könnte der Meinung sein, dass die beiden Systeme Wärme-Energie austauschen, solange bis sie im thermischen Gleichgewicht sind. Das ist zwar korrekt, aber die Wärme-Energie ist gleichwohl nicht die zu T konjugierte Größe, denn Q ist keine Zustandgröße. Außerdem haben sowohl pdV als auch TdS die Dimension einer Energie. So muss es sein. Die Größe TdQ hätte die Einheit JK. Dass an dieser Stelle die Entropie und nicht die Wärmemenge in den Formalismus eintreten muss, ist der Schlüssel zur Thermodynamik.

⁹⁰ Hier gibt – zugegeben – Raum für Meinungen. Hier ist mit „Vereinfachung“ gemeint, dass man die Mikrozustände abzählen kann. Das ist, wenn man es genau nimmt, auch in der QM nicht trivial. Eine weitere Komplikation besteht darin, dass die „abgeschlossenen Systeme“, mit denen im Folgenden oft argumentiert wird, in der Quantenmechanik unbeobachtbare Systeme sind. Man kann aber die daraus resultierenden Fragen hintanstellen. Man darf die verschiedenen Zustände, die in der Quantenmechanik in die Termschemata eingetragen werden, als die Mikrozustände auffassen, sie abzählen, und so zur Entropie gelangen.

⁹¹ Wir gleiten hier über eine Komplikation hinweg. Die bei endlicher Energie endlich vielen Eigenzustände Zustände des Hamilton-Operators können auf unendlich viele Arten und Weisen miteinander überlagert („superponiert“) werden. Die quantenmechanische Definition der Entropie nimmt auf diesen Umstand Rücksicht. Es handelt sich um den sogenannten „Dichtematrix-Formalismus“.

⁹² Die Anzahl der Mikrozustände, die „mit den gegebenen makroskopischen Randbedingungen verträglich sind“, hängt grundsätzlich davon ab, wie genau man die „makroskopischen Randbedingungen“ kennt. Das erklärt man am besten anhand der Magnetisierung des Spin-Systems. Es wird die Anzahl der Mikrozustände zu einer Magnetisierung M – nennen wir sie Ω_M – von der Intervallbreite δM abhängen. Es wird eine Dichte $g(M)$ geben und es wird in etwa gelten $\Omega_M \approx g(M)\delta M$. Der Logarithmus von Ω_M wird dann zu $\ln(g(M)) + \ln(\delta M)$. Der zweite Term hängt vom Experimentator ab.

Dies ist aber unbedeutend aus zwei Gründen. Erstens fällt der zweite Term immer dann weg, wenn man Entropie-Differenzen betrachtet. Spontane Prozesse werden von Entropie-Differenzen getrieben. Zweitens – und dieses Argument ist tieflegend und

gut von Atomen und Molekülen. Für makroskopische Systeme ist die Anzahl der Zustände viel größer als für Atome und Moleküle. Weiterhin ist es experimentell in der Regel unmöglich, die einzelnen Zustände voneinander zu unterscheiden. Trotzdem gibt es eine wohldefinierte Anzahl von Zuständen. Nennen wir diese Anzahl Ω . Die Entropie ist definiert als

Glg. 5.4.5

$$S := k_B \ln \Omega$$

Diese Formel führt auch den Namen „Boltzmann-Formel“. Der Faktor k_B sorgt dafür, dass die Temperatur später die Einheit von Kelvin erhält. Bisweilen schreibt man auch

Glg. 5.4.6

$$S_s := k_B \ln \Omega_s$$

Das Subskript s bezeichnet den Makrozustand. Ω_s ist die Anzahl der Mikrozustände, die mit dem betreffenden Makrozustand verträglich sind.

Warum wählt man in der Definition den Logarithmus? Zentral ist offensichtlich die Anzahl der Mikrozustände. Könnte man die Entropie nicht auch als Ω selbst definieren? Warum der Logarithmus? Der Logarithmus hat eine tiefliegende Bedeutung. Wenn man zwei Systeme A und B betrachtet, dann ist die Gesamt-Anzahl der Zustände dieser beiden Systeme das *Produkt* aus Ω_A und Ω_B .⁹³ Betrachte drei Spins mit je zwei Zuständen ($|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$). Für das Gesamtsystem gibt es 8 Zustände (2^3 Zustände, nicht etwa 2×3 Zustände⁹⁴), nämlich die Zustände $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$. Daran hat man sich gewöhnt, aber es ist nicht trivial. Weil Ω *multiplikativ* unter Zusammenfügung von Systemen ist, ist Ω keine „extensive Größe“. Extensive Größen sind *additiv*, wenn Systeme zusammengeführt werden. Die Energie, das Volumen und die Stoffmenge sind extensive Größen. Man könnte durchaus ein Unwissen über den mikroskopischen Zustand eines Systems mit der Zahl Ω quantifizieren, aber es ist geschickter, stattdessen eine extensive Größe zu verwenden. Diese extensive Größe ist die Entropie S , definiert als $S = k_B \ln \Omega$. Beim Zusammenfügen zweier Systeme A und B ist S additiv. Es gilt $S_{tot} = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B(\ln \Omega_A + \ln \Omega_B) = S_A + S_B$.⁹⁵

Mit dieser Definition der Entropie wird mehreres erreicht:

- Die Entropie ist absolut definiert, nicht nur differenziell, wie in Glg. 5.4.3. Es gibt einen Entropie-Nullpunkt.⁹⁶ Die Entropie ist null, wenn das System nur einen Mikrozustand hat ($k_B \ln(1) = 0$).

subtil – hängt die Dichte der Mikrozustände exponentiell von N ab, denn die Anzahl der Zustände ist multiplikativ bei Zusammenfügung von Systemen. Vereinfachend kann man schreiben $g(M) \approx 2^N$, wobei die 2 Gegenstand der Diskussion sein kann. Die Intervallbreite δM wird aber bei gegebener Messgenauigkeit des Apparats (der letztere wird irgendwelche Magnetfelder messen) in etwa proportional zu N sein. Es ist also der erste Term $\ln(g(M))$ in etwa proportional zu N und der zweite Term in etwa proportional zu $\ln(N)$. Der zweite Term ist deshalb vernachlässigbar. Die Intervallbreite spielt für die Entropie keine Rolle.

⁹³ Eine Feinheit: Die Systeme A und B dürfen nicht miteinander verschränkt im Sinne der Quantenmechanik sein.

⁹⁴ Es wurden drei Spins gewählt statt zwei Spins, weil die Zahl 4 zufällig auch die Summe $2+2$ ist. Die Zahl 4 ist ein schlechtes Beispiel. Bei der 8 ist es besser. Die Zahl 8 ist nicht die Summe $2+2+2$, sondern das Produkt $2 \cdot 2 \cdot 2$.

⁹⁵ Der Logarithmus in Glg. 5.4.5 ist die Mutter aller Logarithmen in diesem Text und sicher auch die Mutter der allermeisten Logarithmen in der Physikalischen Chemie. Er steckt z.B. auch hinter der logarithmischen Empfindlichkeitsskala des Auges. Nochmals: Er entsteht, weil die Anzahl der Mikrozustände multiplikativ unter Zusammenfügung von Systemen ist.

Zu behaupten, $\ln(\Omega)$ sei die Mutter schlicht aller Logarithmen dieser Welt ist wohl ein wenig zu hoch gegriffen. Die Tasten auf dem Klavier sind logarithmisch angeordnet. Die Position einer Taste hängt ab vom Logarithmus der Frequenz. Das Klavier geht aber wohl nicht auf das Konto der Entropie, zugegeben.

⁹⁶ Für die Energie leistet die Quantenmechanik etwas ähnliches. Klassisch sind immer nur Energie-Differenzen definiert. In der Quantenmechanik gibt es stets einen wohldefinierten Grundzustand. Diesem Zustand kann man die Energie Null zuweisen und alle anderen Energien auf diese Energie beziehen.

- Es ist klar, warum die Entropie niemals abnimmt (Abschnitt 5.10).
- Die Gleichung $S = k_B \ln \Omega$ stellt klar, was mit dem Satz „Entropie ist ein Maß für Unordnung“ gemeint ist. Besser als „Unordnung“ wäre „behebbares Unwissen“.⁹⁷ Je größer die Anzahl der Mikrozustände, desto größer unser Unwissen.

Merke

- Die Entropie wird im Rahmen der klassischen Physik differentiell definiert über die Relation $dS := \delta Q/T$.
- Die Entropie wird im Rahmen der Quantenmechanik absolut definiert über die Relation $S := k_B \ln \Omega$ mit Ω der Anzahl der Mikrozustände, die mit den makroskopischen Randbedingungen verträglich sind.

5.5 Die Entropie in Nachrichten, Negentropie

Bleiben wir noch einen Augenblick bei quantifiziertem Unwissen. Quantifiziertes Unwissen ist Wissen, welches wir haben könnten, aber nicht haben. Deshalb spielt die Entropie auch in der Informationstheorie eine große Rolle. Shannon definiert „Negentropie“ als negative Entropie und quantifiziert den Informationsgehalt einer Nachricht als die Entropie derselben Nachricht, die sich ergäbe, wenn wir über jeden einzelnen Buchstaben im Unklaren wären. Dasselbe Konzept kann man auch auf andere Informationsträger, wie z.B. die DNA anwenden. Natürlich ist es in der Informationstheorie komplizierter. Zunächst treten die Buchstaben und Worte nicht alle mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Diesem Umstand kann man noch relativ einfach Rechnung tragen. Weiterhin stehen die Buchstaben in Beziehung zueinander. Deshalb sind Rechtschreibfehler oft kein Problem. In der Kryptographie versucht man, die Nachricht soweit zu verändern, dass man den Inhalt eben nicht mehr erschließen kann. Die Nachricht soll dem Lauscher als Zufalls-bestimmt erscheinen. Die Entropie stellt einen Zusammenhang her zwischen hoher Literatur, Kryptographie, Informatik, Evolution ... und eben der Physikalischen Chemie.

Merke

- Negentropie ist negative Entropie. Die Negentropie quantifiziert Ordnung und Information.

5.6 Die Entropie von Zwei-Zustands-Systemen

Wir errechnen im Folgenden die Entropie für das Spin-System aus Abschnitt 2.2. Auf diese Formel werden wir im Kontext der Mischungs-Entropie zurückkommen (Abschnitt 9.3). Diese Entropie ist gleichzeitig die Entropie einer idealen binären Mischung, denn das Spin-System ist eine Mischung von \uparrow und \downarrow . In Glg. 2.2.3 war die Anzahl der Möglichkeiten, N_1 Spins nach oben zeigen zu lassen, angegeben als

Glg. 5.6.1

$$\Omega_1 = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

Diese Formel wird in Abschnitt 12.1 begründet. Im Folgenden benutzen wir für den Logarithmus der Fakultät die Stirling-Approximation. Es gilt:

Man muss das nicht tun. Der Formalismus der Thermodynamik kommt auch ohne Energie-Nullpunkt aus. Ein Energie-Nullpunkt macht die Formulierungen bisweilen einfacher. Ähnlich ist es für die Entropie.

⁹⁷ Beachten Sie das Adjektiv „behebbar“. In der Quantenmechanik sind bestimmte Fragen nicht erlaubt. Zum Beispiel darf man nicht versuchen, Ort und Impuls eines Teilchens gleichzeitig sehr genau zu vermessen. Gemäß der Unschärfe-Relation wird das Produkt der betreffenden Unsicherheiten immer größer oder gleich $\hbar/2$ sein und bleiben. (\hbar ist gleich $\hbar/(2\pi)$ mit h dem Planckschen Wirkungsquantum.) Dieses Unwissen ist nicht behebbar und geht deshalb nicht in die Entropie ein. Dafür sorgt der sogenannte „Dichtematrix-Formalismus“. Siehe dazu auch Glg. 5.8.3.

Glg. 5.6.2

$$\ln n! \approx n(\ln n - 1)$$

Ausgehend von der „Binomial-Verteilung“ aus Glg. 5.6.1 findet man für die Entropie:

Glg. 5.6.3

$$\begin{aligned} S(N_1) &= k_B \ln \Omega_{N_1} = k_B \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2!} \right) = k_B (\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!) \\ &\approx k_B (N(\ln N - 1) - N_1(\ln N_1 - 1) - N_2(\ln N_2 - 1)) \end{aligned}$$

Wir klammern aus und rechnen um von N_1 auf den Anteil $x_1 = N_1/N$

Glg. 5.6.4

$$\begin{aligned} S &= k_B N [(\ln N - 1) - x_1(\ln N_1 - 1) - x_2(\ln N_2 - 1)] \\ &= k_B N_A n [\ln N - 1 - x_1 \ln N_1 + x_1 - x_2 \ln N_2 + x_2] \\ &= nR [\ln N - x_1 \ln N_1 - x_2 \ln N_2] \end{aligned}$$

Um letzten Schritt wurde benutzt, dass $x_2 + x_1 = 1$. Mit diesen Variablen ergibt sich

Glg. 5.6.5

$$\begin{aligned} S(x_1) &= nR (\ln N - x_1 \ln N_1 - x_2 \ln N_2) \\ &= nR ((x_1 + x_2) \ln N - x_1 \ln N_1 - x_2 \ln N_2) \\ &= nR \left(-x_1 \ln \frac{N_1}{N} - x_2 \ln \frac{N_2}{N} \right) \\ &= -nR (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned}$$

5.7 Eine Definition der Entropie, die auf Wahrscheinlichkeiten aufbaut

Statt Glg. 5.6.5 liest man auch oft die Formel

Glg. 5.7.1

$$S = -Nk_B \sum_{i=1}^2 p_i \ln p_i$$

Dabei ist der Anteil x in eine „Wahrscheinlichkeit“ p umbenannt worden. Es könnte der Index i auch von 1 bis N laufen statt von 1 bis 2. Überzeugen Sie sich, dass Glg. 5.7.1 sich auf Glg. 5.4.5 reduziert, wenn alle p_i gleich groß sind.

Dieser Umformulierung liegt eine recht tiefliegende konzeptionelle Verschiebung zugrunde. Man fasst die Gesamt-Entropie auf als die Summe von N Einzel-Entropien, wobei die letzteren den Einzel-Spins zugeordnet sind und den Wert $-k_B (p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2)$ haben.⁹⁸ Die Entropie des Einzel-Spins in diesem Sinn ist nicht mehr der Logarithmus der Anzahl der Mikrozustände. Glg. 5.7.1 erweitert Glg. 5.4.5 auf den Fall nicht-trivial verteilter Wahrscheinlichkeiten. Nicht-trivial verteilte Wahrscheinlichkeiten können sich ergeben, wenn man die Wahrscheinlichkeiten auf Untersysteme eines Gesamt-Ensembles (hier: auf die Einzel-

⁹⁸ Machen Sie sich klar, dass S in Glg. 5.7.1 positiv ist, denn die Wahrscheinlichkeiten p_i sind kleiner als 1. Der Logarithmus von Zahlen kleiner als 1 ist negativ.

spins) bezieht (nur dann). Eine solche nicht-triviale Wahrscheinlichkeitsverteilung wird uns erneut begegnen, wenn wir die Boltzmann-Verteilung besprechen (Abschnitt 5.15). Das „System“ ist dann ein Untersystem des Gesamtsystems, welches aus System und Umgebung besteht.

Merke

- Wenn für Untersysteme die Wahrscheinlichkeiten von Mikrozuständen nicht-trivial verteilt sind, kann man diesem Untersystem eine Entropie von $S = -k_B \sum(p_i \ln p_i)$ zuordnen.

5.8 Die Entropie des idealen Gases

Die Entropie des idealen Gases kann man nur quantenmechanisch begründen (was wir nicht tun). Gemäß Sackur und Tetrode gilt

$$\frac{S}{k_B N} = \ln\left(\frac{V}{N \Lambda^3}\right) + \frac{5}{2} = \ln\left(\frac{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3}\right) + \frac{5}{2}$$

Glg. 5.8.1

Im Nenner steht die thermische Wellenlänge Λ , gegeben als

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

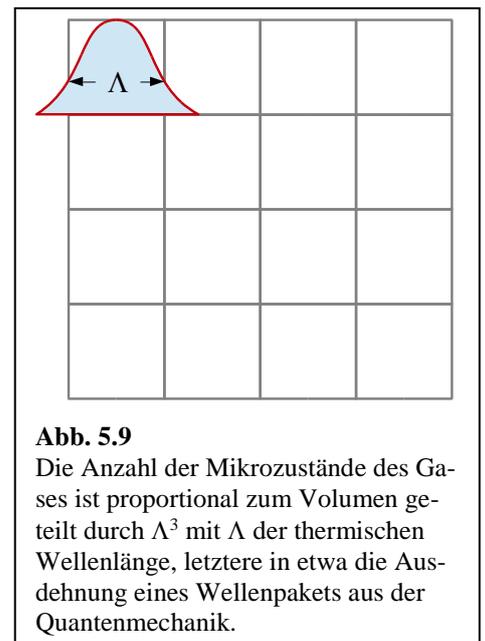
Glg. 5.8.2

m ist die Masse des Moleküls. Man darf sich Λ als ein Maß für den Durchmesser der Wellenpakete vorstellen.⁹⁹ Man darf gedanklich den Raum in Parzellen der Größe Λ^3 zerlegen (Abb. 5.9). Ω ist dann proportional zur Anzahl dieser Parzellen.

Wir schreiben Glg. 5.8.1 um gemäß

$$\frac{S}{k_B N} = \ln V + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m k_B T}{2\pi}\right) - 3 \ln\left(\frac{h}{2\pi}\right) - (\ln N - 1) + \frac{3}{2}$$

Glg. 5.8.3



Der erste Term rechts quantifiziert die Positions-Unordnung. Der zweite Term quantifiziert die Unordnung in den Impulsen. (Die Dimension von $m k_B T / (2\pi)$ entspricht dem Quadrat eines Impulses.) Der dritte Term trägt dem Umstand Rechnung, dass man in der Quantenmechanik manche Fragen nicht stellen darf (siehe dazu auch Fußnote 97). Hypothetische Antworten auf verbotene Fragen müssen deshalb aus der Entropie herausgerechnet werden. Der vierte Term berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Partikel (Abschnitt 9.4). $\ln N - 1$ ist in etwa der Logarithmus von $N!$ (Glg. 5.6.2), letzteres die Anzahl der Möglichkeiten, N Partikel miteinander zu vertauschen (die Anzahl der Permutationen). Der Term $3/2$ soll hier unkommentiert stehen bleiben.

Wir gehen aus von Glg. 5.8.1 und betrachten Entropie-Differenzen zwischen Zuständen, die sich im Volumen unterscheiden. Man findet

⁹⁹ Λ ist in etwa der Durchmesser des Wellenpakets, wenn die Kohärenzlänge klein ist, wenn also das Wellenpaket nur einen oder zwei Wellenzüge enthält.

$$\frac{\Delta S_{AB}}{k_B N} = \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Genau dieses Ergebnis haben wir auch schon bei der Betrachtung des Carnot-Prozesses gefunden.

5.9 Differenzen zwischen Entropien sind auch klassisch definiert.

Anhand von Abb. 5.9 kann man sich klar machen, dass Entropie-Differenzen auch unabhängig von der Größe der Parzellen definiert sind. Seien gegeben zwei Experimentator:innen, die die Quantenmechanik nicht kennen, die verschiedene Messgenauigkeiten haben, und die die Parzellengröße deshalb verschieden wählen. Nennen wir sie „Hans“ und „Franz“. Sei das Unwissen über das System maximal in dem Sinne, das die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in allen Parzellen gleich groß ist ($p_i = 1/\Omega$ für alle i). Wenn Hans' Messgenauigkeit besser ist als die Messgenauigkeit von Franz, ist das behebbare Unwissen aus der Sicht von Hans größer als aus Sicht von Franz, denn das Wissen von Hans – wenn er es denn hätte – wäre genauer. Nehme an, dass eine Parzelle vermessen von Franz zwei Parzellen vermessen von Hans entspreche. Wenn vollkommenes Unwissen herrscht, verhalten die Anzahlen der denkbaren Mikrozustände aus Sicht von Hans und Franz sich wie

Glg. 5.9.1

$$\Omega_{Hans} = \Omega_{Franz} \cdot 2^{N - Franz}$$

Die Entropien verhalten sich wie

Glg. 5.9.2

$$S_{Hans} = S_{Franz} + N_{Franz} \ln(2)$$

Die Entropien unterscheiden sich also um einen konstanten Summanden. Dieser Summand bleibt unverändert, wenn Hans und Franz einen Prozess beobachten, in dessen Verlauf die Entropie ansteigt. Bezüglich der Entropie-Differenzen sind Hans und Franz gleicher Meinung. Nachdem spontane Prozesse von Entropie-Differenzen getrieben werden, sind Hans und Franz einig über die Triebkraft für diese Prozesse. Entropie-Differenzen sind auch ohne die Quantenmechanik (ohne absolute Werte für die Entropie) wohl definiert.

Merke

– Auch ohne die Quantenmechanik sind Differenzen von Entropien wohldefiniert.

5.10 Der Zweite Hauptsatz

An den Anfang dieses Kapitels stellen wir ein Experiment von Gay-Lussac, durchgeführt zu Beginn des 19. Jahrhunderts. Gay-Lussac und Mitarbeiter expandierten ein Gas gegen verschwindenden Druck in ein größeres Volumen hinein

(oben). Dabei blieb die Temperatur konstant. Wenn man denselben Prozess langsam gegen einen Druck durchführt, welcher fast gleich dem Druck des Gases ist, sinkt die Temperatur (Abb. 5.10 oben). Der erstere Prozess ist irreversibel. Die Entropiezunahme kennen wir schon aus der Behandlung des Carnot-Prozesses. Er ist gegeben als $nR \ln(V_B/V_A)$.

Das Experiment von Gay-Lussac kann in umgekehrter Richtung nicht gelingen. Die Entropie kann für vollständig abgeschlossene Systeme zunehmen (bei irreversible Prozessen) oder konstant bleiben (bei reversiblen Prozessen). *Die Entropie kann niemals abnehmen.* Eine Randbemerkung zur Formulierung des Zweiten Hauptsatzes als eine Negation.¹⁰⁰ Der Satz: „Die Entropie nimmt niemals ab“ identifiziert die *nicht* spontan ablaufenden Prozesse. Ein Prozess, bei dem die Entropie zunimmt (z.B. das Rosten von Stahl), kann *kinetisch inhibiert* sein. Nicht alles, was der Zweite Hauptsatz erlaubt, findet auch statt. Der inverse Prozess (die spontane Bildung von Eisen aus Erzen) wird jedoch vom Zweiten Hauptsatz verboten. Kein Katalysoator dieser Welt kann aus Rost wieder Stahl machen.

Die Begründung des Zweiten Hauptsatzes ist recht elementar. Betrachte ein System, welches sich anfänglich in einem makroskopischen Zustand mit nur wenigen zugehörigen Mikrozuständen befindet. Zum Beispiel könnten alle Moleküle eines Gases in die linke untere Ecke eines Gefäßes gezwungen worden sein. Lasse dann die makroskopische Randbedingung fallen (entferne die betreffende Wand). Der spezielle Makrozustand, der zu diesem Zeitpunkt vorliegt, wird damit keinesfalls unmöglich. Es ist nur so, dass es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Moleküle im Gefäß wesentlich mehr zugehörige Mikrozustände gibt, also zu der speziellen anfänglichen Verteilung (alle Moleküle unten links). Weil alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind, wird der spezielle makroskopische Anfangszustand später praktisch nie mehr eingenommen. Der Zustand ist extrem unwahrscheinlich, obwohl er mit den physikalischen Gesetzen nach wie vor verträglich ist. Dies wird in Abb. 5.11 nochmals illustriert.

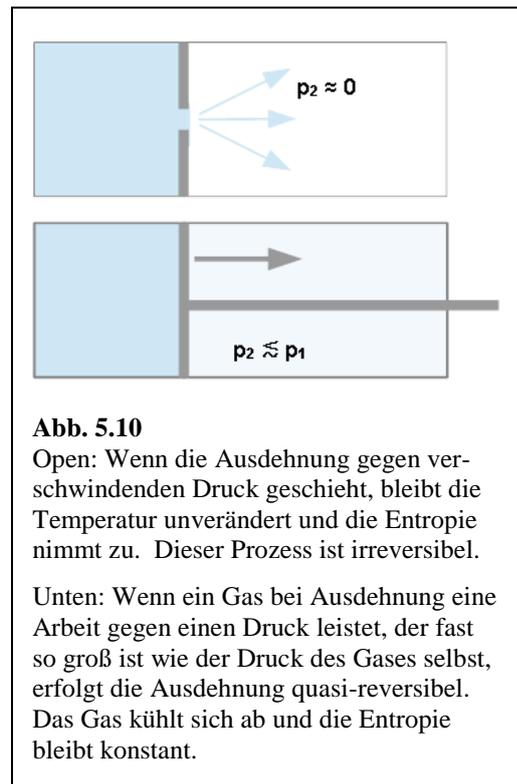


Abb. 5.10
 Open: Wenn die Ausdehnung gegen verschwindenden Druck geschieht, bleibt die Temperatur unverändert und die Entropie nimmt zu. Dieser Prozess ist irreversibel.
 Unten: Wenn ein Gas bei Ausdehnung eine Arbeit gegen einen Druck leistet, der fast so groß ist wie der Druck des Gases selbst, erfolgt die Ausdehnung quasi-reversibel. Das Gas kühlt sich ab und die Entropie bleibt konstant.

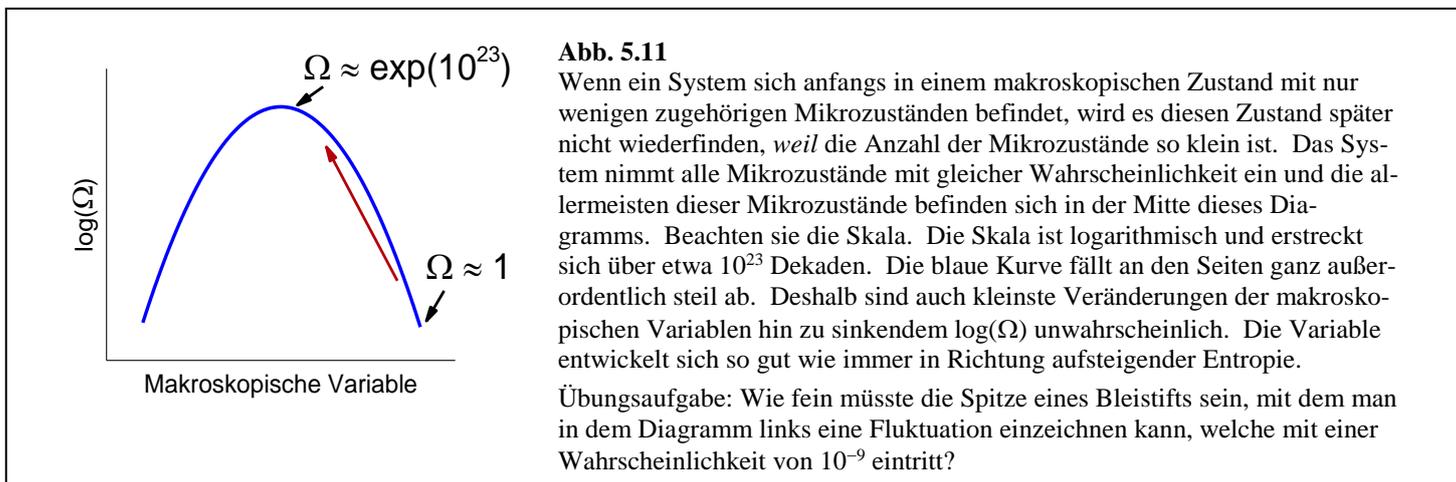


Abb. 5.11
 Wenn ein System sich anfangs in einem makroskopischen Zustand mit nur wenigen zugehörigen Mikrozuständen befindet, wird es diesen Zustand später nicht wiederfinden, weil die Anzahl der Mikrozustände so klein ist. Das System nimmt alle Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein und die allermeisten dieser Mikrozustände befinden sich in der Mitte dieses Diagramms. Beachten sie die Skala. Die Skala ist logarithmisch und erstreckt sich über etwa 10^{23} Dekaden. Die blaue Kurve fällt an den Seiten ganz außerordentlich steil ab. Deshalb sind auch kleinste Veränderungen der makroskopischen Variablen hin zu sinkendem $\log(\Omega)$ unwahrscheinlich. Die Variable entwickelt sich so gut wie immer in Richtung aufsteigender Entropie.
 Übungsaufgabe: Wie fein müsste die Spitze eines Bleistifts sein, mit dem man in dem Diagramm links eine Fluktuation einzeichnen kann, welche mit einer Wahrscheinlichkeit von 10^{-9} eintritt?

Clausius betrachtet in seiner Formulierung des Zweiten Hauptsatzes Systeme, die Wärme mit der Umgebung austauschen können. Dann muss man die ausgetauschte Wärme berücksichtigen. Clausius schreibt

¹⁰⁰ Eine Grundregel der (auch wissenschaftlichen) Kommunikation lautet: Drücken Sie sich positiv aus, wenn sie können. Folgend dieser Stilregel ist der Satz: „Die Entropie bleibt gleich oder nimmt zu“ besser als „Die Entropie nimmt nicht ab.“ Hier gibt es gute Gründe, die Wissenschaft gegen die Regeln des Stils zu setzen.

$$dS \geq \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

δQ_{rev} ist die reversibel mit der Umgebung ausgetauschte Wärme. Die Clausiussche Formulierung macht klar, dass die Entropie durchaus *lokal* abnehmen kann. Jeder Kühlschrank senkt die Entropie in seinem inneren. Auf Kühlprozesse kommen wir in Abschnitt 5.18 zurück.

Merke

- Für vollständig abgeschlossene Systeme kann die Entropie niemals abnehmen. Bei spontanen Prozessen nimmt sie zu.

5.11 In der Biosphäre wird lokal Entropie vernichtet

Die Entropie nimmt nicht nur ab, wenn eine Probe gekühlt wird. Die Entropie nimmt auch ab, wenn aus vielen einfachen Molekülen (z.B. Wasser und CO₂) wenige komplexe Moleküle (z.B. Zucker) synthetisiert wird. Diese Prozesse laufen ständig und in großem Umfang in der belebten Welt ab. Sie stehen mitnichten im Gegensatz zum Zweiten Hauptsatz, denn diese Systeme führen ständig und in großem Umfang Entropie an den Nachthimmel ab. Schrödinger drückt das anders aus. Er legt den Schwerpunkt auf die Negentropie und formuliert: „Life feeds on negative entropy“.^{101,102} Dieser Satz ist eingängig und eingängige Sätze haben immer etwas für sich. Der Satz enthält eine tiefsinnige Erkenntnis dahingehend, dass Leben ganz wesentlich darin besteht, ständig lokal Ordnung zu schaffen und dass diese Ordnung in der Form von Negentropie zugeführt werden muss. An einer Stelle kann der Satz allerdings etwas in die Irre führen. Das Leben (und auch die allermeisten Maschinen) nehmen von außen nicht nur Negentropie sondern auch Energie auf. Die Nahrung des Lebens besteht nicht nur aus Ordnung, sie besteht auch aus Stoffen mit hoher innerer Energie. Auch die chemische Energie in diesen Stoffen leistet einen Beitrag zum Schaffen von Ordnung. Aus physikalisch-chemischer Sicht würde man formulieren: „Life feeds on free energy“.¹⁰³ Auf den Begriff der Freien Energie gehen wir in Abschnitt 6.2.6 weiter ein.

Ultimativ bezieht die Biosphäre ihre Freie Energie aus den Ankoppelungen an – erstens – ein heißer Reservoir (die

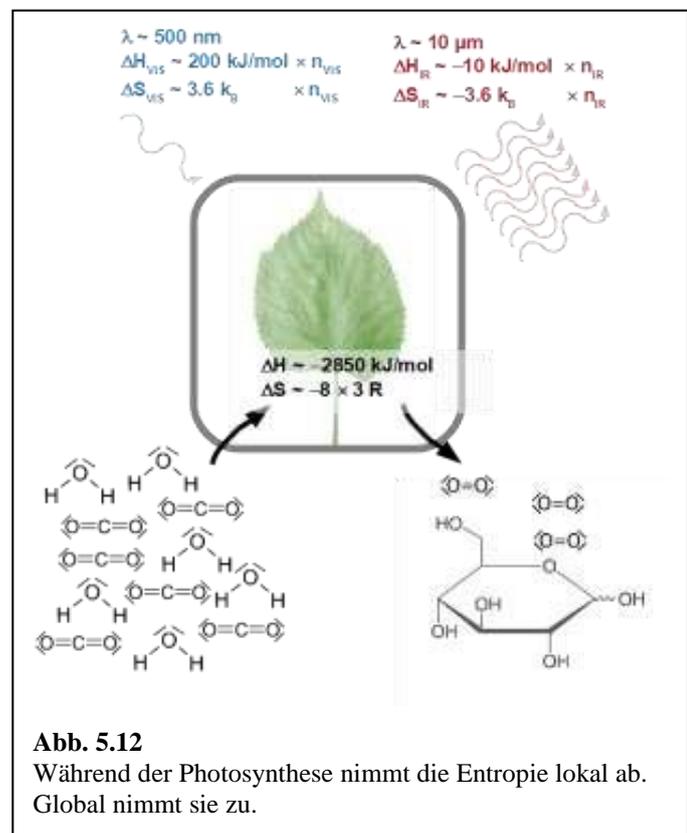


Abb. 5.12

Während der Photosynthese nimmt die Entropie lokal ab. Global nimmt sie zu.

¹⁰¹ Korrespondierende Weisheiten sind

„Wissen ist Macht“ (Francis Bacon, 1597)

„Wissen ist Freie Energie“ (P.W. Atkins in den Mund gelegt)

„Wissen ist Geld“ (Google)

„Wissen ist Steuereinkommen“ (Fiskalische Bildungsrendite, siehe de.wikipedia.org/wiki/Bildungsrendite)

„Wissen ist Innovation“ (Unseren Ingenieurskollegen in den Mund gelegt)

„Wissen ist Tugend und Glück“ (Dem Begründer der Stoa, einem gewissen Zenon von Kition, in den Mund gelegt).

¹⁰² Heute würden man die Komplexität neben die Negentropie stellen. Leben ist mehr Ordnung. Geordnet sind Salz-Kristalle auch.

¹⁰³ Auch Schrödinger hat sich in dieser Hinsicht später korrigiert.

Sonne¹⁰⁴) und – zweitens – ein kaltes Reservoir (den Nachthimmel). Wenn Experimentator:innen für ein bestimmtes Experiment eine unwahrscheinliche Ausgangsbedingung erzeugen, dann ziehen sie die Kraft zu diesem Widerstand gegen den Zweiten Hauptsatz aus der Sonne *und* dem Nachthimmel. (Die Zwischenschritte sollen hier nicht in Abrede gestellt werden.)

Merke

- In der Biosphäre wird lokal Entropie vernichtet.
- Global steigt die Entropie wegen der Ankopplung der Biosphäre an die heiße Sonne und den kalten Nachthimmel.

5.12 In gravitierenden System kommt es spontan zu Temperatur-Unterschieden

Dass das Leben durch die heiße Sonne und den kalten Nachthimmel möglich gemacht wird, wirft die Frage auf, woher denn die Sonne und der Nachthimmel ihrerseits ihre Kraft zum Widerstand gegen den Zweiten Hauptsatz beziehen. Diese ziehen sie aus einer eigentümlichen Besonderheit von gravitierenden Systemen. Die Gravitation erzeugt eine Instabilität, welche bewirkt, dass in gravitativ gebundenen Wolken aus Gas oder Staub die mittlere kinetische Energie ansteigt, wenn Photonen oder heiße Partikel nach außen abgegeben werden. Für solche Wolken gibt es keine „Verdampfungskühlung“, im Gegenteil. Die zurückbleibende Materie sinkt in dem selbstgeschaffenen gravitativen Potentialtopf weiter nach unten (Abb. 5.13). Für gravitierende Systeme gilt die Relation

$$\langle E_{kin} \rangle = -\frac{1}{2} \langle E_{pot} \rangle$$

Glg. 5.12.1

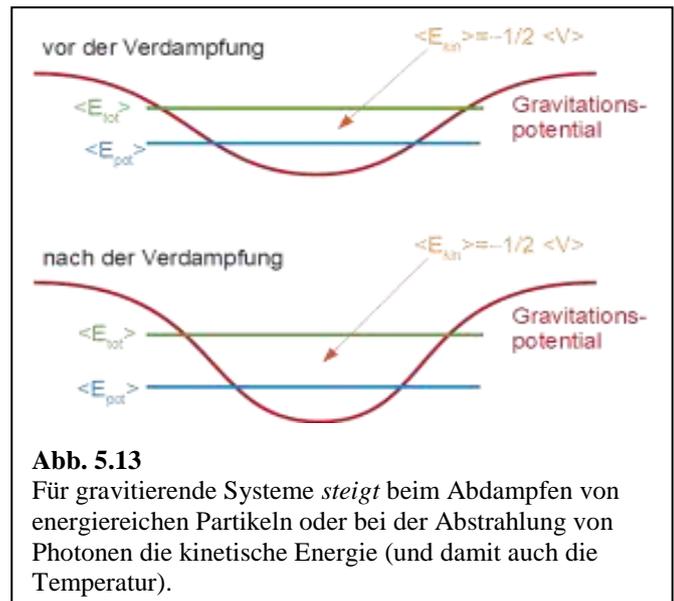


Abb. 5.13 Für gravitierende Systeme steigt beim Abdampfen von energiereichen Partikeln oder bei der Abstrahlung von Photonen die kinetische Energie (und damit auch die Temperatur).

Beim Abdampfen steigt die kinetische Energie der Wolke. Es steigt damit auch ultimativ die Temperatur. Gravitierende Systeme haben also eine negative Wärmekapazität (siehe die Diskussion im Umfeld von Glg. 5.14.3).¹⁰⁵

Glg. 5.12.1 führt auch den Namen „Virialsatz“.¹⁰⁶ Man kennt den Sachverhalt aus dem Planetensystem. Merkur rotiert schneller um die Sonne als Saturn.

Dieser Mechanismus verlangt einen kalten Himmel und damit letztlich die Expansion des Universums. Andernfalls würden die abgestrahlten Partikel und Photonen zurückkehren. Der Nachthimmel ist kalt, weil sich der Mikrowellenhintergrund von uns entfernt. Der Mikrowellenhintergrund besteht aus der thermischen

¹⁰⁴ Neben der Sonne ist das Erdinnere ein heißes Reservoir im Sinne von Carnot. Die Hitze im Erdinneren ist z.T. ein Überbleibsel der Kontraktion zum Zeitpunkt der Entstehung der Erde. Zum anderen Teil wird sie durch Radioaktivität erzeugt. Das heiße Erdinnere war in der präbiotischen Chemie vermutlich bedeutsamer als die Sonne, denn das Leben entstand vermutlich in Hydrothermalspalten am Meeresboden.

¹⁰⁵ Wir werden in Glg. 5.13.1 die Temperatur definieren über die Gleichung $1/T = dS/dU$. Im Kontext der gravitierenden Wolken muss man schreiben $1/T := dS_{Wolke}/dU_{kin}$. Man muss die abgedampften Teilchen aus der Entropie herausrechnen und man muss die gravitative Wechselwirkung aus der Inneren Energie herausrechnen. Das letztere sollte man auch deshalb tun, weil die Wechselwirkung langreichweitig ist (Fußnote 56). Nur wenn man schreibt $1/T := dS_{Wolke}/dU_{kin}$ ist die Wärmekapazität negativ.

Wenn man in dieser Angelegenheit mit der negativen Wärmekapazität argumentiert, argumentiert man ein wenig unscharf. Das kann man immer vermeiden, indem man mit der mittleren kinetischen Energie argumentiert wie in Glg. 5.12.1.

¹⁰⁶ Es gibt einen entfernten Zusammenhang mit dem inneren Virial aus Glg. 3.3.3.

Strahlung, welche von einem Plasma mit einer Temperatur von 3000 K ausgesandt wird. Sie *wurde* ausgesandt (Imperfekt), denn dieses Plasma bestand nur bis etwa 380 000 Jahre nach dem Urknall. Zu diesem Zeitpunkt war die Temperatur so weit abgesunken, dass Elektronen und Protonen zu Wasserstoff-Atomen rekombinierten. In diesem Moment wurde die Universum transparent, vorher war es ein glühender Ball. Wir sehen dieses Plasma, weil wir, wenn wir in die Ferne schauen, stets auch in die Vergangenheit schauen. Wegen der kosmischen Expansion ist die Strahlung dieses Plasmas um etwa einen Faktor 1000 rotverschoben. Die Rotverschiebung senkt auch die scheinbare Strahlungstemperatur um etwa einen Faktor 1000. Deshalb hat der Nachthimmel eine Temperatur von 2.7 K statt 3000 K.

Dieser Mechanismus erklärt, warum Temperatur-Unterschiede spontan entstehen können, ohne dass die Gesamt-Entropie des Universums dabei sinken würde. Diesen Mechanismus kannte Clausius nicht, als er vorhersagte, dass das Universum schließlich und endlich im „Wärmetod“ (einem gleichmäßig warmen, homogenen Medium ohne jede Struktur) enden werde.¹⁰⁷ In diesem Zustand (oder nahe diesem Zustand) war das Universum etwa 380 000 Jahre nach dem Urknall. Aus diesem Zustand heraus bildeten sich die Galaxien und Sterne.

Eine ähnliche Instabilität (die „Jeans-Instabilität“) gibt es für das hydrostatische Gleichgewicht. Die „Jeans-Instabilität“ hängt mit der oben besprochenen Temperatur-Instabilität zusammen. Die Dinge liegen hier aber komplizierter. Insbesondere gibt es für den Jeans-Kollaps eine bestimmte minimale Größe der betreffenden Wolken.

Merke

- In gravitierenden Systemen entstehen spontan Temperatur-Ungleichheiten, ohne dass dabei die Gesamt-Entropie sinken würde.
- Dies ist möglich, weil offene gravitierende Systeme eine negative Wärmekapazität haben.

5.13 Die Definition der Temperatur über die Entropie

In Kapitel 3 wurde die Temperatur definiert als das, was das Thermometer misst. Dieses Problem können wir jetzt im Licht der Quantenmechanik beheben. Nachdem die Entropie über die Quantenmechanik unabhängig von der Temperatur definiert wurde, sind wir frei, die Temperatur über die Entropie zu definieren. Wir tun dies mit der Relation¹⁰⁸

Glg. 5.13.1

$$\frac{1}{T} := \frac{dS}{dU} = \frac{d}{dU}(k_B \ln \Omega)$$

Man hätte genauso gut schreiben können $T = dU/dS$. Die Formulierung über $1/T$ hat in anderem Kontext Vorteile und wir halten uns an die Üblichkeiten.¹⁰⁹ Glg. 5.13.1 stellt die Thermodynamik vom Kopf auf die Füße. Die fundamentalere Größe ist die Entropie, die abgeleitete Größe ist die Temperatur.

Man kennt die Temperatur als eine positive Größe. Im Lichte von Glg. 5.13.1 schließt man, dass die Anzahl der Mikrozustände pro Energie-Intervall, die ein System einnehmen könnte, mit steigender Energie

¹⁰⁷ Das Universum wird stattdessen im „Big Freeze“ enden, Näheres in Wikipedia.

¹⁰⁸ Weil im Zähler eine kleine Entropie-Differenz steht, ist die Definition der Temperatur unabhängig von der Boltzmann-Formel ($S = k_B \ln \Omega$). Man benötigt keine absoluten Entropien. Die Temperatur ist auch dann definiert, wenn ein Entropie-Nullpunkt fehlt.

¹⁰⁹ Glg. 5.13.1 drückt eine Akzentverschiebung aus insofern, als man der Meinung sein kann, dass die Kälte interessanter sei als die Wärme ($1/T$ wichtiger als T). In der Kälte kommt es zur Ordnung. Dieser Sicht sind wir schon einmal begegnet, als in Abschnitt 5.5 die Negentropie mehr Wertschätzung erfuhr als die Entropie.

steigt. Das ist plausibel und fast immer richtig. Genau genommen gibt es Vorbedingungen für dieses Verhalten und sogar Gegenbeispiele.¹¹⁰

Glg. 5.13.1 könnte zu dem Missverständnis verleiten, die Temperatur könne nur unter Zuhilfenahme der Boltzmann-Formel (Glg. 5.4.5) rigoros definiert werden. Das ist nicht ganz richtig. Aber ohne die Entropie könnte man eine universelle Temperatur-Skala über den Carnot-Prozess herstellen. Setze eine bestimmte Referenz-Temperatur T_{ref} beliebig. Führe von diesem Zustand aus einen reversiblen Kreisprozess und messe dessen Effizienz η . Dann ist die Temperatur-Differenz zu der tieferliegenden Temperatur gegeben als

Glg. 5.13.2

$$\Delta T = T_{ref} - T_{cold} = \eta T_{ref}$$

Damit ist die Temperatur T_{cold} festgelegt.

Es gibt eine weitere Möglichkeit: Man kann *postulieren*, dass das ideale Gasgesetz universell sei. Dann kann man die Temperatur über das ideale Gasgesetz definieren als

Glg. 5.13.3

$$T := \frac{pV}{nR}$$

Merke

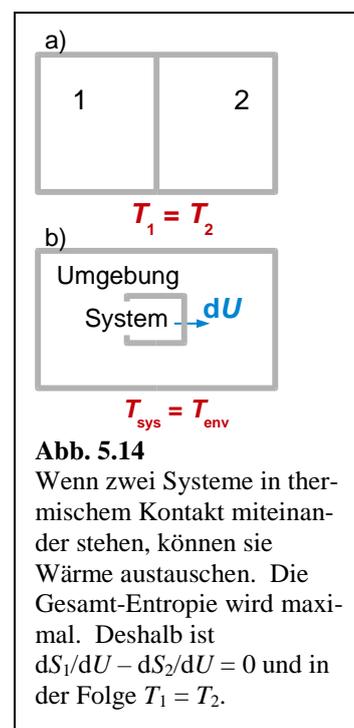
- Nachdem die Entropie unabhängig definiert ist, kann man die Temperatur definieren über die Relation $T := dS/dU$.

5.14 Das thermische Gleichgewicht

Betrachte zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht, will sagen, zwei Systeme, die solange untereinander Wärme ausgetauscht haben, bis dieser Austausch zum Stillstand kam. Wir zeigen gleich, dass diese beiden Systeme die gleiche Temperatur haben.

Abb. 5.14a zeigt zwei gleichberechtigte Systeme. In Abb. 5.14b ist eines der Systeme („das System“) viel kleiner als das andere (letzteres „die Umgebung“). Die Umgebung ist ein unendliches Reservoir und fixiert deshalb die Temperatur des Systems. Das Argument unten gilt für Abb. 5.14a und Abb. 5.14b gleichermaßen.

Wegen der Energie-Erhaltung ist eine Energie-Zunahme von System 1 stets gleichzeitig eine Energie-Abnahme von System 2. Wir schreiben $dU_1 = -dU_2$ und betrachten U_1 als die makroskopische Variable. Weil die Gesamt-Entropie beider Systeme maximal ist, ist die Ableitung der Gesamt-Entropie nach U_1 gleich null (Abb. 5.15):



¹¹⁰ Ein Beispiel für ein System mit negativer Temperatur ist ein Ensemble von Spins in einem Magnetfeld, bei dem mehr als die Hälfte der Spins in die ungünstige Richtung zeigen. Wenn man diesem Ensemble weiter Energie zuführt, nimmt die Anzahl der Mikrozustände ab.

Wenn diese Spins im thermischen Gleichgewicht mit den Schwingungen des Gitters stehen, auf dem die Spins leben, kann eine solche „Inversion“ niemals eintreten. Dann ist die Temperatur positiv und es hat die relativ kleinere Anzahl der Spins die ungünstige Orientierung.

Glg. 5.14.1

$$\frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$$

Die Ableitung dS/dU ist $1/T$ (Glg. 5.13.1). Deshalb ist

Glg. 5.14.2

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

Die Temperaturen sind also gleich.

Gerade wurde nicht geklärt, ob das thermische Gleichgewicht stabil oder instabil ist. Es könnte ja auch die Gesamt-Entropie minimal sein. Dann wäre das Gleichgewicht instabil. Die Entropie ist maximal, wenn ihre 2. Ableitung von S_{tot} nach U_1 negativ ist. Es gilt

Glg. 5.14.3

$$\begin{aligned} \frac{d^2 S_{tot}}{dU_1^2} &= \frac{d^2 S_1}{dU_1^2} + \frac{d^2 S_2}{dU_1^2} = \frac{d^2 S_1}{dU_1^2} + \frac{d^2 S_2}{dU_2^2} \\ &= \frac{d}{dU_1} \left(\frac{1}{T_1} \right) + \frac{d}{dU_1} \left(\frac{1}{T_2} \right) = -\frac{1}{T_1^2} \frac{dT_1}{dU_1} - \frac{1}{T_2^2} \frac{dT_2}{dU_2} \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{C_{v,1}} + \frac{1}{C_{v,2}} \right) \end{aligned}$$

Wenn im zweiten Schritt von d^2/dU_1^2 auf d^2/dU_2^2 übergegangen wird, ändert sich das Vorzeichen nicht, weil es eine zweite Ableitung ist. Ganz rechts stehen mit dT/dU die inversen Wärmekapazitäten. Solange diese positiv sind, ist das thermische Gleichgewicht stabil. Gravitierende Systeme haben aber negative Wärmekapazitäten. Deshalb war das thermische Gleichgewicht im frühen Universum instabil (Abschnitt 5.12).

Merke

- Ein Austausch von Wärme führt ein thermisches Gleichgewicht herbei.
- Thermisches Gleichgewicht impliziert Gleichheit der Temperaturen.
- Das thermische Gleichgewicht ist stabil, solange die Wärmekapazitäten positiv sind.

5.15 Boltzmann-Faktor und Boltzmann-Verteilung

Wir betrachten im Folgenden ein *kleines* System, dessen Energie-Zustände als deutlich separat erkennbar sind. Typisch wäre ein einzelnes Molekül. Das Molekül sei im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Für ein einzelnes Molekül wird sich dieses thermische Gleichgewicht stets schnell einstellen. Wir errechnen im Folgenden den Quotienten zweier Wahrscheinlichkeiten $p(1)$ und $p(2)$, welche zu Zuständen mit den Energien ε_1 und $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon$ gehören. Der Quotient dieser Wahrscheinlichkeiten wird gleich dem Quotienten der Anzahl der Mikrozu-

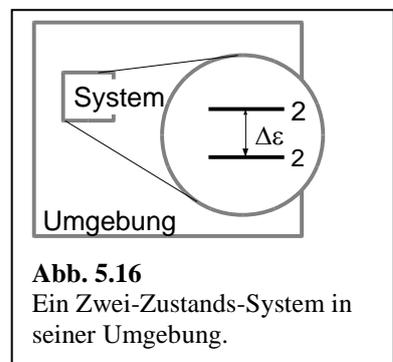
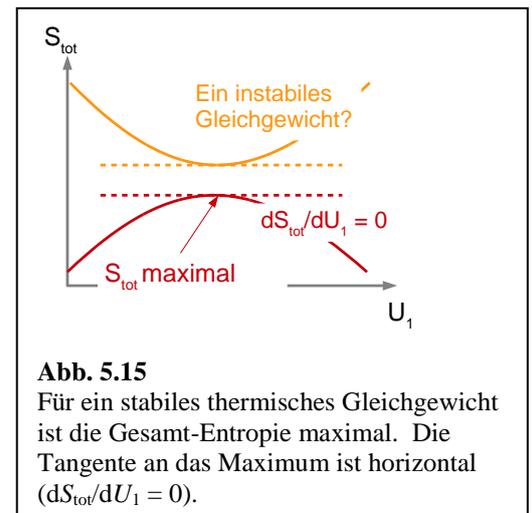


Abb. 5.16
Ein Zwei-Zustands-System in seiner Umgebung.

Es gilt grundsätzlich

$\Omega_{tot} = \Omega_{sys} \cdot \Omega_{env}$, wobei die Indizes *sys* und *env* das System und die Umgebung bezeichnen. Nachdem aber das System gemäß Voraussetzung in dem einen, spezifizierten Zustand ist, gilt $\Omega_{sys} = 1$ und folglich $\Omega_{tot} = \Omega_{env}$.¹¹¹ Es folgt die Relation

Glg. 5.15.1

$$\frac{p(2)}{p(1)} = \frac{\Omega_{env}(2)}{\Omega_{env}(1)}$$

Wir logarithmieren und erhalten

Glg. 5.15.2

$$\ln \frac{p(2)}{p(1)} = \ln \frac{\Omega_{env}(2)}{\Omega_{env}(1)} = \ln \Omega_{env}(2) - \ln \Omega_{env}(1) = \frac{1}{k_B} \Delta S$$

Der Term $\ln(\Omega)$ wurde durch die Entropie ersetzt. Das System ist sehr viel kleiner als die Umgebung. Deshalb wird der Übertrag der Energie $\Delta \epsilon$ vom System auf die Umgebung deren Entropie nur geringfügig ändern. Wir dürfen approximieren

Glg. 5.15.3

$$\Delta S_{env} \approx \frac{\Delta S_{env}}{\Delta U_{env}} \Delta U_{env} = \frac{1}{T} (-\Delta \epsilon)$$

Im zweiten Schritt wurde die Definition der Temperatur und weiterhin die Relation $\Delta U = -\Delta \epsilon$ benutzt. Wir machen den Logarithmus rückgängig und erhalten den Boltzmann-Faktor:

Glg. 5.15.4

$$\frac{p(2)}{p(1)} = \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon}{k_B T}\right)$$

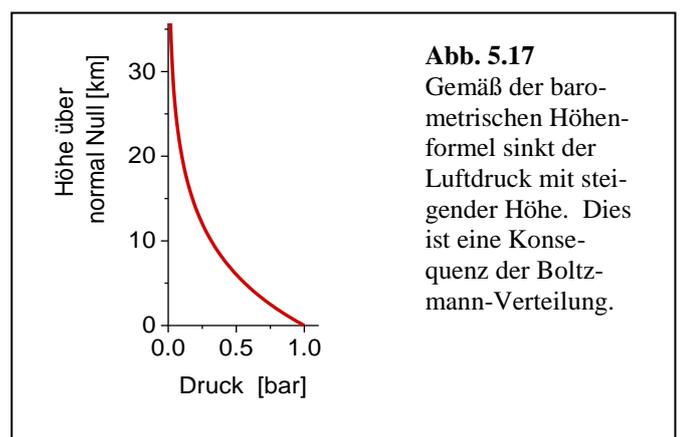
Um von zwei relativen Wahrscheinlichkeiten zu einer absoluten Wahrscheinlichkeitsverteilung zu gelangen, muss man auf die Summe aller Boltzmann-Faktoren normieren:

Glg. 5.15.5

$$p(i) = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_{\text{Zustände } j} \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right)}$$

Dies ist die Boltzmann-Verteilung

Man kennt die Boltzmann-Verteilung aus der Atmosphäre. Je höher man sich befindet, desto dünner ist die Luft, weil das gravitative Potential der Moleküle mit



¹¹¹ Man könnte einwenden, dass das System ein mikroskopisches System sei, dass das System deshalb in einem von zwei denkbaren Mikrozuständen sei, und dass deshalb gelten müsse $\Omega_{sys} = 2$. Hier zeigt sich die ganze Subtilität der Definition der Entropie. Wir können uns für die relativen Wahrscheinlichkeiten $p(1)$ und $p(2)$ nur interessieren, wenn wir sie auch messen können. Nach der Messung wissen wir, in welchem Zustand sich das System befindet. Deshalb ist $\Omega_{sys} = 1$. In diesem Licht ist die Unterscheidung zwischen „makroskopischen“ Parametern (bekannten Parametern) und „mikroskopischen“ Parametern (unbekannten Parametern), die wir in Abschnitt 2.1 gemacht haben, etwas unpräzise. Entscheidend ist, was den Experimentator interessiert bzw. nicht interessiert.

steigender Höhe steigt. Die gemäß Boltzmann erwartete Verteilung heißt auch „barometrische Höhenverteilung“. Die 1/e-Höhe ist etwa 10 000 m.

Eine ähnliche Höhenverteilung findet man auch bei kolloidalen Partikeln in flüssiger Umgebung, wenn erstens alle Thermokonvektion sorgfältig eliminiert wurde (das ist eher selten der Fall), und wenn zweitens die Dichte-Differenz zwischen Partikel und Flüssigkeit $\Delta\rho$ gerade so groß ist, dass die 1/e-Höhe in derselben Größenordnung liegt wie die Höhe des Gefäßes. Wenn die 1/e-Höhe viel kleiner ist als die Höhe des Gefäßes, sedimentieren die Partikel. Dann schlägt die Sedimentation die Diffusion. Die Partikel „fallen nach unten“, genauso wie eine makroskopische Kugel im Schwerfeld nach unten rollt. Wenn die 1/e-Höhe viel größer ist als die Höhe des Gefäßes, schlägt die Diffusion die Sedimentation. Diese Situation ist charakteristisch für Kolloide. Kolloide unterliegen der Brownschen Bewegung und für hinreichend kleine Partikel ist die Brownsche Bewegung schnell genug, um die Sedimentation zu verhindern. Es zeigt sich, dass die Diffusion dominiert, solange die Kugeln kleiner als etwa 1 μm sind. Kolloidale Objekte sind meist kleiner als 1 μm (Abschnitt 4.5.2). Nur am Übergang zwischen beiden Bereichen sieht man eine nicht-triviale Verteilung der Kugeln als Funktion von z . Diese Beobachtung hat in der Form des „Perrinschen Gummi-Gut Versuchs“ seinerzeit eine Rolle in der Entwicklung der statistischen Mechanik gespielt.

Merke

- Für Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung ist der Quotient der Besetzungszahlen zweier Zustände mit der Energie-Differenz $\Delta\varepsilon$ gegeben als $p_2/p_1 = \exp(-\Delta\varepsilon/(k_B T))$. Dieser Term führt den Namen Boltzmann-Faktor.

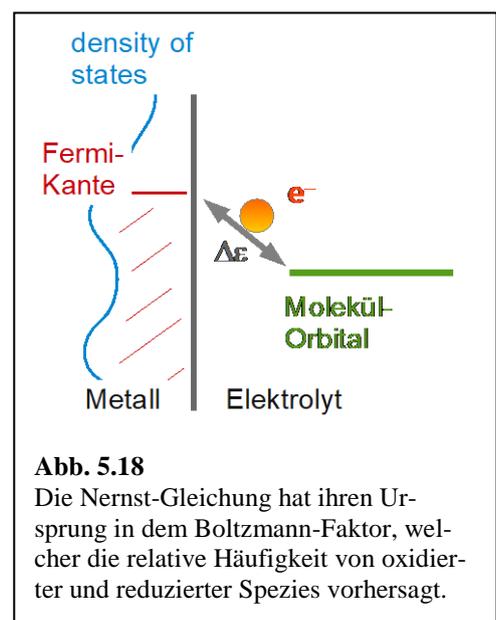
5.16 Die logarithmische Empfindlichkeit des Auges geht auf die Boltzmann-Formel zurück

Gemäß dem Weber-Fechner-Gesetz empfinden Menschen den Helligkeitsunterschied zwischen einer Kerze und zwei Kerzen als genauso groß wie den Helligkeitsunterschied zwischen zwei und vier Kerzen. Das könnte man als Konsequenz der Signalverarbeitung im Hirn deuten, aber denselben Sachverhalt findet man auch in Tierversuchen, wenn man die Rate, mit der die Sehnerven feuern, gegen die Lichtleistung aufträgt. Die logarithmische Empfindlichkeitsskala ist tief in der Sinnesphysiologie verankert. Dies wird besonders augenfällig dadurch, dass die Einheit für die Dekade auf der log-Skala – das „Bel“, besser bekannt als 10 Dezibel oder 10 dB – von Alexander Graham Bell im Hinblick auf die vom Menschen empfundene Lautstärke entwickelt wurde. (Bell erfand das Telefon.)

1 Bel entspricht grundsätzlich einem Quotienten von 10 zwischen *zwei* Größen. (3 dB entspricht in etwa einem Faktor 2). Deshalb definiert man zusätzlich für die verschiedenen Anwendungsgebiete bestimmte Nullpunkte. Man sollte dann dem dB einen weiteren Buchstaben zufügen. In der Akustik entsprechen (per Konvention) 0 „dBA“ einer akustischen Leistung von 20 μW . dBA ist die Einheit des „Schalldruckpegels“.

Auge, Ohr, Nase und Tastsinn haben alle eine logarithmische Empfindlichkeitsskala. Deshalb können wir sowohl bei Nacht als auch bei Tag sehen. Eine Kamera ohne einstellbare Belichtungsdauer kann nur bei Nacht *oder* bei Tag betrieben werden. (Bei Vollmond ist die mittlere Helligkeit in Einheiten von Watt/m^2 etwa 10^6 mal geringer als bei Sonnenschein.)

Die logarithmische Empfindlichkeits-Skala ist letztlich in der Boltzmann-Verteilung begründet. Betrachte dazu die Abb. 5.18.



Gezeigt ist eine Elektrode in einem Elektrolyten, welcher ein Redox-aktives Molekül enthält. Das Elektron kann sich entweder im Metall oder auf dem betreffenden Orbital der Redox-aktiven Spezies befinden. Es gibt einen Energie-Unterschied $\Delta\varepsilon$ zwischen beiden Situationen. Dieser Energie-Unterschied hat einen Beitrag von dem Sprung des elektrischen Potentials an dieser Elektrode. Er ist also einstellbar oder messbar, je nachdem ob man die Spannung vorgibt oder ausliest. Es gilt

Glg. 5.16.1

$$\frac{\#(e^-, \text{Metall})}{\#(\text{Red, Lösung})} = \frac{\#(\text{Ox, Lösung})}{\#(\text{Red, Lösung})} = \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Der Lattenzaun („#“) steht hier für die Anzahl. Wenn der Experimentator $\Delta\varepsilon$ vorgeben würde, würden sich im Laufe der Zeit die relativen Konzentration entsprechend einstellen. Dies könnte Korrosion involvieren. In der Potentiometrie gibt der Experimentator aber die Konzentration vor und misst die Spannung (misst damit im Effekt $\Delta\varepsilon$). Der Spannungsabfall an der Elektroden-Oberfläche richtet sich dann nach den Konzentrationsverhältnissen:

Glg. 5.16.2

$$\Delta\varepsilon = -k_B T \ln \frac{\#(\text{Ox, Lösung})}{\#(\text{Red, Lösung})} + \Delta\varepsilon_{\text{other}}$$

$\Delta\varepsilon_{\text{other}}$ berücksichtigt nicht-elektrische Beiträge zu $\Delta\varepsilon$. Und da ist er: Der Logarithmus. Der Logarithmus resultiert aus der Boltzmann-Verteilung. Die Boltzmann-Verteilung ist eine Exponentialfunktion, weil die Entropie ein Logarithmus ist.

Ein gewisses Problem an diesem Argument ist, dass die Energie des Orbitals im Elektrolyten nur unter großen Schwierigkeiten absolut messbar ist. Der Praktiker misst immer den Potential-Unterschied zweier Elektroden (misst die elektrische Zellspannung, statt der Spannung einer Halbzelle). Er kennt den Spannungsabfall an der Referenz-Elektrode und damit auch den Spannungsabfall an der Arbeitselektrode. Elektrische Spannung E und $\Delta\varepsilon$ sind verknüpft durch

Glg. 5.16.3

$$E = -\frac{\Delta\varepsilon}{e} - \frac{\Delta\varepsilon_{\text{other}}}{e} = E^\circ - \frac{k_B T}{e} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Dies ist die Nernst-Gleichung. [...] steht in einer verkürzten Schreibweise für eine Konzentration oder auch für Produkte von mehreren Konzentrationen.

In der Sinnesphysiologie muss man die Elektrode durch eine Neven-Membran ersetzen. Auch an dieser liegt eine Spannung an (das „Membranpotential“) und auch diese Spannung unterliegt der Nernst-Gleichung. Der Nerv feuert, wenn das Membranpotential einen Schwellenwert übersteigt. Das Membranpotential hängt logarithmisch von der Konzentration von geladenen Botenstoffen ab, deshalb die logarithmische Empfindlichkeitsskala.

Natürlich ist es komplizierter. In der Biologie ist nichts wirklich einfach, wenn man in die Einzelheiten einsteigt. Aber das Membranpotential und seine logarithmische Abhängigkeit von der Konzentration der Botenstoffe spielt eine große Rolle.

5.17 Der Gleichverteilungssatz

Die Herleitung des Gleichverteilungssatzes (Glg. 7.6.2) im voller Allgemeinheit ist etwas mühsam. Für die kinetische Energie in der Translation entlang einer einzigen Achse gibt es eine vereinfachte Herleitung. Der thermische Mittelwert der Translations-Energie für die Bewegung entlang der x -Koordinate ergibt sich aus dem Integral über alle möglichen Translations-Geschwindigkeiten v_x , gewichtet mit der Boltzmann-Verteilung gemäß

Glg. 5.17.1

$$\langle E_{trans,x} \rangle = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2} m v_x^2 g(v_x) dv_x}{\int_0^\infty g(v_x) dv_x} = \frac{1}{2} m \frac{\int_0^\infty v_x^2 g(v_x) dv_x}{\int_0^\infty g(v_x) dv_x}$$

$g(v_x)$ ist die Gewichtsfunktion (siehe auch Kasten 2.1). $g(v_x)$ ist die Boltzmann-Verteilung:

Glg. 5.17.2

$$g(v_x) = \exp\left(-\frac{1/2 m v_x^2}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{mit } \sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$$

Im zweiten Schritt wurde der Parameter σ eingeführt. Wenn man die Boltzmann-Verteilung als eine Funktion von v_x auffasst, ergibt sich eine Gauß-Verteilung. An dieser Stelle muss man zwei Integrale der Gauß-Funktion kennen. Es gilt¹¹²

Glg. 5.17.3

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx = \sqrt{2\pi}\sigma$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx = \sigma^2 \sqrt{2\pi}\sigma$$

Der Quotient dieser Integrale (die Varianz der Gauß-Verteilung) ist σ^2 . Dieser Quotient eingesetzt in Glg. 5.17.1 ergibt

Glg. 5.17.4

$$\langle E_{trans,x} \rangle = \frac{1}{2} m \sigma^2 = \frac{1}{2} m \frac{k_B T}{m} = \frac{1}{2} k_B T$$

Die Rechnung verläuft analog für v_y und v_z . Deshalb ist die Gesamt-Translations-Energie gegeben als $3/2 k_B T$.

Die Rechnung verläuft weiterhin analog für die Rotations-Energie $E_{rot,\omega x} = 1/2 I_{xx} \omega_x^2$. I_{xx} ist das Massenträgheitsmoment für die Rotation um die x -Achse. ω_x ist die Rotationsgeschwindigkeit. (Hier wurde angenommen, dass die x -Achse eine Rotations-Hauptachse ist, s. Abschnitt 7.6.) I_{xx} und ω_x übernehmen die Rollen von m und v_x in der Rechnung oben. Deshalb ist auch der thermische Mittelwert der Rotations-Energie gleich $1/2 k_B T$ pro Rotationsachse. Die Rechnung verläuft weiterhin völlig analog für den thermischen Mittelwert der potentiellen Energie eines harmonischen Oszillators. Für diesen gilt $V_{pot} = 1/2 \kappa x^2$ mit κ der

¹¹² de.wikipedia.org/wiki/Normalverteilung

Federkonstanten und x der Auslenkung. Die Parameter κ und x nehmen hier die Rollen von m und v_x in der Rechnung oben ein. Beachten Sie: Diese Rechnung verlangt ein parabolisches Potential. Ansonsten gilt der Gleichverteilungssatz nicht. Für ein $1/r$ -Potential gilt der Gleichverteilungssatz nicht. (Der Gleichverteilungssatz gilt auch dann nicht, wenn die betreffenden Anregungen quantenmechanisch eingefroren oder partiell eingefroren sind, Abschnitte 7.6 und 12.3.)

5.18 Wärmepumpen, Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

Eine Wärmepumpe (eine Kältemaschine) ist zunächst nichts anderes als eine rückwärts laufende Carnot-Maschine. Wir definieren deren Wirkungsgrad η_r als

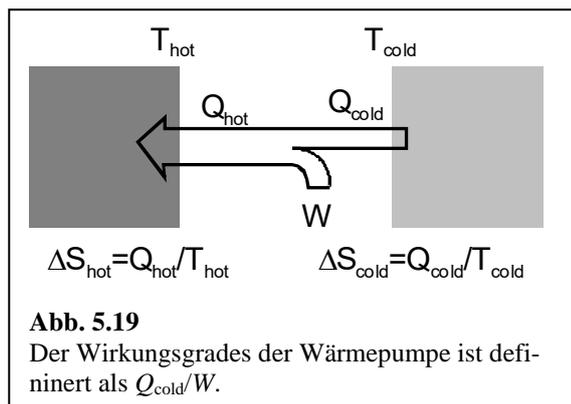
$$\eta_r := \frac{Q_{\text{cold}}}{W}$$

Glg. 5.18.1

Q_{cold} ist die dem kälteren Reservoir entnommene Wärme. Der optimale Wirkungsgrad wird bei reversibler Prozessführung erreicht. Dann ist die Änderung der Gesamt-Entropie null:

$$0 = \Delta S = \frac{Q_{\text{hot}}}{T_{\text{hot}}} - \frac{Q_{\text{cold}}}{T_{\text{cold}}}$$

Glg. 5.18.2



Daraus folgt für reversible Prozessführung

Glg. 5.18.3

$$\frac{Q_{\text{hot}}}{Q_{\text{cold}}} = \frac{T_{\text{hot}}}{T_{\text{cold}}}$$

Der Wirkungsgrad ergibt sich als

Glg. 5.18.4

$$\eta_r = \frac{Q_{\text{cold}}}{Q_{\text{hot}} - Q_{\text{cold}}} = \frac{1}{\frac{Q_{\text{hot}}}{Q_{\text{cold}}} - 1} = \frac{1}{\frac{T_{\text{hot}}}{T_{\text{cold}}} - 1} = \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}} = \frac{T_{\text{cold}}}{\Delta T}$$

Der Wirkungsgrad einer Kältemaschine geht also mit sinkender Temperatur gegen null. Daraus folgt die „schwache Form des Dritten Hauptsatzes“, welche besagt: *Der absolute Nullpunkt ist unerreichbar.*

5.19 Exkurs: Die starke Form des Dritten Hauptsatzes, $S(T=0) = 0$

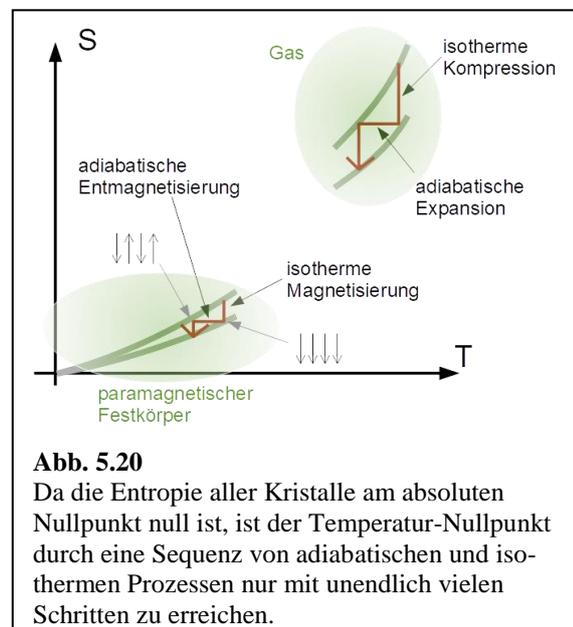
Die „starke Form des Dritten Hauptsatzes“ besagt, dass die Entropie eines jeden Mediums am absoluten Nullpunkt null ist. Bei dieser Feststellung nimmt man die Gläser von der Diskussion aus, denn Gläser haben „eingefrorene Unordnung“. Der Schritt von der schwachen Form zur starken Form des Dritten Hauptsatzes führt auch den Namen „Nernst-Theorem“. Eine genaue Analyse zeigt, dass diese Überlegungen nicht zwingend sind. Wir ziehen uns auf ein Plausibilitäts-Argument zurück.

Sei die Entropie am absoluten Nullpunkt gleich null und steige sie dann kontinuierlich an. Gebe es weiterhin zwei verschiedene Zustände des Mediums, z.B. magnetisiert und nicht magnetisiert (links unten in Abb. 5.20). Man kann sich dem Nullpunkt nähern, wenn man in einer alternierenden Folge von isothermen und adiabatischen Schritten zwischen diesen beiden Zuständen hin und her wechselt. Oben rechts in Abb. 5.20 tritt die Kühlung während der reversiblen adiabatischen Expansion ein. In diesem Schritt nimmt die

Entropie in der Unkenntnis über die Positionen der Partikel zu. Nachdem die Gesamt-Entropie konstant bleibt, muss die Temperatur sinken. Während der Kompression sinkt die Entropie in dem Unwissen über die Position der Partikel (es steigt eine Ordnung), aber die korrespondierende Wärme wird abgeführt. Bei tiefen Temperaturen ist dieser Weg nicht gangbar, weil die Materie als Festkörper vorliegt. Es gibt aber einen analogen Mechanismus, der auf der Ordnung bzw. Unordnung von Spins aufbaut. Wenn man zunächst alle Spins ordnet und dann das Magnetfeld, welches diese Ordnung hervorgerufen hat, langsam auf null reduziert, dann leisten die Spins, welche nach und nach umklappen, eine Arbeit an der Spule (so wie das Gas eine Druck-Volumen-Arbeit an der Umgebung verrichtet). Die Arbeit an der Spule kommt zustande, weil eine Zeitableitung der Magnetisierung proportional zu einer in der Spule induzierten Spannung ist. Diese *adiabatischen Entmagnetisierung* kühlt die Probe. Adiabatische Entmagnetisierung (von Elektronen-Spins oder auch Kern-Spins) ist der letzte Schritt, um ultratiefe Temperaturen.¹¹³ Weil aber die Entropie des höher geordneten und des weniger geordneten Zustands einander immer näher kommen, werden die Schritte im ST-Diagramm immer kleiner. Man braucht unendlich viele Schritte, um den Temperatur-Nullpunkt zu erreichen. Der absolute Nullpunkt ist dann unerreichbar, wie von der schwachen Form des dritten Hauptsatzes gefordert.

Nehme nun an, dass die Entropien beider Zustände am absoluten Nullpunkt *nicht* gleich seien. Dann bräuchte man nicht unendlich viele Schritte, um zum absoluten Nullpunkt zu gelangen – im Widerspruch zu schwachen Form des Dritten Hauptsatzes. Diese Argument zeigt, dass die Entropien am Nullpunkt alle zu demselben Wert streben müssen. Das gilt für magnetisierte und nicht magnetisierte Proben, aber es gilt auch für alle anderen Paare von Zuständen, zwischen denen man in der einen oder anderen Weise hin und her schalten könnte. Wenn nun die Entropien aller dieser Zustände am Nullpunkt den gleichen Wert haben, dann kann man ihnen auch den Wert Null zuweisen. Das letztere ist die starke Form des Dritten Hauptsatzes.

Den Dritten Hauptsatz kann man quantenmechanisch dahingehend interpretieren, dass auch makroskopische Systeme einen einzigen wohldefinierten Grundzustand haben.¹¹⁴ Was das Spin-System betrifft, mag das erstaunen. Wir hatten in 5.4 die Entropie der unorientierten Probe errechnet als $S = -Nk_B(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$. Für $x_1 = x_2 = 1/2$ ist dieser Wert ungleich null. Bei dieser Rechnung hatten wir aber angenommen, dass die Spins nicht miteinander wechselwirken. In Wirklichkeit tun sie das. Die in dieser schwachen Wechselwirkung enthaltene Energie wird bei sehr tiefen Temperaturen schließlich größer sein als $k_B T$. Dann sind die Spins auch in Abwesenheit



¹¹³ Der Weltrekord für gewöhnliche Temperaturen (aus dem Jahr 1999) steht bei 1.75 mK. Hier wurde auch „dilation refrigeration“ eingesetzt. Dabei wird eine Kühlung durch die Mischungswärme von ³He und ⁴He herbeigeführt. Die Mischungsentropie wird der thermischen Bewegung entzogen.

Es wurde auch eine Spin-Temperatur von 100 pK berichtet. Schallwellen wurden dabei nicht betrachtet.

In einer Ionen-Falle wurde im Jahr 2021 eine Temperatur von 38 pK erreicht.

In Ionenfallen sind die tiefen Temperaturen insofern interessant, als mit der Bose-Einstein-Kondensation ein Phänomen studiert werden kann, welches es nur dort gibt. Ansonsten stellt sich die Frage nach dem Nutzen von weiteren Kälterekorden.

https://en.wikipedia.org/wiki/Low-temperature_technology_timeline

¹¹⁴ Es könnten auch sehr wenige entartete Zustände sein (weil zum Beispiel die gesamte Magnetisierung nach oben oder nach unten zeigen kann). Dann wird gewöhnlich die Entropie durch die Anzahl der Partikel geteilt. Im Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ ist die Entropie pro Partikel dann immer noch null.

eines Magnetfeldes geordnet (ferromagnetisch, antiferromagnetisch, oder in irgendeiner anderen Weise¹¹⁵) und die Entropie sinkt – ultimativ zu Null.

Aus diesem Argument folgt weiterhin, dass alle spezifischen Wärmen am absoluten Nullpunkt gegen null gehen müssen. Nehme an, die spezifische Wärme gehe am Nullpunkt gegen einen endlichen Grenzwert $C_{V,0}$. Gehe von einer endlichen Entropie S_{ref} kurz oberhalb des absoluten Nullpunkts aus. Dann wäre die Entropie am absoluten Nullpunkt gegeben als $S_0 \approx S_{ref} - C_{V,0} \int_0^{T_{ref}} 1/T \, dT = S_{ref} - C_{V,0} [\ln T]_0^{T_{ref}} = -\infty$. Die Entropie geht aber nicht gegen $-\infty$, sie geht gegen null. Deshalb muss auch die spezifische Wärme gegen null gehen. Auch diesen Sachverhalt versteht man mit der Quantenmechanik. Alle Anregungen eines Mediums sind quantisiert. Wenn die Temperatur des Mediums so weit absinkt, dass die thermische Energie für die Anregung nicht mehr ausreicht (wenn $k_B T \ll \Delta \varepsilon$ mit $\Delta \varepsilon$ der Energie dieser Anregung), dann friert der betreffende Freiheitsgrad ein.

¹¹⁵ Selbst die Kernspins von suprafluidem ^3He richten sich bei sehr sehr tiefen Temperaturen parallel zueinander aus. Es gibt dann einen „Kern-Spin-Ferromagnetismus“.

6 Die mathematische Maschinerie hinter der Gleichgewichts-Thermodynamik

Im letzten Kapitel wurden die Konzepte der Thermodynamik eingeführt und dabei die Mathematik außen vor gelassen soweit das möglich war. Wer die Thermodynamik anwenden will, sollte sich gleichwohl den Formalismus aneignen. Die Mathematik führt zu Begrifflichkeiten, welche die Vielzahl der Phänomene strukturiert. Der mathematische Formalismus spielt hier auch die Rolle einer Eselsbrücke. Viele Physikochemiker:innen haben sich daran gewöhnt, bei der Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichts-Größen von den Ableitungen der thermodynamischen Potentiale auszugehen. Es gibt einen „kanonischen Weg“ der Berechnung. Diesen Weg muss man nicht gehen, aber wer auf dünnem Eis ist, wird auf den bekannten Pfaden bleiben wollen. Der kanonische Weg ist auch hilfreich für die Kommunikation. Wenn man sich in mathematischer Hinsicht an die Üblichkeiten hält, wird man verstanden. Sollte man etwas falsch gemacht haben, findet man den Fehler schneller, wenn man entlang der üblichen Bahnen gerechnet hat.¹¹⁶

Und natürlich: Auch eine Reihe von Ergebnissen kann man nur erzielen, wenn man die Algebra zur Anwendung bringt. Beispiele werden in den Abschnitten 6.4 und 7.8 diskutiert.

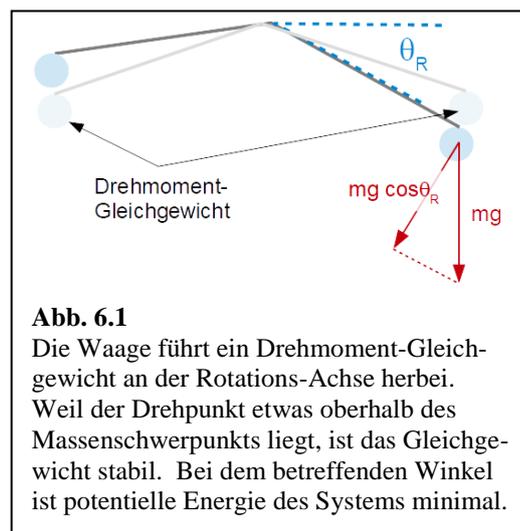
6.1 Gleichgewichte zwischen Systemen und Systeme im Gleichgewicht

Der Begriff des Gleichgewichts hat in der Physikalischen Chemie eine leicht andere Bedeutung als im täglichen Leben. Im täglichen Leben meint ein Gleichgewicht erstens in der Regel ein *Kräftegleichgewicht* und zweitens in der Regel ein Gleichgewicht *zwischen* zwei Systemen. In der Physikalischen Chemie gibt viele Formen solcher Gleichgewichte (thermisch, hydrostatisch, stofflich, chemisch,...) und es kann weiterhin ein einzelnes System „im Gleichgewicht“ sein.

Wir diskutieren zunächst das alltägliche Verständnis, wählen aber statt des Kräfte-Gleichgewichts ein Drehmoment-Gleichgewicht. Dieses liegt bei der Waage vor (Abb. 6.1). Seien die beiden Arme der Waage gleich lang (sei die Länge L) und seien beide Objekte gleich schwer. Wir starten bei einer Zeiger-Auslenkung ungleich Null. Das Drehmoment ist gegeben als $F_{\perp}L$ wobei des Subskript \perp die Komponente der Kraft senkrecht zum Balken meint.

Um diese Kraft zu errechnen, muss man die Schwerkraft (gegeben als mg) mit dem Cosinus des Winkels zwischen dem Balken und der Horizontalen multiplizieren. Dieser Cosinus ist am Anfang für beide Arme verschieden. Die Waage wird sich deshalb in Bewegung setzen. Bei einer bestimmten Position sind die Drehmomente gleich. Dann ist das Gleichgewicht (eigentlich: „Gleich-Drehmoment“) erreicht. Das Gleichgewicht ist stabil, denn der Massenschwerpunkt liegt unter dem Drehpunkt.

Man kann die Gleichgewichtsposition auch aus einem *Minimalprinzip* ableiten. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Summe der Energien im Gravitationsfeld minimal ist. Dieser Zusammenhang zwischen



¹¹⁶ Natürlich ist es sportliche Übung, auf Partys mit unkonventionellen Rechenwegen Paradoxien zu erzeugen. In dieser Hinsicht sind aber Quantenmechanik und Relativitätstheorie dankbarer.

einem Gleichgewicht zwischen zwei Partnern einerseits und einer minimalen Größe andererseits ist charakteristisch für alle Gleichgewichte dieser Art.^{117,118} Eine Liste ist in Tabelle 6.1 angegeben. Bei manchen dieser Gleichgewichte muss man spezifizieren, unter welchen Randbedingungen sie sich einstellen sollen (z.B. isochor oder isobar).

Die Gleichgewichte in der Physikalischen Chemie sind in der Regel *dynamische* Gleichgewichte in dem Sinn, dass der betreffende Austausch ständig in beiden Richtungen stattfindet und nur im zeitlichen Mittel zu Null wird.¹¹⁹ Diese Austausch-Prozesse darf man als einen Irrflug auffassen, der das System zum Gleichgewicht hin relaxieren lässt.

Soweit zum Gleichgewicht *zwischen* Systemen. Ein System ist „im Gleichgewicht“, wenn alle Untersysteme in dem betreffenden Gleichgewicht miteinander sind. Um das Erreichen des Gleichgewichts zu prüfen, betrachtet man nun nicht alle denkbaren Untersysteme, sondern man bringt das betreffende Minimalprinzip zur Anwendung. Auch das *thermodynamische Gleichgewicht* ist von den obigen Bemerkungen umschrieben. Das thermodynamische Gleichgewicht impliziert, dass die Summe der Entropien von System *und Umgebung* maximal ist (will sagen, dass die Negentropie minimal wird). Es impliziert damit gleichzeitig, dass eine Vielzahl von Irrflügen das System weg von einem unwahrscheinlichen Anfangs-Makro-Zustand hin zu einem wahrscheinlicheren End-Makro-Zustand geführt haben.

Tabelle 6.1 Verschiedene Formen von Gleichgewichten zwischen Systemen und korrespondierende minimale Größen				
<i>Art des Gleichgewichts</i>	<i>Extensive Variable</i> (ausgetauscht zwischen den Systemen)	<i>Intensive Variable</i> (für beide Systeme gleich, wenn das Gleichgewicht erreicht ist)	<i>Infinitesimale Energie</i>	<i>Minimale Größe</i>
Waage	Winkel θ	Drehmoment T_{rot}	$T_{rot} d\theta$	Potentielle Energie im Gravitationsfeld
Kräfte-Gleichgewicht zwischen zwei elastischen Federn	Weg x	Kraft F	$F dx$	Elastische Energie in den Federn
Hydrostatisches Gleichgewicht (adiabatisch geführt)	Volumen V	Druck p	$p dV$	Energie in der Druck-Volumen-Arbeit
Thermisches Gleichgewicht	Entropie S	Temperatur T	$T dS$	Negentropie
Hydrostatisches und thermisches Gleichgewicht	Volumen V	Druck p	$p dV$ und $T dS$	Freie Energie
Elektrisches Gleichgewicht	Ladung q	Elektrisches Potential ϕ	ϕdq	Elektrostatische Energie
Stoffliches Gleichgewicht	Stoffmenge n	Chemisches Potential μ	μdn	Gibbssche Freie Enthalpie
Chemisches Gleichgewicht	Reaktionslaufzahl ξ ¹²⁰	Chemisches Potential μ	$\mu d\xi$	Gibbssche Freie Enthalpie

¹¹⁷ Ausnahmen sind Gleichgewichte, welche das Ergebnis eines regelnden Prozesses sind. In den Lebenswissenschaften gibt es die „homöostatischen Gleichgewichte“. In den Wirtschaftswissenschaften gibt es das „Nash-Gleichgewicht“. Für die Bedeutung sei auf Wikipedia verwiesen. Diesen Gleichgewichten ist kein Minimalprinzip (oder auch Extremalprinzip) zugeordnet.

¹¹⁸ Beim thermischen Gleichgewicht wird die Negentropie minimal. Wer stattdessen von der (maximalen) Entropie reden will, muss das „Minimalprinzip“ durch ein „Extremalprinzip“ ersetzen. „Extremal“ meint „minimal oder maximal“. Wenn man von Anfang an die differentielle Negentropie als $-\delta Q/T$ definiert hätte und immer nur von Negentropie spräche statt von Entropie, gäbe es in der Physikalischen Chemie nur Minimalprinzipien und einige Vorzeichen weniger (...um den Preis, dass die Negentropie immer negativ ist, falls sie am absoluten Nullpunkt den Wert null hat).

¹¹⁹ Auch die Waage könnte in einem solchen dynamischen Gleichgewicht sein, wenn die beiden Arme der Brownschen Bewegung unterliegen würden. Meist gibt es an der Achse eine Haftreibung, die das verhindert.

¹²⁰ Die Reaktionslaufzahl ist die Stoffmenge geteilt durch den stöchiometrischen Koeffizienten, v . Man schreibt $d\xi = dn/v$.

Merke

- Auf dem Weg zu einem Gleichgewicht zwischen zwei Systemen tauschen die Teilsysteme eine extensive Größe aus solange, bis eine korrespondierende intensive Größe in beiden Teilsystemen gleich groß ist.
- Beispiele sind das Kräftegleichgewicht, das elektrische Gleichgewicht, das hydrostatische Gleichgewicht, das thermische Gleichgewicht, das stoffliche Gleichgewicht und das chemische Gleichgewicht.
- Gleichgewichte in der Physikalischen Chemie sind stets mit einem Minimalprinzip verknüpft.
- Wenn ein System „im Gleichgewicht“ ist, ist damit gemeint, dass alle Untersysteme miteinander im Gleichgewicht sind.

6.2 Die thermodynamischen Potentiale

6.2.1 Systeme unter verschiedenen Randbedingungen

Bei spontan ablaufenden Prozessen steigt die Gesamt-Entropie von System und Umgebung. Der Wunsch ist nun, die Umgebung nach Möglichkeit aus diesen Berechnungen zu eliminieren. An dieser Stelle müssen wir zunächst den Begriff der Umgebung präzisieren. Eine Umgebung ist ein unendliches Reservoir (von was auch immer). Wenn ein System Wärme an eine Umgebung in diesem Sinn abgibt, steigt deren Temperatur so gut wie nicht. Wenn sich ein gewisses Volumen (ein Luftballon mit einer sehr kleinen elastischen Spannung¹²¹) in eine Umgebung hinein ausdehnt, steigt deren Druck so gut wie nicht. Weiterhin müssen wir klarstellen, in welcher Weise das System mit der Umgebung in einem Gleichgewicht steht (oder eben nicht steht).

Ein vollständig abgeschlossenes System in einem festen Behälter steht in überhaupt keinem Gleichgewicht mit der Umgebung (Abb. 6.2). Der feste Behälter stellt ein konstantes Volumen her und verhindert den Druckausgleich (verhindert das hydrostatische Gleichgewicht). Die vollständige Abgeschlossenheit verhindert den Austausch von (Wärme-) Energie.¹²² Die Wand verhindert weiterhin einen Stoffaustausch.¹²³ Zu stofflichen Gleichgewichten kommen wir in Abschnitt 8.4. Achtung: Die Gesamtheit von System und Umgebung gilt als im Folgenden stets als nach außen hin vollständig abgeschlossen in dem Sinn, dass die Entropie (von System und Umgebung) maximal wird.¹²⁴

Vollständig abgeschlossene Systeme sind eher selten. Viele chemische Reaktionen finden nicht bei konstantem Volumen, sondern bei konstantem Druck statt. Man spricht von *isobaren* Prozessen (statt *isochoren* Prozessen). Zu den Ausnahmen gehören zunächst die Reaktionen in Druckbehältern. Zu den Aus-

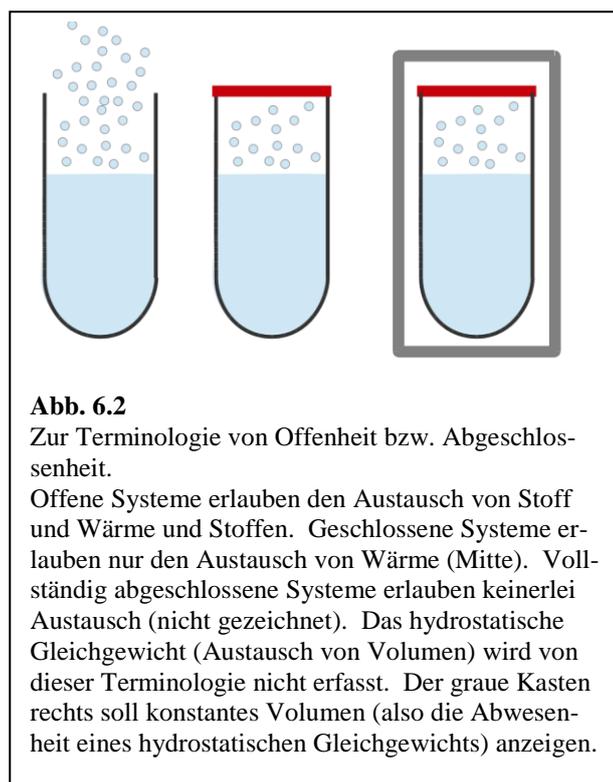


Abb. 6.2

Zur Terminologie von Offenheit bzw. Abgeschlossenheit.

Offene Systeme erlauben den Austausch von Stoff und Wärme und Stoffen. Geschlossene Systeme erlauben nur den Austausch von Wärme (Mitte). Vollständig abgeschlossene Systeme erlauben keinerlei Austausch (nicht gezeichnet). Das hydrostatische Gleichgewicht (Austausch von Volumen) wird von dieser Terminologie nicht erfasst. Der graue Kasten rechts soll konstantes Volumen (also die Abwesenheit eines hydrostatischen Gleichgewichts) anzeigen.

¹²¹ Dieser Luftballon ist nötig, weil Mischprozesse unterbleiben sollen.

¹²² Auch wenn an der Wand kein Energieaustausch stattfindet, werden bei den Stößen mit der Wand die quantenmechanischen Phasen der Wellenfunktion zufallsgesteuert verändert. Auch das zu unterbinden ist die Aufgabe bei der Konstruktion von Quantencomputern.

¹²³ Achtung: Bisweilen wird der Begriff „abgeschlossen“ im Sinne von „vollständig abgeschlossen“ verwendet. Dann meinen „geschlossen“ und „abgeschlossen“ zwei verschiedene Dinge.

¹²⁴ Man könnte versucht sein zu behaupten, dass das Universum als Ganzes das ultimative vollständig abgeschlossene System sei. Davon ist abzuraten. Erstens ist der Kosmos *ganz* weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht. Und zweitens ist nicht einmal die Energie-Erhaltung in Kraft. Sie ist es nicht wegen der kosmischen Expansion.

nahmen gehören weiterhin die Explosionen. Auch ein Druckausgleich braucht Zeit. Die Zeit für den Druckausgleich kann man abschätzen als L/c mit L dem Durchmesser der Probe und c der Schallgeschwindigkeit. Wenn die Dauer der Reaktion wesentlich unter L/c liegt, erreichen die Schallwellen während des Vorgangs nicht den Rand der Probe. Letztlich sind es die Inertialkräfte (die Massenträgheit), die den Druckausgleich verhindern bzw. verzögern. Ob für eine gegebene schnelle exotherme Reaktion isochore Randbedingungen wirklich eine gute Approximation sind, bleibt oft fraglich. Isobare Randbedingungen sind es aber auch nicht. Oft muss man gemischte Randbedingungen formulieren.

Sehr kleinräumige Prozesse laufen isotherm ab. Prozesse, bei denen keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, heißen *adiabatisch*. Reversible adiabatische Prozesse heißen auch „*isentropisch*“ (will sagen: bei konstanter Entropie). Man bemüht sich bisweilen, chemische Reaktionen isotherm durchzuführen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit temperaturabhängig ist und man diese kontrollieren will. Wärmetransport verlangt Rühren und nicht zu große Gefäße. Wenn man stark exotherme Reaktionen kontrolliert durchführen will (also Explosionen vermeiden will), verwendet man gerne Mikroreaktoren. Großräumige Prozesse (z.B. in der Atmosphäre oder in Ozeanen) laufen oft adiabatisch ab, weil der Wärmetransport über große Distanzen hinweg ineffizient ist. Aus demselben Grund laufen schnelle Prozesse oft adiabatisch ab. Wenn langsame Prozesse adiabatisch ablaufen sollen, verwendet man entweder ein sogenanntes Dewar-Gefäß, oder man misst die Temperatur im Gefäß und führt die Temperatur des Mantels mit einer elektronischen Regelung aktiv nach, so dass der Mantel immer dieselbe Temperatur hat, wie der Inhalt.

Merke

- Das Verhalten von Systemen in einer Umgebung hängt davon ab, welche Gleichgewichte das System mit der Umgebung eingeht.

6.2.2 Die Enthalpie

Wir betrachten ein System in einer Umgebung und einen externen Prozess, der diesem System eine Energie dE_{other} zuführt bzw. entnimmt. Dieser externe Prozess könnte eine chemische Reaktion, ein elektrischer Heizvorgang, eine Phasenumwandlung, oder auch ein elektrischer Verbraucher sein. Wir suchen eine Beschreibung dieses „interessanten“ Prozesses, welche den Wärmeübertrag und die Ausdehnung/Kompression in einer geschickten Weise hinter der Formulierung verschwinden lassen.

Es wird keine Festlegung bezüglich des Prozesses getroffen. Der Prozess könnte eine Verdampfung sein. Dann wäre die Prozess-Variable die verdampfte Stoffmenge, dn . Es könnte auch eine Magnetisierung oder eine Entmagnetisierung sein. Dann wäre die Prozessvariable entweder dH (H das Magnetfeld) oder dM (M die Magnetisierung). Die Beschreibung soll unabhängig von dem Prozess sein. Deshalb formuliert man die Energie-Erhaltung nicht als $dU_{\text{tot}}/dn = 0$ oder $dU_{\text{tot}}/dM = 0$ oder $dU_{\text{tot}}/dH = 0$ oder ... sondern man lässt formal die Prozess-Variable weg und fordert für die Energie-Erhaltung:

Glg. 6.2.1

$$dU_{\text{tot}} = dU_{\text{sys}} + dU_{\text{env}} + dE_{\text{other}}$$

Die dU 's sind „totale Differentiale“. Totale Differentiale darf man nur von Zustandsgrößen bilden, nicht von Prozessgrößen. In der Physikalischen Chemie kann ein totales Differential als eine infinitesimal kleine Änderung einer Zustandsgröße gelten, mit der man so rechnet wie mit normalen Variablen auch. Eine Einschränkung: Totale Differentiale und normale Variablen dürfen niemals gemischt auftreten. Die Gleichung $dx = y$ ist immer falsch. Es muss immer entweder $dx = dy$ oder $x = y$ heißen.

dE_{other} in Glg. 6.2.1 meint eine Energie, welche der interessante Prozess dem System und der Umgebung zuführt bzw. ihnen entzieht. Später wird der dE_{other} seinen korrekten Namen erhalten. Man wird z.B. schreiben $d_{\text{vap}}U$ (oder in nicht-differenzieller Form $\Delta_{\text{vap}}U$) für die Innere Energie einer Verdampfung.

Betrachte ein System in einem hydrostatischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, welches keine Wärme mit der Umgebung austauscht (ein isobares adiabatisches System, $p = \text{const}$, $\delta Q = 0$). Der betrachtete Prozess führt dann möglicherweise zu einer Ausdehnung und in der Folge zu einer Druck-Volumen-Arbeit, welche das System an der Umgebung leistet. Dabei verliert das System aufgrund der Energie-Erhaltung Wärme. Die Druck-Volumen-Arbeit ist gegeben als $-pdV$. Das Vorzeichen ist negativ, denn das System verliert Energie, wenn man es gegen einen äußeren Druck expandiert. Gemäß dem Ersten Hauptsatz angewandt auf das System gilt

Glg. 6.2.2

$$dU = dE_{\text{other}} - pdV$$

Weil die Umgebung in dieser Gleichung nicht mehr auftritt, haben wir das Subskript *sys* für das System fallen gelassen. „ dU “ meint im Folgenden immer dU_{sys} .

dU ist also nicht einfach gleich dE_{other} . Das macht die Sache kompliziert. Jetzt könnte man sagen: „Na... dann tritt dieser Zusatz-Term $-pdV$ eben auf. Gut zu wissen.“ Aber: Um diese Korrektur anzuwenden, muss man die Volumenausdehnung messen und das ist oft mühsam. Außerdem tritt dieser Korrektur-Term sehr oft auf. Deshalb definiert man eine neue Variable, die diesen Korrektur-Term in einer geschickten Weise berücksichtigt, so dass man – wenn man diese neue Variable benutzt anstatt der Inneren Energie U – von dieser Korrektur nicht mehr reden muss. Diese neue Variable ist die *Enthalpie* H . Den Übergang von U auf H bezeichnet man als die Legendre-Transformation. Der Trick ist der Folgende. Man definiert die Größe H als

Glg. 6.2.3

$$H := U + pV$$

Gemäß der Produkt-Regel¹²⁵ ist das totale Differential von H gegeben als

Glg. 6.2.4

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Einsetzen von Glg. 6.2.2 ergibt

Glg. 6.2.5

$$dH = dE_{\text{other}} - pdV + pdV + Vdp = dE_{\text{other}} + Vdp$$

Der Übergang von U nach H lässt also aus einem $-pdV$ ein $+Vdp$ werden. Warum sollte das ein Vorteil sein? Dass ist *dann* ein Vorteil, wenn der Prozess isobar geführt wird. Dann ist $dp = 0$ und es gilt

Glg. 6.2.6

$$(dH)_{S,p} = dE_{\text{other}}$$

¹²⁵ $(f \cdot g)' = f' \cdot g + f \cdot g'$. Man schreibt die Gleichung als $d(f \cdot g)/dx = (df/dx) \cdot g + f \cdot (dg/dx)$ und multipliziert mit dx .

Die tiefgesetzten Buchstaben S und p umschreiben die Komplikation. Nur bei diesen Randbedingungen ist $dH = dE_{other}$. Es wurde weiter oben darauf hingewiesen, dass man bei Ableitungen aller Art gut daran tut, die konstant gehaltenen Größen tiefgestellt hinter einer Klammer anzugeben (s. z.B. Glg. 3.1.8). Die vielen Klammern und Indizes machen die Gleichungen aber unübersichtlich. Deshalb besteht die Konvention, H immer als Funktion von Entropie und Druck aufzufassen (immer $H(S,p)$, diese Definition natürlich nur sinnvoll für reversible Prozesse), womit dann impliziert ist, dass dH sich auf reversible, adiabatisch und isobar geführte Prozesse beziehen soll. S und p heißen dann manchmal „die kanonischen Variablen“. Wenn man diese Konvention im Hinterkopf hat, darf man schreiben

Glg. 6.2.7

$$dH = dE_{other}$$

Grundsätzlich ist man natürlich frei, diese neue Variable zu verwenden oder auch nicht. Man ist auch frei, die kanonischen Variablen zu verwenden oder nicht.¹²⁶ Wer weiter die Innere Energie U verwenden will statt der Enthalpie H , trifft aber auf das Problem, dass in den Tabellenwerken zu Phasenübergängen und chemischen Reaktionen nicht die betreffenden Inneren Energien eingetragen sind, sondern die Enthalpien. Man spricht von einer molaren Schmelz-Enthalpie $\Delta_{fus}\bar{H}$, von einer Verdampfungs-Enthalpie $\Delta_{vap}\bar{H}$, und von einer Reaktionsenthalpie $\Delta_{CR}\bar{H}$.¹²⁷ Die Einheiten sind kJ/mol genau wie für die Innere Energie. Die betreffenden Messungen haben alle bei konstantem Druck (meist bei Luftdruck) stattgefunden. Man hat zum Beispiel bei $p = 1$ bar eine flüssige Probe elektrisch geheizt, solange bis sie verdampft war. Dabei hat man die Verdampfungs-Enthalpie als elektrische Arbeit aufgebracht, nicht die Innere Energie der Verdampfung.

Merke

- Für adiabatisch und isobar geführte Prozesse quantifiziert die Enthalpie H (statt der Inneren Energie U) die externe Arbeit ($dH = dE_{other}$).

6.2.3 Die Freie Energie

Falls das System im hydrostatischen und thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist, ist $dU_{sys} = 0$, denn die von extern zugeführte Energie (z.B. die Energie aus der elektrischen Heizung) wird gleich wieder an die Umgebung abgegeben. Das darf als wenig interessant gelten. Interessanter ist die Entropie.

Betrachte irgendeinen Prozess und frage, ob die Entropie von System *und* Umgebung während dieses Prozesses zunimmt. Falls sie zunimmt, läuft der Prozess spontan ab. Das System sei in einem thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ($T = \text{const.}$) aber nicht in einem hydrostatischen Gleichgewicht ($V = \text{const.}$). Es gilt

¹²⁶ Für ein Beispiel, wo die kanonischen Variablen nicht verwendet werden, siehe Glg. 6.3.5

¹²⁷ Das Subskript ist „CR“ statt „R“, weil die Größe $\Delta_R\bar{H}$ in Abschnitt 10.2 eine spezielle Bedeutung erhalten wird.

dE_{other} könnte eine Energie sein, die man dem System entzieht. dE_{other} hat dann ein negatives Vorzeichen und ist vom Betrag her kleiner als dA . dA (statt dU) quantifiziert also die Fähigkeit des Systems Arbeit zu leisten (immer: bei konstantem T und V).

Dass die Fähigkeit Arbeit zu leisten die Freie Energie ist, soll anhand von Abb. 6.3 nochmals plausibel gemacht werden. Wenn eine Kugel zu Boden fällt und dort liegen bleibt, verliert sie grundsätzlich die Fähigkeit, ihre potentielle Energie in Arbeit zu wandeln. Dieser Verlust ist aber nicht zwingend identisch mit der vormaligen Energie im Gravitationsfeld, mgh . Die Kugel erzeugt am Ort des Aufpralls eine Wärme, welche mit einer Wärmekraft-Maschine wieder in Arbeit gewandelt werden könnte. Wenn die betreffende Platte heiß ist, steigert der Aufprall den Carnot-Wirkungsgrad und man bekommt etwas mehr Arbeit zurück. Wenn die Platte kalt ist, senkt der Aufprall den Carnot-Wirkungsgrad und man bekommt weniger Arbeit zurück. Dieses Argument führt nicht quantitativ zur Freien Energie. Es soll lediglich deutlich machen, dass die verlorene Fähigkeit Arbeit zu leisten von der Temperatur abhängt.

6.2.4 Die Freie Enthalpie

Wenn der interessierende Prozess *isotherm und adiabatisch* abläuft, gilt statt $dU = TdS$ die Relation $dU = TdS - pdV$ und folglich $TdS = dU + pdV$. Wir argumentieren wie in Glg. 6.2.8 über einen Anstieg der Gesamt-Entropie:

$$\begin{aligned} dS_{\text{other}} + dS_{\text{sys}} + dS_{\text{env}} &\geq 0 && \text{Glg. 6.2.14} \\ dS_{\text{other}} + dS + \frac{1}{T} dQ_{\text{env}} &\geq 0 \\ dS_{\text{other}} + dS - \frac{1}{T} dQ &\geq 0 \\ TdS_{\text{other}} + TdS - dU &\geq 0 \\ dU + pdV &\leq dE_{\text{other}} + TdS \\ dU &\leq dE_{\text{other}} + TdS - pdV \end{aligned}$$

Um erneut eine Legendre-Transformation zu Nutzen zu bringen, definiert man die *Gibbssche Freie Enthalpie* G als

$$G := U - TS + pV \quad \text{Glg. 6.2.15}$$

Wir bilden das totale Differential

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad \text{Glg. 6.2.16}$$

Einsetzen von Glg. 6.2.14 führt zu

$$dG \leq dE_{\text{other}} - SdT + Vdp \quad \text{Glg. 6.2.17}$$

Unter isothermen und isobaren Bedingungen folgt

$$dG \leq dE_{\text{other}} \quad \text{Glg. 6.2.18}$$

Wenn das System Arbeit leistet, ist dE_{other} negativ und vom Betrag kleiner als dG . Damit quantifiziert dG die Fähigkeit Arbeit zu leisten, solange T und p konstant sind.

Falls dem System keine Energie zugeführt oder entnommen wird gilt

Glg. 6.2.19

$$dG \leq 0$$

Hier besteht das Vorverständnis, dass mit einem totalen Differential dG immer ein $(dG)_{p,T}$ gemeint sein soll.

Auch wenn das für reale Prozesse nicht immer angemessen ist, stellt man in der Didaktik der Physikalischen Chemie isotherme und isobare Prozesse in den Mittelpunkt. *Für isotherme und isobare Prozesse strebt G zum Minimum.*

An dieser Stelle gibt es eine gewisse kulturelle Barriere zwischen Chemie und Physik. Physiker betrachten oft kondensierte Phasen. Kondensierte Phasen sind weitgehend inkompressibel. Die Volumen-Änderungen bei z.B. einer Ummagnetisierung oder einer Umorientierung im elektrischen Feld sind klein. Deshalb wird der Unterschied zwischen Freier Energie und Freier Enthalpie unterschlagen. Physiker formulieren gerne: *Die Freie Energie strebt zum Minimum.* In der physikalischen Literatur erfährt der Unterschied zwischen Energie und Enthalpie eine eher marginale Wertschätzung. Diese Kultur-Lücke wird auch bei der Terminologie zur Abgeschlossenheit sichtbar: Es gibt „offene“, „geschlossene“ und „vollständig abgeschlossene“ Systeme (Abb. 6.2). Dabei wird auf das stoffliche Gleichgewicht (abgeschlossen oder nicht) und auf thermische Gleichgewicht („vollständig abgeschlossen“ oder nicht) abgehoben. Das hydrostatische Gleichgewicht kommt in diesem Klassifikations-Schema nicht vor.¹²⁸ Sei's drum.

In den interessantesten Prozessen gibt es (mindestens) einen weiteren externen Parameter außer Temperatur und Druck. Wenn es sich um einer Reaktion handelt, könnte der externe Parameter die Menge des gebildeten Produkts sein. Dann strebt – wenn der Reaktion isotherm und isobar abläuft – die Gibbs'sche Freie Enthalpie als Funktion der Mengen von Produkt und Edukt gegen null.

Merke

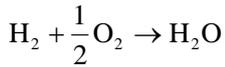
- Wenn man sich für die Betrachtung der Gleichgewichtsbedingung auf das System zurückziehen möchte (will sagen, wenn man die Umgebung nicht explizit behandeln will), muss man von der maximalen Entropie auf andere Größen umrechnen.
- Es werden im Gleichgewicht minimal
 - die Freie Energie $A = U - TS$ für konstantes Volumen und konstante Temperatur
 - die Freie Enthalpie $G = U + pV - TS$ für konstanten Druck und konstante Temperatur.

6.2.5 Beispiele, die Wasserstoff-Brennstoffzelle

Wir durchlaufen im Folgenden eine Sequenz von Beispielen, die den Formalismus etwas zugänglicher machen sollen. Abb. 6.4A skizziert zunächst das Beispiel aus Abschnitt 6.2.2. Das System steht im hydrostatischen Gleichgewicht mit der Umgebung (nicht jedoch im thermischen Gleichgewicht). Nach dem Heizvorgang gilt Glg. 6.7 (es gilt: $dH = dE_{\text{other}}$).

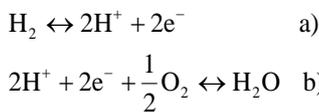
In Abb. 6.4B ist das Heizvorgang durch eine chemischer Reaktion ersetzt worden, nämlich durch die Reaktion

¹²⁸ Dasselbe Problem stellt sich beim „mikrokanonischen“, „kanonischen“ und „makrokanonischen“ Ensemble. Die drei Termini stehen für vollständig abgeschlossen, geschlossen und offen.



Bei dieser Reaktion (wenn bei Raum-Temperatur und Atmosphärendruck ausgeführt) ändert sich die molare Enthalpie um $\Delta_{CR}\bar{H}^\ominus = -285.58 \text{ kJ/mol}^{129}$ („ \ominus “ für Standard-Bedingungen). Es ist aber Entropie des Produkts geringer als die Entropie der Edukte. Das ist plausibel, denn das Produkt besteht aus nur einem Molekül, das Edukt aber aus 1.5 Molekülen. Für 1.5 Moleküle wird es in der Regel mehr Mikrozustände geben, als für ein Molekül. Man findet $\Delta_{CR}\bar{S}^\ominus = -163 \text{ J}/(\text{mol K})$. Für die Differenz der Gibbsschen Freien Enthalpien ergibt sich $\Delta_{CR}\bar{G}^\ominus = \Delta_{CR}\bar{H}^\ominus - T\Delta_{CR}\bar{S}^\ominus = -237 \text{ kJ/mol}$.

In Abb. 6.4B wird die erzeugte Wärme an eine Wärmekraft-Maschine abgegeben. Weil die Verbrennung unter isobaren Bedingungen erfolgte, muss man die Wärmemenge Q , die für diesen Prozess zur Verfügung steht, mit $\Delta_{CR}H$ identifizieren. Die Wärmekraft-Maschine aus Abb. 6.4B hat einen Carnot-Wirkungsgrad $\eta < 1$ und man fragt sich, ob man diesen Verlust an nutzbarer Arbeit umgehen. Dazu dient die Wasserstoff-Brennstoffzelle. Dort die Reaktion aus Glg. 6.2.20 zerlegt in die beiden Halbreaktionen¹³⁰



In Abb. 6.4C wird die freigewordene Energie an einen elektrischen Verbraucher abgegeben. Diese Reaktion ist bei isothermen und isobaren Randbedingungen geführt worden. Deshalb nimmt der Verbraucher (günstigstenfalls) eine Energie 237 kJ pro Mol erzeugtem Wasser entgegen. 237 kJ/mol ist die Freie Reaktionsenthalpie, $\Delta_{CR}\bar{G}^\ominus$.

Die Leistung, welche die Brennstoffzelle an den Verbraucher abgibt ist das Produkt von Strom und Spannung ϕI . Der Strom I ergibt aus dem Ladungsübertrag an die Elektroden:

$$I = \frac{dQ}{dt} = -2eN_A \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$$

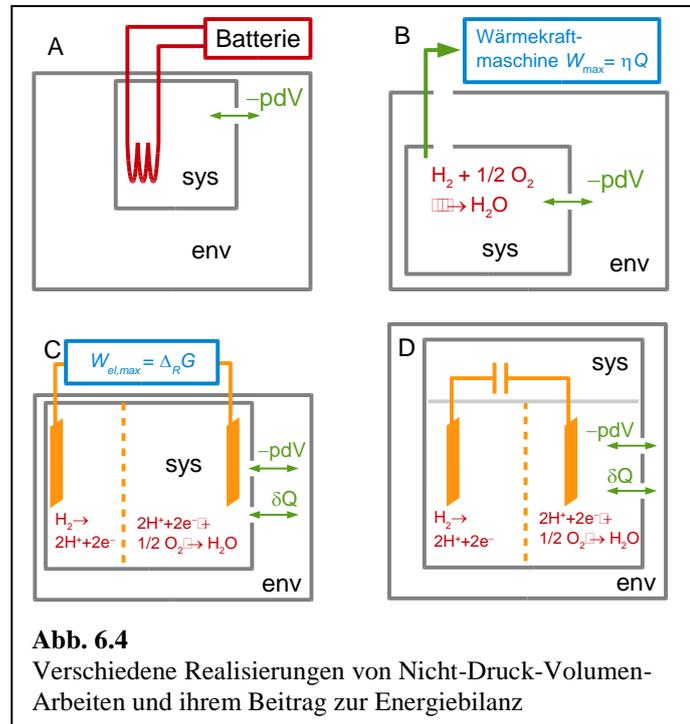


Abb. 6.4
Verschiedene Realisierungen von Nicht-Druck-Volumen-Arbeiten und ihrem Beitrag zur Energiebilanz

¹²⁹ Die molare Enthalpie von $\Delta_{CR}\bar{H}^\ominus = -285.58 \text{ kJ/mol}$ entsteht, wenn man die stöchiometrischen Koeffizienten so wählt wie in Glg. 6.2.20. Wenn man geschrieben hätte $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, müsste man den Zahlenwert verdoppeln.

¹³⁰ Das \leftrightarrow in der Formel sollte eigentlich ein \rightleftharpoons sein. Der Formel-Editor kennt leider den Doppelpfeil für Reaktionsgleichgewichte nicht.

Die Spannung φ ist (bestenfalls) die Gleichgewichts-Spannung der Wasserstoff-Brennstoffzelle. Diesen Wert leiten wir im Folgenden her. Dazu betrachten wir die Abb. 6.4C. Dort gibt es keinen externen Verbraucher. Stattdessen laden die beiden Elektroden einen Kondensator auf. Wenn die Spannung am Kondensator die Gleichgewichts-Spannung erreicht hat, kommt die Elektroden-Reaktion zum Stillstand. Dieses Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Ableitung der Freien Enthalpie nach der Stoffmenge von H_2O verschwindet. Dann ist G minimal. Es gilt:

Glg. 6.2.23

$$\left(\frac{dG}{dn_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{p,T} = 0$$

Für dG schreiben wir:

Glg. 6.2.24

$$dG = -SdT + Vdp + dG_{\text{other}} = dG_{\text{other}} = \varphi dq + \Delta_{\text{CR}} \bar{G} dn_{\text{H}_2\text{O}}$$

Es gibt nun zwei „andere“ Beiträge zu G_{other} , nämlich einen chemischen und eine elektrischen. In Glg. 6.2.21 sind Stoffmenge n und Ladung q gekoppelt. Die Ladung ist keine unabhängige Variable. Es gilt:

Glg. 6.2.25

$$dq = -2eN_A dn_{\text{H}_2\text{O}} = -2F dn_{\text{H}_2\text{O}}$$

Pro Mol Umsatz werden $2N_A$ Elementarladungen auf die Elektroden übertragen. Das Produkt $N_A e$ (mit $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C der Elementarladung) trägt den Namen Faraday-Konstante. Das Symbol für die Faraday-Konstante ist meistens F , der Zahlenwert ist $F = 96\,485$ C/mol. Es ergibt sich

Glg. 6.2.26

$$dG = \varphi dq + \Delta_{\text{CR}} \bar{G} dn_{\text{H}_2\text{O}} = (2F\varphi - \Delta_{\text{CR}} \bar{G}) dn_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Einsetzen der Zahlenwerte führen zu

Glg. 6.2.27

$$\varphi \leq \frac{\Delta_{\text{CR}} \bar{G}}{2F} = 1.23 \text{ V}$$

1.23 V ist die Gleichgewichts-Zellspannung der Wasserstoff-Brennstoffzelle (unter den gewählten Bedingungen). Die Brennstoffzelle als Energiewandler (Chemische Energie \rightarrow Elektrische Energie) ist günstiger als die Wärmekraft-Maschine, weil sie die Carnot-Effizienz umgeht. Aber auch die Brennstoffzelle kann nicht die Summe aller Entropien senken. Für die Wärmekraft-Maschine folgt aus der Forderung $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$ die Carnot-Effizienz ($\eta = \Delta T / T_{\text{hot}}$). Aus derselben Forderung folgt für die Brennstoffzelle, dass bei der Berechnung der Gleichgewichts-Spannung von der *Freien* Reaktions-Enthalpie $\Delta_{\text{CR}} \bar{G}^\ominus$ ausgegangen werden muss, nicht von der Reaktions-Enthalpie $\Delta_{\text{CR}} \bar{H}^\ominus$. Wenn man von $\Delta \bar{H}^\ominus$ ausgegangen wäre, wäre die Zellspannung 1.48 V. Man verliert also auch hier aus Entropie-Gründen einen Faktor $1.23/1.48 = 0.83$.¹³¹

¹³¹ Reale Brennstoffzellen arbeiten nicht reversibel. Insbesondere die Teilreaktion b) in Glg. 6.2.21 ist kinetisch inhibiert. Deshalb liegt die Betriebsspannung in der Größenordnung von 0.7 V (statt 1.23 V). Wenn man mit der Effizienz von Gasturbinen vergleichen will, muss man den Quotienten $0.7 \text{ V} / 1.48 \text{ V} = 0.47$ bilden. Diesen Wirkungsgrad erreichen moderne Gasturbinen auch.

Der Vergleich zwischen Brennstoffzelle und Carnot-Maschine ist besonders instruktiv, wenn man hohe Temperaturen betrachtet. Brennstoffzellen betreibt man gerne bei hohen Temperaturen, weil es dort einfacher ist, die Teilreaktion b) aus Glg. 6.2.21 zu katalysieren und weil die Katalysatoren weniger schnell vergiftet werden. Damit verschiebt sich aber das Gleichgewicht hin zu den Edukten, denn diese haben die höhere Entropie. Man kann den Sachverhalt auch mathematisch in die Gleichung $\Delta_{\text{CR}}\bar{G}^\ominus = \Delta_{\text{CR}}\bar{H}^\ominus - T\Delta_{\text{CR}}\bar{S}^\ominus$ fassen. Weil der Entropie-Term negativ ist, sinkt die Triebkraft für die Reaktion mit steigender Temperatur. (Dieselbe Situation wird uns Kapitel 10.3 im Zusammenhang mit der Ammoniak-Synthese begegnen.) Wenn man hohe Temperaturen zur Verfügung hat, steigt aber der Carnot-Wirkungsgrad für die thermische Verbrennung von Wasserstoff ($\eta = (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}})/T_{\text{hot}}$, wobei angenommen wird, dass T_{cold} in etwa Raumtemperatur sei). Ab etwa 1000°C arbeitet aus rein thermodynamischer Sicht (also ohne die irreversiblen Verluste zu betrachten) die Carnot-Maschine effizienter als die Brennstoffzelle.¹³² Deshalb redet man bei Wasserstoff-betriebenen Flugzeugen immer von Wasserstoff-betriebenen Turbinen. Diese sind effizienter als eine Brennstoffzelle, welche einen Propeller mit Strom versorgen würde.

Die Brennstoffzelle erzeugt Strom aus Wasserstoff. Der inverse Prozess (die elektrolytische Wasserspaltung) ist ebenso bedeutsam. Folgend der gleichen Mathematik, muss man eine Spannung von mindestens 1.23 V anlegen, um Wasserstoff zu bilden. An dieser Stelle arbeitet die Entropie in der günstigen Richtung. Man muss nur 1.23 V anlegen, statt 1.48 V und die Betriebsspannung sinkt weiter, wenn man die Temperatur erhöht. Die Entropie fördert die Reaktion, weil die Produkte ($\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$) eine höhere Entropie haben als das Edukt (H_2O). Wenn man Prozess-Wärme zur Verfügung hat (z.B. aus einer industriellen Anlage), kann man diese Energie verwenden, um die Zellspannung für die Elektrolyse zu senken.¹³³

Merke

- Für isotherme und isobare Bedingungen ist die Arbeit, die man einem Prozess entziehen kann, gegeben durch ΔG .

6.2.6 Die Rolle der thermodynamischen Potentiale im Überblick

Dieses Kapitel liegt inhaltlich eng am vorherigen Kapitel. Die Inhalte werden nochmals kompakt formuliert und geordnet.

Man errechnet *alle* Gleichgewichts-Eigenschaften eines Systems aus den thermodynamischen Potentialen und ihrer Abhängigkeit von den System-Parametern. Beispiele folgen weiter unten und in den späteren Kapiteln. Sobald die Freie Energie A oder die Freie Enthalpie G und ihre Abhängigkeit von Druck, Temperatur, ... bekannt sind, sind Gleichgewichtseigenschaften des Systems bekannt.¹³⁴ Im folgende ist dE_{other} stets als Null genommen (keine externen Beiträge zur Energiebilanz).

Die vier thermodynamischen Potentiale sind

- Die Innere Energie $U(S, V)$
- Die Enthalpie $H(S, p) = U + pV$
- Die Freie Energie $A(T, V) = U - TS$

¹³² Wir haben diese Diskussion anhand von $\Delta\bar{H}^\ominus$ und $\Delta\bar{G}^\ominus$ geführt. Man könnte auch den Unterschied zwischen $\Delta\bar{H}^\ominus$ und $\Delta\bar{U}^\ominus$ diskutieren. Diese Diskussion ist bedeutsam, wenn man den *Druck*, bei dem die Apparatur läuft, variiert.

¹³³ Es wird manchmal argumentiert dahingehend, dass die Gesamtenthalpie für die Wasserspaltung einen Anteil aus der Verdampfung habe. Die Prozesswärme bringe die Verdampfungsenthalpie auf und leiste so einen Beitrag zur Wasserspaltung. Warum ist dies Argument nicht stichhaltig? Wie groß ist $\Delta_{\text{vap}}G$ am Siedepunkt?

¹³⁴ Es ist auch grundsätzlich auch dann alles bekannt, wenn die Innere Energie U als Funktion von Entropie S und Volumen V bekannt ist. Das setzt aber voraus, dass die Entropie (eine unabhängige Variable) bekannt ist.

– Die Freie Enthalpie $G(p, T) = U + pV - TS$

Diese Potentiale sind in Abb. 6.5 rot in den Quadraten genannt, wobei diese Abbildung für die Freie Energie F statt A schreibt. Die zugehörigen totalen Differentiale sind

Glg. 6.2.28

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV \\dH &= TdS + Vdp \\dA &= -SdT - pdV \\dG &= -SdT + Vdp\end{aligned}$$

Dieser Satz von Gleichungen führt auch den Namen „Fundamental-Gleichungen“. Die „Gibbsschen Fundamental-Gleichungen“ (Glg. 8.4.2) berücksichtigen auch noch eine Änderung der Stoffmenge („ dn_J “ mit J dem Index für die Spezies) und die korrespondierenden chemischen Potentiale μ_J . Auf solchen „offenen“ Systeme kommen wir in den Abschnitten 6 und 7 zurück.

Die Innere Energie ist konstant, wenn

- keine Wärme ausgetauscht wird und das Volumen konstant bleiben (adiabatische und isochore Randbedingungen), und wenn
- es keine anderen Quellen der Energie (wie z.B. chemische Reaktionen) gibt.

Analoge Aussagen kann man für alle anderen Potentiale treffen, wobei man Entropie und Volumen durch die Parameter ersetzt, die als Differentiale rechts in Glg. 6.2.28 notiert sind. Beachten Sie: In den interessanten Fällen *gibt* es andere Energie-Quellen. Man kann sich dann bei Verwendung der geeigneten Potentiale mit *nur* diesen Energie-Quellen befassen.

Gemäß Glg. 6.2.28 kann man die Temperatur errechnen als

Glg. 6.2.29

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial H}{\partial S}$$

An dieser Stelle begegnen Sie der zentralen Fußangel. U und H sind ganz zweifelsohne verschiedene Funktionen. Wie kann es sein, dass dann die Ableitungen von U und H nach der Temperatur immer gleich sein sollen? Und falls es so ist: Warum braucht man dann zwei verschiedene Funktionen U und H ? Wer sich dass fragt, hat sich in der Kürze der Notation verfangen. Genauer wäre gewesen

Glg. 6.2.30

$$T = \left(\frac{dU}{dS} \right)_V = \left(\frac{dH}{dS} \right)_p$$

Dies und nichts anderes ist mit Glg. 6.2.29 gemeint. Die beiden Ableitungen erfolgen bei verschiedenen konstant gehaltenen anderen Größen. U und H wurden so konstruiert, dass die so definierten partiellen Ableitungen beide die Temperatur ergeben. Zur Schreibweise: In diesem Skript wird die partielle Ableitung mit einem runden ∂ notiert, wenn klar sein soll, welche andere Variablen konstant gehalten werden.

Man errechnet T , S , p und V gemäß

Glg. 6.2.31

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial H}{\partial S}$$

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial A}{\partial V}$$

$$V = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{\partial G}{\partial p}$$

Wir sind zur kompakten Notation zurückgekehrt. Mit dieser Kenntnis, kann man sich – bekanntes A vorausgesetzt – aus A die Innere Energie U errechnen gemäß:

Glg. 6.2.32

$$U = A + TS = A - T \frac{\partial A}{\partial T}$$

Wenn man $A(V,T)$ oder $G(p,T)$ kennt, kann man auch die anderen Potentiale errechnen.

Wir sind in Schwung und berechnen die isotherme Kompressibilität κ_T (Glg. 3.1.8), den isobaren thermischen Expansionskoeffizienten α_p (Glg. 3.1.11) sowie die Wärmekapazitäten C_V und C_p aus den thermodynamischen Potentialen. Die isotherme Kompressibilität errechnet sich als

Glg. 6.2.33

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = -\frac{1}{\frac{\partial G}{\partial p}} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$$

Achtung: In dieser – auf den ersten Blick – einfachen Rechnung wurde das Potential, von dem aus die Rechnung startete, geschickt gewählt. Man muss mit entweder H oder G arbeiten, um das Volumen als eine Ableitung des Potentials nach dem Druck zu errechnen. Wenn man G wählt, kann man ohne weiteres vorschreiten und die zweite Ableitung bilden. Andernfalls hätte man schreiben müssen

Glg. 6.2.34

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = -\frac{1}{\frac{\partial H}{\partial p}} \left(\frac{d}{dp} \left(\frac{dH}{dp} \right)_S \right)_T$$

Das kann man so rechnen, aber es ist unorthodox und kann schnell zu Missverständnissen führen. Der Weg der Tugend ist es, von Anfang an das günstige Potential zu wählen. Es sei nochmals auf den Unterschied zwischen Glg. 6.2.33 und Glg. 3.1.8 hingewiesen. Glg. 3.1.8 gilt nur für das ideale Gase. Glg. 6.2.33 gilt für alle Stoffe im thermodynamischen Gleichgewicht. Natürlich verlangt die Anwendung die Kenntnis der Funktion $G(p,T)$.

Der isobare thermische Expansionskoeffizient errechnet sich als

Glg. 6.2.35

$$\alpha_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = -\frac{1}{\frac{\partial G}{\partial p}} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$$

Bei obigen Berechnungen von κ_T und α_p trat in beiden Fällen eine zweite Ableitung eines thermodynamischen Potentials auf. Solche zweiten Ableitungen tauchen häufig auf. Auf diese zweiten Ableitungen kommen wir in Abschnitt 6.3 zurück.

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen errechnet sich als

Glg. 6.2.36

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

Beachten Sie: Konstantes Volumen ist mit der Verwendung von U impliziert. Die Wärmekapazität bei konstantem Druck errechnet sich als

Glg. 6.2.37

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$$

Konstanter Druck ist durch die Verwendung von H impliziert. Wir stoßen hier auf den Umstand, dass es zwei verschiedene Wärmekapazitäten gibt. Auf diesen Unterschied gehen wir in Abschnitt 7.6 näher ein.

Die thermodynamischen Potentiale werden im *Guggenheim-Quadrat* diagrammatisch zusammengefasst (Abb. 6.5). Die Anwendung dieses Schemas macht man sich am besten klar, indem man es neben Glg. 6.2.28 und Glg. 6.2.31 hält. Natürlich gibt es Merksätze.¹³⁵ Leider sind diese alle nicht so richtig schlau. Außerdem ist nicht klar, ob man die Merksätze zeilenweise oder im Kreis (im Uhrzeigersinn?) abarbeiten soll. Da kann man sich auch die Formeln selber merken.

Merke

- Wenn $A(T, V, \dots)$ oder $G(T, p, \dots)$ bekannt sind, kann man aus dieser Kenntnis alle anderen thermodynamischen Größen durch diverse Ableitungen erschließen.

6.3 Mathematische Werkzeuge

Im Folgenden werden Rechenregeln und formale Verfahren aufgesammelt, die z.T. schon an anderer Stelle erwähnt worden sind und die z.T. vermutlich in anderer Form schon bekannt sind. Ausnahme: Die Besprechung der Gibbs-Duhem-Formel wird verschoben auf den Zeitpunkt, zu dem das Beispiel eingeführt ist (Abschnitt 9.2).

6.3.1 Produkt-Regel

Gehe aus von der bekannten Produktregel $(f \cdot g)' = f' \cdot g + f \cdot g'$. Wir wechseln die Variablen ($f, g \rightarrow p, V$) und schreiben aus als

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T

Abb. 6.5
Das Guggenheim-Quadrat
en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic_square

¹³⁵ Z.B. „Schon unter Varus hatten früher/alle praktische(n) Germanen Taschenrechner“
Ein ganzer Strauß davon in Wikipedia, de.wikipedia.org/wiki/Guggenheim-Quadrat

$$\frac{d(p \cdot V)}{dt} = \frac{dp}{dt} V + p \frac{dV}{dt}$$

Man hätte statt nach t auch nach x oder nach irgendeiner anderen Variablen ableiten können, welche den Prozess steuert. Um unabhängig von dieser Variablen zu werden, kürzt man formal durch dx und geht zu den totalen Differentialen über:

$$d(p \cdot V) = Vdp + pdV$$

Glg. 6.3.2

6.3.2 Kettenregel für Funktionen von mehreren Variablen

Sei U eine Funktion von S und T und seien S und T wiederum Funktionen der Zeit. Die innere Energie hängt dann indirekt von der Zeit ab und sie tut das auf zwei Wegen. Es gilt

$$\frac{dU}{dt} = \left(\frac{dU}{dS} \right)_T \frac{dS}{dt} + \left(\frac{dU}{dV} \right)_S \frac{dV}{dt}$$

Glg. 6.3.3

Man muss also erstens die partiellen Ableitungen bilden und zweitens nachdifferenzieren, so wie die Kettenregel es verlangt. Wir kürzen erneut durch dt und erhalten

$$dU = \left(\frac{dU}{dS} \right)_T dS + \left(\frac{dU}{dV} \right)_S dV$$

Die Subskripte stellen klar, welche Variablen konstant bleiben sollen. Abb. 6.6 soll illustrieren, warum diese Angabe notwendig ist.

Normalerweise ist U eine Funktion der kanonischen Variablen S und V , mit der Folge dass gilt $dU = TdS - pdV$. So ist es normalerweise, aber man kann es auch anders machen. Der Satz von Gleichungen unten stellt den kanonische Formulierungen die nicht-kanonischen Formulierungen für die Potentiale U und H gegenüber:

Glg. 6.3.5

kanonisch	nicht kanonisch
$dU = TdS - pdV$	$dU = C_V dT + \pi_T dV$
$dH = TdS + Vdp$	$dH = C_p dT + \epsilon dp$

$\pi_T = (dU/dV)_T$ ist der innere Druck (Abschnitt 6.4). Der innere Druck ist ungleich dem Druck. $\epsilon = (dH/dp)_T$ ist der isotherme Drosselkoeffizient (Abschnitt 7.8). Wie man sieht, hat auch die nicht-kanonische Formulierung ihren Sinn.

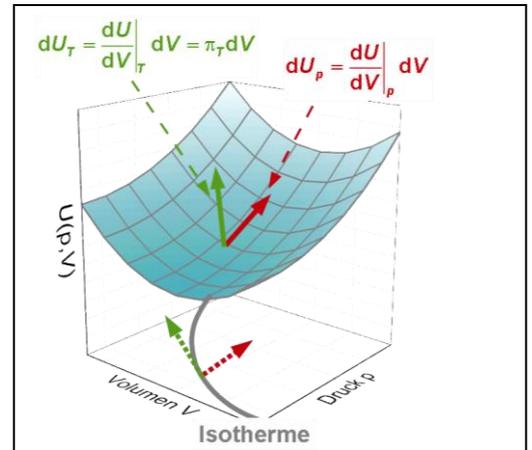


Abb. 6.6

Wenn eine Funktion von mehreren Variablen abhängt, muss bei der Ableitung nach einer Variablen stets klar sein, welche anderen Variablen (oder welche Kombinationen anderer Variablen) konstant bleiben. In diesem Beispiel könnte die konstant gehaltene Variable V sein, es könnte aber auch T sein. Ob V oder T konstant gehalten werden, macht einen Unterschied.

6.3.3 Wechsel zwischen verschiedenen konstant gehaltenen Variablen

Der Anschaulichkeit halber betrachten wir in dem folgenden Beispiel eine Funktion T (eine Temperatur) als Funktion der Zeit t (morgens steigt die Temperatur) und des Breitengrads B (im Süden ist es wärmer). Der Beobachter sitze unbewegt auf einem Schiff, welches nach Süden fährt. Unbewegt soll heißen, dass seine Position x relativ zum Schiff konstant bleibt. Wir betrachten diesen Fahrgast aus der Ferne und fragen uns, wie schnell es ihm warm wird. Das berechnen wir wie folgt

Glg. 6.3.6

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_x = \left(\frac{dT}{dt}\right)_B + \left(\frac{dT}{dB}\right)_t \left(\frac{dB}{dt}\right)_x$$

Der letzte Term ist die Geschwindigkeit, mit der das Schiff nach Süden fährt. Diese Gleichung wird in Abschnitt 6.4 angesetzt werden, wobei die Variablen der Fragestellung angepasst werden.

6.3.4 Der Inverter

Seien gegeben eine Funktion $y(x)$ und deren Umkehrfunktion $x(y)$. Achtung, terminologische Fußangel: Die Umkehrfunktion von $y(x)$ – auch oft $y^{-1}(x)$ genannt – ist *nicht* $1/y(x)$. Zum Beispiel ist die Umkehrfunktion von $\sin(x)$ auf dem Intervall $[-\pi, \pi]$ gegeben als $\arcsin(x)$, nicht $1/\sin(x)$. Siehe dazu auch Abb. 6.7 Die Inverter-Regel besagt, dass

Glg. 6.3.7

$$\left(\frac{dx}{dy}\right)_{y_0(x_0)} = \frac{1}{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x_0}}$$

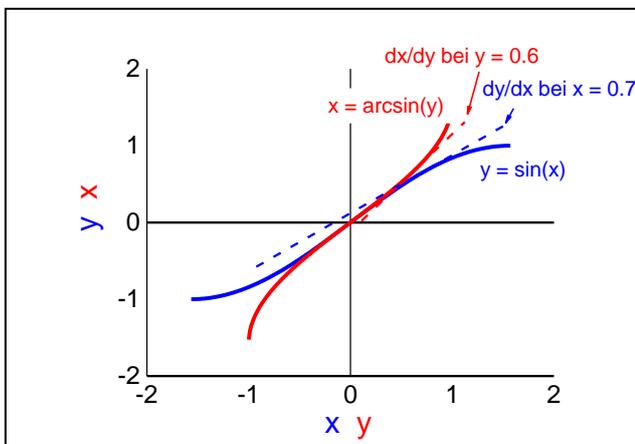


Abb. 6.7

Die Ableitung einer inversen Funktion $x(y)$ an einer Stelle y ist gegeben als $1/y'(x)$ mit $y(x)$ der Originalfunktion.

Achtung: In dieser Abbildung sind die Funktion und die inverse Funktion blau bzw. rot eingezeichnet. Die Rollen von x und y vertauschen sich dabei. Falls Sie schwarz/weiß ausgedruckt haben, können Sie die Zuordnung der Achsenbeschriftung schlecht erkennen.

Das macht man sich am besten anhand des Umstands klar, dass der Differential-Quotient der Limes des Differenzen-Quotienten ist:

Glg. 6.3.8

$$\left(\frac{dx}{dy}\right)_{y_0(x_0)} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta y}\right)_{y_0(x_0)} = \frac{1}{\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)_{x_0}}$$

6.3.5 Vertauschbarkeit der gemischten zweiten Ableitungen, Maxwell-Beziehungen

Wenn f eine Zustandsfunktion der unabhängigen Variablen x und y ist, vertauschen die gemischten zweiten Ableitungen:

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

Dieser „Satz von Schwarz“ wird in Abschnitt 13.6 begründet. Gemischte zweite Ableitungen kommen insbesondere als gemischte zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale vor. Diese Anwendungen des Satz von Schwarz führen den Namen „Maxwell-Relationen“:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dV}\right)_S &= \left(\frac{d}{dV}\left(\frac{dU}{dS}\right)_V\right)_S = \left(\frac{d}{dS}\left(\frac{dU}{dV}\right)_S\right)_V = -\left(\frac{dp}{dS}\right)_V \\ \left(\frac{dT}{dp}\right)_S &= \left(\frac{d}{dp}\left(\frac{dH}{dS}\right)_p\right)_S = \left(\frac{d}{dS}\left(\frac{dH}{dp}\right)_S\right)_p = \left(\frac{dV}{dS}\right)_p \\ -\left(\frac{dp}{dT}\right)_V &= \left(\frac{d}{dT}\left(\frac{dA}{dV}\right)_T\right)_V = \left(\frac{d}{dV}\left(\frac{dA}{dT}\right)_V\right)_T = -\left(\frac{dS}{dV}\right)_T \\ \left(\frac{dV}{dT}\right)_p &= \left(\frac{d}{dT}\left(\frac{dG}{dp}\right)_T\right)_p = \left(\frac{d}{dp}\left(\frac{dG}{dT}\right)_p\right)_T = -\left(\frac{dS}{dp}\right)_T \end{aligned}$$

Kein Zweifel: Es bedarf einer gewissen positiven Grundeinstellung, um diesen Apparat genießen zu können. Es mag sich jeder eine eigene Meinung bilden, ob die folgende Darstellung hilfreicher ist:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dV}\right)_S &= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{dp}{dS}\right)_V \\ \left(\frac{dT}{dp}\right)_S &= \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{dV}{dS}\right)_p \\ -\left(\frac{dp}{dT}\right)_V &= \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{dS}{dV}\right)_T \\ \left(\frac{dV}{dT}\right)_p &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{dS}{dp}\right)_T \end{aligned}$$

Eine Maxwell-Beziehung wird in Abschnitt 6.4 benutzt werden.

6.4 Der innere Druck des van-der-Waals-Gases

Das vdW-Gas unterscheidet sich vom idealen Gas durch – erstens – das Eigenvolumen der Moleküle (die molare Größe heißt b) und durch – zweitens – den sogenannten *Kohäsionsdruck* a/V^2 . Grundsätzlich ist der Kohäsionsdruck zu unterscheiden von dem „inneren Druck“ (letzterer Term synonym zu „Binnen-Druck“). Man nennt diese Größe π_T , definiert als

$$\pi_T := \left(\frac{dU}{dV}\right)_T$$

Nochmals: π_T ist mitnichten gleich $\partial U/\partial V$. $\partial U/\partial V$ ist zu verstehen als $(dU/dV)_S$, nicht als $(dU/dV)_T$.

Beachten Sie zunächst, dass der innere Druck des idealen Gases null ist. Die Innere Energie ist $U = 3/2 RT$ und hängt damit nicht vom Volumen ab. Das ist auch vom mikroskopischen Standpunkt her

plausibel. Das ideale Gas kennt keine Wechselwirkungen. Deshalb ist die Energie nicht davon abhängig, wie nahe sich die Partikel kommen. Der einzige Beitrag zur Inneren Energie ist die kinetische Energie. Das vdW-Gas kennt aber Wechselwirkungen und deshalb ist der innere Druck ungleich null. Konkret nimmt π_T gemäß Glg. 6.4.1 den Wert a/\bar{V}^2 an. Der innere Druck ist gleich dem Kohäsionsdruck. Dies zeigen wir im Folgenden.

Wir bringen zunächst eine Umrechnung von Ableitungen gemäß Abschnitt 6.3.3 zum Ansatz:

$$\pi_T = \left(\frac{dU}{dV} \right)_T = \left(\frac{dU}{dV} \right)_S + \left(\frac{dU}{dS} \right)_V \left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \frac{\partial U}{\partial V} + \frac{\partial U}{\partial S} \left(\frac{dS}{dV} \right)_T \quad \text{Glg. 6.4.2}$$

Im dritten Schritt wurde lediglich die Schreibweise geändert. Wir bringen nun mehrfach die Fundamental-Gleichungen (Glg. 6.2.28 und Glg. 6.2.31) zum Ansatz:

$$\pi_T = \frac{\partial U}{\partial V} + \frac{\partial U}{\partial S} \left(\frac{dS}{dV} \right)_T = -p + T \left(\frac{dS}{dV} \right)_T = -p + T \left(\frac{d}{dV} \left(-\frac{dA}{dT} \right) \right)_T \quad \text{Glg. 6.4.3}$$

Nun können wir gemäß Maxwell die Reihenfolge der gemischten Ableitungen vertauschen:

$$\pi_T = -p - T \left(\frac{d}{dT} \left(\frac{dA}{dV} \right) \right)_V \quad \text{Glg. 6.4.4}$$

Wir benutzen erneut die Fundamental-Gleichungen

$$\pi_T = -p + T \left(\frac{dp}{dT} \right)_V \quad \text{Glg. 6.4.5}$$

Wir setzen für p das vdW-Gesetz an:

$$\pi_T = - \left(\frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right) + T \left(\frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right) \right)_V \quad \text{Glg. 6.4.6}$$

Ausführen der Differentiation führt zum Ziel:

$$\pi_T = - \left(\frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right) + T \frac{R}{\bar{V}-b} = \frac{a}{\bar{V}^2} \quad \text{Glg. 6.4.7}$$

7 Kalorimetrie und Thermochemie

7.1 Allgemeines

Ein paar Bemerkungen zur Einordnung:

- In Abschnitt 6.2.4 wurde berichtet, dass die thermodynamische Triebkraft für Prozesse aller Art die Größe $\Delta_{\text{Prozess}}G$ ist. Diese Triebkraft kann man kalorimetrisch bestimmen (Abschnitt 7.2).
- Kalorimetrie ist oft ein einfacher Weg, um die Schmelztemperatur(en) und die Glastemperatur(en) von Materialien, Materialgemischen und Materialgemengen zu bestimmen (Abschnitt 7.3).
- Die meisten Phasenübergänge sind Ordnungs-Unordnungs-Übergänge. Ordnung kann man – wenn man will – anhand der Entropie quantifizieren und die Übergangsentropien kann man messen (Abschnitt 7.9).
- Die mittlere thermische Energie von Molekülen ist in etwa $1/2 k_B T$ (Abschnitt 3.1.4), wobei „in etwa“ darauf Rücksicht nimmt, dass es verschiedene Freiheitsgrade der Bewegung gibt. Der Begriff des Freiheitsgrades wird in Abschnitt 7.6 präzisiert. Die effektive Anzahl der Freiheitsgrade kann bestimmt werden.
- Unter Zuhilfenahme des Begriffs der Freiheitsgrade kann man die Lage der Adiabaten im pV-Diagramm verstehen (Abschnitt 7.7)
- Nachdem die spezifische Wärme bei konstantem Druck eingeführt ist und nachdem die formale Thermodynamik aufgeföhren wurde, kann man besprechen, wie die meisten Kühlschränke funktionieren (Abschnitt 7.8).

7.2 Bestimmung der thermodynamischen Triebkraft

Die Triebkraft für einen Prozess ist die Größe $\Delta_{\text{Prozess}}G$. Oft gibt es aber für Prozesse Energie-Landschaften wie in Abb. 7.1 gezeigt, die bewirken, dass der Prozess kinetisch inhibiert ist. Der Endzustand wird nicht erreicht, weil der Übergangszustand oder die Übergangszustände ein hohe freie Enthalpie haben. Bisweilen stellt ich die Frage, ob für einen bestimmten Prozess (z.B. eine Reaktion) eine thermodynamische Triebkraft überhaupt existiert und, falls ja, wie groß sie ist. Den Übergangszustand kann man möglicherweise mit Katalysatoren umgehen, aber kein Katalysator dieser Welt kann einen Prozess bewirken, der keine Triebkraft hat. Die Triebkraft kann man grundsätzlich kalorimetrisch bestimmen Abb. 7.2 skizziert.

Ein Kalorimeter enthält meist eine elektrische Heizung (seltener: auch eine Kühlung) und eine Vorrichtung zur Messung der Temperatur. Ein Problem bei der Konstruktion von Kalorimetern ist die Kontrolle der Wärmeströme zwischen Probe und Umgebung. Um diese gering zu halten, kann man die Wand gut isolieren (z.B. durch Verwendung eines Dewar-Gefäßes) oder man kann über eine elektronische Regelung Sorge dafür tragen, dass die Wand stets dieselbe Temperatur hat wie die Probe. Bei einem speziellen Typ von Kalorimetern heizt oder kühlt man so schnell, dass keine Zeit zum Austausch von Wärme bleibt. Schnelle Prozesse sind oft adiabatische Prozesse.

Wenn man solche Messungen sorgfältig über alle Temperaturen von $T = 0$ bis zur interessierenden Temperatur durchföhrt, kann man die absolute Enthalpie und die absolute Entropie (und damit auch die absolute Freie Enthalpie) gewinnen (Abb. 7.2). Die absolute Enthalpie eines Gases bei einer Temperatur T^* ist gegeben als

Glg. 7.2.1

$$H(T^*) = \int_0^{T_{\text{fus}}} C_p dT + \Delta_{\text{fus}} H + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_p dT + \Delta_{\text{vap}} H + \int_{T_{\text{vap}}}^{T^*} C_p dT$$

Der Index *fus* (von englisch „fusion“) steht für das Schmelzen. C_p ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck (Abschnitt 7.6). Für eine Flüssigkeit fällt die Verdampfung natürlich weg. Wenn es weitere Phasenübergänge gibt (suprafluid \rightarrow normal flüssig, verschiedene Kristallmodifikationen, flüssigkristalline Phasen,

...), müssen diese Übergangswärmen alle mit einbezogen werden. Die Formel für die Entropie ist analog zu Glg. 7.2.1. Man ersetzt lediglich C_p durch C_p/T und ΔH durch ΔS .

Zwei Bemerkungen zu Abb. 7.2:

- Man könnte in Abb. 7.2 die Nullpunkte der y-Achsen zu den Werten bei $T = 0$ setzen. Für die Entropie würde dies der starken Form des Dritten Hauptsatzes entsprechen. Oft verankert man aber die Skalen bei bestimmten Standard-Zuständen. Für die Bildung der Differenzen $\Delta_{\text{Prozess}}H$ und $\Delta_{\text{Prozess}}S$ spielt der Nullpunkt der Skalen keine Rolle.
- Die Übergangsentropien in Abb. 7.2 errechnet man aus den Übergangsenthalpien gemäß $\Delta_{\text{tr}}S = \Delta_{\text{tr}}H/T_{\text{tr}}$ (siehe Glg. 7.9.6).

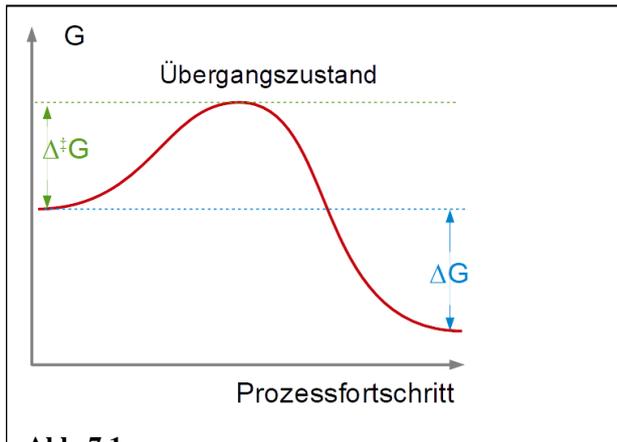


Abb. 7.1

Wenn für einen Prozess (z.B. eine Phasenumwandlung oder eine chemische Reaktion) ΔG negativ ist, gibt es eine thermodynamische Triebkraft für diesen Prozess. Er mag gleich wohl inhibiert sein, falls es einen Übergangszustand mit hoher Freier Enthalpie gibt.

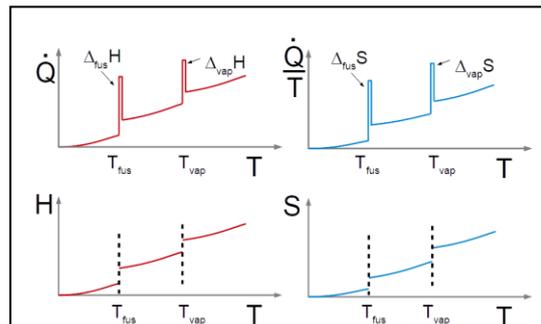


Abb. 7.2

Die Triebkraft für Prozesse kann man – zumindest grundsätzlich – ermitteln, indem man von $T = 0$ startend aufheizt und den Wärmefluss in die Probe misst. Aus der Integration von \dot{Q} folgt $H(T)$ Aus der Integration von \dot{Q}/T folgt $S(T)$. Die y-Achsen zeigen keine Nullpunkte, weil es verschiedene Konventionen gibt. Aus $H(T)$ und $S(T)$ errechnet man $G(T) = H(T) - TS(T)$. Die Differenzen zwischen zwei Zuständen bilden die Triebkraft ΔG aus Abb. 7.1.

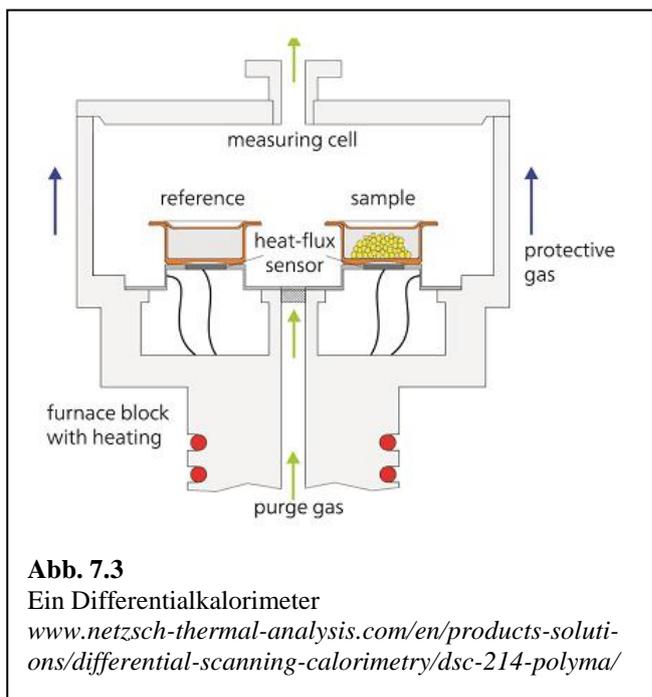
7.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die in Abb. 7.2 skizzierten Messungen sind langwierig. Genaue absolute Enthalpien und Entropien sind aber oft nicht das eigentliche Ziel der kalorimetrischen Messung. Oft interessiert man sich für die *Änderungen* der Wärmekapazitäten bei bestimmten Temperaturen und für die Übergangs-Enthalpien. Weiterhin interessiert man sich für die Übergangstemperaturen. Diese Messungen führt man oft an Mischungen oder Gemengen durch. Man erhält so mit relativ wenig Aufwand einen ersten Überblick über das Phasenverhalten.

Die Methode der Wahl ist die sogenannte Dynamische Differenzialkalorimetrie (englisch: „Differential Scanning Calorimetry“, DSC). Dieses Gerät ist in Abb. 7.3 dargestellt. Man versucht in diesem Kontext nicht, den Wärmefluss zur Umgebung zu eliminieren, sondern baut die Zelle symmetrisch aus zwei Pfannen auf. Die beiden Pfannen enthalten die Referenz-Probe und die Probe. Man geht davon aus, dass die Wärmeübertragung an die Umgebung auf beiden Seiten gleich abläuft. Man unterwirft Probe und Referenz der gleichen Temperatur-Rampe und normiert den Wärmestrom in die Probe auf den Wärmestrom in die Referenz. Die Probenmengen müssen klein sein (wenige Gramm), damit ein guter Wärmeübertrag von der Pfanne in die Probe gewährleistet ist.

Abb. 7.4 zeigt ein typisches Ergebnis. Dieses Thermogramm wurde an einem teilkristallinen Polymer erhalten. Es handelt sich um eine Aufheizkurve. Aufgenommene Wärme (" \dot{Q} ", „Endo“ für aufgenommen) als Funktion der Temperatur ist nach oben gezeichnet. Weil die Heizrate konstant ist, ist abseits der Phasenübergänge \dot{Q} proportional zu Wärmekapazität. Abb. 7.4 kann man auch ohne formale Thermodynamik verstehen:

- Bei 150°C sieht man die „Glas-Stufe“. An der Glasstufe steigt die Wärmekapazität, weil in der unterkühlten Flüssigkeit mehr ungeordnete Bewegung stattfindet als im Glas, mithin auch mehr Energie in dieser Bewegung enthalten sein kann. Wenn eine unterkühlte Schmelze durch den Glaspunkt hindurch abkühlt, kommt es zum „Einfrieren“ die betreffenden Freiheitsgrade. Welche Freiheitsgrade genau diese sind, mag interessant sein, wird aber von der DSC nicht ermittelt.
- Etwas oberhalb der Glasstufe sieht man einen starken Abfall von \dot{Q} . Es handelt sich nicht etwa um ein Minimum in der Wärmekapazität. Bei dieser Temperatur findet eine Kristallisation statt. Die Kristallisation ist exotherm, senkt also den Wärmefluss in die Probe. Diese Rekristallisation findet oft statt, weil die Kristallisation beim vorherigen Abkühlen oft nicht vollständig ist.
- Bei 339 °C sieht man einen zweiten Übergang, nämlich das Aufschmelzen der Kristalle, die sich in der vorhergehenden Kristallisation gebildet haben. Das Integral über diesen Peak ist Übergangs-Enthalpie. Die Schmelztemperatur wird recht präzise bestimmt, weil Kristalle beim Aufheizen so gut wie nie überhitzen.¹³⁶ Auch beim Schmelzen gibt es – genau wie bei der in Abschnitt 3.3 dargestellten Verdampfung – grundsätzlich einen metastabilen Bereich, aber das Schmelzen setzt trotzdem in der Regel schnell ein. Deshalb spricht man oft lieber vom „Schmelzpunkt“ als vom „Kristallisationspunkt“. Die Kristallisation setzt oft verzögert ein, das Schmelzen eher nicht.



Im Bereich der Kalorimetrie ist die technischen Entwicklung im Fluss. Man kann heute Kalorimetrie auch an sehr dünnen Filmen vornehmen. Diese bringt man auf sehr dünne Substrate mit entsprechend geringen Wärmekapazitäten auf (oft Silizium-Membranen, auf die auch die betreffende Elektronik aufgebracht wurde) und fährt schnelle Temperatur-Rampen. Auch Adsorptionswärmen werden gemessen. Dazu verwendet man kolloidale Dispersionen mit einer entsprechend großen Oberfläche. Oft ist die Oberfläche mit Rezeptoren funktionalisiert. Die interessierende Substanz, welche möglicherweise mit dem Rezeptor in Wechselwirkung tritt, gibt man in kleinen Portionen gepulst zu und vermisst die korrespondierenden Pulse der zugeführten Wärme. Diese Methode führt den Namen „isothermal titration calorimetry“ (ITC).

¹³⁶ Dafür gibt es zwei Begründungen. Zum einen liegt an der Oberfläche von Kristallen oft eine nanoskopisch dünne flüssige Schicht vor, welche das Schmelzen nukleiert. Siehe dazu auch Fußnote 162. Ein anderer Grund ist der „Seneca-Effekt“. Seneca sagte: „Es wäre ein Trost für unsere schwachen Seelen und unsere Werke, wenn alle Dinge so langsam vergehen würden, wie sie entstehen; aber wie dem so ist, das Wachstum schreitet langsam voran, während der Weg zum Ruin schnell verläuft.“ Unordnung zu schaffen, ist vergleichsweise leicht. Das hat auch Konsequenzen für die Kinetik von Phasenübergängen. Übrigens: Senecas Ausspruch wird oft auf den Verfall des römischen Reichs bezogen. Der zog sich aber lange hin.

Merke

- Die DSC wird vielfach benutzt, um einen Überblick über das Phasenverhalten von Materialien, Materialgemischen oder Materialgemengen¹³⁷ zu erhalten.

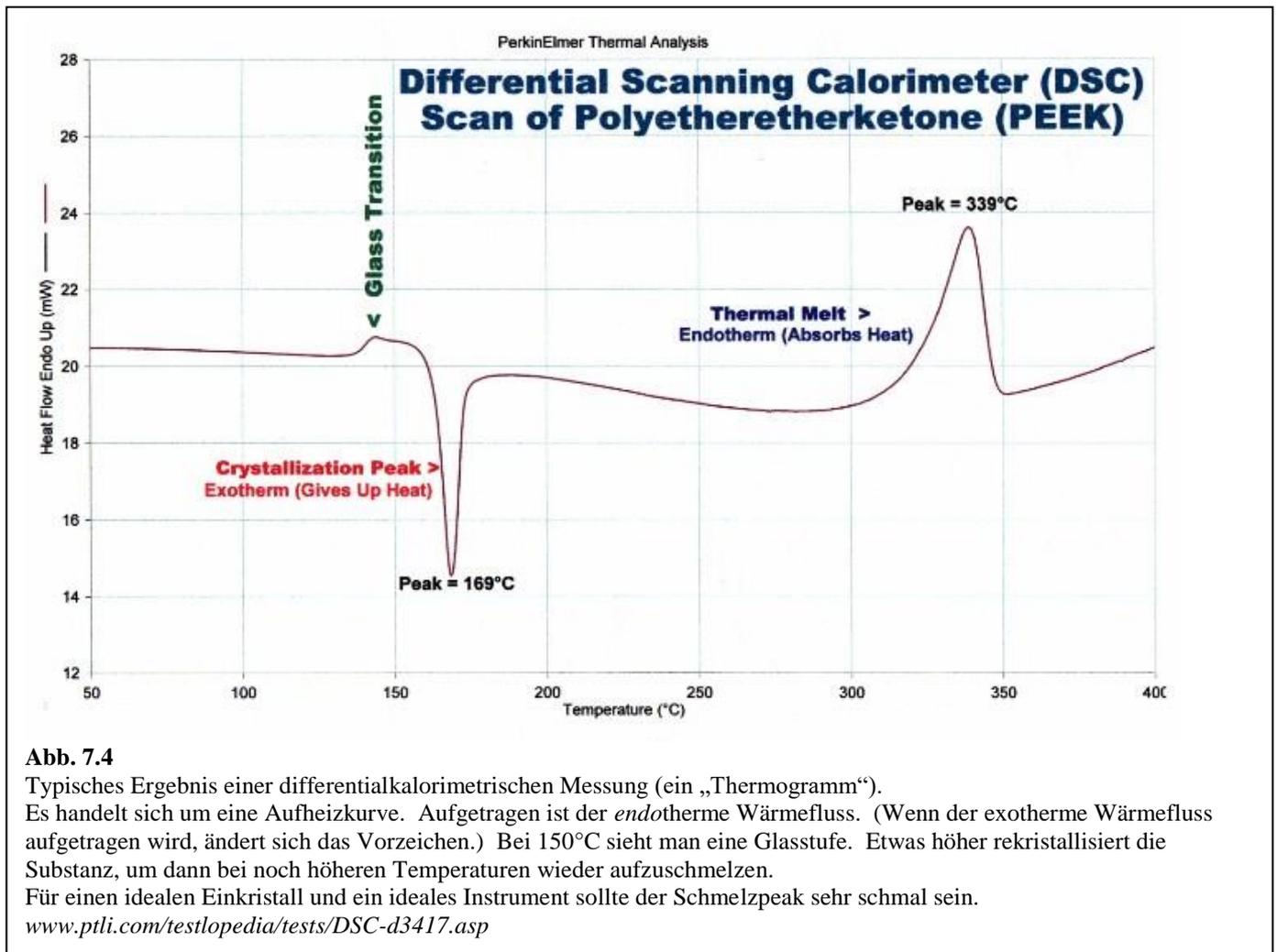


Abb. 7.4

Typisches Ergebnis einer differentialkalorimetrischen Messung (ein „Thermogramm“).

Es handelt sich um eine Aufheizkurve. Aufgetragen ist der *endotherme* Wärmefluss. (Wenn der *exotherme* Wärmefluss aufgetragen wird, ändert sich das Vorzeichen.) Bei 150°C sieht man eine Glasstufe. Etwas höher rekristallisiert die Substanz, um dann bei noch höheren Temperaturen wieder aufzuschmelzen.

Für einen idealen Einkristall und ein ideales Instrument sollte der Schmelzpeak sehr schmal sein.

www.ptli.com/testlopedia/tests/DSC-d3417.asp

7.4 Die spezifische Wärme

Wärme als „Energie in ungeordneter Bewegung“ ist in diesem Skript zum ersten Mal bei der Behandlung der Jouleschen Experimente besprochen worden (Abschnitt 5.2). Diese Experiment haben zum Ersten Hauptsatz geführt. Seinerzeit Zusammenhang war der Umstand, dass verschiedene Stoffe verschiedene spezifische Wärmen ($C_p = nc_p$) haben, eine Komplikation. Als der Erste Hauptsatz aufgestellt wurde, musste man immer mit dieser Materialkonstante von ΔT auf Q umrechnen ($Q = nc_p \Delta T$).

Die spezifische Wärme¹³⁸ von Stoffen ist zunächst ganz deutlich keine universelle Eigenschaft. Sie variiert zwischen den Stoffen. Sie variiert aber nicht sehr stark, und dies hat einen tieferen Grund. Zunächst rücken die Werte für die spezifische Wärme ganz erheblich zusammen, wenn man sie nicht auf das Gewicht

¹³⁷ Von einem „Gemenge“ spricht man, wenn die Durchmischung nicht perfekt ist. Bisweilen kann man Gemenge von Gemischen anhand der Kalorimetrie unterscheiden. Z.B. sieht man zwei separate Glasstufen, wenn zwei Glas-bildende Substanzen sich nicht molekular durchmischen haben.

¹³⁸ In diesem Skript ist die spezifische Wärme synonym mit der *molaren* Wärmekapazität. In der Literatur wird auch oft auf das Gewicht normiert.

des betreffenden Stoffs normiert, sondern auf die Anzahl der Moleküle. Dies in Abb. 7.5 geschehen. Achtung: Es würde auch Sinn machen, auf die Anzahl der Atome zu normieren. Dann wären die Werte für die zwei-atomigen Gase (H_2 , F_2 , etc.) nur halb so groß wie in der Abbildung.

Nachdem die Werte für die spezifische Wärme so wenig streuen,¹³⁹ vermutet man, dass in den verschiedenen Materialien ähnliche Verhältnisse bezüglich der Energie in ungeordneter Bewegung herrschen. Es variiert die Anzahl der Möglichkeiten für die ungeordnete Bewegung, aber diese Anzahl variiert nicht über viele Dekaden.¹⁴⁰

7.5 Spezifische Wärme von Festkörpern, Regel von Dulong-Petit

In Festkörpern findet ungeordnete Bewegung im Wesentlichen in Form von Gitterschwingungen statt, wobei auch die Schwingungen in Gläsern als „Gitterschwingungen“ gelten. Ähnlich ist es in Flüssigkeiten.

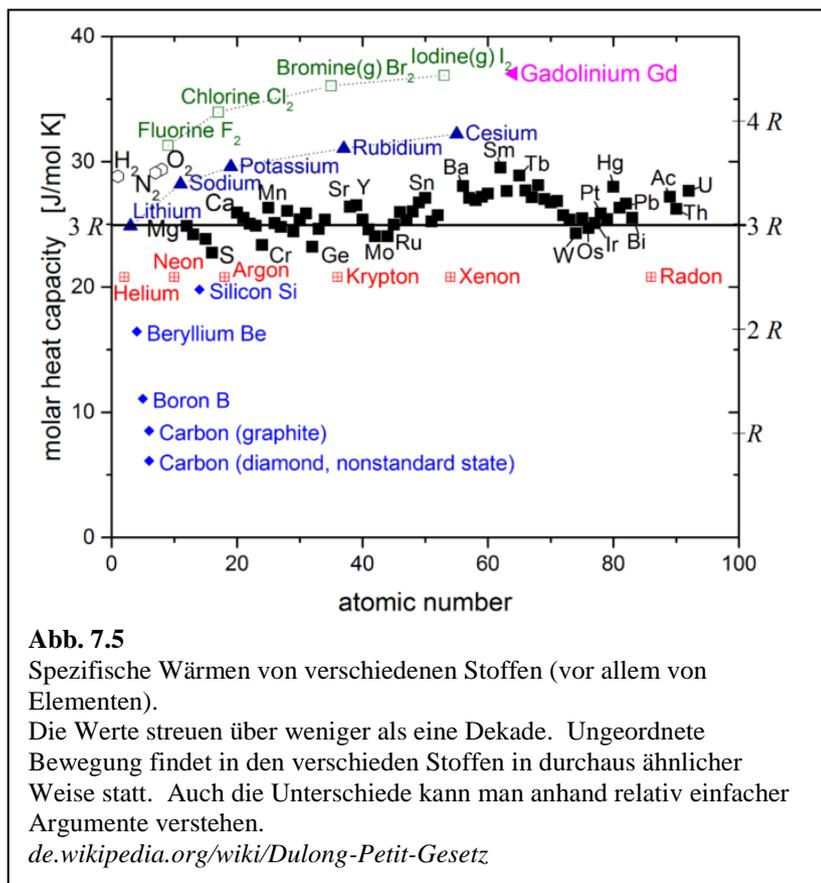
Die schwarzen Datenpunkte in Abb. 7.5 folgen Regel der Regel von Dulong und Petit. Für Festkörper sind die Anregungen (eng verwandt mit den „Freiheitsgraden“) im Wesentlichen die Schallwellen. Die Anzahl der möglichen Schallwellen entspricht dabei dem Dreifachen der Anzahl der Atome. Wenn die Schwingungen lokalisiert wären (sie sind es nicht), könnte jedes Atom entlang x , y , und z schwingen. Dann wäre die Anzahl der Freiheitsgrade 6 (Glg. 7.6.11). An dieser Anzahl ändert sich nichts, wenn die Bewegungen stattdessen kooperativ erfolgen (will sagen: als Schallwellen erfolgen).

An der Anzahl der Bewegungsmöglichkeiten ändert sich auch nicht viel, wenn einzelne Bewegungen doch eher lokal erfolgen. Lokal sind oft die intramolekularen Schwingungen. Man sieht sie in der IR-Spektroskopie (in der „Schwingungsspektroskopie“).

Die leichten Elemente (Bor, Diamant, ...) weichen von dieser Regel nach unten ab, weil bei ihnen auch die manche Schallwellen quantenmechanisch eingefroren sind, so wie manche Schwingungen in Molekülen (Abschnitt 7.6).

Zwei Randbemerkungen:

- Das quasi-freie Elektronengas in Metallen macht aus Gründen, die in der Quantenmechanik liegen, meist einen eher kleinen Beitrag zur spezifischen Wärme. Ausnahmen sind die Alkali-Metalle (Abb. 7.5).
- Bei Gadolinium (mit seiner anomal hohen spezifischen Wärme) gibt es magnetische Beiträge zu c_p .



¹³⁹ Hier wird die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen von der Diskussion ausgenommen. Bei sehr tiefen Temperaturen nehmen die Wärmekapazitäten stark ab, und sie tun das für die verschiedenen Stoffe verschieden. Diese Abnahme ist auch in Abb. 7.2 gezeigt. Siehe dazu auch Abschnitt 5.18.

¹⁴⁰ Tiefe Temperaturen sind von diesem Argument ausgenommen, siehe das Ende von Abschnitt 5.19. Dort sind die Bewegungen eingefroren.

Merke

- Für Festkörper bestehen die Freiheitsgrade vor allem aus den akustischen Schwingungen. Für hinreichend schwere Atome gilt die Regel von Dulong-Petit ($c_p \approx 3RT$).

7.6 Die spezifische Wärme von Gasen

Die spezifische Wärme von *einatomigen* Gasen ist weitgehend universell. Das zeigt auch Abb. 7.5. Die spezifische Wärme der Edelgase bei genügend hoher Verdünnung liegen alle sehr nahe bei $5/2 RT$.¹⁴¹ Für die einatomigen Gase gibt es mit der kinetischen Energie der Translation nur einen Beitrag zur Inneren Energie. Wie schon in Abschnitt 3.2 ausgeführt, ist die kinetische Energie der Translation gegeben als

Glg. 7.6.1

$$\varepsilon_{\text{trans}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

Der Gleichverteilungssatz (begründet in Abschnitt 5.17) besagt, dass die mittlere Energie eines Moleküls, dessen Energie-Funktion nur quadratische Beiträge enthält, gegeben ist als

Glg. 7.6.2

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T f$$

f ist hier die Anzahl der Freiheitsgrade. Hier gibt es eine Quelle für ein potentiell Missverständnis. Ein „Freiheitsgrad“ im Sinne des Gleichverteilungssatzes (den wir gleich anwenden) ist ein quadratischer Beiträge zur Energie-Funktion. Man könnte meinen, jede Möglichkeit der ungeordneten Bewegung entspreche einem Freiheitsgrad. Diese Sicht ist nicht völlig falsch, aber man muss zwei Dinge bedenken:

- Wenn die Bewegung in einem parabolischen Potential erfolgt (für Schwingungen oft eine gute Näherung), dann korrespondieren zu jeder Schwingungsmode *zwei* Freiheitsgrade, nämlich die zugeordnete kinetische Energie und die zugeordnete potentielle Energie.¹⁴²
- Wenn die Bewegung nicht in einem parabolischen Potential erfolgt (wie das zum Beispiel für Ion und Gegenion in einem Elektrolyten der Fall ist), dann gilt auch der Gleichverteilungssatz nicht.

Wir beziehen die Energie auf das Mol und leiten nach der Temperatur ab:

Glg. 7.6.3

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{d}{dT} (nN_A \langle \varepsilon \rangle) \right)_V \\ &= \left(\frac{d}{dT} \left(nN_A \frac{1}{2} k_B T f \right) \right)_V \\ &= \frac{3}{2} nR \end{aligned}$$

¹⁴¹ Die schweren Edelgase haben einen gegenüber $5/2 RT$ ganz leicht erhöhten Wert von c_p . Dieser geht auf die intermolekularen Wechselwirkungen zurück. Die großen Atome haben eine stärkere attraktive Wechselwirkung miteinander als die kleinen Atome.

¹⁴² Die kinetische und potentielle Energie in der Schwingung sind gleich groß. Dies kennt man vom Pendel. Dort wandelt sich periodisch kinetische Energie in potentielle Energie und zurück.

Im letzten Schritt wurden die Relationen $R = N_A k_B$ und $f = 3$ benutzt. C_V ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Man rechnet gerne auf molare Wärmekapazitäten (auf „spezifische Wärmen“) um und notiert diese mit kleinem c .

Glg. 7.6.4

$$c_V = \bar{C}_V = \frac{3}{2} R$$

Im ersten Schritt wurde an die sonst in diesem Skript verwendete Notation erinnert. (Molare Größen erhalten einen Querbalken.)

Das wirft die Frage auf, warum wir in Abb. 7.5 einen Wert von $5/2 R$ für die spezifische Wärme vorfinden. Das liegt daran, dass in Abb. 7.5 die molaren spezifischen Wärmen *bei konstantem Druck* c_p eingetragen sind. Diese sind einfacher zu messen. Der Unterschied zwischen $c_p = 5/2 R$ und $c_V = 3/2 R$ erklärt sich aus der Druck-Volumen-Arbeit (gegeben als $\int p dV$), die das Gas an der Umgebung leistet, während es erwärmt wird.¹⁴³

Glg. 7.6.5

$$c_p = c_V + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = c_V + p \frac{d}{dT} \frac{RT}{p} = c_V + R$$

Es ist also

Glg. 7.6.6

$$c_p - c_V = R$$

Einsetzen in den Gleichverteilungssatz ergibt

Glg. 7.6.7

$$c_p = \frac{1}{2} R (f + 2) = \frac{5}{2} R$$

Die Rotationsenergie ist in der klassischen Mechanik gegeben als

Glg. 7.6.8

$$\epsilon_{rot} = \frac{1}{2} I_{xx} \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \omega_z^2$$

I ist das *Massenträgheitsmoment* des betreffenden Körpers. Auf den ersten Blick scheint es sich bei dieser Formel um das Analog der entsprechenden Formel für die Translation (Glg. 7.6.1) zu handeln. Insbesondere gibt es drei quadratische Beiträge zur Energie-Funktion. Es gibt aber zwei Komplikationen.

Erstens ist das Massenträgheitsmoment nicht ein Skalar wie Masse sondern ein Tensor zweiter Stufe. Tensor-Algebra bleibt hier außen vor. Ein Tensor ist ein Objekt mit zwei Indizes, welches sich unter Koordinaten-Transformation in einer bestimmten, wohlgeordneten Weise verhält. Das Massenträgheitsmoment ist ein symmetrischer Tensor ($I_{ij} = I_{ji}$). Symmetrische Tensoren kann man „diagonalisieren“. Damit ist ge-

¹⁴³ Allgemein gilt $c_p - c_V = \alpha_p^2 T / (\kappa_T \bar{V})$ mit α_p dem isobaren Wärmeausdehnungs-Koeffizienten und κ_T der isothermen Kompressibilität. Der Beweis findet sich in dem Lehrbuch von Atkins in Kapitel 2.3.2.

meint, dass man ein Koordinatensystem finden kann, in dem alle Tensor-Elemente außer den Diagonal-Elementen (letztere gegeben als I_{xx} , I_{yy} und I_{zz}) gleich null sind. Dies betreffenden Achsen sind die „Hauptachsen der Rotation“. Diese Hauptachsen gilt es zunächst zu finden. Glg. 7.6.8 gilt nur, wenn die x -Achse, die y -Achse und die z -Achse die Hauptachsen der Rotation sind. Im Allgemeinen ist das Auffinden der Hauptachsen nicht trivial. Für einfache Moleküle kann man sich aber von der Symmetrie leiten lassen. Für zweiatomige Moleküle ist die eine Hauptachse die Symmetrie-Achse des Moleküls, die beiden anderen Hauptachsen stehen senkrecht dazu. Wenn die Hauptachsen gefunden sind, errechnet sich das Trägheitsmoment als

Glg. 7.6.9

$$I_{xx} = \sum_{\text{Atome } i} m_i r_{i,x}^2$$

m_i ist die Masse des betreffenden Atoms. $r_{i,x}^2$ ist der Abstand des betreffenden Atoms von der x -Achse. Man beachte: Es ist der Abstand von der betreffenden Drehachse, nicht der Abstand zum Massenschwerpunkt. Die Formeln für I_{yy} und I_{zz} sind analog zu Glg. 7.6.9. Es müssen nur für $r_{i,x}$ die anderen Abstände ($r_{i,y}$ und $r_{i,z}$) eingesetzt werden. Nur für sehr symmetrische Moleküle wie z.B. das Methan oder das Schwefelhexafluorid sind alle drei Trägheitsmomente gleich groß.

Damit kommen wir zur zweiten Komplikation. Die Rotations-Energie ist gequantelt, so wie alle anderen Energien auch. (Auch die Translations-Energie ist gequantelt, aber die betreffenden Quanten sind so klein, dass man die Quantelung ignorieren darf.) Die Quanten der Rotations-Energie sind – bis auf die eine Ausnahme, die wir gleich besprechen – so klein, dass man (bei Raumtemperatur) die Rotation klassisch behandeln darf. Betrachte zunächst *gewinkelte* Moleküle (alle Moleküle außer den linearen Molekülen¹⁴⁴). Für diese Moleküle tritt die Ausnahme nicht ein. Es gibt drei Rotations-Freiheitsgrade und die Rotations-Energie leistet einen Beitrag von $3/2 R$ zur spezifischen Wärme, genau wie die Translations-Energie auch. Bei linearen Molekülen entspricht der Rotation um die Hauptachse eine Rotation der Elektronen um die betreffenden Kerne. Die Elektronen haben aber nur sehr kleine Massen und damit wird das Trägheitsmoment sehr klein. Wenn das Trägheitsmoment sehr klein wird, werden die Energiequanten der Rotation groß. Der Beweis dieses Sachverhalts erfolgt in der Quantenmechanik.¹⁴⁵ Wir für fast alle elektronischen Anregungen, sind auch für die Rotation die Quanten der Energie wesentlich größer als die thermische Energie $k_B T$. Die Rotation findet bei Raumtemperatur nicht statt. Dieser Freiheitsgrad ist „eingefroren“. Man schreibt:

Glg. 7.6.10

$$c_{V,rot} = \frac{1}{2} RT f_{rot}$$

Die Anzahl der Rotations-Freiheitsgrade f_{rot} ist 2 für lineare Moleküle und 3 für die anderen.

Die bringt uns zu den Schwingungen. Betrachten wir zunächst niederfrequente Schwingungen. Für Moleküle in der Gas-Phase sind solche niederfrequenten Schwingungen genau genommen etwas hypothetisch, denn niederfrequente Schwingungen treten vor allem bei großen und schweren Molekülen auf. Diese großen und schweren Moleküle liegen aber meist fest oder flüssig vor. Wir betrachten den Fall trotzdem. Für niederfrequente Schwingungen sind die Energiequanten (gegeben als $h\nu$ mit h dem Planckschen Wirkungsquantum und ν der Frequenz) klein gegen $k_B T$. Man darf sie klassisch behandeln. Nun ist mit jeder

¹⁴⁴ Zu den linearen Molekülen zählen z.B. H_2 , N_2 , O_2 und CO_2 .

¹⁴⁵ Der Quantelung unterliegt nicht die Winkelgeschwindigkeit ω , sondern das Drehimpuls-Quadrat, L^2 . Man schreibt $E_{rot} = L^2/(2I)$. Wenn das Quantum von L^2 fest ist, steigt das Quantum von E_{rot} mit sinkenden I .

einer Schwingung sowohl eine potentielle, als auch eine kinetische Energie verknüpft. Für beide Anteile gilt der Gleichverteilungssatz. Sei die Anzahl dieser niederfrequenten Schwingungsmoden n_{vib} . Dann ist der Beitrag der Schwingungen zur spezifischen Wärme

Glg. 7.6.11

$$c_{V,vib} = \frac{1}{2} RT f_{vib} = \frac{1}{2} RT 2n_{vib} = RTn_{vib}$$

Für ein hypothetisches Molekül, welches nur niederfrequente Schwingungen ausführt, ist damit

Glg. 7.6.12

$$c_V = \frac{1}{2} RTf = \frac{1}{2} RT(f_{trans} + f_{rot} + 2n_{vib})$$

$$c_p = \frac{1}{2} RT(f_{trans} + f_{rot} + 2n_{vib} + 2)$$

Es gilt $n_{vib} = 3N_{Atom} - 6$ für die gewinkelten Moleküle und $n_{vib} = 3N_{atom} - 5$ für die linearen Moleküle. N_{Atom} ist hier die Anzahl der Moleküle. Diese Formel begründet sich darin, dass die drei Translations-Freiheitsgrade, die Anzahl der Rotations-Freiheitsgrade und die Anzahl der Schwingungsmoden zusammen $3N_{Atom}$ ergeben müssen. Übungsaufgabe: Machen Sie sich klar, welche Schwingungsmoden es für das CO₂ Molekül und für das H₂O-Molekül gibt.

Das eine Molekül, welches Glg. 7.2.1 besonders gut erfüllt, ist das Iod-Molekül (oben rechts in Abb. 7.5). Die Schwingungsfrequenzen von Molekülen werden gewöhnlich nicht in Hz angegeben sondern in Wellenzahlen. Die Wellenzahl ist die inverse Wellenlänge, meist mit dem Buchstaben $\tilde{\nu}$ (nu-Schlinge) und meist in Einheiten von cm^{-1} . ($\tilde{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$ entspricht $\lambda = 100 \mu\text{m}$.) Man gelangt von Energien zu Wellenzahlen, indem durch hc teilt (c die Lichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum). An dieser Stelle muss man sich merken, dass $k_B T / (hc)$ bei Raumtemperatur 207.22 cm^{-1} entspricht. Die Schwingungs-Bande von I₂ liegt bei 112 cm^{-1} , also unterhalb von $k_B T / (hc)$.

Die Quantum der Schwingung von I₂ ist also so klein, dass diese Schwingung bei Raumtemperatur eher nicht eingefroren ist. Man darf daher – ausgehend von Glg. 7.6.12 – eine spezifische Wärme von etwa $5R = 41.6 \text{ J}/(\text{mol K})$ erwarten. Der experimentelle Wert liegt tiefer (Abb. 7.5) aber nicht viel tiefer. Wenn man entlang der Reihe I₂ → Br₂ → Cl₂ → F₂ → H₂ die Massen der Atome sinken lässt, werden die Schwingungen immer hochfrequenter, die Energiequanten in der Schwingung werden größer, und das Ausmaß der Einfrierens steigt. Für H₂ (die Schwingungsfrequenz liegt bei 4400 cm^{-1} , also weit oberhalb von $k_B T / (hc)$) ist die Schwingung bei Raumtemperatur weitgehend eingefroren. Dann erwartet man eine spezifische Wärme von $4R = 33.3 \text{ J}/(\text{mol K})$. Der Blick auf Abb. 7.5 zeigt, dass der experimentelle Wert erneut etwas tiefer liegt. Das liegt daran, dass für dieses spezielle sehr leichte Molekül auch die Rotation um die Achse senkrecht zur Symmetrie-Achse teilweise eingefroren ist.¹⁴⁶

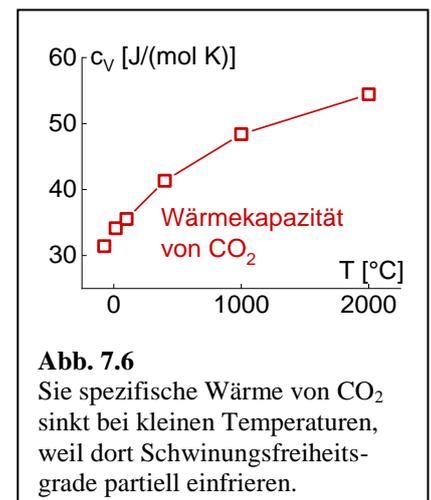


Abb. 7.6
Sie spezifische Wärme von CO₂ sinkt bei kleinen Temperaturen, weil dort Schwingungsfreiheitsgrade partiell einfrieren.

¹⁴⁶ Genau genommen handelt es sich hier um eine zweite Ausnahme von der Regel, dass die Rotation von Molekülen bei Raumtemperatur klassisch behandelt werden darf. Diese spezielle Rotation findet nicht um die Symmetrie-Achse statt, aber das Massenträgheitsmoment dieses Moleküls (H₂) ist so klein, dass diese Rotation erneut partiell eingefroren ist ($E_{rot} = L^2 / (2I)$).

Um das Jahr 1900 gab es eine weitverbreitete Meinung dahingehend, dass die Physik im Großen und Ganzen verstanden sei. Der Elektromagnetismus, die Himmelsmechanik und die kinetische Gastheorie hatten zu spektakulären Erfolgen geführt. An diesem klaren Himmel gab es einzelne kleine Wolken. Einzelne Sachverhalte wollten sich in dieses Bild nicht einfügen. Zu diesen gehörten die spezifischen Wärmen der molekularen Gase. Die spezifischen Wärmen der atomaren Gase (i.W. der Edelgase) kann man klassisch verstehen, die spezifischen Wärmen der molekularen Gase jedoch nicht.

Merke

- Für das ideale Gas gilt die Relation $c_p = c_v + R$.
- Gemäß dem Gleichverteilungssatz gilt $c_v = 1/2 Rf$ mit f der Anzahl der Freiheitsgrade.
- Ein „Freiheitsgrad“ ist ein quadratischer Beitrag zur Energie-Funktion.
- Es gibt stets 3 Translations-Freiheitsgrade. Für Moleküle gibt es 2 oder 3 Rotations-Freiheitsgrade, je nachdem, ob sie linear sind oder nicht. Die Rotation eines linearen Moleküls um die Symmetrie-Achse ist eine elektronische Anregung. Sie ist aus quantenmechanischen Gründen eingefroren.
- Zu jeder Schwingung gehören 2 Freiheitsgrade (je einer für die kinetische und für die potentielle Energie).
- Schwingungen sind oft partiell eingefroren.

7.7 *Adiabatische Expansion von Gasen*

Wir hatten im Zusammenhang mit dem Carnot-Prozess (Abschnitt 5.3) aufbauend auf der Skaleninvarianz postuliert, dass für adiabatische Prozesse die Temperatur und das Volumen über ein Potenzgesetz miteinander verknüpft sein müssen. Es muss gelten $VT^\beta = const$ mit β einem Exponenten, der offen bleiben konnte und offen blieb. Diese Lücke schließen wir jetzt. β ist gleich $c_v/R = f/2$ mit f der Anzahl der Freiheitsgrade. Wegen dem partiellen Einfrieren sind für f auch nicht ganzzahlige Werte erlaubt.

Für die adiabatische Expansion ist die Abnahme der Wärme gleich der an der Umgebung geleisteten Arbeit:

Glg. 7.7.1

$$\delta U = \delta W$$

$$C_v dT = -pdV$$

Achtung: Es muss die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v eingesetzt werden, weil die Arbeit auf der rechten Seite separat behandelt wird. Man könnte sich den Prozess auch als eine Folge von zwei Teilprozessen vorstellen. Zunächst wird bei konstanter Temperatur expandiert. Dabei wird die Wärmemenge δQ zugeführt, um die Arbeit zu kompensieren. Danach wird – bei konstantem Volumen – um δQ abgekühlt, damit beide Prozesse in der Summe adiabatisch sind.

Wir verwenden das ideale Gasgesetz:

Glg. 7.7.2

$$C_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

Umstellen ergibt:

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

Glg. 7.7.3

Gesucht ist eine Funktion $V(T)$, welche diese Differential-Gleichung erfüllt. Wir wenden wir die Methode der „Trennung der Variablen“ an. Damit ist eine Umstellung von Glg. 7.7.3 gemeint dahingehend, dass V und dV nur links vorkommen sollen, während T und dT nur rechts vorkommen:

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{nR} \frac{dT}{T}$$

Glg. 7.7.4

An dieser Stelle erinnern wir uns an Glg. 7.6.12 und benennen die Größe $C_V/(nRT)$ um in $f/2$ mit f der Anzahl der Freiheitsgrade.

Man hat sich daran gewöhnt, dass man mit Gleichungen immer auf beiden Seiten dasselbe machen muss, damit sie richtig bleiben. Man darf etwas dazu addieren, man darf einen Faktor anmultiplizieren ... und man darf auch integrieren:

$$\int_{V_{ini}}^{V_{fin}} \frac{dV}{V} = -\frac{f}{2} \int_{T_{ini}}^{T_{fin}} \frac{dT}{T}$$

Glg. 7.7.5

Die Stammfunktion zu $1/x$ ist der $\ln(x)$. Dies führt zu

$$\ln V_{fin} - \ln V_{ini} = -\frac{f}{2} (\ln T_{fin} - \ln T_{ini})$$

$$\ln V_{fin} + \frac{f}{2} \ln T_{fin} = \ln V_{ini} + \frac{f}{2} \ln T_{ini} = const$$

$$V_{fin} T_{fin}^{f/2} = const$$

Glg. 7.7.6

Damit ist gezeigt, dass $VT^{2/f}$ konstant ist.

Man rechnet Glg. 7.9.8 gewöhnlich noch um in eine Beziehung zwischen p und V . Es gilt $pV^\gamma = const$ mit $\gamma = c_p/c_v$ dem „Adiabaten-Exponenten“. Dies führt uns zur Adiabate im pV -Diagramm (Abb. 7.8). Die Umrechnung erfolgt gemäß

$$VT^{f/2} = const$$

$$V^{2/f} T = const$$

$$V^{2/f} pV = const$$

$$V^{1+2/f} p = V^{(f+2)/f} pconst$$

Glg. 7.7.7

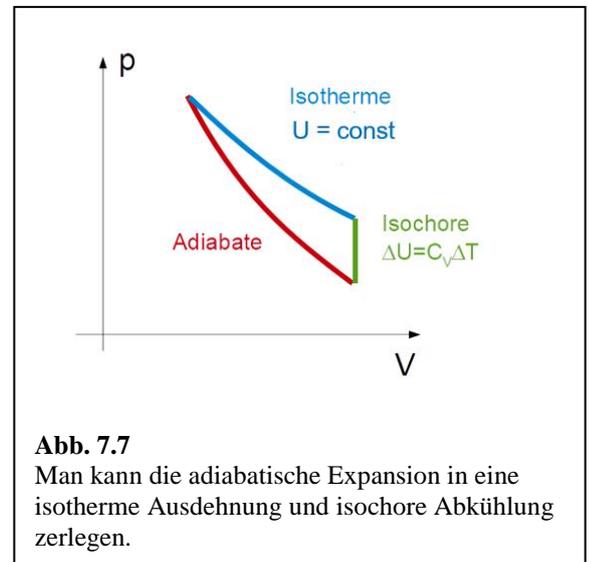


Abb. 7.7

Man kann die adiabatische Expansion in eine isotherme Ausdehnung und isochore Abkühlung zerlegen.

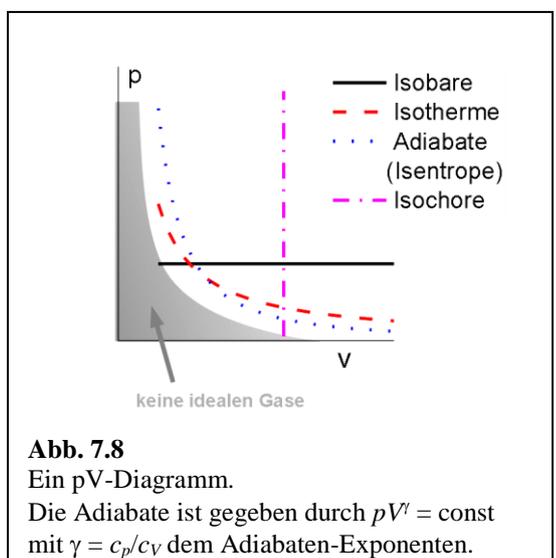


Abb. 7.8

Ein pV -Diagramm.

Die Adiabate ist gegeben durch $pV^\gamma = const$ mit $\gamma = c_p/c_v$ dem Adiabaten-Exponenten.

Im zweiten Schritt wurde das ideale Gasgesetz benutzt. Es ist aber

Glg. 7.7.8

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{R(f+2)}{Rf} = \frac{f+2}{f}$$

Damit gilt

Glg. 7.7.9

$$pV^\gamma = pV^{c_p/c_v} = \text{const}$$

Merke

- Für ideale Gase erfolgt die adiabatische Expansion gemäß $pV^\gamma = \text{const}$ mit $\gamma = c_p/c_v$ dem Adiabaten-Koeffizienten.

7.8 Der Joule-Thomson-Effekt

Ist das reale Gas eine Komplikation, die man seufzend hinnimmt? Nicht ganz. Bei der Besprechung der Wärmepumpen¹⁴⁷ in Abschnitt 5.18 hat man das Arbeitsmedium Arbeit gegen einen externen Druck leisten lassen. So kann man es machen. Manchmal ist es zielführender, das Medium Arbeit gegen den *inneren* Druck leisten zu lassen. Dies nur mit realen Gasen, bei idealen Gasen ist der innere Druck null. Dieser Weg nutzt den sogenannten Joule-Thomson-Effekt. Unter den Anwendungen sind die Abkühlung von Schlag-sahne beim Ausschäumen aus einer Druckflasche, die Herstellung von Trockeneis, sowie die Luftverflüssigung gemäß dem Linde-Verfahren. Abb. 7.9 zeigt eine Skizze des Linde-Verfahrens. Die Abkühlung erfolgt hinter dem Entspannungsventil. Ein Teil des abgekühlten Gases kondensiert als flüssige Luft auf dem Boden des Gefäßes aus. Der andere Teil wird zurückgeführt und wärmt sich auf, indem er das unter Druck stehende Gas kühlt. Danach wird das Arbeitsgas komprimiert und heizt sich zu einer Temperatur auf, die höher ist als die Ausgangstemperatur. Diese Wärme wird an die Umgebung abgeführt und der Zyklus beginnt von Neuem.

Zunächst eine Erklärung des Joule-Thomson-Effekts in Prosa. Für reale Gase gibt es attraktive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Bei hoher Dichte und hinreichend geringer Temperatur halten sich die Moleküle relativ häufig in der Potential-Mulde auf, die das Potential-Abstands-Gesetz vorhersagt (Abb. 7.10). Wenn das Volumen steigt, verlässt bisweilen ein Teil der Moleküle diese Potentialmulde. Die dafür benötigte Energie wird dann der kinetischen Energie des Gases entzogen und das Gas kühlt ab.

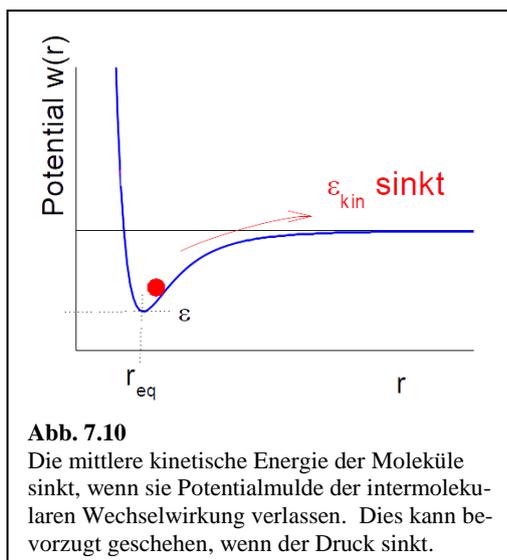
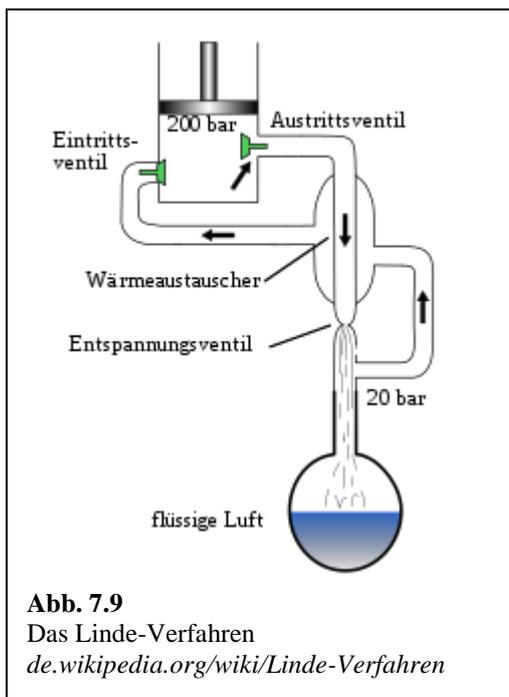
Dieses Argument kommt nicht zu Geltung, wenn:

- der Druck und die Dichte zu hoch sind. Diese Situation tritt rechts in Abb. 7.12 ein.
- die Temperatur so hoch ist, dass die Partikel die Potentialmulde gar nicht bemerken (oben in Abb. 7.12).
- die Temperatur so gering ist, dass die Partikel in der Potentialmulde verbleiben, auch wenn das Volumen zunimmt (unten in Abb. 7.12).¹⁴⁸

¹⁴⁷ Wärmepumpen sind immer gleichzeitig Kältemaschinen.

¹⁴⁸ Für den letzten Fall ist nicht zwingend einleuchtend, dass der Term a/\hat{V}^2 vernachlässigbar ist. An dieser Stelle kommen die einfachen Argumente an ihre Grenzen.

Für andere Wertepaare von Druck und Temperatur *steigt* die Temperatur. Mit ganz einfachen Worten ist diese nicht erklärt, aber es sei trotzdem eine Erklärung ohne Gleichungen angedeutet. Das Gas tritt durch die Membran, weil sich links und rechts zwei Stempel bewegen und weil das Gas gegen diese bewegten Wände stößt. Beim Stoß mit einer bewegten Wand wird nicht nur Impuls übertragen, sondern auch Energie. Beim idealen Gas sind die Stoßraten so, dass im Mittel die kinetische Energie, die links aufgenommen wird, rechts auch wieder abgegeben wird. Ein Eigenvolumen der Moleküle verändert die Stoßraten. Um das einzusehen, ersetze man in Glg. 3.2.1 den Term N/V durch $N/(V - nb)$. Die veränderten Stoßraten (links und rechts verschieden) verändern die Energiebilanz.



Im Folgenden beschreiben wir im Folgenden aus thermodynamischer Sicht und stellen eine Beziehung zu dem van-der-Waals Gesetz her. Vorher ist aber eine etwas diffizile Umformung nötig..

Man beobachtet einen Abnahme der Temperatur mit dem Druck bei konstanter Enthalpie. Der Joule-Thomson Koeffizient ist definiert als

Glg. 7.8.1

$$\mu_{JT} := \left(\frac{dT}{dp} \right)_H$$

Es soll im Folgenden μ_{JT} in Beziehung gesetzt werden zu den Parametern a und b aus dem vdW-Gesetz. Vorbereitend beweisen wir die Relation

Glg. 7.8.2

$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1)$$

α_p ist der isobare Wärmeausdehnungs-Koeffizient:

Glg. 7.8.3

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

Starte von der infinitesimalen Enthalpie dH :

Glg. 7.8.4

$$0 = dH = TdS + Vdp$$

Schreiben für dS :

Glg. 7.8.5

$$dS = \left(\frac{dS}{dT} \right)_p dT + \left(\frac{dS}{dp} \right)_T dp$$

Einsetzen ergibt

Glg. 7.8.6

$$dH = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p dT + \left(\frac{dS}{dp} \right)_T dp + Vdp$$

Der erste Term enthält die Wärmekapazität bei konstantem Druck, denn

Glg. 7.8.7

$$T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = C_p$$

Für den zweiten Term wenden wir eine der Maxwell-Relationen an (Glg. 6.3.10)

Glg. 7.8.8

$$\left(\frac{dS}{dp} \right)_T = - \left(\frac{d}{dp} \left(\frac{dG}{dT} \right)_p \right)_T = - \left(\frac{d}{dT} \left(\frac{dG}{dp} \right)_T \right)_p = - \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

Der letzte Term enthält den isobaren Wärme-Ausdehnungskoeffizienten

Glg. 7.8.9

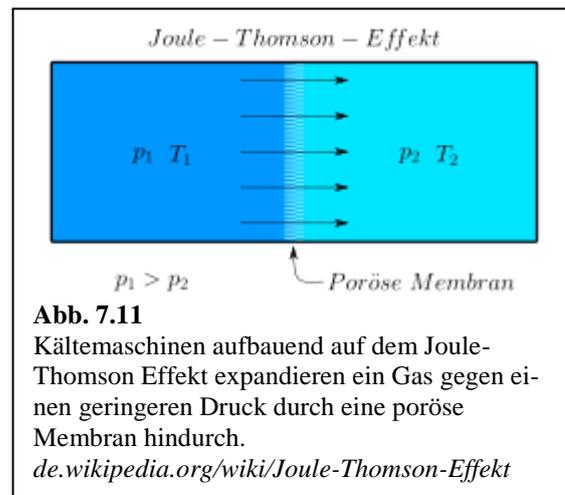
$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \alpha_p V$$

Wir erinnern uns, dass der Prozess isenthalpisch ist und setzen dH zu null:

Glg. 7.8.10

$$0 = C_p dT + V(-T\alpha_p + 1)dp$$

Auflösen nach dT/dp führt zu Glg. 7.8.2.



Übungsaufgaben:

- Man könnte auch hinter dem Stopfen eine Heizung anordnen, welche die Temperatur konstant hält. Zeigen Sie, dass für diese Konfiguration gilt $(dH/dp)_T = -\mu_{JT}C_p$. Die Größe $(dH/dp)_T$ ist der „isotherme Drosselkoeffizient“.¹⁴⁹
- Zeigen Sie, dass für das ideale Gas gilt $\alpha_p = 1/T$ und deshalb $\mu_{JT} = 0$.

Ausgehend von Glg. 7.8.2 bringen wir nun die vdW-Gleichung (in verkürzter Form) zur Anwendung. Die vdW-Gleichung ist $(p + a/\bar{V}^2)(\bar{V} - b) = RT$. Wir formen Glg. 7.8.2 etwas um

Glg. 7.8.11

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{dV}{dT} \right)_p - V \right) = \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{d\bar{V}}{dT} \right)_p - \bar{V} \right)$$

Wenn man die vdW-Gleichung nach V auflöst, ergibt sich leider ein sehr komplizierter Ausdruck. Deshalb beschränken wir uns auf mäßige Dichten und benutzen wir die Virial-Entwicklung. Damit werden wir leider nur die „obere Inversionstemperatur“ finden und diese wird – abweichend von Abb. 7.12 – nicht vom Druck abhängen.

Wie in Fußnote 64 gezeigt, ist der 2. Virial-Koeffizient des vdW-Gases gegeben als $b - a/(RT)$. Es folgt

$$\frac{p\bar{V}}{RT} \approx 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{\bar{V}}$$

Glg. 7.8.12

Wir finden für das molare Volumen

$$\bar{V} \approx \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{RT}{p} \frac{1}{\bar{V}} \approx \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

Glg. 7.8.13

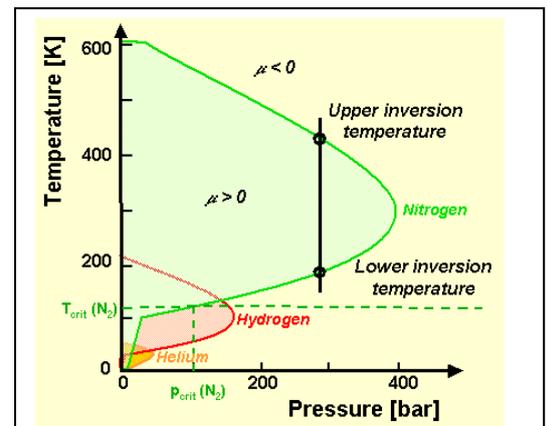


Abb. 7.12

Temperatur-Druck-Bereiche mit positiven und negativen Joule-Thomson-Koeffizienten. casey.brown.edu/chemistry/misspelled-research/crp/Edu/Documents/00_Chem201/6_thermodyn_pot/6_thermodyn_pot-frames.htm

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass auch für das reale Gas in etwa gilt $pV = nRT$. Wir setzen ein in Glg. 7.8.11:

Glg. 7.8.14

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{d\bar{V}}{dT} \right)_p - \bar{V} \right) = \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) \right)_p - \left(\frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) \right) \\ &= \frac{1}{c_p} \left(T \frac{R}{p} - \left(\frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) \right) = -\frac{1}{c_p} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \end{aligned}$$

Bei hohen Temperaturen ist a/RT unbedeutend und μ_{JT} wird negativ. Soweit wird Abb. 7.12 bestätigt. Für die anderen Bereiche der Abbildung hätten wir die volle vdW-Gleichung benötigt, was hier unterbleibt

Wenn man den Term a/\bar{V}^2 in der vdW-Gleichung vernachlässigt, kann man auch einfacher zu dem Ergebnis $\mu_{JT} = -b/c_p$ gelangen. Der Prozess ist isenthalpisch, $\Delta H = 0$:

¹⁴⁹ Lösungsweg: Betrachte einen isenthalpischen Prozess: $0 = dH = (dH/dp)_T dp + (dH/dT)_p dT = (dH/dp)_T dp + C_p dT$

Leite diesen Ausdruck bei konstantem H nach p ab.

Glg. 7.8.15

$$0 = \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Für ΔU hatten im Umfeld von Abb. 7.7 (siehe auch Glg. 7.7.1) die Relation $\Delta U = C_V \Delta T$ gefunden. Für das Volumen setzen wir ein

Glg. 7.8.16

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} + nb$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} + nb$$

Damit wird Glg. 7.8.15 zu

Glg. 7.8.17

$$0 = \Delta U + \Delta(pV) = nc_V \Delta T + nRT_2 + p_2 nb - nRT_1 - p_1 nb$$

$$= n(c_V + R)\Delta T + nb\Delta p$$

Es folgt

Glg. 7.8.18

$$\Delta T = \frac{nb\Delta p}{n(c_V + R)} = -\frac{b}{c_p} \Delta p$$

Oder in differenzieller Form

Glg. 7.8.19

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dp} \right)_H = -\frac{b}{c_p}$$

Merke

– Die meisten technischen Kältemaschinen führen die Kühlung durch eine Arbeit gegen den *inneren* Druck herbei.

7.9 Übergangs-Enthalpien

7.9.1 Temperatur-Abhängigkeit der Enthalpien von Phasenübergängen und Reaktionen

Je nach Druck können Phasenübergänge durchaus bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. Diesen Sachverhalt kennt man vom Schnellkochtopf, der bei Temperaturen $> 100^\circ\text{C}$ gart, indem er einen Druck aufbaut. Weiterhin kann es aber bei der Kristallisation auch zu einer Unterkühlung kommen. Auf diesen Vorgang sind wir schon Abschnitt 4.4 gestoßen, als wir Gläser besprochen haben.

Nachdem die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, kann man sie für beide Phasen separat definieren. Seien die Enthalpien der Phasen α und β bei einer Temperatur T_{ref} bekannt.¹⁵⁰ Dann kann man die molaren Enthalpien bei einer anderen Temperatur errechnen als

¹⁵⁰ Phasen erhalten in diesem Skript griechische Indizes (α , β , γ , ...).

Glg. 7.9.1

$$\bar{H}_\alpha(T) = \bar{H}_\alpha(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p,\alpha} dT$$

$$\bar{H}_\beta(T) = \bar{H}_\beta(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p,\beta} dT$$

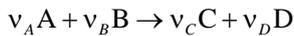
Die Temperatur-Abhängigkeit der Übergangs-Enthalpie ergibt sich durch Differenz-Bildung

Glg. 7.9.2

$$\Delta_r \bar{H}(T) = \Delta_r \bar{H}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta c_p dT$$

Dies ist das *Kirchhoffsche Gesetz*. Ein ganz analoges Gesetz gilt auch für Reaktions-Enthalpien. Für Reaktionen muss man allerdings noch die stöchiometrischen Koeffizienten berücksichtigen. Sei die Reaktion gegeben als

Glg. 7.9.3



ν sind die stöchiometrischen Koeffizienten. Dann ist Δc_p gegeben als

Glg. 7.9.4

$$\Delta c_p = \nu_C c_p(C) + \nu_D c_p(D) - \nu_A c_p(A) - \nu_B c_p(B)$$

Allgemeiner schreibt man

Glg. 7.9.5

$$\Delta c_p = \sum_J \nu_J c_p(J)$$

Dabei sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte negativ zu zählen.

Das Kirchhoffsche Gesetz (Glg. 7.9.5) wird meistens in seiner Anwendung auf Reaktionswärmern (statt Übergangswärmern, wie in Glg. 7.9.5) zitiert.

Bisweilen rechnet man Übergangs-Enthalpien auf „Standard-Bedingungen“ um, auch dann wenn eine der beiden Phasen bei diesen Bedingungen gar nicht stabil ist. Das tut man der Vergleichbarkeit halber. Die Standard-Temperatur ist in diesem Zusammenhang meist $T = 298.15 \text{ K}$. Auch die Schmelzwärme von Eis kann man – wenn man will – bei $T = 298.15 \text{ K}$ angeben, indem man das unten erläuterte Kirchhoffsche Gesetz zur Anwendung bringt.¹⁵¹

Merke

- Die Übergangs-Enthalpien (von chemischen Reaktionen und von Phasenübergängen) hängen von der Temperatur ab. Man kann von einem bekannten Wert für eine bestimmte Temperatur auf eine andere Temperatur umrechnen, wenn man die spezifischen Wärmen beider Phasen bzw. der Produkte und Edukte kennt.

¹⁵¹ Dazu muss man die spezifische Wärme des hypothetischen Eises bei $T > 0^\circ\text{C}$ abschätzen.

7.9.2 Enthalpie von Phasenübergängen

Übergänge zwischen diesen Phasen sind einem festen Wertepaar von Druck und Temperatur zugeordnet. Meistens springen bei dieser Temperatur die physikalischen Parameter (wie z.B. die Dichte, die Steifigkeit, oder der Brechungsindex). Wenn es Phasengrenzflächen gibt, sind diese nahezu molekular scharf. Dass die Übergänge scharf sind, ist nicht trivial. Jeder Kristall hat Defekte. Es wäre grundsätzlich vorstellbar, dass mit steigender Temperatur die Anzahl der Defekte immer weiter zunimmt, solange bis die Bezeichnung „Flüssigkeit“ diesem Stoff eher gerecht werden würde als die Bezeichnung „Kristall“. So ist es aber *nicht*. Die Kristallisation ist ein *hoch-kooperativer* Prozess. Der Energiegewinn durch Kristallisation stellt sich nur ein, wenn viele Moleküle gemeinsam in die geordnete Phase übergehen.

Der Übergang zwischen einem neutralen Gas und einem Plasma ist ein Gegenbeispiel (ist kein Phasenübergang). Die Eigenschaften von Plasmen sind zwar ganz andere als die Eigenschaften von neutralen Gasen, aber der Ionisationsgrad steigt *kontinuierlich* mit der Temperatur an. Das Ausmaß der Ionisation ist Ausdruck eines Reaktions-Gleichgewichts zwischen neutralen Molekülen einerseits und Ionen und Elektronen andererseits. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich bei hohen Temperaturen hin zu einem höheren Grad der Ionisierung. Die Reaktionen, die chemischen Gleichgewichten zugrunde liegen, laufen dagegen weitgehend unabhängig voneinander (also nicht kooperativ) ab.

Wie in Abschnitt 6.2.3 diskutiert, strebt die Gibbssche Freie Enthalpie stets zum Minimum. Bei Phasenkoexistenz muss deshalb die *Differenz* der Freien Enthalpien der beiden Phasen null sein:

Glg. 7.9.6

$$\Delta_{tr}G = \Delta_{tr}H - T_{tr}\Delta_{tr}S = 0$$

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}}$$

Der Index „*tr*“ steht für „transition“, also „Übergang“. Solche Indizes werden in diesem Skript immer hinter dem Δ notiert. Bei der Übergangstemperatur entspricht also die Übergangs-Enthalpie $\Delta_{tr}H$ stets dem Produkt aus der Übergangstemperatur T_{tr} und der Übergangs-Entropie, $\Delta_{tr}S$.

Die allermeisten Übergänge in der physikalischen Chemie sind Ordnungs-Unordnungsübergänge, wobei die Phase bei tieferer Temperatur die geordnetere Phase ist. Der Entropie-Unterschied ist vermittels Glg. 7.9.6 aus der Übergangswärme und der Übergangs-Temperatur experimentell zugänglich. Es ist aber alles andere als trivial, diesen Messungen theoretische Rechnungen gegenüber zu stellen, welche das Ausmaß der Ordnung (der Negentropie) in beiden Phasen quantifizieren würde und so eine quantitative Vorhersage über $\Delta_{tr}S$, $\Delta_{tr}H$ und die Übergangstemperatur machen würden. In groben Zügen ist stets klar, worin die betreffende Ordnung besteht (periodische Ordnung in Kristallen, Nahordnung in Flüssigkeiten, Orientierungsordnung in nematischen Flüssigkristallen, usw.). Dieser Ordnung ist aber eine große Vielfalt von Fluktuationen (wie z.B. die Gitterschwingungen) überlagert, deren Auswirkung auf die Entropie durchaus kompliziert sind. In den allermeisten Fällen ist es nicht möglich, ausgehend von den grundlegenden Prinzipien der Physik anhand von Computer-Simulation eine Schmelztemperatur vorherzusagen. Dies liegt an der Kooperativität. Wenn man ein Bild über die Paar-Wechselwirkungen zwischen den involvierten Molekülen gewonnen hat, ist damit noch lange keine Beschreibung der betreffenden kondensierten Phasen gewonnen. Dieses ungenaue Bild über das Phasenverhalten in kondensierter Materie, welches man mit Computer-Simulationen erhält, ist durchaus mit einem Datum versehen. Das ist derzeit so.

Der Mehrzahl der Phasenübergänge, die den Chemiker interessieren, ist mit Diskontinuitäten in der Ordnung, der Entropie und der Enthalpie verbunden. Dies sind die sogenannten Phasenübergänge erster

Ordnung (Abb. 7.13). Phasenübergänge erster Ordnung sind mit einer Übergangsenthalpie verbunden. Über verschiedene Übergänge dieser Art und die zugeordneten Enthalpien verschaffen wir uns weiter unten einen Überblick.

- Für Phasenübergänge erster Ordnung gibt es weiterhin
- Phasenkoexistenz
 - endliche Grenzflächen-Energien
 - metastabile Zustände (Unterkühlen, Überhitzen, ...)
 - homogene und heterogene Nukleation

Es gibt auch die sogenannten „Phasenübergänge zweiter Ordnung“. Phasenübergänge zweiter Ordnung sind stets mit einem kritischen Punkt verbunden. Bei den Phasenübergängen zweiter Ordnung hängen der Ordnungsparameter, die Entropie und die Enthalpie stetig von der Temperatur ab. Ein Beispiel ist der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf am kritischen Punkt. Später werden wir als ein weiteres Beispiel die Entmischung am kritischen Punkt diskutieren. Auch der Ferromagnetismus ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung.

Eine Randbemerkung: Übergangs-Enthalpien kann man auch auf nicht-kalorimetrischen Wege bestimmen, wenn man von der Temperatur-Abhängigkeit von Koexistenz-Bedingungen ausgeht. Darauf kommen wir im Kontext des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts in Abschnitt 8.3 zurück.

Merke

- Fast alle Phasenübergänge sind Ordnungs-Unordnungsübergänge. Dabei ist der Sprung der Entropie leider oft in Bezug auf die Änderung der Ordnung nicht sehr deskriptiv.
- An Phasenübergängen gilt $\Delta_{tr}H = T_{tr}\Delta_{tr}S$.
- Für die Phasenübergänge erster Ordnung sind der Ordnungsparameter, die Enthalpie und die Entropie an der Übergangstemperatur unstetig. Für Phasenübergänge erster Ordnung gibt es Phasenkoexistenz, endliche Grenzflächen-Energien, metastabile Zustände, sowie homogene und heterogene Nukleation.

7.9.3 Die Troutonsche Regel

Weiter oben wurde formuliert, dass man sich schwertut, Übergangs-Entropien in der kondensierten Materie ausgehend von den grundlegenden Prinzipien der Physik quantitativ auszurechnen. Für den Flüssig-Gas-Übergang liegen die Dinge anders. Hier gilt die Troutonsche Regel:

Glg. 7.9.7

$$\Delta_{vap}\bar{H}^\ominus \approx 80 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times T_B$$

T_B ist die Siedetemperatur. Vordergründig mag die Trouton-Regel als eine Aussage über die Verdampfungs-Enthalpie erscheinen, aber hinter dieser Regel steht gemäß Glg. 7.9.6 eine Aussage die Verdampfungs-Entropie. Diese ist gemäß Trouton in etwa $10.5 R$.

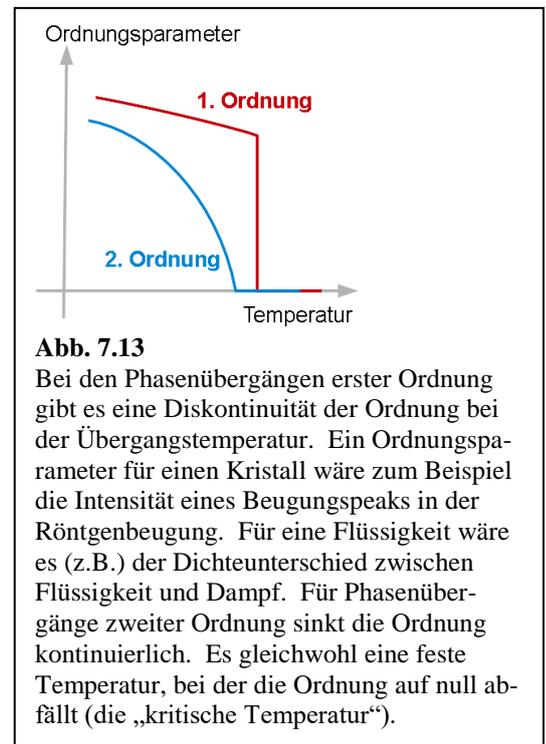
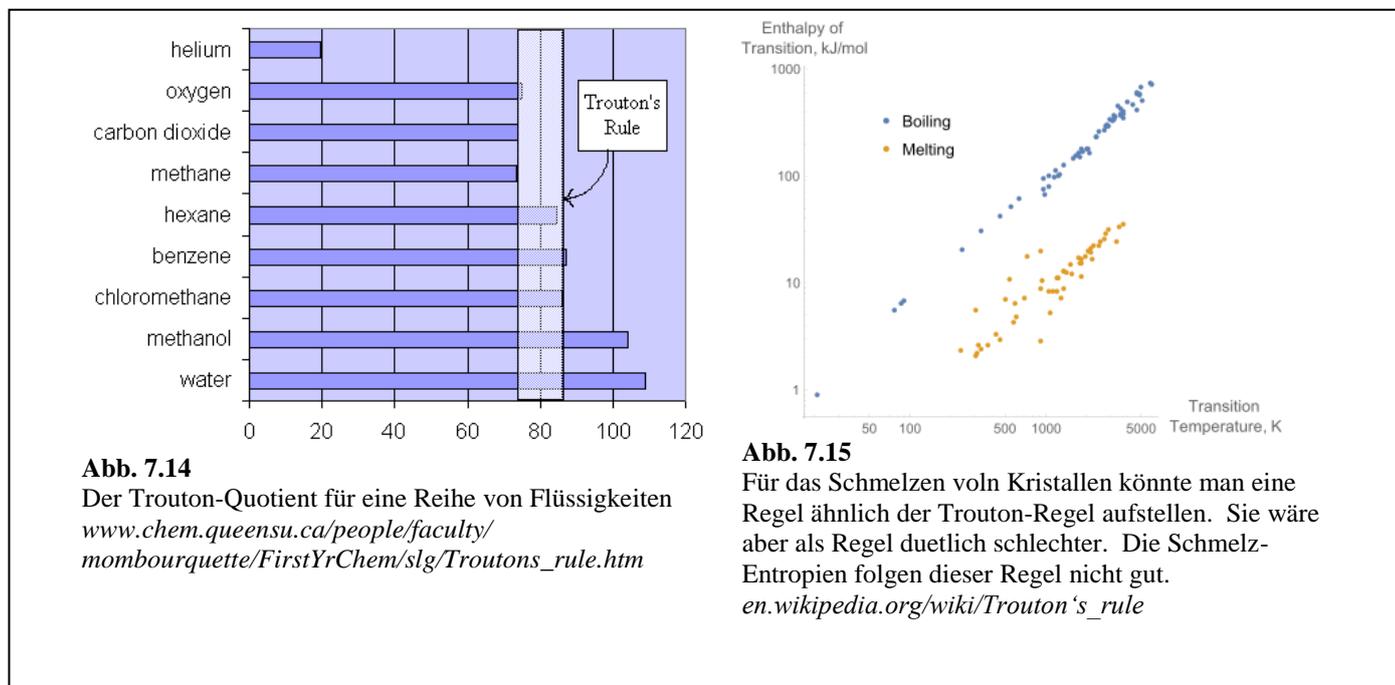


Abb. 7.14 zeigt den Trouton-Quotienten für eine Reihe von Flüssigkeiten. Die Ausnahmen sind die alten Bekannten. Wasser ist besonders hoch geordnet. Bei Helium gibt es Quanteneffekte. Es spielt bei Helium auch eine Rolle, dass die Entropie des Helium-Gases bei diesen sehr tiefen Temperaturen kleiner ist als die Entropie der Gase in der Nähe von Raumtemperatur.



7.9.4 Born-Haber-Kreisprozesse

Weil die Enthalpie eine Zustandsgröße ist, müssen sich die Übergangsenthalpie stets als Differenzen zwischen den Enthalpien der beiden Zustände schreiben lassen. Insbesondere muss die Summe aller Übergangs-Enthalpien in einem Kreisprozess null ergeben. Diese Überlegung steht hinter den Born-Haber-Kreisprozessen. Über solche Kreisprozesse sind auch Übergangs-Enthalpien zugänglich, deren direkte Messung umständlich ist. Dazu zählt die Gitter-Enthalpie der Salzkristalle.

Wenn man ein Salz verdampft, entsteht nicht das Plasma aus den konstituierenden Ionen. Dafür sind die interionischen Wechselwirkungen zu stark. Man kann aber Gase aus Ca-Atomen und Cl₂-Molekülen ionisieren. Das kann man durch Wärmezufuhr bewerkstelligen. Die Photo-Ionisation ist aber der einfache Weg. An dieser Stelle berührt die Kalorimetrie die Spektroskopie. Wenn man Wechselwirkung zwischen Molekülen vernachlässigen darf,¹⁵² dann ist die Übergangsenthalpie gerade das Produkt aus der Avogadro-Konstante und der Energie, die jedem einzelnen Atom oder Molekül zugeführt werden muss, damit die chemische Reaktion eintritt. Eine Ionisation kann in diesem Kontext als eine chemische Reaktion zählen.

Ionisation kann durch Licht hervorgerufen werden. Gemäß der Quantenmechanik, muss das Licht dafür aber eine bestimmte Mindestfrequenz haben, denn die Energie eines Photons ist gegeben durch $h\nu$ mit h dem Planckschen Wirkungsquantum und ν der Frequenz. $h\nu$ muss größer oder gleich der Ionisations-Energie sein, damit die Ionisierung eintritt. So kann man die Ionisations-Energie über optische Spektroskopie (genauer: Röntgen-Spektroskopie) bestimmen.

¹⁵² Die Energie dieser Wechselwirkungen ist auch in kondensierter Materie oft klein im Vergleich zu den Reaktions-Enthalpien.

Es zeigt sich, dass die Gitter-Enthalpien von Salzkristallen ebenso hoch oder sogar höher sind, als die Energien von kovalent gebundenen Festkörpern wie Silizium oder Diamant. Trotzdem löst sich Salz in Wasser auf. Für Kochsalz (NaCl) beträgt die Gitterenergie -787 kJ/mol, für Diamant ist sie 710 kJ/mol, und für Gold (ein Metall) beträgt sie -350 kJ/mol.¹⁵³ Die ionische Bindung, die kovalente Bindung und die metallische Bindung sind die drei stärksten Wechselwirkungen in der Chemie. Man fasst sie oft als die „chemischen Bindungen“ zusammen. Diese Nomenklatur überdeckt den Sachverhalt, dass die zugrundeliegenden Mechanismen, recht verschieden sind. Ultimativ gehen alle drei Mechanismen auf die Oktett-Regel zurück. Für Salzkristalle induzierte die Oktett-Regel einen Elektronen-Übertrag. Es entstehen Ionen und die gegenseitig geladenen Ionen ziehen sich an. Im Falle der kovalenten Bindung führt die Oktett-Regel zu geteilten Elektronen-Paaren. Dass die Gitter-Energie von Diamant vergleichbar ist mit der Gitter-Enthalpie von Ionenkristallen, ist insofern nicht erstaunlich, als beide Wechselwirkungen letztlich elektrischer Natur sind. Die metallische Bindung geht – vor allem – auf die sogenannte Delokalisations-Energie zurück.

Salze lösen sich in Wasser auf, weil die *Hydratations-Enthalpie* einige 100 kJ/mol beträgt. (Bei mehrvalenten Ionen kann es sich auch um mehrere 1000 kJ/mol handeln.) Auch für andere Lösungsmittel gibt es bisweilen eine „Solvatations-Enthalpie“. Man spricht von „assoziierenden“ Lösungsmitteln. Die Hydratations-Enthalpie ist die Solvatations-Enthalpie des Wassers.

Merke

- Man kann Enthalpien von Übergängen auch indirekt bestimmen, in dem man das System durch eine Reihe von anderen Übergänge führt, die zu demselben Endzustand führt wie der zu untersuchende Übergang.
- Die Enthalpien von Reaktionen in einer Gasphase kann man auch spektroskopisch, z.B. durch Photo-Ionisation bestimmen.
- Die Gitter-Enthalpien von ionischen Kristallen, kovalent gebundenen Festkörpern, und Metallen liegen im Bereich von einigen 100 kJ/mol.
- Für Ionen in Wasser ist die Hydratations-Enthalpie einige 100 kJ/mol.

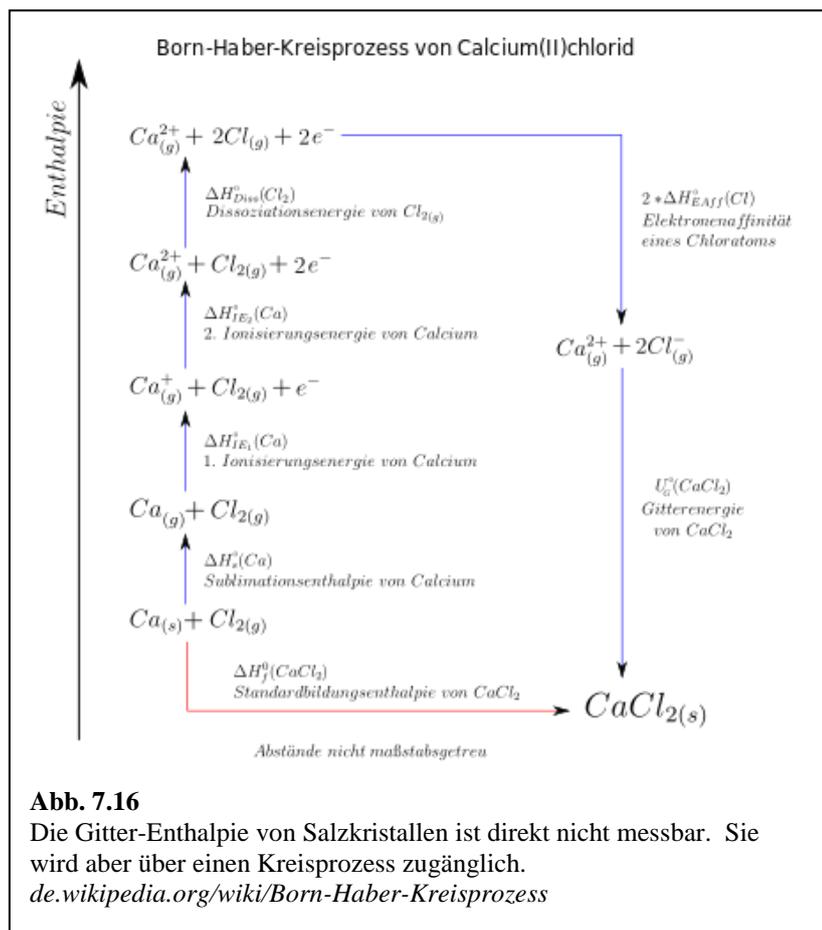


Abb. 7.16

Die Gitter-Enthalpie von Salzkristallen ist direkt nicht messbar. Sie wird aber über einen Kreisprozess zugänglich.

7.9.5 Exkurs: Ionisierungs-Enthalpien und Elektronegativität

Die Ionisations-Enthalpien spielen in der Chemie insofern eine besondere Rolle, als eine der Definitionen der Elektronegativität auf diesen Enthalpien beruhen. Die Elektronegativität erhält ihre Bedeutung ei-

¹⁵³ Man findet verschiedene Angaben, je nach, bei welcher Temperatur gemessen wird.

Zum Vergleich: van-der-Waals-Kristalle (Kerzenwachs) haben Bindungs-Energien in der Größenordnung von 10 kJ/mol. H-Brücken erzeugen Bindungs-Energien von 30 – 50 kJ/mol.

gentlich im Kontext von chemischen Bindung. Sie ist ein Maß für die Fähigkeit eines Elements, *in chemischen Bindungen* Elektronen an sich zu ziehen. Das wirft die Frage auf, ob man jedem Element einzeln eine Elektronegativität unabhängig von den betreffenden Bindungen zuweisen kann. Wenn die Antwort nicht in irgendeiner Weise positiv wäre, gäbe es den Begriff nicht. Der Begriff ist trotzdem ein Problem.

Mulliken definiert die Elektronegativität als:

Glg. 7.9.8

$$\chi_M := \frac{1}{2}(E_{ea} + E_i)$$

Der Index M steht für Mulliken. E_i und E_{ea} sind die Energie für die Ionisation und den Elektronen-Einfang („ ea “ für „electron acceptance“). Der letztere Vorgang ist gegeben durch die Reaktion $X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$, wobei (g) anzeigt, dass die Reaktion der Gasphase abläuft.¹⁵⁴ Die Elektronen-Einfang-Energie ist gleich der Ionisations-Energie des betreffenden negativ geladenen Ions. Die Mulliken Elektronegativität wird in Einheiten von eV (Elektronenvolt, $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) angegeben.

Pauling definiert die Elektronegativität etwas anders. Er betrachtet viele Bindungen eines Elements (wobei zu klären ist, welche der Bindungen des Elements in die Betrachtung eingehen) und definiert die Elektronegativität ausgehend von der folgenden Gleichung

Glg. 7.9.9

$$D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}} = 96.48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (\chi_A - \chi_B)^2$$

D sind hier die Dissoziations-Energien. Der Faktor $96.48 \text{ kJ}/(\text{mol eV})$ ist im Wesentlichen die Faraday-Konstante. Sie konvertiert zwischen den Einheiten. Nachdem auf der rechten Seite nur Differenzen zwischen Elektronegativitäten auftreten, muss eine einzelne Elektronegativität willkürlich gesetzt werden. Man gibt dem Fluor den Wert 3.98. Diese Setzung erfolgt mit dem Ziel, eine möglichst gute Übereinstimmung der Zahlenwerte mit den Mulliken-Elektronegativitäten zu erreichen.

Mit Glg. 7.9.9 besteht insofern ein Problem, als sie überbestimmt ist. Für 10 Moleküle gibt es 55 Dissoziations-Energien D , aber nur 10 Parameter χ .¹⁵⁵ Man muss die Zahlenwerte für χ so anpassen, dass die Summe der Abweichungsquadrate minimal wird. Die Summe der Abweichungsquadrate ist

Glg. 7.9.10

$$\chi^2 = \sum_{A,B} \left(\left(D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}} \right) - \left(96.48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (\chi_A - \chi_B)^2 \right) \right)^2$$

Die linke Seite dieser Gleichung heißt in der Regel ebenfalls χ^2 (chi-Quadrat). Dieses χ hat nichts mit den Elektronegativitäten zu tun.¹⁵⁶

¹⁵⁴ Die Elektronen-Affinität ist per Definition positiv, wenn die Reaktion exotherm ist. Grundsätzlich gibt es einen Unterschied zwischen Energie und Enthalpie, denn die Anzahl der Teilchen halbiert sich. Es ist $\Delta_{ea}H = E_{ea} - F - RT$. Die Faraday Konstante (F) konvertiert zwischen den Einheiten eV und J/mol. Der additive Term RT berücksichtigt die Druck-Volumen-Arbeit. Dieser Korrekturterm (2.4 kJ/mol) ist aber in der Regel deutlich kleiner als der andere Term

¹⁵⁵ Es sind 55 Werte (statt $100 = 10 \times 10$) wegen der Symmetrie ($D_{AB} = D_{BA}$). Die allgemeine Formel für die Anzahl der Werte ist $n(n+1)/2$, wenn n verschiedene Einzel-Werte vorliegen.

¹⁵⁶ Vergleichen Sie mit den Hansen-Solubility-Parametern, Abschnitt 9.6.

Das Verfahren nach Pauling ist umständlicher – aber ehrlicher. Die Elektronegativität zeigt sich, wenn Atome chemische Bindungen eingehen. Wenn man die Elektronegativität über die Eigenschaften der Bindungen definiert, liegt man näher an der chemischen Realität. Natürlich sind die Werte der Elektronegativität nach Pauling leicht andere als die nach Mulliken.¹⁵⁷ Das Problem als solches beschreibt einen wesentlichen Teil des „Programms“ der Chemie. Wenn das Problem einfach wäre, wäre die Chemie nicht die Chemie. Die Chemie versucht, Reaktionen zwischen Atomen aus den Eigenschaften der Atome zu erklären. Sie versucht die Eigenschaften von Molekülen aus den Eigenschaften der Atome zu erklären. Die Physikalische Chemie geht einen Schritt weiter und versucht, die Eigenschaften der Stoffe aus den Eigenschaften der Moleküle abzuleiten. Das Problem exemplifiziert das Konzept des „Reduktionismus“. In den Situationen, in denen der Reduktionismus perfekte Ergebnisse liefert, wird das Wort nicht verwandt und der betreffende Sachverhalt ist trivial.

Merke

- Man kann die Elektronegativität (nach Mulliken) über die Ionisierungs-Energien des betreffenden Atoms und des zugehörigen negativen Ions definieren.
- Eine alternative Definition nach Pauling baut auf den Bindungs-Energien von Paaren von Atomen auf. Weil diese letztere Relation überbestimmt ist, muss man die Elektronegativitäten über eine Minimierung der Abweichungsquadrate festlegen.

7.10 Reaktions-Enthalpien, Hessscher Wärmesatz

Weil die Enthalpie eine Zustandsgröße ist, kann man Reaktions-Enthalpien stets als Differenzen von absoluten Enthalpien der Produkte und Edukte schreiben. Insbesondere sind Reaktions-Enthalpien (genauso wie die Entropien und die Freien Enthalpien) additiv. Der letztere Sachverhalt wird in Abb. 7.17 illustriert.

Um Reaktions-Enthalpien zu errechnen, geht man von „Standard-Bildungs-Enthalpien“ aus. Diese erhalten einen Index *f* für „formation“. Es gilt

$$\Delta_{CR} H^\ominus = \underbrace{\sum \Delta_f H^\ominus}_{\text{Produkte}} - \underbrace{\sum \Delta_f H^\ominus}_{\text{Edukte}} \tag{Glg. 7.10.1}$$

Der Index *CR* steht für „chemical reaction“. Analog gilt für die Entropie

$$\Delta_{CR} S^\ominus = \underbrace{\sum \Delta_f S^\ominus}_{\text{Produkte}} - \underbrace{\sum \Delta_f S^\ominus}_{\text{Edukte}} \tag{Glg. 7.10.2}$$

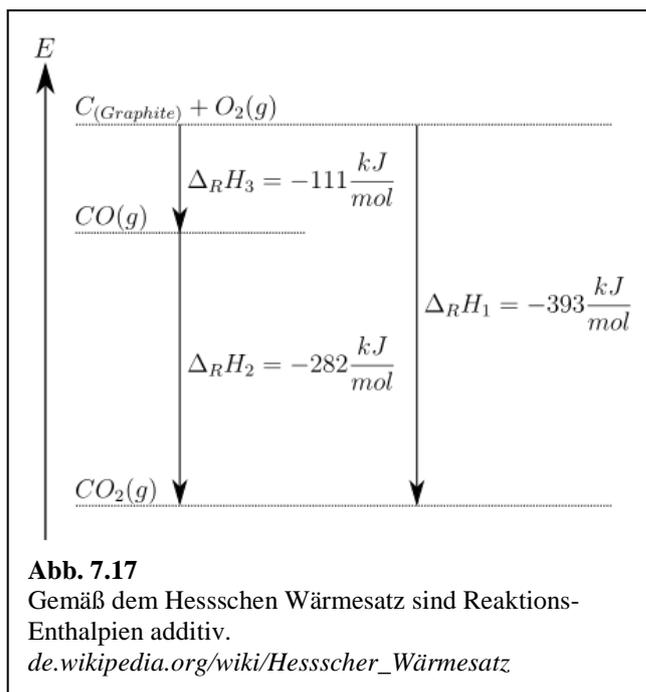


Abb. 7.17
Gemäß dem Hessschen Wärmesatz sind Reaktions-Enthalpien additiv.
de.wikipedia.org/wiki/Hessscher_Wärmesatz

¹⁵⁷ Es gibt Modifikationen der Pauling-Formel. Bisweilen wird das arithmetische Mittel statt des geometrischen Mittels verwandt ((*D_{AA}* + *D_{BB}*)/2 statt (*D_{AA}* × *D_{BB}*)^{1/2}).

Für die Freie Enthalpie schreibt man

$$\Delta_{CR} G^\ominus = \underbrace{\sum \Delta_f G^\ominus}_{\text{Produkte}} - \underbrace{\sum \Delta_f G^\ominus}_{\text{Edukte}}$$

Glg. 7.10.3

Die Standard-Bildungs-Enthalpien von vielen Molekülen findet man in den Tabellenwerken.

Es gibt eine Besonderheit. Man könnte vermuten, die Standard-Bildungs-Enthalpie der Atome sei null. Man hat aber eine andere Definition gewählt. Null ist per Definition die Standard-Bildungs-Enthalpie der Elemente in der Verbindung mit der niedrigsten Energie. Null sind also zum Beispiel die Standard-Bildungs-Enthalpien von H_2 , N_2 und O_2 . Bei Metallen wählt man die Phase mit der niedrigsten Energie. Es gibt eine Ausnahme. Null ist die Standard-Bildungsenthalpie von weißem Phosphor, weil dieser reproduzierbar herzustellen ist. Noch niedriger in der Energie liegt der schwarze Phosphor, der sich unter hohem Druck bildet. Weißer Phosphor bildet sich zuerst und ist metastabil.¹⁵⁸

Es gibt ein technisches Problem für Ionen. Aufgrund der Elektroneutralität können Ionen auf makroskopischer Ebene immer nur paarweise hergestellt werden. Deshalb sind auch immer nur die Summen der Bildungs-Enthalpien und -Entropien experimentell zugänglich. Man definiert die Standard-Bildungs-Enthalpie und die Standard-Bildungs-Entropie von H^+ in Wasser (wie immer man dieses Objekt auch nennen mag; H^+ , H_3O^+ , ...) als Null. Von da aus sind auch die Standard-Bildungs-Enthalpien (und Standard-Bildungs-Entropien in gleicher Weise) aller anderen Ionen einzeln definiert.

Aus mikroskopischer Sicht ist die Setzung $\Delta_f \bar{H}^\ominus = 0$ etwas unbefriedigend. Man kann diesen Wert errechnen und in gewissen Grenzen an geladenen Wasser Clustern auch messen. Die betreffenden Werte liegen in der Größenordnung von 1095 kJ/mol. (Man beachte den hohen Wert). Ein ähnliches Problem stellt sich in der Elektrochemie, wenn man das Standard-Potential der Normal-Wasserstoff-Elektrode als null definiert. Aus praktischer Sicht sind damit alle Rechnungen konsistent, aber aus physikalischer Sicht ist dieser Wert irreführend.

Es sind Standard-Bildungs-Enthalpien für viele Moleküle tabelliert. Unter diesen Werten gibt es aber insofern eine gewisse Systematik, als man die Gesamt-Standard-Bildungs-Enthalpien

durch eine Summe von Standard-Bildungs-Enthalpien von einzelnen Bindungen approximieren kann. Es gilt

	Spezifische Enthalpie [kJ/g]
Wasserstoff (H_2)	142
Methan	55
Oktan	48
Glukose	16
Tristearin (ein Fett)	38
TNT	4.6
Li-Ionen Batterie	0.72
^{238}U	$20 \cdot 10^6$
Antimaterie	$180 \cdot 10^9$

Tabelle 7.1
Reaktions-Enthalpien für verschiedene Energie-Träger und Sprengstoffe (normiert auf das Gewicht).

Table 2.6. Bond dissociation enthalpies, $\Delta H^\ominus(A-B)/(kJ mol^{-1})$ at 298 K

H—CH ₃	435
H—Cl	431
H—H	436
H—OH	492
H—O	428
H ₃ C—CH ₃	368

Dissociation: $AB(g) \rightarrow A(g) + B(g)$.

Table 2.7. Mean bond enthalpies, $B(A-B)/(kJ mol^{-1})$

	H	C	N	O
H	436			
C	412	348		
		612		
		838		
N	388	305	163	
		613	409	
			944	
O	463	360	157	146
				497

Subsequent values are for single, double, and triple bonds respectively.

Abb. 7.18
Dissoziations-Energien und mittlere Bindungs-Energien.
P. W. Atkins, Physical Chemistry, Kap. 2.5

¹⁵⁸ Es gibt hier eine Feinheit: Es gilt $\Delta_f \bar{H}^\ominus = 0$ und $\Delta_f G^\ominus = 0$ für die Elemente im Zustand niedrigster Energie und Standard-Bedingungen. Dann ist sicherlich auch $\Delta_f S^\ominus = 0$. Diese so definierte Standard-Bildungsenthalpie darf aber keinesfalls verwechselt werden mit der absoluten Entropie gemäß Abb. 7.2. Hier liegt eine Quelle erheblicher potentieller Verwirrung.

„Gruppen-Additivität“. (Sie gilt approximativ). Abb. 7.18 zeigt eine Tabelle von solchen Bindungs-Enthalpien. Merken Sie sich die Bindungs-Enthalpie der C-C Einfach-Bindung. Beachten Sie auch, dass diese „mittleren“ Bindungsenergien (gemittelt über einen gewissen Satz von Molekülen, Einzelheiten durchaus kompliziert) nicht genau den Dissoziations-Energien gemessen an kleinen Molekülen entsprechen. (In etwa entsprechen sie sich natürlich schon.)

Reaktions-Enthalpien sind für Brennstoffe und Sprengstoffe besonders interessant. Man bezieht dann $\Delta_R H$ meist auf das Gewicht, nicht auf die Stoffmenge. Einige Zahlenwerte finden sich in Tabelle 7.1.

Beachten Sie, dass es durchaus spontane Reaktionen mit positivem $\Delta_R \bar{H}$ geben kann. Ein Beispiel ist $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$. Es sind $\Delta_R \bar{H} = 57.2 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta_R \bar{S} = 175.8 \text{ J/(mol K)}$. Bei $T = 297 \text{ K}$ ist $\Delta_R \bar{H} = +4.8 \text{ kJ/mol}$. Das Gleichgewicht liegt also eher bei den Edukten. Das ändert sich mit dem Heizen. Bei $T = 373 \text{ K}$ ist $\Delta_R \bar{H} = -8.4 \text{ kJ/mol}$. Dies ist eins der vielen Beispiele für den Wettstreit von Entropie und Enthalpie, bei dem Temperatur den Schiedsrichter spielt. Weil $\Delta_R \bar{G} =$ nicht sehr verschieden ist von Null, handelt es sich um eine Gleichgewichts-Reaktion. Statt $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ sollte man besser schreiben $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$.

Kalorimetrie ist nicht der einzige Zugang zu den Reaktions-Enthalpien. Für Reaktionen in der Gas-Phase wurde oben schon der spektroskopische Zugang erwähnt. Weiter unten wird für die Gleichgewichts-Konstante einer chemischen Reaktion eine Temperatur-Abhängigkeit gemäß van't Hoff (Abschnitt 10.3) hinzutreten. Aus dieser Temperatur-Abhängigkeit kann man die Reaktions-Enthalpie errechnen.

Wenn man die Reaktionswärmen von etwas größeren Molekülen sucht, stößt man schnell auf ein „Datenvakuum“ (so der Ausdruck in Wikipedia). Die folgenden Überlegungen helfen weiter:

- Die Temperaturabhängigkeit gemäß Kirchhoff-Formel (Glg. 7.9.2) ist oft relativ klein. Die spezifische Wärmen liegen bei $3 RT \approx 7 \text{ J/(mol K)}$. Multipliziert mit der betreffenden Temperatur-Differenz (einige 10 bis einige 100 K), ergeben sich immer noch Werte, die deutlich kleiner sind als 100 kJ/mol. Letzteres sind typische Reaktionswärmen.
- Ob die Reaktion in der flüssigen Phase oder der Gasphase stattfindet, hat einen eher kleinen Einfluss auf die Reaktionsenthalpie. Grundsätzlich besteht dieser Einfluss natürlich durchaus. Deshalb wird in den Reaktionsgleichungen oft die Phase in Klammern mit angegeben.
- Für viele Reaktions-Enthalpien spielen Seitengruppen des Moleküls, die nicht an der Reaktion beteiligt sind, keine Rolle. Es ist unerheblich, ob man ein langkettig alkylsubstituiertes Ethylen bromiert oder Ethylen selbst. Die Reaktionswärme pro (C=C)-Doppelbindung ist weitgehend gleich.¹⁵⁹ (Diese letzte Bemerkung wiederholt die Ausführung oben zu den Bildungs-Enthalpien einzelner Bindungen.)

Merke

- Reaktions-Enthalpien und Entropien berechnet man aus den Standard-Bildungs-Enthalpien von Produkten und Edukten.
- Es gibt auch Bildungs-Enthalpien von einzelnen Bindungen. Diese errechnet man indem man die Bildungs-Enthalpien additiv aus den Bildungs-Enthalpien der einzelnen Bindungen aufbaut und die Werte so anpasst, dass die Rechnung für eine große Anzahl von Molekülen approximativ korrekt ist.
- Die Bindungs-Enthalpie der C-C Einfachbindung ist 350 kJ/mol.

¹⁵⁹ Wörtlich zitiert aus de.wikipedia.org/wiki/Enthalpie

8 Phasenkoexistenz reiner Stoffe

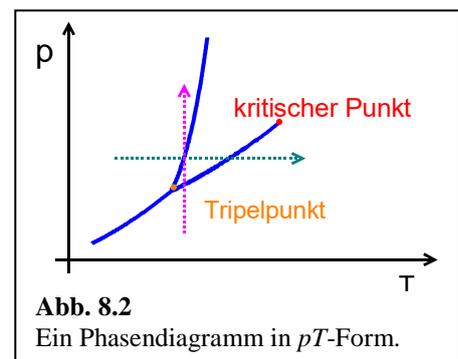
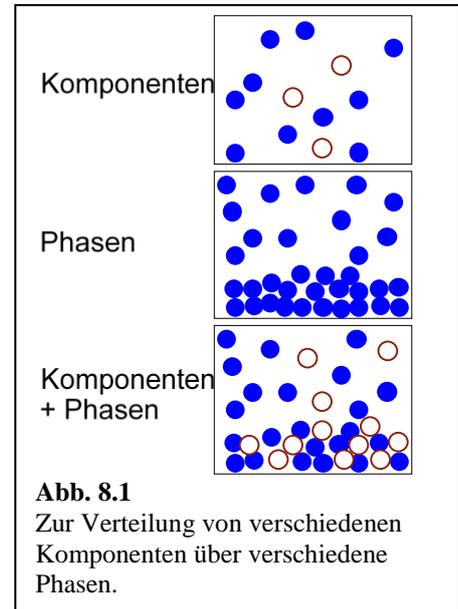
8.1 Zum Begriff der Phasen, Phasendiagramme

Innerhalb einer „Phase“ gibt es keine sprunghaften Änderungen der physikalischen Parameter wie Dichte oder Brechungsindex. Nur an den Phasengrenzen gibt es solche Diskontinuitäten. Verschiedene Phasen sind meist durch verschiedene Ordnungszustände charakterisiert. In den meisten „Phasen“ sind alle physikalischen Parameter räumlich konstant. Eine (von mehreren) Ausnahmen ist die Atmosphäre. Hier führt das Schwerfeld zu einem Dichtegradienten. Solche Gradienten treten auch manchmal in Gegenwart elektrischer oder magnetischer Felder auf. Sie sind im Folgenden unbedeutend.

Verwechseln Sie nicht Koexistenz verschiedener Phasen (meist mit griechischen Indizes, α , β , ...) mit der Koexistenz verschiedener Komponenten (Indizes entweder 1, 2, ... oder A, B, ...). Verwechseln Sie nicht ein Phasengleichgewicht mit einem chemischen Gleichgewicht. Diesen Unterschied soll Abb. 8.1 illustrieren. In diesem Abschnitt werden reine Stoffe betrachtet.

Die für die Praxis wichtigsten Phasen sind sicherlich der Kristall, die Flüssigkeit, und der Dampf. Abb. 8.2 zeigt das klassische Phasendiagramm in pT -Form. Weil die gewählten Parameter intensiv sind, sind Koexistenz-Bereiche *Linien*. Es gibt keine verbotenen Bereiche wie in Abb. 3.8). Im weiteren Verlauf des Kapitels geht es vor allem um Kristalle, Flüssigkeiten und Gase. Bevor wir uns beschränken, ein kurzer Blick auf die durchaus komplexe und vielseitige Phasenvielfalt abseits dieser einfachen Fälle:

- Feststoffe kommen oft in mehreren Kristall-Modifikationen vor. Für Eis sind besonders viele solcher Modifikationen (mehr als 10) bekannt. Diese fest/fest Übergänge sind oft kinetisch inhibiert und daher schwer zu beobachten.
- Zwischen kristalliner Phase und flüssiger Phase befinden sich manchmal „Mesophasen“, wie der nematische und/oder der smektische Flüssigkristall.
- Es gibt magnetische Phasen (ferro-, ferri-, antiferro-, ...)
- Bei tiefen Temperaturen nehmen Quanten-Effekte Einfluss auf das Phasenverhalten (supraleitend, suprafluid, Bose-Einstein-Kondensation...). Es sei auf eine Kuriosität hingewiesen. ^3He bei $p = 30$ bar und $T \sim 0.1$ K kristallisiert beim *Aufheizen*. Dies ist der Pomeranchuk-Effekt. Bei diesem Übergang steigt simultan mit der Kristallisation die Unordnung der Spins. Der Übergang wird getrieben von der Unordnung der Spins.
- Zurück zur Raumtemperatur: Die Phasenvielfalt wird erneut hoch erfrischend, wenn man Mischungen zulässt. Die Vielfalt ist so groß, dass man ebenso wenig alle Phasen einzeln beschreiben könnte, wie man alle denkbaren Moleküle mit weniger als 100 Atomen benennen kann (Stichwort: „kombinatorische Explosion“).



8.2 Die Gibbsche Phasenregel

Bevor wir die Lage der Phasenkoexistenz-Linien im Phasendiagramm berechnen, besprechen wir die Gibbsche Phasenregel. Für ein gegebenes System sind die „Freiheiten“ F die Möglichkeiten, den Punkt im Phasendiagramm, der diesem System entspricht, hin und her zu schieben. (Verwechseln Sie nicht diese Freiheiten mit den Freiheitsgraden aus Abschnitt 7.6). Die Freiheiten erklärt man am besten anhand von Abb. 8.2. Am Tripelpunkt ist $F = 0$. Auf den Phasenkoexistenz-Linien ist $F = 1$. Innerhalb der Flächen abseits der Koexistenz-Linien ist $F = 2$. Achtung: Am kritischen Punkt ist formal $F = 0$, aber am kritischen Punkt gilt die Gibbsche Phasenregel nicht.

Nun zum Inhalt der Gibbschen Phasenregel. Sei die Anzahl der Komponenten K und die Anzahl der Phasen P . Dann gilt

Glg. 8.2.1

$$F = K - P + 2$$

Nochmals zurück zu den Beispielen. Am Tripelpunkt liegen 3 Phasen und 1 Komponente vor. Es ist $F = 0$. Auf der Koexistenz-Linie liegen 2 Phasen und 1 Komponente vor. Es ist $F = 1$.

Der allgemeine Beweis der Gibbschen Phasenregel geschieht durch Abzählen der Parameter des Systems einerseits und Abzählen der Gleichungen, die zwischen diesen freien Parametern bestehen, andererseits. Die Anzahl der Parameter minus der Anzahl der Gleichungen ergibt die Anzahl der „freien Parameter“ also der Freiheiten.

Die Parameter eines Systems mit K Komponenten sind Druck, Temperatur und die K Molenbrüche in jeder der P Phasen. Diese Anzahl ist also $(K+2) \times P$. Die Anzahl der Gleichungen zählt man wie folgt ab:

- Hydrostatisches Gleichgewicht \Rightarrow gleicher Druck in allen Phasen $\Rightarrow P - 1$ Gleichungen
- Thermisches Gleichgewicht \Rightarrow gleiche Temperatur in allen Phasen $\Rightarrow P - 1$ Gleichungen
- Stoffliches Gleichgewicht \Rightarrow gleiches \bar{G} für alle Komponenten und alle Phasen
 $\Rightarrow K \times (P - 1)$ Gleichungen
- Summe der Molenbrüche ist überall eins $\Rightarrow P$ Gleichungen

Man zählt die Freiheiten ab gemäß

Glg. 8.2.2

$$F = (K + 2)P - (P - 1) - (P - 1) - K(P - 1) - P$$

Überzeugen Sie sich, dass dies zu Glg. 8.2.1 führt.

Es gibt eine Feinheit bei der Definition der „Komponente“. Wenn in einem System zwei verschiedene Molekül-Spezies in einem chemischen Gleichgewicht miteinander stehen, dann hat der Experimentator keine Möglichkeit, beide Konzentrationen separat einzustellen und die beiden Stoffe zählen als eine einzige Komponente. Ein Beispiel sind H^+ , OH^- und H_2O .¹⁶⁰ Das Autoprotolyse-Produkt legt den Quotienten $[H^+][OH^-]/[H_2O]$ als 10^{-14} mol/L fest (bei $25^\circ C$). Deshalb zählen diese drei Moleküle als nur zwei Komponenten. Man spricht nur vom pH Wert. Man kann einen pOH Wert definieren als den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration von OH^- . Dann gilt aber immer $pH + pOH = 14$ und der pOH ist „eine Variable zuviel“. Man sollte gar nicht vom pOH reden, denn der „pOH“ ist fest an den pH gekoppelt.

¹⁶⁰ In diesem Skript ist auch dann von H^+ die Rede, wenn es sich um H_3O^+ -Ionen handelt.

Achtung: Die Gibbssche Phasenregel gilt nicht am kritischen Punkt.

8.3 Lage der Koexistenz-Kurven, Druck-Abhängigkeit des Siedepunkts

Es ist im Folgenden das Ziel, die Lage der Koexistenz-Kurven im pT-Diagramm zu berechnen. Dazu stellen wir eine Differentialgleichung für $p_{coex}(T_{coex})$ auf und lösen diese. Der Index *coex* bezeichnet Koexistenz.

Weil zwischen beiden Phasen stoffliches Gleichgewicht besteht, sind die molaren Freien Enthalpien in den beiden Phasen gleich groß:

Glg. 8.3.1

$$\bar{G}_\alpha(p_{coex}, T_{coex}) = \bar{G}_\beta(p_{coex}, T_{coex})$$

Wir betrachten eine infinitesimale Strecke auf der Koexistenzkurve. Mit dieser Strecke ist eine infinitesimale Änderung der beiden Freien Enthalpien verbunden. Weil überall gilt $\bar{G}_\alpha = \bar{G}_\beta$, muss auch für die infinitesimale Änderung gelten

Glg. 8.3.2

$$d\bar{G}_{\alpha,coex} = d\bar{G}_{\beta,coex}$$

Wir führen die Differentiation aus gemäß

Glg. 8.3.3

$$\left(\frac{d\bar{G}_\alpha}{dT}\right)_{coex} dT + \left(\frac{d\bar{G}_\alpha}{dp}\right)_{coex} dp = \left(\frac{d\bar{G}_\beta}{dT}\right)_{coex} dT + \left(\frac{d\bar{G}_\beta}{dp}\right)_{coex} dp$$

Die Differential-Koeffizienten sind gemäß Fundamental-Gleichungen mit der Entropie und dem Volumen verknüpft. Es ergibt sich

Glg. 8.3.4

$$-\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dp = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dp$$

Wir trennen die Variablen:

Glg. 8.3.5

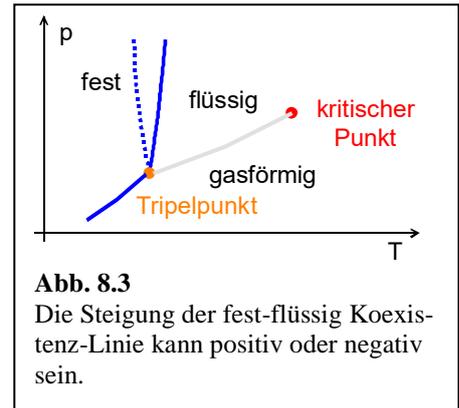
$$-(\bar{S}_\alpha - \bar{S}_\beta) dT = (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) dp$$

Wir bilden den Differential-Quotienten, geben den Differenzen neue Namen und erhalten die *Clapeyron-Gleichung*:

Glg. 8.3.6

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}}$$

Die Clapeyron-Gleichung ist die gesuchte Differential-Gleichung. Sie gilt für alle Phasengleichgewichte.



Betrachte zunächst die Koexistenz zwischen Kristall und Flüssigkeit. Für diesen Phasenübergang sind $\Delta_{fus}\bar{S}$ und $\Delta_{fus}\bar{V}$ in etwa konstant.¹⁶¹ Deshalb ist die Phasenkoexistenz-Linie nahezu eine Gerade. Weiterhin ist die Volumen-Änderung relativ klein. Deshalb liegt die Gerade relativ steil im pT-Diagramm. An dieser Stelle spielt das Wasser eine gewisse Sonder-Rolle weil sich Wasser beim Schmelzen *kontrahiert*. Es ist $\Delta_{fus}\bar{V} < 0$ und die Koexistenzlinie hat – im Unterschied zu den meisten anderen Stoffen – negative Steigung.

Die negative Steigung der Koexistenzlinie führt dazu, dass Wasser in einem bestimmten Temperatur-Bereich unter hohem Druck schmilzt. Deshalb fließen Gletscher. An dieser Stelle muss man aber der Vorstellung entgegenreten, dass auch das Eislaufen auf diesem Effekt beruhe. Das liest man immer wieder, es ist in im Allgemeinen nicht richtig. Um dies einzusehen, setzen wir Zahlenwerte ein. Für Wasser gilt $\Delta_{fus}\bar{H} = 6 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta_{fus}\bar{V} = -9\% \cdot 18 \text{ mL/mol} = -1.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Wir erinnern an die Relation $\Delta_{fus}\bar{H} = T_{fus} \Delta_{fus}\bar{S}$ und wenden den Inverter an:

Glg. 8.3.7

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{coex} = \frac{T_{fus} \Delta_{fus}\bar{V}}{\Delta_{fus}\bar{H}} = -7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

Im letzten Schritt wurden die Zahlenwerte eingesetzt. Den Druck schätzen wir ab als $p \approx mg/A$ mit $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ der Erdbeschleunigungskonstante, $m \approx 100 \text{ kg}$ dem Gewicht und $A \approx 10 \text{ cm}^2$ der Auflagefläche. Mit diesen Werten wird der Druck zu 10^6 Pa (entsprechend 10 bar) und die Schmelztemperatur sinkt um 0.07°C . Die Temperatur des Eises liegt aber in den praktisch relevanten Fällen tiefer als -0.07°C und der Druck reicht deshalb nicht aus, um das Eis schmelzen zu lassen.

Dass man auf Eis rutscht, hat zwei Gründe. Erstens gibt es bei Eis eine Grenzflächen-Anomalie. Auf der Oberfläche von Eis befindet sich eine sehr dünne Schicht von flüssigem Wasser. Man spricht von „surface melting“. Die Gründe liegen in den molekularen Details.¹⁶² Weiterhin entwickelt sich Wärme, sobald ein Gleiten eingesetzt hat. In der Folge schmilzt das Eis lokal. Die Details sind kompliziert und werden im Kontext des Profi-Skisports praxisnah studiert.

Zur Flüssig-Dampf Koexistenz: In diesem Fall ist der Wert für $\Delta_{vap}\bar{V}$, der in die Clapeyron-Gleichung eingeht, nicht konstant und die Koexistenz-Linie ist deshalb keine Gerade. Es gilt

Glg. 8.3.8

$$\Delta_{vap}\bar{V} = \bar{V}_{vap} - \bar{V}_{liq} \approx \bar{V}_{vap} \approx \frac{RT}{p}$$

Gemäß Annahme war das molare Volumen der Flüssigkeit (18 mL für Wasser) viel kleiner ist als das molare Volumen des Dampfs (24.79 L bei 25°C). Weiterhin haben wir für das Volumen des Dampfs das ideale Gasgesetz angewandt. Damit wird aus der Clapeyron Gleichung

Glg. 8.3.9

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta_{vap}\bar{H}}{T\Delta_{vap}\bar{V}} = \frac{p\Delta_{vap}\bar{H}}{T^2R}$$

¹⁶¹ Der Index *fus* (von englisch „fusion“) steht für den Schmelzvorgang.

¹⁶² Surface melting gibt es bei vielen Substanzen. Surface melting ist einer der Gründe, warum es schwer ist, Kristalle zu überhitzen. Die geschmolzene Oberfläche nukleiert das Schmelzen des Bulk. „Bulk“ ist ein Anglizismus und meint das Gegenteil von „Oberfläche“.

Wir approximieren weiterhin $\Delta_{vap}\bar{H}$ als Temperatur-unabhängig. ($\Delta_{vap}\bar{H}$ für Wasser ist etwa 40 kJ/mol, die spezifischen Wärmen liegen in der Größenordnung von R , also von 8 J/(mol K)). Damit ist aus der Clapeyron-Gleichung erneut eine Differential-Gleichung geworden, die man lösen kann. (Beachten Sie die Faktoren p und $1/T^2$ auf der rechten Seite.) Trennung der Variablen führt zu

Glg. 8.3.10

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}\bar{H}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Wir integrieren auf beiden Seiten

Glg. 8.3.11

$$\int_{p_{ref}}^p \frac{d\tilde{p}}{\tilde{p}} = \frac{\Delta_{vap}\bar{H}}{R} \int_{T_{ref}}^T \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}^2}$$

Die Stammfunktion sind $\ln p$ und $-1/T$:

Glg. 8.3.12

$$\ln \frac{p}{p_{ref}} = \frac{\Delta_{vap}\bar{H}}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

Dies ist die Gleichung von Clausius und Clapeyron. Man kann noch einmal umformen zu

Glg. 8.3.13

$$p = p_{ref} \exp \left(-\frac{\Delta_{vap}\bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)$$

Man kann als Referenzdruck 1 bar wählen und als Referenz-Temperatur den Siedepunkt T_B . Am Siedepunkt ist $\Delta_{vap}\bar{G} = 0$ und deshalb $\Delta_{vap}\bar{H} = T_B \Delta_{vap}\bar{S}$. Man erhält aus Glg. 8.3.12:

Glg. 8.3.14

$$\ln \frac{p}{p^\ominus} = -\frac{\Delta_{vap}\bar{H}^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_{vap}\bar{S}^\ominus}{R}$$

Dies ist die „integrierte Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung“. Man kann umschreiben zu

Glg. 8.3.15

$$\frac{p}{p^\ominus} = \exp \left(\frac{\Delta_{vap}\bar{S}^\ominus}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta_{vap}\bar{H}^\ominus}{RT} \right)$$

Wir schreiben nochmals um zu

Glg. 8.3.16

$$\frac{p}{p^\ominus} = \frac{\Omega_{vap,molecule}^\ominus}{\Omega_{liq,molecule}^\ominus} \exp \left(-\frac{\Delta\varepsilon_{vap,molecule}}{k_B T} \right)$$

Der Index *molecule* besagt, dass sich die Größe auf einzelne Moleküle bezieht. Sie erkennen den Zusammenhang mit dem Boltzmann-Gesetz (Abschnitt 5.15). Die integrierte Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung hätte man auch direkt aus dem Boltzmann-Gesetz herleiten können. Mit der Herleitung über die Clapeyron-Gleichung (Glg. 8.3.6) folgen wir den Üblichkeiten.

Kasten 8.1: Sollte man statt $\Delta_{\text{vap}}\bar{H} \approx \text{const}$ nicht ansetzen $\Delta_{\text{vap}}\bar{S} \approx \text{const}$?

Unterhalb von Glg. 8.3.9 wurde $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ als konstant approximiert. In der Clapeyron-Gleichung wurde dann $\Delta_{\text{vap}}\bar{S}$ ersetzt durch $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}/T$. In Abschnitt 7.9.3 (Trouton-Regel) wurde aber behauptet, es sei $\Delta_{\text{vap}}\bar{S} \approx \text{const} = 10.5 R$. Da liegt eine gewisse Inkonsistenz vor. Kann man auch mit $\Delta_{\text{vap}}\bar{S} \approx 10.5 R$ rechnen?

Natürlich kann man das. Aus Glg. 8.3.9 wird dann

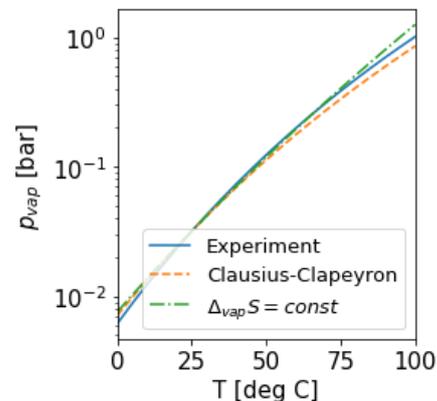
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coex}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{S}}{\Delta_{\text{vap}}\bar{V}} = \Delta_{\text{vap}}\bar{S} \frac{p}{RT} = 10.5 \frac{p}{T}$$

Trennung der Variablen führt zu

$$\frac{dp}{p} = 10.5 \frac{dT}{T}$$

Integration ergibt

$$\int_{p_{\text{ref}}}^p \frac{d\tilde{p}}{\tilde{p}} = 10.5 \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}}, \quad \ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = 10.5 \ln \frac{T}{T_{\text{ref}}}, \quad p(T) = p_{\text{ref}} \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)^{10.5}$$



Der Dampfdruck berechnet mit $\Delta_{\text{vap}}\bar{S} \approx \text{const}$ stimmt nicht viel besser mit dem Experiment überein, als die Gleichung von Clausius und Clapeyron.

Die Clausius-Clapeyron Gleichung wirft natürlich die Frage auf, wie gut denn das Experiment von ihr beschrieben wird. Abweichungen kann man vermuten, denn bei der Herleitung wurden eine ganze Reihe von Annahmen gemacht. Der Dampfdruck in Gegenwart von Flüssigkeiten ist von erheblicher praktischer Bedeutung und die Clausius-Clapeyron-Gleichung ist es auch.

Die Clausius-Clapeyron Gleichung ist für die praktische Anwendung meistens *nicht* gut genug. Man ersetzt sie aber nicht durch irgendeine empirische Formel (z.B. $p \approx p_{\text{ref}} + A(T - T_{\text{ref}}) + B(T - T_{\text{ref}})^2$), sondern man geht von Clausius und Clapeyron aus und modifiziert diese Gleichung leicht, um mit möglichst wenigen Parametern eine möglichst gute Anpassung an das Experiment zu erreichen. Eine dieser Modifikationen ist die Antoine-Gleichung

Glg. 8.3.17

$$\ln(p(T)[\text{Torr}]) = A - \frac{B}{C + T[^\circ\text{C}]}$$

Man sieht der Antoine-Gleichung die Historie an. Heute würde niemand einen Druck in Torr ausdrücken.¹⁶³ Aber über die Jahre sind viele „Antoine-Parameter“ (die Werte für A , B , und C auf der rechten Seite) gemessen und tabelliert worden. Wenn man diese Tabellen nicht alle umschreiben will, schließt man Frieden mit dem Torr. Wenn der Parameter C gleich null ist, entspricht die Antoine-Gleichung der Clausius-Clapeyron-Gleichung.¹⁶⁴

¹⁶³ Das NIST benutzt die Einheit bar, siehe die Schlussbemerkung zu diesem Abschnitt.

¹⁶⁴ Das wäre strikt richtig, wenn die Temperaturen in Grad Kelvin ausgedrückt wären. Weil sie aber in $^\circ\text{C}$ ausgedrückt sind, ist es nur ungefähr richtig. Wenn sie in Grad Kelvin ausgedrückt wären, würde gelten $A = -\ln(1 \text{ Torr} / 1 \text{ bar}) + \Delta_{\text{vap}}\bar{H}/(R T_{\text{boil}})$ und $B = \Delta_{\text{vap}}\bar{H}/R$. Dabei wurde als Referenzzustand das siedende Gas bei Atmosphärendruck gewählt.

Das Verfahren, welches zur Antoine-Gleichung geführt hat, hat zwei Vorteile. Zum ersten beschreibt die Antoine-Gleichung mit nur drei anpassbaren Parametern das Experiment relativ gut. Wenn man eine Taylor-Entwicklung in $T - T_{ref}$ vornehmen würde, bräuchte man mehr Terme, um denselben Grad an Übereinstimmung zu erreichen. Der zweite Vorteil ist, dass man die Terme A und B physikalisch interpretieren kann. Auch wenn man empirisch arbeitet (arbeiten muss), versucht man stets, möglichst nahe an einem physikalisch bedeutsamen Bild zu bleiben. Das ist hier geschehen. Man ging von Clausius-Clapeyron aus und hat an nur einer Stelle eine Konstante C hinzugefügt. Diese Konstante C kann man natürlich auch physikalisch interpretieren. Sie hängt damit zusammen, dass $\Delta_{vap}\bar{H}$ von der Temperatur abhängt, dass der Dampf kein ideales Gas ist, und dass das molare Flüssigkeitsvolumen zwar klein ist, aber trotzdem in $\Delta_{vap}\bar{V}$ eingeht. Aber an dieser Stelle vermeidet man es, in die Details einzusteigen.

Zwei abschließende Bemerkungen:

- Man die Clausius-Clapeyron-Gleichung nach $\Delta_{vap}\bar{H}$ umstellen und so $\Delta_{vap}\bar{H}$ bestimmen, ohne auf Kalorimetrie zurückgreifen zu müssen. Meistens geht man von Glg. 8.3.9 aus und schreibt sie um als

Glg. 8.3.18

$$\Delta_{vap}\bar{H} = -R \frac{d \ln(p / p_{ref})}{d(1/T)}$$

Der Beweis, dass Glg. 8.3.18 und Glg. 8.3.9 äquivalent sind, sei eine Übungsaufgabe.

- Die Clausius-Clapeyron-Gleichung gilt analog auch für die Sublimation. Wir schätzen ausgehend von der Antoine-Gleichung und den Antoine-Parametern, welche das NIST ins Netz gestellt hat,¹⁶⁵ den Sublimations-Dampfdruck von Aluminium ab. Das NIST schreibt die Antoine Gleichung als

$$\log_{10}p[\text{bar}] = A - B/(T + C)$$

Die Parameter von Aluminium für den Temperaturbereich von 1500 bis 2300 K sind $A = 5.73$, $B = 13204$ K und $C = -24$ K. Obwohl diese Parameter grundsätzlich nur für den angegebenen Temperaturbereich gelten, extrapolieren wir zu Raumtemperatur. Bei Raumtemperatur ist gemäß dieser Extrapolation $\log_{10}p[\text{bar}] \approx -42$. Schätzen Sie die Anzahl der Atome in einem Liter ab.

Die Zahlen sind so unglaublich klein, weil die – recht hohe – Sublimations-Enthalpie im Exponenten steht. Dieselbe Situation findet man bisweilen bei den Aktivierungs-Energien von chemischen Reaktionen vor. Wenn die letzteren einige 100 kJ/mol betragen, finden die betreffenden Reaktionen gemäß Arrhenius-Gesetz zwar im Prinzip immer noch statt, aber die Raten sind unmessbar klein.

Merke

- Die Steigung der Koexistenz-Kurven im pT-Diagramm ist $\Delta_{tr}\bar{S}/\Delta_{tr}\bar{V} = \Delta_{tr}\bar{H}/(T_{tr}\Delta_{tr}\bar{V})$
- Der Umstand, dass man auf Eis rutscht, geht *nicht* allein auf die negative Steigung der Koexistenzlinie zurück, obwohl eine solche Interpretation nahe liegt. Wichtig ist auch das Oberflächen-Schmelzen. Oberflächen-Schmelzen findet häufig statt. Weil diese Schicht am Schmelzpunkt die Tropfenbildung nukleiert, kann man Kristalle nur unter großem Aufwand überhitzen.
- Gemäß Clausius-Clapeyron sinkt der Siedepunkt von Flüssigkeiten mit sinkendem Druck.
- Aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung kann man die Verdampfungs-Enthalpie erschließen.
- Es gibt einen engen Zusammenhang zwischen der Clausius-Clapeyron-Gleichung und der Boltzmann-Verteilung.

¹⁶⁵ webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7429905&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on#ANTOINE

Kasten 8.2: Folgt der Logarithmus in dem Gesetz von Clausius-Clapeyron aus der Formel $S = k_B \ln \Omega$?

In Fußnote 95 wurde behauptet, dass der Logarithmus in der Gleichung $S = k_B \ln \Omega$ das Eingangstür für alle Logarithmen in der Physikalischen Chemie sei. Dieser Logarithmus entsteht, weil die Anzahl der Mikrozustände multiplikativ unter der Zusammenfügung von Systemen ist.

An dieser Behauptung könnte man im Lichte von Glg. 8.3.12 zweifeln. Dieser letztere Logarithmus entsteht als die Stammfunktion von $1/p$. Das hat auf den ersten Blick nicht viel mit der Formel $S = k_B \ln \Omega$ zu tun.

Man kann aber auch der Meinung sein, dass $1/p$ die Ableitung von $\ln p$ sei. Gemäß dieser Sicht entsteht das $1/p$ im idealen Gasgesetz aus dem $\ln \Omega$ in der Boltzmann-Formel. Wenn man das ideale Gasgesetz benutzt, greift man implizit auf die Formel $S = k_B \ln \Omega$ zurück. Um dieses Argument mit Substanz zu versehen, leiten wir das ideale Gasgesetz aus inneren Energie und der Entropie des idealen Gases her.

Für das einatomige ideale Gas ist $\bar{U} = 3/2 RT$ (letzterer Sachverhalt die „kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases“). Vergleiche dazu Glg. 3.2.5. Die Entropie ist nach Sackur und Tetrode $nR (\ln(\bar{V}/(N_A \Lambda^3)) + 5/2)$. Vergleiche dazu Glg. 5.8.1. Der Druck des idealen Gases errechnet sich nicht etwa als $-(dU/dV)_T$. Das Ergebnis wäre null. Der Druck errechnet sich als $-(dU/dV)_S$. Wir wenden Glg. 6.3.6 an und ersetzen die Variablen geeignet:

$$-p = \left(\frac{dU}{dV} \right)_S = \left(\frac{dU}{dV} \right)_T + \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \left(\frac{dT}{dV} \right)_S = \frac{3}{2} nR \left(\frac{dT}{dV} \right)_S$$

Zur Berechnung des letzten Differentialquotienten formen wir die Sackur-Tetrode-Relation um zu

$$\frac{\bar{S}}{k_B} = \ln \left(\frac{V}{N_A \Lambda^3} \right) + \frac{5}{2} = \ln \left(\frac{V}{N_A \left(h / \sqrt{2\pi m k_B T} \right)^3} \right) + \frac{5}{2} = \ln V - \frac{3}{2} \ln T + \text{const}$$

Bei konstanter Entropie ist

$$\frac{1}{V} dV = \frac{d \ln V}{dV} dV = d \ln V = -\frac{3}{2} d \ln T = -\frac{3}{2} \frac{d \ln T}{dT} dT = -\frac{3}{2} \frac{dT}{T}$$

An dieser Stelle wird der Logarithmus abgeleitet. Es folgt

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_S = -\frac{2}{3} \frac{T}{V}$$

Einsetzen in die erste Gleichung oben führt zu $p = nRT/V$.

8.4 Phasenkoexistenz und chemisches Potential

Bei Phasenkoexistenz stehen zwei verschiedene Phasen miteinander in einem stofflichen Gleichgewicht. Deshalb müssen die Fundamental-Gleichungen um die Stoffmenge erweitern. Wir definieren zunächst das chemische Potential als

Glg. 8.4.1

$$\mu_J := \frac{\partial G}{\partial n_J} = \left(\frac{dG}{dn_J} \right)_{p,T,n'}$$

J ist der Index für die Komponente. Es gibt also für jede Komponente einzeln ein chemisches Potential. n' im Index steht für alle anderen Komponenten außer J . In diesem Abschnitt betrachten wir nur reine Stoffe. Dann ist $\mu = \bar{G}$. Das chemische Potential ist dann gleich der molaren Freien Enthalpie. (Für Mischungen ist genau das *nicht* Fall.)

Nachdem das chemische Potential eingeführt ist, erweitern wir die Fundamental-Gleichungen zu

Glg. 8.4.2

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_J \mu_J dn_J \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_J \mu_J dn_J \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_J \mu_J dn_J \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_J \mu_J dn_J \end{aligned}$$

Glg. 8.4.1 hat eine Implikation, die aus Glg. 8.4.2 nicht unmittelbar evident ist. Man hätte das chemische Potential auch über U , H oder A definieren können. Es gilt

Glg. 8.4.3

$$\mu_J = \left(\frac{dG}{dn_J} \right)_{p,T} = \left(\frac{dH}{dn_J} \right)_{p,S} = \left(\frac{dU}{dn_J} \right)_{V,S} = \left(\frac{dA}{dn_J} \right)_{V,T}$$

Eine Randbemerkung: Wenn eine Umgebung für eine bestimmte Komponente ein konstantes chemisches Potential erzwingt (z.B. einen pH oder eine Luftfeucht) kann es günstig sein, mit „großkanonischen Potentialen“ zu arbeiten. Eines dieser großkanonischen Potentialen ist gegeben als $\Phi = G - \mu n$. Φ und G sind über eine Legendre-Transformation verknüpft (Abschnitt 6.2). Es gilt $d\Phi = dG - n d\mu$ und $dF = 0$ bei konstantem G und μ . Hier wird nicht mit großkanonischen Potentialen gearbeitet, aber die Algebra ist in den Grundzügen aus Abschnitt 6.2 bekannt.

Wenn zwei Systeme in einem stofflichen Gleichgewicht miteinander stehen, ist die Summe der Freien Enthalpien minimal. Wenn eine Stoffmenge dn von einer Phase α in eine Phase β übertritt, ist $dn_\alpha = -dn_\beta$. Wir bezeichnen dn_α als dn . Es gilt also

Glg. 8.4.4

$$0 = \left(\frac{dG_\alpha}{dn_{J,\alpha}} \right)_{p,T} + \left(\frac{dG_\beta}{dn_{J,\beta}} \right)_{p,T} = \left(\frac{dG_\alpha}{dn_{J,\alpha}} \right)_{p,T} - \left(\frac{dG_\beta}{dn_{J,\alpha}} \right)_{p,T} = \mu_{J,\alpha} - \mu_{J,\beta}$$

und deshalb

Glg. 8.4.5

$$\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta}$$

Deshalb ist das chemische Potential so wichtig. *Wenn für eine Komponente ein stoffliches Gleichgewicht vorliegt, ist das chemische Potential dieser Komponenten überall gleich groß.* Dies gilt auch Mischungen, nicht nur für reine Systeme. Ein Vorgriff: Wenn sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen zwei Komponenten einstellt, dann haben diese beiden Komponenten das gleiche chemische Potential.

Eine Randbemerkungen. Wenn für ein offenes System nicht die Stoffmengen, sondern die chemischen Potentiale konstant sind, kann man erneut eine Legendre-Transformation zum Ansatz bringen und so zu „großkanonischen Potentialen“ gelangen. Man kann z.B. definieren $\Omega = A - \mu N$ und $d\Omega = -pdV - SdT - Nd\mu$. Der Term $Nd\mu$ ist null solange μ konstant ist. Der Formalismus ist völlig analog zu dem, was bei der Herleitung von H , A , und G vorgeführt wurde.

Merke

- Das chemische Potential ist gegeben als $\mu_J = (dG/dn_J)_{p,T}$.
- Wenn stoffliches Gleichgewicht besteht, ist das chemische Potential konstant.

8.5 Das chemische Potential reiner Stoffe als Funktion von Temperatur und Druck

Für reine Stoffe ist das chemische Potential insofern übersichtlich, als es identisch mit der molaren freien Enthalpie ist. Es ist nützlich, sich an dieser Stelle einige Sachverhalte in Erinnerung zu rufen. Es gibt einfache und hilfreiche diagrammatische Darstellungen dieser Sachverhalte.

Die Ableitung von μ nach der Temperatur ist gegeben als

$$\frac{d\mu}{dT} = \left(\frac{d\bar{G}}{dT} \right)_p = -\bar{S}$$

Glg. 8.5.1

Nachdem die Entropie stets positiv ist, ist μ eine monoton fallende Funktion von T . Weil die Entropie ansteigt in der Folge Kristall \rightarrow Flüssigkeit \rightarrow Gas nimmt auch die Steigung entsprechend ab (Abb. 8.5 oben). Bei den Koexistenz-Temperaturen schneiden sich die betreffenden Linien, dann bei Phasenkoexistenz haben beide Phasen die gleiche Freie Enthalpie. Rechts und links der Schnittpunkte liegen die metastabilen Bereiche. Beachten Sie, dass $\mu(T)$ in den einzelnen Bereichen nicht etwa Geraden bildet. Die Steigung ($-\bar{S}$) ist nicht konstant und die Linien sind deshalb leicht nach unten gekrümmt.

Die Ableitung von μ nach dem Volumen ist gegeben als

$$\frac{d\mu}{dp} = \left(\frac{d\bar{G}}{dp} \right)_T = \bar{V}$$

Glg. 8.5.2

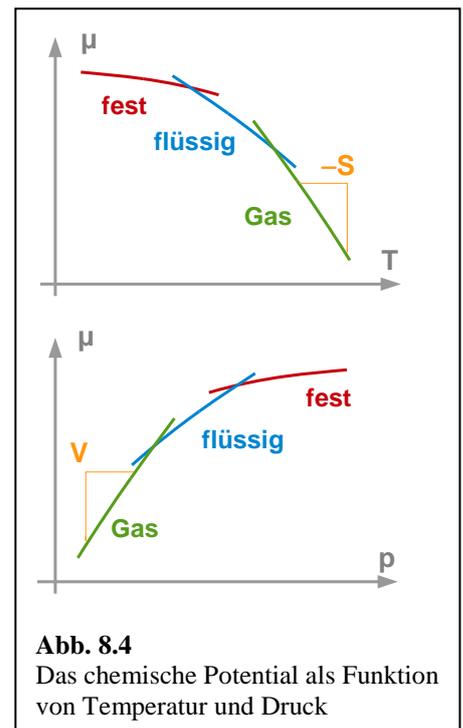


Abb. 8.4
Das chemische Potential als Funktion von Temperatur und Druck

Nachdem das Volumen stets positiv ist, ist μ eine monoton steigende Funktion von p . Weil das Volumen sinkt in der Folge Gas \rightarrow Flüssigkeit \rightarrow Kristall nimmt auch die Steigung von rechts nach links ab (Abb. 8.5 unten). Die Situation hat deutliche Analogien zu $\mu(T)$ wie in Abb. 8.5 oben dargestellt.

8.6 Das chemische Potential von Dampf-Phasen

Das chemische Potential einer Komponente in einer kondensierten Phase wird sich später als eine durchaus diffizile Angelegenheit erweisen und man fragt sich, auf welche Weise man zu diesem chemischen Potential Zugang erhalten kann. Man verschafft sich Zugang, indem man ein stoffliches Gleichgewicht mit dem Dampf der betreffenden Komponente herstellt. Das chemische Potential im Dampf ist – aufgrund der schwachen intermolekularen Wechselwirkungen – wesentlich übersichtlicher. Wenn der Dampf hinreichend geringen Druck hat, kann man eine Messung des chemischen Potentials relativ einfach auf eine Messung des Partialdrucks zurückführen. Wir behandeln deshalb jetzt das chemische Potential im Dampf. Dabei lassen wir auch reale Gase zu, obwohl diese später kaum ein Rolle spielen werden.

Sei das chemische Potential bei einem Referenz-Zustand (T^\ominus, p^\ominus) bekannt. Das \ominus steht für einen Standard-Zustand. Dieser Zustand *kann* $p = 1$ bar und $T = 298.15$ K sein, aber er muss es nicht. Das chemische Potential bei einem anderen Druck erhält man durch Integration:

Glg. 8.6.1

$$\begin{aligned}\mu &= \bar{G}(T^\ominus, p) = \bar{G}(T^\ominus, p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p V d\tilde{p} = \mu^\ominus + \int_{p^\ominus}^p \frac{RT}{\tilde{p}} d\tilde{p} \\ &= \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}\end{aligned}$$

Die Schlange („Tilde“) über dem p unter dem Integral ist nötig, damit Integrations-Grenze und Integrations-Variable verschiedene Namen haben. Im zweiten Schritt wurde ideale Gasgesetz benutzt und $\mu(T^\ominus, p^\ominus)$ in μ^\ominus . Das Ergebnis so bedeutsam, dass wir es nochmals separat notieren

Glg. 8.6.2

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

Für das ideale Gas gibt es eine einfache Beziehung zwischen Druck und chemischem Potential. Diese Beziehung dehnt sich – weil Wechselwirkungen vernachlässigt werden dürfen – auch auf den Partialdruck aus. Damit ist auch immer das chemische Potential einer Komponente in einer anderen Phase bekannt, sobald eine stoffliches Gleichgewicht mit einem nahezu idealen Gas besteht. Dies ist der zentrale Trick.

Wenn es sich um ein reales Gas handelt, verbirgt man sein Unwissen hinter einen neuen Variablen der Fugazität f . Die Fugazität hat die Einheit eines Drucks, ist aber nicht identisch mit dem Druck. Man schreibt.

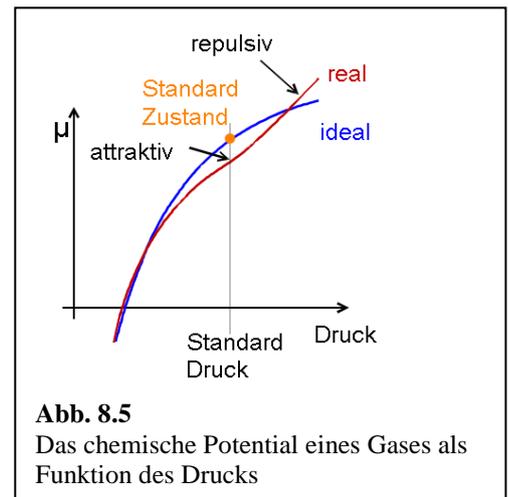
$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}$$

Glg. 8.6.3

Achtung: Diese nichts weiter als eine Definition der Fugazität. Besser schreibt man

$$f := p^\ominus \exp\left(\frac{\mu - \mu^\ominus}{RT}\right)$$

Glg. 8.6.4



Der Quotient aus f und p^\ominus ist der Fugazitätskoeffizient γ :

Glg. 8.6.5

$$\gamma := \frac{f}{p}$$

Der Fugazitäts-Koeffizient quantifiziert eine Einfluss der Wechselwirkungen auf das chemische Potential. Wenn man den Fugazitäts-Koeffizienten in Glg. 8.6.3 mit einbezieht erhält man

Glg. 8.6.6

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln \gamma$$

Der zweite und der dritte Term auf der rechten Seite sind der *entropische* und der *enthalpische Beitrag zum chemischen Potential*. Bemerkenswert an dieser Stelle ist vor allem der entropische Beitrag. Dass ein „Po-

tential“ in der einen oder anderen Weise Wechselwirkungen quantifiziert, kennt man. Das chemische Potential hat einen Beitrag, der mit Wechselwirkungen eben *nichts* zu tun hat, nämlich den entropischen Beitrag $RT \ln(p/p^\ominus)$.

Einen Faktor, der unser Unwissen verbirgt, hatten wir für das reale Gas schon in Abschnitt 3.3 eingeführt. Es handelte sich um den „Realgas-Faktor“ oder „Kompressionsfaktor“, Z . Z ist der Quotient aus dem Druck des realen Gases und dem Druck, der sich für dieselbe Konzentration unter Anwendung des idealen Gasgesetzes ergeben würde. Auch der Realgas-Faktor hat seine Wurzel in den Wechselwirkungen. Man vermutet einen Zusammenhang zwischen γ und Z . Dieser Zusammenhang ist

Glg. 8.6.7

$$\ln \gamma = \int_0^p \frac{Z-1}{\tilde{p}} d\tilde{p}$$

Glg. 8.6.7 beweisen wir im Folgenden. Seien gegeben zwei Drücke p und p' . Die Differenz der zugehörigen chemischen Potentiale errechnet sich als

Glg. 8.6.8

$$\mu - \mu' = \int_{p'}^p \bar{V} d\tilde{p} = \mu^\ominus + RT \ln f - (\mu^\ominus + RT \ln f') = RT \ln \frac{f}{f'}$$

Für ein hypothetisches ideales Gas würde diese Gleichung lauten

Glg. 8.6.9

$$\mu^0 - \mu'^0 = \int_{p'}^p \bar{V}^0 d\tilde{p} = RT \ln \frac{p}{p'}$$

Das Superskript ⁰ bezeichnet im Folgenden „ideale“ Verhältnisse (später auch ideale Mischungen). Wir ziehen Glg. 8.6.8 von Glg. 8.6.9 ab und erhalten

Glg. 8.6.10

$$\int_{p'}^p (\bar{V} - \bar{V}^0) d\tilde{p} = RT \ln \frac{f}{f'} - RT \ln \frac{p}{p'}$$

$$\frac{1}{RT} \int_{p'}^p (\bar{V} - \bar{V}^0) d\tilde{p} = \ln \frac{fp'}{pf'} = \ln \gamma - \ln \gamma'$$

\bar{V} und \bar{V}^0 sind verknüpft durch

Glg. 8.6.11

$$\bar{V} = Z \frac{RT}{p} = Z \bar{V}^0$$

Einsetzen ergibt

Glg. 8.6.12

$$\frac{1}{RT} \int_{p'}^p \bar{V}^0 (Z-1) d\tilde{p} = \int_{p'}^p \frac{Z-1}{\tilde{p}} d\tilde{p} = \ln \gamma - \ln \gamma'$$

Nun wählen wir den Druck p' als nahezu null. Dann gilt das ideale Gasgesetz. Es ist $\gamma' \approx 1$ und $\ln \gamma' \approx 0$. Dies beweist Glg. 8.6.7.

Merke

- Für das ideale Gas ist das chemische Potential gegeben als $\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$.
- Für reale Gase ersetzt man den Druck durch die Fugazität $f = \gamma p$ mit γ dem Fugazitäts-Koeffizienten. Eingesetzt ergibt sich $\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus) + RT \ln \gamma$. Der zweite und der dritte Term sind der entropische und der enthalpische Anteil.

9 Mischungen

Zu Mischungen gibt es viel zu sagen und wir werden Vieles sagen. Gerade deshalb soll das wichtigste Ergebnis bereits jetzt genannt sein: *Im Grenzfall von hoher Verdünnung ist der osmotische Druck nur eine Funktion der Stoffmenge, nicht der Art des gelösten Stoffs.* Die van't-Hoff-Gleichung ($\Pi = RT [B]$ mit Π dem osmotischen Druck und $[B]$ der Konzentration des gelösten Stoffs in Einheiten von mol/m³) ist universell, genauso wie das ideale Gasgesetz. Warum das so ist, wird in diesem Kapitel herausgearbeitet.

9.1 Partielle molare Größen

Wir hatten in Abschnitt 8.4 das chemische Potential eingeführt als die Ableitung der freien Enthalpie nach der Stoffmenge, $\partial G/\partial n_J$. Für reine Stoffe ist diese „partielle molare Freie Enthalpie“ identisch mit der betreffenden molaren Größe. Es gilt $\partial G/\partial n_J = G/n_J$, und $\mu_J = \bar{G}$. Für Mischungen ist genau das *nicht* mehr der Fall.

Sei zunächst A eine beliebige extensive Größe. Es könnte sich um G handeln, muss es aber nicht. Die zugehörige *partielle molare Größe* ist definiert als

$$A_J = \left(\frac{dA}{dn_J} \right)_{p,T,n'}$$

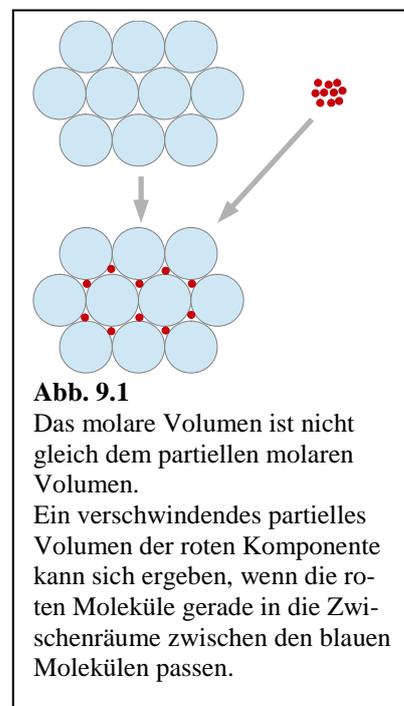
Glg. 9.1.1

n' sind die Stoffmengen aller anderen Komponenten.

Für Mischungen sind die partiellen molaren Größen im Allgemeinen *ungleich* den betreffenden molaren Größen. Dass kann man sich für das partielle molare Volumen anhand von Abb. 9.1 klarmachen. Die kleinen Kugeln passen gerade in die Zwickel zwischen den großen Kugeln. Wenn man die kleinen Kugeln zu den großen Kugeln hinzufügt, bleibt das Gesamt-Volumen konstant und das partielle molare Volumen der kleinen Kugeln ist null. Dieser Effekt ergibt sich nur in der Mischung. Er begründet sich darin, dass ein Zwickelvolumen vorliegt. Wenn die Anzahl der kleinen Kugeln die Anzahl der Zwickel zwischen den großen Kugeln übersteigt, versagt dieser Mechanismus für die überzähligen kleinen Kugeln. Dann steigt das partielle molare Volumen der kleinen Kugeln an. Das partielle molare Volumen hängt also von der Zusammensetzung ab. So ist es für alle partielle molaren Größen. Das partielle molare Volumen kann auch negativ sein. Dieser Fall tritt z.B. ein, wenn man MgSO₄ in Wasser gibt. Bei kleiner Salz-Konzentration ist $V_{MgSO_4} = -1.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dies liegt daran, dass die Ionen die lokale Struktur des Wassers (insbesondere das H-Brücken-Netzwerk) verändern. Die Einzelheiten sind kompliziert.

Achtung: Der Partialdruck ist *keine* partielle molare Größe, obwohl der Name dies suggeriert. Der Partialdruck ist *definiert* als $p_J = x_J p$ mit x_J dem Molenbruch.

Abb. 9.2 zeigt die partiellen molaren Volumina von Wasser und Ethanol in der betreffenden binären Mischung. Man sieht eine Korrespondenz: Das Minimum in der einen und das Maximum in der anderen Kurve treten an etwa derselben Stelle auf. Diese Korrespondenz hat einen tieferen Grund. Wenn man die Zusammensetzung einer binären Mischung ändert, sind die Änderungen der partiellen molaren Volumina verknüpft durch die Relation



$$dV_A = -\frac{n_B}{n_A} dV_B, \quad n_A dV_A + n_B dV_B = 0$$

Dies ist eine Konsequenz der Gibbs-Duhem-Relation, die wir im nächsten Abschnitt behandeln.

Merke

- Partielle molare Größen sind definiert als $A_J = (dA/dn_J)_{p,T,n'}$.
- Für Mischungen ist $A_J \neq x_J \bar{A}$. A_J hängt von der Zusammensetzung ab.

9.2 Hintergrund: Die Gibbs-Duhem-Gleichung

Die Begründung für Glg. 9.1.2, die im Folgenden gegeben wird, geht in ihrer Bedeutung über Glg. 9.1.2 weit hinaus. Es handelt sich um eines der Rechenwerkzeuge der Gleichgewichts-Thermodynamik. Sie wird erst hier vorgeführt (statt in Abschnitt 6), weil erst jetzt das Beispiel zur Verfügung steht.

Ausgehend von der Kettenregel berechnet man die Änderung des Volumen einer Mischung bei Änderung der Zusammensetzung gemäß

$$dV = \frac{dV}{dn_A} dn_A + \frac{dV}{dn_B} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B$$

Glg. 9.2.1

An dieser Stelle benutzen wir die *Homogenität*. Eine Funktion $f(x,y,\dots)$ ist „homogen“¹⁶⁶ in ihren Argumenten, wenn für jeden Faktor α gilt

$$f(\alpha x, \alpha y, \dots) = \alpha f(x, y, \dots)$$

Das Volumen ist homogen in n_A und n_B :

$$V(\alpha n_A, \alpha n_B) = \alpha V(n_A, n_B)$$

In Prosa ausgedrückt: Wenn man in einem System alle Stoffmengen (bei *gleichbleibender* Zusammensetzung) verdoppelt, verdoppelt sich das Volumen des Systems.

Wir leiten Glg. 9.2.3 nach α ab:

$$\frac{\partial V}{\partial(\alpha n_A)} n_A + \frac{\partial V}{\partial(\alpha n_B)} n_B = V(n_A, n_B)$$

Glg. 9.2.4

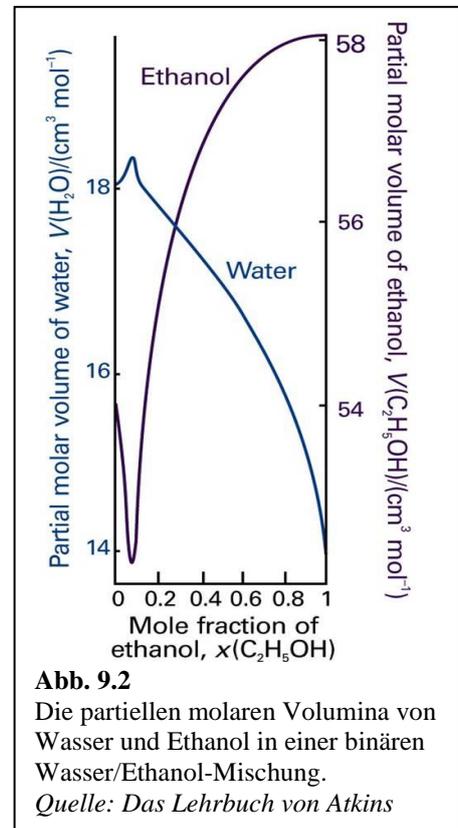


Abb. 9.2

Die partiellen molaren Volumina von Wasser und Ethanol in einer binären Wasser/Ethanol-Mischung.

Quelle: Das Lehrbuch von Atkins

Glg. 9.2.2

Glg. 9.2.3

¹⁶⁶ Man sagt auch „homogen vom Grade 1“, weil α überall in der ersten Potenz auftritt.

Diese Relation gilt für alle α , also auch für $\alpha = 1$:

Glg. 9.2.5

$$\frac{\partial V}{\partial n_A} n_A + \frac{\partial V}{\partial n_B} n_B = V(n_A, n_B)$$

Einsetzen der Definition des partiellen Volumens zeigt:

Glg. 9.2.6

$$V(n_A, n_B) = V_A n_A + V_B n_B$$

Wir bilden ausgehend von Glg. 9.2.6 das totale Differential dV :

Glg. 9.2.7

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B + n_A dV_A + n_B dV_B$$

Wir subtrahieren Glg. 9.2.1:

Glg. 9.2.8

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0$$

Umstellen führt zu:

Glg. 9.2.9

$$dV_A = -\frac{n_B}{n_A} dV_B$$

Dasselbe Argument hätte man auch für das chemische Potential durchführen können. Deshalb gilt gleichermaßen:

Glg. 9.2.10

$$d\mu_A = -\frac{n_B}{n_A} d\mu_B$$

Verständnisfrage: Betrachte ein Volumen von 24.79 L, in dem sich 0.5 Mol des Gases N_2 befinden. Füge diesem Gasvolumen 0.5 Mol des Gases O_2 hinzu. Sinkt dann das chemische Potential von N_2 ?

Wenn mehr als zwei Komponenten vorliegen, schreibt man Glg. 9.2.10 auch als

Glg. 9.2.11

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0$$

Bisweilen gilt diese spezielle Gleichung als „die Gibbs-Duhem-Relation“. Die Gibbs-Duhem-Gleichung (in der allgemeinen Formulierung) wird bei Herleitung der Gibbsschen Adsorptionsisotherme benutzt. (Adsorption ist getrieben von der Abnahme der Grenzflächenenergie.) Sie spielt weiterhin für die Interpretation des osmotischen Drucks eine Rolle.

Merke

– Die Gibbs-Duhem-Relation geht aus von der Homogenität.

- Wenn sich die stoffliche Zusammensetzung einer Mischung ändert, sind die Änderungen der chemischen Potentiale untereinander verbunden durch die Relation $\sum_J n_J d\mu_J = 0$.

9.3 Die Mischung von idealen Gasen, ideale Mischungen

Zur Vorbereitung der Definition der idealen Mischung betrachten zunächst eine Mischung zweier idealer Gase. Der betreffende Prozess ist in Abb. 9.3 illustriert. Er wird in zwei Schritt unterteilt. Beide Gase werden zunächst separat auf das größere gemeinsame Volumen ausgedehnt. Dabei steigt die Entropie. Danach werden diese beiden Volumina zusammengeführt. Weil es keine Wechselwirkungen gibt, hat dies keinen Einfluss auf die Freie Enthalpie. Die Freie Enthalpie *vor* der Mischung (Index *ini*) ist

Glg. 9.3.1

$$G_{ini} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right)$$

Die Freie Enthalpie *nach* der Mischung (Index *fin*) ist

Glg. 9.3.2

$$G_{fin} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) \right)$$

Beim Übergang vom Ausgangs- zum Endzustand ist lediglich der Druck p durch die Partialdrücke p_A und p_B ersetzt worden. Der Partialdruck ist derselbe Druck, der sich für die isolierten Gasvolumina nach der Expansion aber vor der Mischung ergeben hatte. Die Differenz der Freien Enthalpien ist

Glg. 9.3.3

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G &= n_A RT \left(\ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) - \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right) + n_B RT \left(\ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) - \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right) \\ &= n_A RT \left(\ln \left(\frac{p_A}{p} \right) \right) + n_B RT \left(\ln \left(\frac{p_B}{p} \right) \right) \end{aligned}$$

Gemäß dem Daltonschen Gesetz ist p_A/p gleich dem Molenbruch x_A . Es ergibt sich

Glg. 9.3.4

$$\Delta_{mix} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

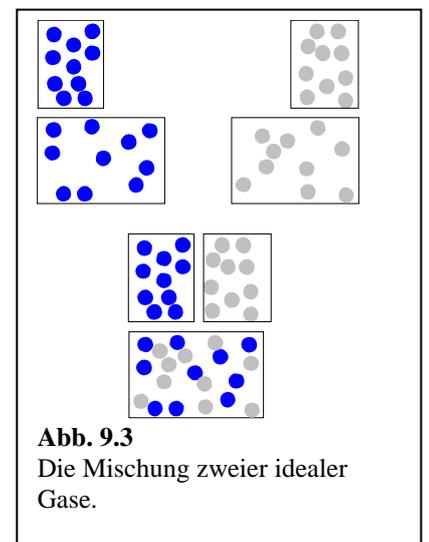
Die Freie Enthalpie sinkt bei der Mischung, weil x_A und x_B kleiner sind als 1, die Logarithmen also negativ sind.

Die Mischungsentropie erhalten wir gemäß der Fundamentalgleichungen als die negative Ableitung von $\Delta_{mix} G$ nach der Temperatur:

Glg. 9.3.5

$$\Delta_{mix} S = - \frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial T} = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Die Mischungsentropie ist positiv (weil die Logarithmen negativ sind).



Eine ganz ähnliche Formel erhält man für das Spin-System aus Abschnitt 2.2. In Abschnitt 5.4 wurde gezeigt, dass diese Entropie gegeben ist als:

Glg. 9.3.6

$$S = -k_B N \sum_{i=1}^2 p_i \ln p_i$$

Diese Formel ist völlig analog zu Glg. 9.3.5, wird aber mikroskopisch begründet. Letztendlich ist diese Entsprechung nicht erstaunlich, denn der makroskopische Formalismus ($dS = \delta Q/T$ und die daraus folgenden Argumente) ist ja in den mikroskopischen Gesetzen verwurzelt.

Wir geben ohne Beweis die Erweiterung von Glg. 5.6.5 auf n -Zustands-Systeme an:

Glg. 9.3.7

$$S = -k_B N \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i$$

Den Üblichkeiten folgend, wurde dabei der Anteil x durch die Wahrscheinlichkeit p ersetzt.

Die Mischungsenthalpie $\Delta_{mix}H$ verschwindet wegen

Glg. 9.3.8

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}H &= \Delta_{mix}G + T\Delta_{mix}S \\ &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &\quad - TnR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Nachdem $\Delta_{mix}H$ verschwindet, wird der Mischprozess (bei idealen Gasen) allein durch den Entropie-Zuwachs getrieben.

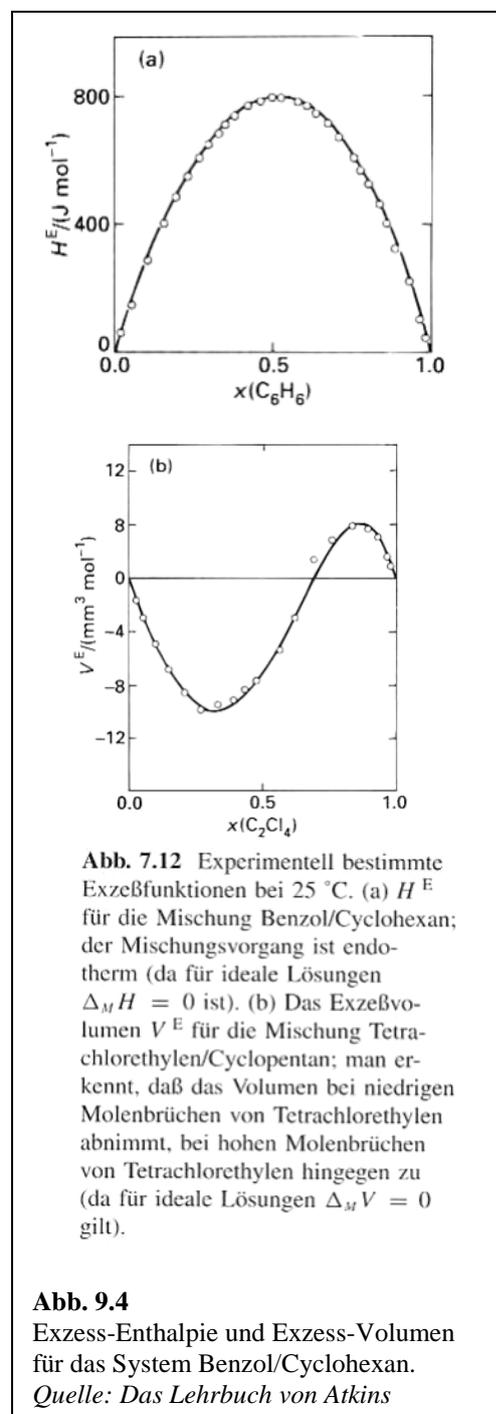
Die Formeln oben wurden für das ideale Gas hergeleitet. Sie enthalten den Druck aber nicht und man kann sie deshalb auf Flüssigkeiten ausdehnen. Wenn diese Gleichungen das Verhalten einer flüssig/flüssig Mischung beschreiben, heißt diese Mischung *ideal*. Auf mikroskopischer Ebene gibt es einen subtilen Unterschied zwischen dem idealen Gas und der idealen Mischung. Für das ideale Gas verschwinden alle Wechselwirkungen. Für die ideale Mischung gibt es Wechselwirkungen, aber diese sind alle gleich groß:

Glg. 9.3.9

$$w_{AA} = w_{BB} = w_{AB} \quad \text{für die ideale Mischung}$$

Über die Abstandsabhängigkeit von w wurde für dieses einfache Argument hinweggegangen.

Ausgehend von der idealen Mischung definiert man für reale Mischungen die *Exzess-Größen* als



$$S^E = \Delta_{mix} S - \Delta_{mix,ideal} S$$

$$H^E = \Delta_{mix} H$$

$$V^E = \Delta_{mix} V$$

Abb. 9.4 zeigt ein Beispiel. Beachten Sie: Die betrachteten Moleküle sind einander recht ähnlich, und sie sind deshalb unbegrenzt mischbar (will sagen: ohne Mischungslücke mischbar). Noch idealere Verhältnisse kann man immer mit Mischungen verschiedener Isotope erzielen.¹⁶⁷

Merke

- Für die ideale Mischung gilt auf mikroskopischer Ebene die Relation $w_{AA} = w_{AB} = w_{BB}$.
- Für die ideale Mischung gelten auf makroskopischer Ebene die Relationen $\Delta_{mix} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$, $\Delta_{mix} V = 0$ und $\Delta_{mix} H = 0$.

9.4 Zur Ununterscheidbarkeit von Gas-Molekülen

Wenn man Glg. 9.3.5 naiv auf einen Prozess anwendet, bei dem eine Wand zwischen zwei Kompartimenten, welche dasselbe Gas enthalten, entfernt wird, nimmt die Entropie scheinbar zu. Das darf nicht sein. Glg. 9.3.5 darf nur auf echte Mischprozesse angewandt werden. Wann man sie auf eine „Mischung“ von identischen Molekülen anwendet, gelangt man zum „Gibbs-Paradox“.¹⁶⁸ Die Sackur-Tetrode-Gleichung (Glg. 5.8.1) trägt dem Problem insofern Rechnung, als der Nenner im Logarithmus einen Faktor N enthält. Wenn V und N um den gleichen Faktor ansteigen, bleibt die Entropie pro Partikel unverändert.

Nun könnte man versucht sein, allen Gasmolekülen in den Kompartimenten zur Linken und zur Rechten die Namen „A“ und „B“ zu geben und dann x_1 und x_2 auf A und B zu beziehen. Das scheitert aber daran, dass man nach einem Stoß nicht weiß (niemals wissen kann), welcher der beiden Stoßpartner welche Richtung genommen hat. Diese Situation ist in Abb. 9.5 illustriert.

9.5 Dampfdruck über flüssigen Mischungen, Konzentration und Aktivität

Nachdem – erstens – das chemische Potential eines idealen Gases gut bekannt ist und nachdem – zweitens – bei stofflichem Gleichgewicht zwischen einer Dampfphase und einer Flüssigphase die chemischen Potentiale gleich sind, gibt es einen einfachen Weg, die chemischen Potentiale von bestimmten Komponenten in einer Flüssigkeit zu bestimmen: Man misst den Partialdruck der betreffenden Substanz in der Gasphase.

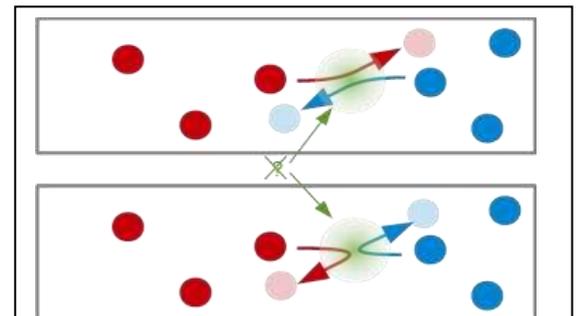


Abb. 9.5

Die Unterscheidbarkeit von Molekülen im Gas geht bei Stoßprozessen verloren. Die Frage, ob der Stoß gemäß dem linken oder dem rechten Diagramm stattgefunden habe, kann niemals beantwortet werden.

Wenn man zu Beginn alle Partikel links „rot“ nennt und alle Partikel rechts „blau“ nennt, dann ist gleichwohl die Farbe der Partikel nach den Stößen unbestimmt (blass gezeichnet).

¹⁶⁷ Interessanterweise hat die CH-Bindung eine höhere Polarisierbarkeit als die CD-Bindung. Wenn man Polymere deuteriert, erkennt man bei hohen Molekulargewichten eine Nicht-Idealität ($w_{AA} \neq w_{AB} \neq w_{BB}$). Die Nicht-Idealität ist nur bei hohen Molekulargewichten bedeutsam, weil dann die Mischungsentropie aufgrund der geringen Anzahl der Ketten klein wird und die Mischungsenthalpie entsprechend mehr ins Gewicht fällt.

¹⁶⁸ de.wikipedia.org/wiki/Gibbsches_Paradoxon

Aufgrund des stofflichen Gleichgewichts gilt:

Glg. 9.5.1

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}$$

Man vergleicht mit der reinen Substanz, angezeigt durch einen Stern:

Glg. 9.5.2

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus}$$

Man bildet die Differenz und ordnet um:

Glg. 9.5.3

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Für *ideale* Mischungen ist die Größe p_A/p_A^* gleich dem Molenbruch in der Flüssigkeit. Die Konzentrationsverhältnisse in Flüssigkeit und Dampf (bezogen auf die Stoffmengen) sind deshalb gleich. Dies wird durch das sogenannte *Raoult'sche Gesetz* zum Ausdruck gebracht:

Glg. 9.5.4

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A \quad \text{für die ideale Mischung}$$

Wenn man Glg. 9.5.4 in Glg. 9.5.3 einsetzt, erhält man eine Formel, die der Formel für das chemischen Potentials des idealen Gases sehr ähnlich ist:

Glg. 9.5.5

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

Wir nehmen noch zwei Umschreibungen vor. Das chemische Potential der reinen Flüssigkeit nennen wir „Standard-Potential“ und geben ihm die Bezeichnung $\mu_A^\ominus(l)$. Den Molenbruch bezeichnen wir als eine Quotienten der Konzentration durch eine Standard-Konzentration c^\ominus . Man erreicht die Formulierung:

Glg. 9.5.6

$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus(l) + RT \ln \frac{c_A}{c^\ominus}$$

Das Standard-Potential (mit dem Zeichen \ominus) ist (hier) dasselbe Potential wie das Potential $\mu_A^*(l)$. (Es ist lediglich umbenannt worden.) Aus dem Molenbruch wurde eine normierte Konzentration, wobei die „Standard-Konzentration“, durch die geteilt wurde, die Konzentration der reinen Substanz ist.

Soweit die ideale Mischung. Für reale Mischungen ist aufgrund der Wechselwirkungen in der Flüssigkeit der Dampfdruck verschieden von dem $x_A \cdot p_A^*$. Man definiert eine *Aktivität* a über die Gleichung

Glg. 9.5.7

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$$

Achtung: Dies ist die *Definition* der Aktivität. Man kann dies noch eindrücklicher sichtbar machen, indem man schreibt.

Glg. 9.5.8

$$a_A := \exp\left(\frac{\mu_A - \mu_A^\ominus}{RT}\right)$$

Die Aktivität ist offensichtlich eine dimensionslose Größe, so wie c/c^\ominus . a ist aber für nicht-ideale Mischungen verschieden von c/c^\ominus . Man verbirgt sein Unwissen hinter einem neuen Parameter, dem *Aktivitätskoeffizienten*, und schreibt

Glg. 9.5.9

$$a_A = \gamma \frac{c_A}{c^\ominus}$$

Achtung: γ ist konzentrationsabhängig. γ kann nahe bei 1 liegen, muss es aber nicht. γ ist das Analog zum Fugazitätskoeffizienten des realen Gases, welcher in Abschnitt 8.6 eingeführt wurde. (Dieser hatte auch das Symbol γ , ist aber verschieden vom Aktivitätskoeffizienten.)

Wir setzen Glg. 9.5.9 in Glg. 9.5.7 ein:

Glg. 9.5.10

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \gamma + RT \ln \frac{c_A}{c^\ominus}$$

Der Term $RT \ln \gamma$ quantifiziert den enthalpischen Beitrag zum chemischen Potential. $RT \ln c/c^\ominus$ ist der entropische Beitrag, siehe Glg. 8.6.6.

Diese Betrachtung ist zwar korrekt und konsistent, gilt aber für viele Situationen als unbefriedigend insofern, als der Aktivitäts-Koeffizient für stark verdünnte Lösungen ungleich 1 ist. Der Aktivitätskoeffizient nähert sich der 1 für die nahezu reine Flüssigkeit, nicht für die hoch verdünnte Flüssigkeit. Man würde gerne eine Situation herstellen, in der der Aktivitätskoeffizient 1 ist für starke Verdünnung und sich von 1 entfernt, in dem Maße, in dem die gelösten Moleküle bei steigender Konzentration miteinander wechselwirken. Wenn Standard-Konzentration und Standard-Potential so definiert sind wie oben, dann ist $\gamma \approx 1$, wenn alle Moleküle von gleichartigen Nachbarn umgeben ist. Man würde γ gerne so definieren, dass $\gamma \approx 1$, wenn alle Nachbarn eines gelösten Moleküls Lösungsmittelmoleküle sind.

Dies erreicht man, indem man Standard-Potential und Standard-Konzentration ändert. Standard-Potential und Standard-Konzentration heißen auch „Standard-Zustand“. Wir kommen zur *ideal-verdünnten Lösung* und holen etwas aus. Im Falle der ideal verdünnten Lösung wird das Raoul-Gesetz ersetzt durch die Relation¹⁶⁹

¹⁶⁹ Bisweilen wird an dieser Stelle vom Index A zum Index B gewechselt, weil die Minoritäts-Komponente (der gelöste Stoff) meistens „B“ (oder „2“) heißt. Das Lösungsmittel heißt meistens „A“ (oder „1“).

$$p_A \approx x_A K_A$$

Die Rolle des Dampfdrucks der reinen Flüssigkeit wird übernommen von der sogenannten *Henry-Konstante* K_A . K_A hat die Dimension eines Drucks.¹⁷⁰ K_A ist in Abb. 9.6 erklärt. Wie man dieser Abbildung entnimmt, ist der Aktivitätskoeffizient gemäß Glg. 9.5.9 (nur gemäß dieser Gleichung) gegeben als K_A/p_A^* . Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale ergibt sich

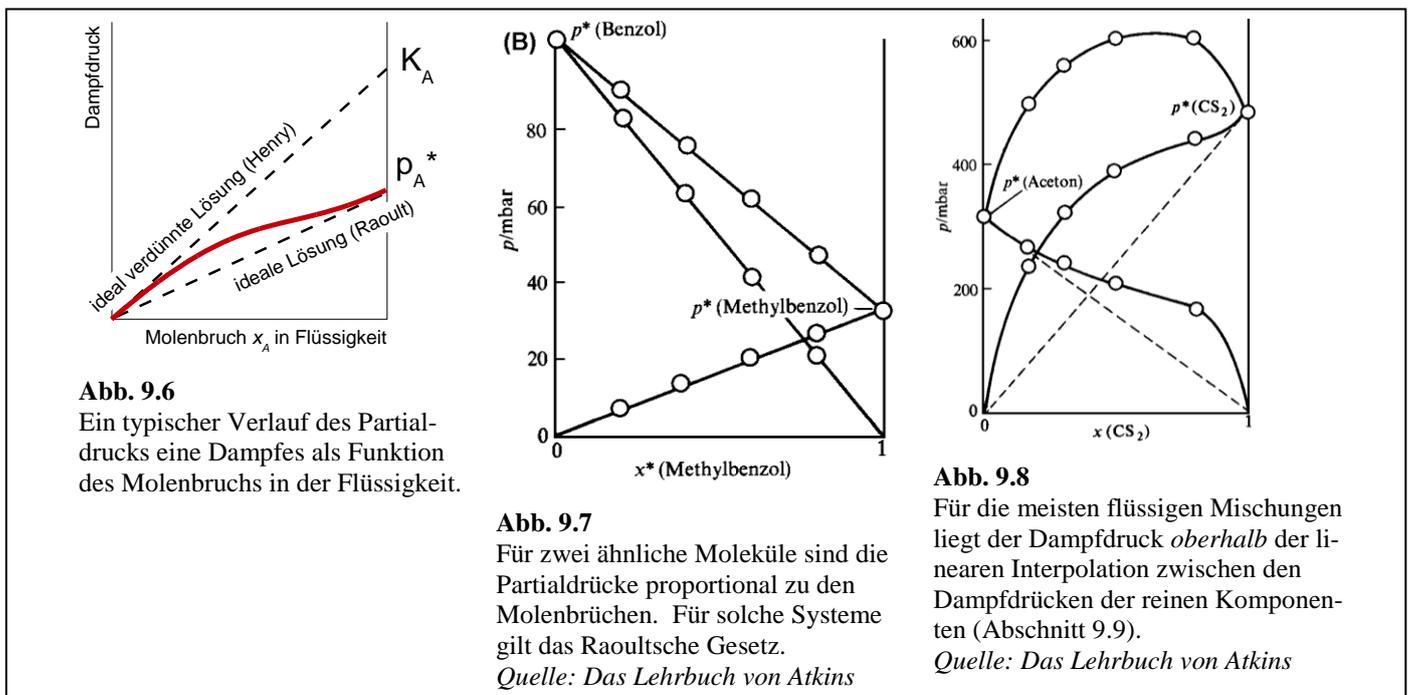
Glg. 9.5.12

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{K_A}{p_A^*} + RT \ln x_A$$

Man fasst die ersten beiden Terme zu einem neuen Standard-Potential zusammen und schreibt

Glg. 9.5.13

$$\mu_A = \mu_A^\dagger + RT \ln \frac{c_A}{c^\ominus} = \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{K_A}{p_A^*} \right) + RT \ln x_A$$



Der „Standard-Zustand“ ist hier ein etwas eigentümlicher Zustand insofern, als es sich um einen hypothetischen Zustand handelt, bei dem der Stoff rein ist ($c = c^*$), der Dampfdruck aber mit dem Henry-Gesetz (statt dem Raoult-Gesetz) ausgerechnet wird. Diese Situation ist typisch. Eine anderer, eigentümlicher Standard-Zustand dieser Art ist die „Standard-Konzentration“ von 1 mol/L (auch bezeichnet als „1 M“), wobei wiederum der hypothetische Dampfdruck und das hypothetische chemische Potential durch Extrapolation von unendlicher Verdünnung auf diese Konzentration errechnet werden. Die Standard-Konzentration von 1 mol/L ist so wichtig, dass sie ein eigenes Symbol erhalten hat, nämlich die eckige Klammer. $[A]$ meint $c_A/(1 \text{ mol/L}) = c_A/(1 \text{ M})$. Eigentlich müsste $[A]$ dimensionslos sein, aber das „mol/L“ wird trotzdem oft mitgesprochen.

¹⁷⁰ Hier gibt es leider einen gewissen Wildwuchs in den Konventionen. Das NIST Webbook verwendet für die Henry-Konstante die Einheit mol/(kg bar).

Mit dem Standard-Potential wie in Glg. 9.5.13 definiert ist $\gamma \approx 1$, wenn der Stoff hochverdünnt ist:

Glg. 9.5.14

$$\lim_{c \rightarrow 0} \gamma = 1 \quad \text{für die ideal verdünnte Lösung mit } \mu_A(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln \frac{K_A}{p_A^*}$$

Mit dieser Definition entfernt sich γ von 1 (meistens wird es kleiner als 1), wenn die Konzentration steigt und es zu Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Molekülen kommt.

Raoult-Gesetz und Henry-Gesetz werden in Abb. 9.6 – Abb. 9.8 weiter vertieft. Man mag sich fragen, warum in Abb. 9.7 die Dampfdrücke von reinem Benzol und reinem Methylbenzol verschieden sind. Nachdem diese beiden Substanzen nahezu ideal miteinander mischbar sind, sollte gelten $w_{AA} \approx w_{AB} \approx w_{BB}$. Wenn die intermolekularen Wechselwirkungen in Benzol und Methylbenzol ähnlich sind, könnte man auch einen ähnlichen Dampfdruck vermuten. Bedenken Sie aber, dass gemäß Glg. 8.3.15 nicht nur die Verdampfungs-Enthalpie, sondern auch die Verdampfungs-Entropie in den Dampfdruck eingeht. Über die Entropie ist mit der Gleichung $w_{AA} = w_{AB} = w_{BB}$ keine Aussage gemacht.

Man kann Glg. 9.5.7 umschreiben als

Glg. 9.5.15

$$\frac{\gamma \cdot c}{c^\ominus} = a = \exp\left(\frac{\mu - \mu^\ominus}{RT}\right)$$

(Siehe auch Glg. 9.5.8). Glg. 9.5.15 wird man dann ansetzen, wenn das chemische Potential (z.B. von Umgebung) vorgegeben ist und die Aktivität die abhängige Größe ist. Beachten Sie: Auf der linken Seite steht die Aktivität, nicht die Konzentration. Rein formal könnte man umschreiben als

Glg. 9.5.16

$$\frac{c}{c^\ominus} = \exp\left(\frac{\mu - \mu^\ominus}{RT} - \ln \gamma\right)$$

Das wäre aber unklug, denn γ hängt von der Konzentration ab. Glg. 9.5.16 ist eine implizite Gleichung in c . Beachten Sie weiterhin, dass Glg. 9.5.15 für die verschiedenen Standard-Zustände gleichermaßen gilt. Man muss dann c^\ominus , γ und μ_A^\ominus entsprechend anpassen (was mühsam sein kann).

Nochmals: Auf der linken Seite von Glg. 9.5.15 steht die Aktivität, nicht die Konzentration. Diese Situation ist typisch. Wann immer stoffliche Gleichgewichte im Spiel sind, muss man in die betreffenden Gleichungen die Aktivitäten einsetzen, nicht die Konzentrationen (es sei dann man approximiert $\gamma \approx 1$). Wir machen an dieser Stelle einen Vorgriff zu den chemischen Gleichgewichten. Sei gegeben eine Gleichgewichtsreaktion $A \rightleftharpoons B$. Die Gleichgewichtskonstante K (Abschnitt 8) wird oft geschrieben als $K = [B]/[A]$, aber genauer ist die Relation $K = a_B/a_A$.

Wenn in einer flüssigen Mischung nicht beide Komponenten gleich flüchtig sind (so ist es in der Regel) ist die flüchtigere Komponente im Dampf angereichert. Es entsteht eine *Siedelinse* (Abb. 9.9). Dieser Umstand wird in der *Destillation* zur Stofftrennung genutzt.

Die Mengenanteile der beiden Phasen unterliegen dem *Hebelgesetz* (Abb. 9.10). Je näher die Brutto-Zusammensetzung an der Zusammensetzung einer der beiden Phasen liegt, desto größer ist der Anteil dieser Phase am Gesamt-Volumen. Seien x und y die Molenbrüche in der Flüssigkeit und dem Dampf. Sie z der Brutto-Molenbruch in der Vorlage. Dann gelten die Relationen

I: $n_{tot} z_A = n_{liq} z_A + n_{vap} z_A$

II: $n_{tot} x_A = n_{liq} x_A + n_{vap} y_A$

Subtraktion ergibt

Glg. 9.5.18

I - II: $n_{liq} (z_A - x_A) + n_{vap} (z_A - y_A) = 0$

Wir stellen um zu

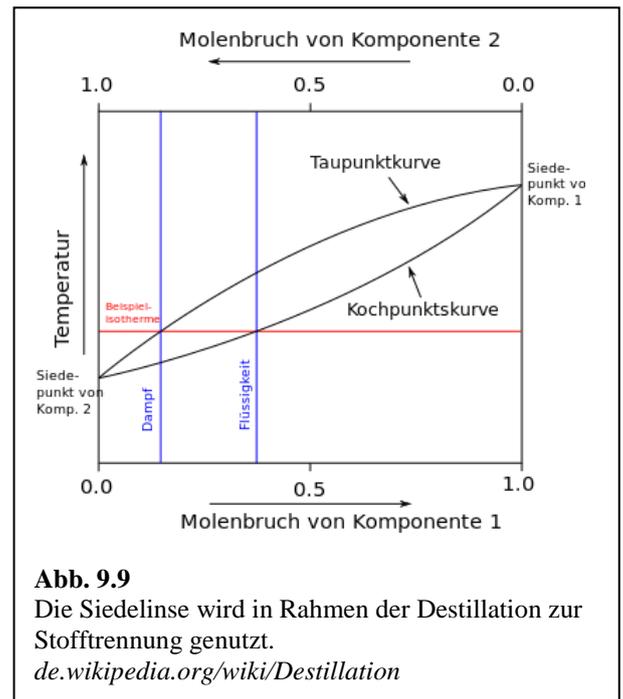
Glg. 9.5.19

$$\frac{n_{liq}}{n_{vap}} = \frac{|z_A - y_A|}{|z_A - x_A|} = \frac{l_{vap}}{l_{liq}}$$

Im zweiten Schritt wurden die Größen l_{vap} und l_{liq} als die Längen der „Hebel-Arme“ eingeführt (Abb. 9.10). Mit diesen Variablen ergibt sich

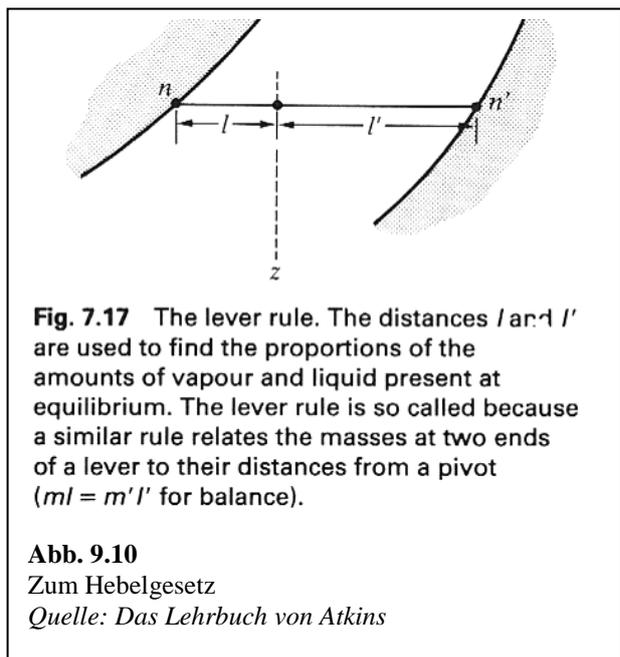
Glg. 9.5.20

$$n_{vap} l_{vap} = n_{liq} l_{liq}$$



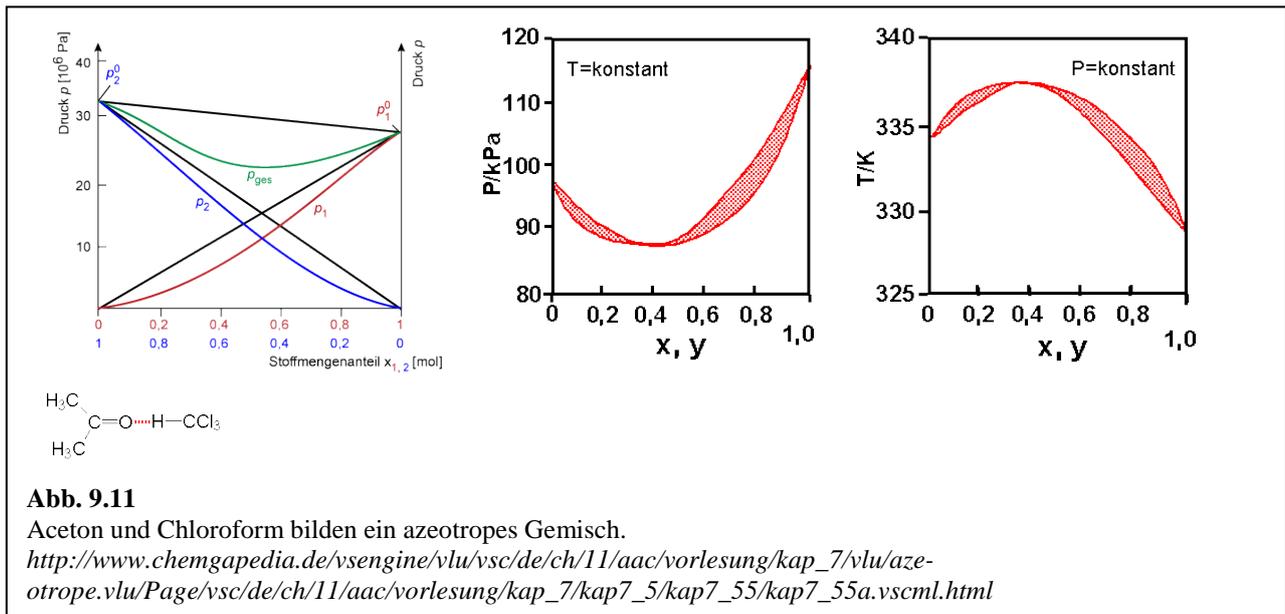
Die Form dieser Gleichung motiviert den Namen „Hebelgesetz“ („Kraft × Kraftarm = Last × Lastarm“).

Bisweilen liegt die Dampfdruck-Kurve auch unter der Vorhersage des Raoult-Gesetz (Abb. 9.11). Dies tritt ein, wenn es günstige Wechselwirkungen zwischen den Partnern gibt. Dann (aber nicht nur dann) bilden die beiden Flüssigkeiten bei einer bestimmten Zusammensetzung ein *azeotropes Gemisch*. Es kommt zu zwei separaten Koexistenz-Bereichen. Zu zwei separaten Koexistenzbereichen kann es auch kommen, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Partnern außerordentlich *ungünstig* sind. Im ersteren Fall entsteht ein höher-siedendes Azeotrop (hohe Temperatur, siehe das Siedediagramm rechts in Abb. 9.11), im andern Fall ein tiefer-siedendes (hier nicht abgebildet). Die Einzelheiten sind durchaus kompliziert.



Merke

- Für die ideale Mischung gilt für den Dampfdruck der Komponente A über der Flüssigkeit das *Raoult-Gesetz* $p_A = x_A \cdot p_A^*$.
- Für die nicht-ideale Mischung hängt der Dampfdruck im Bereich kleiner Konzentration linear von der Konzentration ab, aber die Proportionalitätskonstante ist nicht p_A^* sondern die *Henry-Konstante*, K_A .
- Man schreibt $\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$ und definiert so die *Aktivität* a . μ^\ominus ist das chemische Potential im Standard-Zustand.



- Aktivität und Konzentration sind über die Relation $a = \gamma c/c^\ominus$ verbunden. γ ist der Aktivitätskoeffizient, c^\ominus ist die *Standard-Konzentration*.
- Man ist frei, einen Standard-Zustand so zu definieren, dass $\gamma \approx 1$ in bestimmten, zu wählenden Situationen zu eins wird. Ein beliebiger Standard Zustand ist die Konzentration des reinen Stoffs. Ein anderer wichtiger Standard-Zustand ist die *ideal verdünnte Lösung*.
- Wenn der Dampfdruck über einem flüssigen Gemisch von der Konzentration abhängt, haben Flüssigkeit und Dampf verschiedene Zusammensetzung. Dies nutzt man in der *Destillation* zur Stofftrennung.
- Im Koexistenz-Bereich werden die relativen Anteile der beiden Phasen durch das *Hebel-Gesetz* vorhergesagt.
- Azeotrope Gemische zeigen zwei separate Koexistenz-Bereiche..

9.6 Die reguläre Lösung

Flüssigkeiten sind in weit größerem Ausmaß miteinander *mischbar* als Festkörper. Es gibt aber – im Unterschied zu den Gasen – Mischungslücken. Mischbar sind meist Flüssigkeiten, die einander ähnlich sind. Diese Regel „Gleiches löst Gleiches“ wird im Rahmen der „Hansen Solubility Parameter“ (HSPs) quantitativ gefasst. Wir behandeln zunächst eine vereinfachte Form, die auf dem Hildebrand-Parameter aufbaut.

Wenn man eine Nicht-Idealität von flüssigen Mischungen modellieren möchte, aber dennoch der vollen Komplexität ausweichen will, betrachtet man gerne die sogenannten regulären Lösungen. Für diese sind S^E und V^E gleich null. Die Annahme $S^E \approx 0$ besagt, dass die Moleküle völlig stochastisch verteilt sind, obwohl die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nicht alle gleich sind. Bei einer starken Tendenz zur Entmischung wird es eine bevorzugte Nachbarschaft zwischen gleichartigen Molekülen geben. Solche Effekte werden von der Theorie der regulären Lösung nicht erfasst.

Um die Regel „Gleiches löst Gleiches“ einzusehen, betrachte man den in Abb. 9.12 skizzierten idealisierten Mischprozess. Sei $\Delta\epsilon$ die mit der Mischung verbundene Energie pro Molekülpaar.¹⁷¹ Es gilt

¹⁷¹ So wie hier geschrieben, bezieht sich $\Delta\epsilon$ auf insgesamt vier Moleküle.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}$$

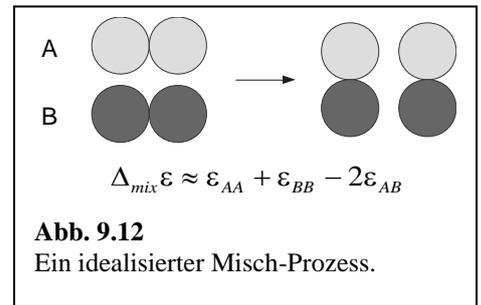
Faktorisiere nun die Wechselwirkungsenergie in dem folgenden Sinn:¹⁷²

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} = \delta_i\delta_j$$

Die Parameter δ_i und δ_j sind Eigenschaften der betreffenden Materialien *allein*. Deshalb vereinfacht die Faktorisierung die Beschreibung enorm. Wenn diese Faktorisierung greift, schreibt sich die Mischungsenergie als:

$$\Delta\varepsilon = \delta_A^2 + \delta_B^2 - 2\delta_{AB} = (\delta_A - \delta_B)^2$$

Glg. 9.6.2



Glg. 9.6.3

Im zweiten Schritt wurde die zweite Binomische Formel angewandt.

Für diese Situation ist also die Mischungsenergie¹⁷³ stets positiv. Einer Mischung von ungleichen Partnern steht diese positive Mischungs-Energie stets *entgegen*. (Der Term $-T\Delta_{mix}S$ in der Freien Enthalpie der Mischung kann die Mischungsenergie überkompensieren.) Nur bei gleichen oder ähnlichen Partnern ist die Mischungsenergie klein und die Entropie kann für alle Mengenverhältnisse die Mischung herbei führen.¹⁷⁴

Um dieses Argument etwas näher an das Experiment heranzuführen, argumentiert man, dass δ_A proportional zur inneren Kohäsion des betreffenden Materials sein sollte. Eine hohe innere Kohäsion spiegelt sich in einer hohen Verdampfungsenergie wieder. Diesem Argument folgend definiert man den „Hildebrand-Parameter“ als

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta_{vap}\bar{U}}{\bar{V}}} = \sqrt{\frac{\Delta_{vap}\bar{H} - RT}{\bar{V}}}$$

Glg. 9.6.4

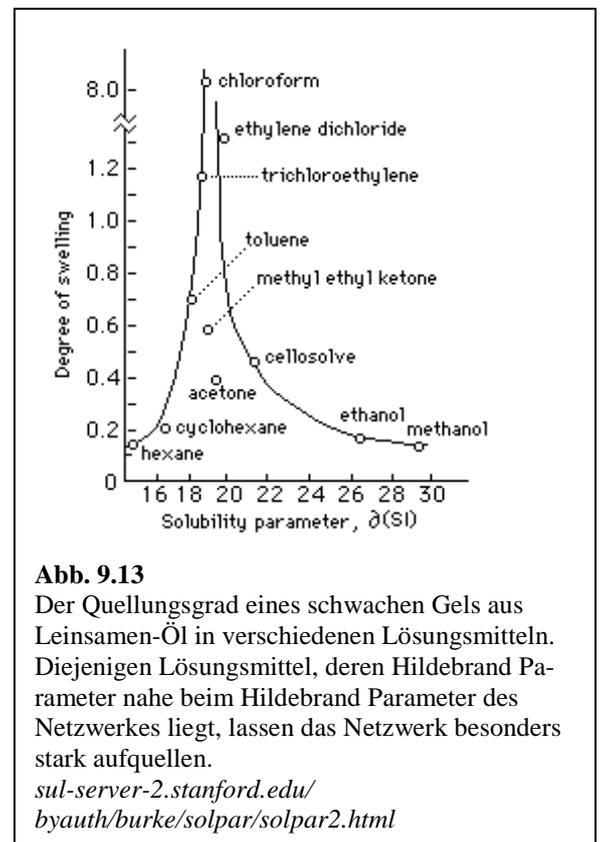


Abb. 9.13

Der Quellungsgrad eines schwachen Gels aus Leinsamen-Öl in verschiedenen Lösungsmitteln. Diejenigen Lösungsmittel, deren Hildebrand Parameter nahe beim Hildebrand Parameter des Netzwerkes liegt, lassen das Netzwerk besonders stark aufquellen.

sul-server-2.stanford.edu/byauth/burke/solpar/solpar2.html

¹⁷² Glg. 9.6.2 ist eine von vielen „Mischungsregeln“. Diese spezielle Relation wird Berthelot zugeschrieben. Die Vielzahl der konkurrierenden Mischungsregeln sind von dem Bestreben geleitet, mit möglichst einfachen Regeln eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen.

¹⁷³ Hier ist von Flüssigkeiten die Rede. Weil diese weitgehend inkompressibel sind, nehmen Energie und Enthalpie ähnliche Werte an.

¹⁷⁴ Zwei Randbemerkungen:

– Es gibt auch Fälle, in denen abweichend von dem hier entwickelten Bild die Mischungsenthalpie negativ ist. Dann spielen günstige *komplementäre* Wechselwirkungen zwischen ungleichen Partnern eine Rolle. Dies tritt oft bei H-Brücken ein. Deshalb findet man in wässrigen Systemen oft negative Mischungs-Enthalpien.

– Im Grenzfall kleiner Konzentration einer Spezies überwiegt stets die Mischungsentropie in dem Sinne, dass es eine gewisse – möglicherweise sehr kleine – „Randlöslichkeit“ gibt.

Der Hildebrand-Parameter wird gewöhnlich in Einheiten von $\text{MPa}^{1/2}$ angegeben. Tabellierte Werte finden sich z.B. im Wikipedia Eintrag zum Hildebrand Parameter. Ein Beispiel für die Anwendung des Hildebrand Parameters ist in Abb. 9.13 gezeigt.

Dieses Konzept kann in zwei Richtungen erweitert werden. Zum einen kann man einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Hildebrand-Parameter und der Mischungsenthalpie herstellen. Dies geschieht in der „Theorie der regulären Lösung“. Man definiert einen χ -Parameter („chi-Parameter“) gemäß¹⁷⁵

$$\chi = \frac{z\Delta\varepsilon}{k_B T} = \frac{\bar{V}}{RT}(\delta_A - \delta_B)^2$$

Glg. 9.6.5

z ist hier die Anzahl der Nachbarn eines Moleküls (die „Koordinationszahl“). \bar{V} ist das molare Volumen (hier vereinfachend als für beide Komponenten gleich angenommen). Die Mischungsenthalpie wird dann zu

$$\Delta_{\text{mix}}H = nRT\chi x_A x_B$$

Glg. 9.6.6

Auf diese Formel kommen wir in Abschnitt 9.7 zurück. Abb. 9.15 zeigt die freie Mischungsenthalpie der regulären Lösung. Wenn der χ -Parameter genügend groß ist, hat die Funktion $\Delta_{\text{mix}}G(x_B)$ zwei *Minima* (blau in Abb. 9.15).

Zum zweiten kann man – auf einer vor allem empirischen Basis – das Motto „Gleiches löst Gleiches“ verfeinern, indem man die Ähnlichkeit zweier Substanzen anhand nicht nur eines einzelnen Parameters, sondern anhand mehrerer separater Parameter quantifiziert. Dieses Konzept wird im Rahmen der „Hansen-Solubility-Parameter“ (HSBs) umgesetzt. Es werden drei Parameter verwendet. Man ersetzt Glg. 9.6.5 durch

$$\chi_{AB} = \frac{\bar{V}}{RT} \left((\delta_{\text{vdW},A} - \delta_{\text{vdW},B})^2 + (\delta_{\text{pol},A} - \delta_{\text{pol},B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2 \right)$$

Glg. 9.6.7

Die drei Parameter δ_{vdW} , δ_{pol} und δ_H quantifizieren unpolare Wechselwirkungen, polare Wechselwirkungen und Wechselwirkungen über H-Brücken.¹⁷⁶ Über die Messung und Bestimmung der HSPs (oder auch nur ihre präzise Definition) kann man diskutieren. Es gibt verschiedene Vorgehensweisen. Der Praktiker argumentiert vom Ergebnis her. Es ist das Ziel, die Mischbarkeit (die Benetzbarkeit, die Adhäsion, ...) von Substanzpaaren anhand weniger Parameter abzuschätzen. Mit diesem Ziel wurden die HSPs eingeführt. Bei dem Eintrag von Werten in die betreffenden Tabellen lässt man sich von diesem Ziel leiten und stellt Fragen zu den physikalisch-chemischen Grundlagen hintan. Mit den Hansen-Solubility-Parameters lässt sich die Mischbarkeit eines Paares von Stoffen relativ gut anhand von lediglich sechs Parametern (je drei Stoffeigenschaften) vorhersagen.

Nicht alle Wechselwirkungen lassen sich auf Differenzen zwischen Ähnlichkeitsparametern zurückführen. Insbesondere die spezifische Erkennung gemäß Schlüssel-Schloss-Prinzip (z.B. in der DNA, zwischen

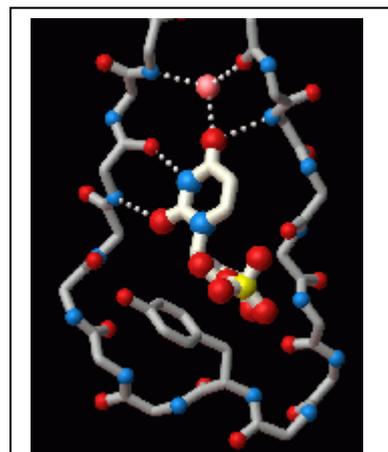


Abb. 9.14

Ein Beispiel für eine Wechselwirkung, wo das Prinzip „Gleiches löst Gleiches“ *nicht* zur Anwendung kommt. Man spricht von spezifischer Erkennung und dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“.

www.scripps.edu/~cliff/snap/pix.html

¹⁷⁵ en.wikipedia.org/wiki/Flory-Huggins_solution_theory

¹⁷⁶ Hier liegt genaugenommen eine Inkonsistenz vor. Wechselwirkungen über H-Brücken enthalten eine Komplementarität in dem Sinne, dass Donoren von Akzeptoren angezogen werden und umgekehrt. Es wird also nicht Gleiches von Gleichem angezogen.

Gen und Antigen und zwischen Enzym und Substrat, s. Abb. 9.14) geschieht so gut wie immer zwischen ungleichen Partnern.

Merke

- Die Regel „Gleiches löst Gleiches“ kann man mit den Mischungsregeln verstehen. Zentral ist die Frage, ob man die Wechselwirkungs-Energie als Produkt zweier Parameter schreiben kann, die jeweils einzeln nur einem der Partner zugeordnet sind.
- Der Hildebrand Parameter quantifiziert die innere Kohäsion eines Materials.
- Die Faktorisierung der Wechselwirkung führt zu einem „ χ -Parameter“. Man kann dann die Mischungsenthalpie schreiben als $\Delta_{mix}H = RT \chi_{AXB}$.
- Der Konzept des Hildebrand-Parameters lässt sich auf mehrere Parameter erweitern, welche verschiedene Aspekte der Ähnlichkeit erfassen. Solche Parameter sind die „Hansen-Solubility-Parameter“.
- Spezifische Wechselwirkungen und das Schlüssel-Schloss-Prinzip werden von den Mischungsregeln nicht erfasst.

9.7 Kolligative Eigenschaften, Begründung des Raoul-Gesetzes

Als „kolligativ“ werden Eigenschaften bezeichnet, die Anzahl-abhängig sind. Die wichtigste dieser Eigenschaften ist der osmotische Druck. „Anzahl“ meint dabei vor allem den Molenbruch in Einheiten von mol/mol, zu unterscheiden von z.B. der Konzentration in Gramm/Liter.¹⁷⁷

Eine ganz wesentliche kolligative Eigenschaft (die normalerweise nicht als eine solche bezeichnet wird) ist der Druck des idealen Gases. Wir erinnern kurz an die Herleitung des Gasdrucks im Rahmen der kinetischen Gastheorie: Der Druck ist die Konsequenz des Impulsübertrags von den Teilchen auf die Wand beim Aufprall. Je mehr Teilchen der Gasraum enthält, desto größer der Druck. Es gibt hier einen Zusammenhang mit der Entropie, auch wenn der nicht offensichtlich ist. Betrachte eine infinitesimale adiabatische Expansion. Weil keine Wärme übertragen wird, gilt $dU = -pdV$. Es gilt also

$TdS = pdV$ Glg. 9.7.1

und in der Folge

$p = T \left(\frac{dS}{dV} \right)_Q$ Glg. 9.7.2

Der Druck kann also als die Konsequenz des Strebens nach Entropie aufgefasst werden. In einem vergrößerten Gas-Volumen ist die Anzahl der dem Gas zugänglichen Mikrozustände erhöht.

Das Streben nach Entropie liegt *allen* kolligativen Eigenschaften zugrunde. Nachdem das ideale Gas keine intermolekularen Wechselwirkungen kennt, spielt die Entropie für die Eigenschaften von Gasen die entscheidende Rolle. Es zeigt sich aber, dass es solche kolligative

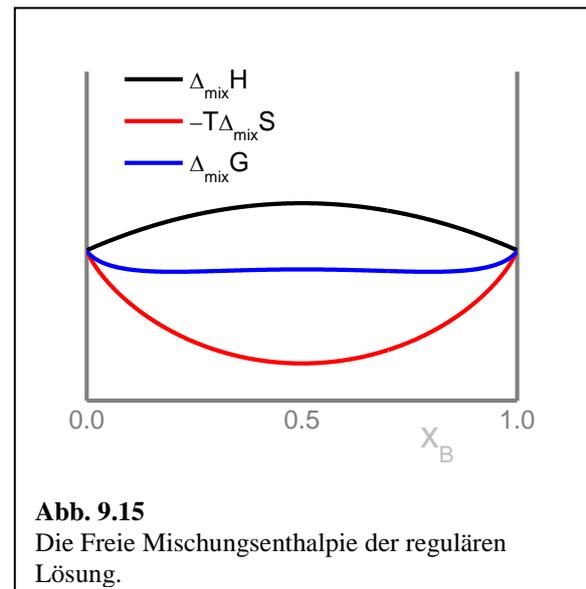


Abb. 9.15
Die Freie Mischungsenthalpie der regulären Lösung.

¹⁷⁷ Kolligative Eigenschaften sind in der Regel nicht Anzahl-abhängig in dem Sinne, dass man aus Ihnen die Avogadro-Konstante ablesen könnte. Weil der Molenbruch die Einheit mol/mol hat, kürzt sich Avogadro-Konstante aus den Gleichungen. Eine genaue Bestimmung der Avogadro-Konstante ist erstaunlich schwierig. Noch lange nachdem die große Mehrheit der Naturwissenschaftler die Atomhypothese akzeptiert hatte, war der Wert von N_A (und damit die Größe der Atome) nur sehr ungenau bekannt.

Phänomene auch in Flüssigkeiten gibt. In Flüssigkeiten *gibt* es viele intermolekulare Wechselwirkungen. Anderenfalls lägen die Moleküle nicht in kondensierter Phase vor. Es kann keine Rede davon sein, dass die Entropie die Eigenschaften in Flüssigkeiten die alles entscheidende Rolle spielen würden, so wie sie das beim Gas tut. Die Enthalpie ist in etwa so wichtig wie die Entropie. Trotzdem wird das chemische Potential der Majoritätskomponente einer Mischung in Grenzfall hoher Verdünnung der Minoritätskomponente allein von der Entropie bestimmt. In diesem Grenzfall zählt nur die Entropie. Dass das so ist, ist alles andere als trivial. Weil es so ist, hängt der osmotische Druck im Grenzfall hoher Verdünnung allein von der molaren Konzentration des verdünnten Stoffs ab.

Im Grenzfall hoher Konzentration gilt immer das Raoult-Gesetz:

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} p_A = x_A p_A^*$$

Glg. 9.7.3

Diese ist nicht nur eine Aussage über den Wert des Dampfdrucks bei hohen Konzentrationen. Es ist vor allem eine Aussage über die *erste Ableitung* des Dampfdruck nach x_A in der Nähe von eins:

$$\left. \frac{dp_A}{dx_A} \right|_{x_A=1} = p_A^*$$

Glg. 9.7.4

Man kann dies noch anders schreiben als

$$p_A - p_A^* \approx -(1 - x_A) p_A^* = -x_B p_A^*$$

Glg. 9.7.5

Die rechte Seite in Glg. 9.7.5 ist als das erste Glied einer Taylor-Entwicklung in x_B aufzufassen. Dieses erste Glied hängt nur vom *Molenbruch* der Komponente x_B ab; Wechselwirkungen gehen nicht ein.

Um diese einzusehen, muss man zunächst einen Zusammenhang zwischen dem Partialdruck p_A und dem chemischen Potential μ_A herstellen. Nahe bei $x_A = 1$ gilt.

Glg. 9.7.6

$$\frac{p_A}{p_A^*} = \exp\left(\frac{\mu_A(l) - \mu_A^*}{RT}\right) \approx 1 + \frac{\mu_A(l) - \mu_A^*}{RT}$$

$$\frac{dp_A}{dx_A} \approx \frac{1}{p_A^*} \frac{1}{RT} \frac{d\mu_A(l)}{dx_A}$$

Wir können uns also auf die Diskussion des chemischen Potentials zurückziehen. Wir betrachten nur den enthalpischen Anteil von μ und gehen von der regulären Lösung (Glg. 9.6.6) aus. (Der entropische Anteil führt zur idealen Mischung. Man muss sich an dieser Stelle erneut vergegenwärtigen, dass – erstens – das

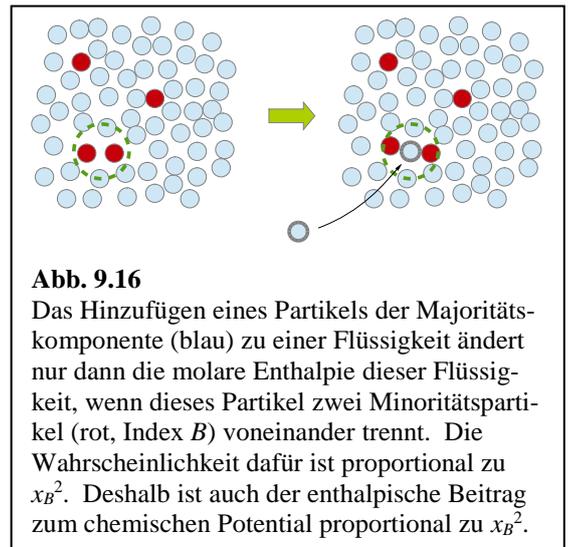


Abb. 9.16

Das Hinzufügen eines Partikels der Majoritätskomponente (blau) zu einer Flüssigkeit ändert nur dann die molare Enthalpie dieser Flüssigkeit, wenn dieses Partikel zwei Minoritätspartikel (rot, Index B) voneinander trennt. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional zu x_B^2 . Deshalb ist auch der enthalpische Beitrag zum chemischen Potential proportional zu x_B^2 .

chemische Potential *nicht* die molare Freie Enthalpie ist, und das – zweitens – das chemische Potential μ_A die Ableitung nach n_A ist, nicht nach x_A . Wir schreiben

Glg. 9.7.7

$$\mu_{A,enth} = \frac{\partial(nRT\chi_{x_A x_B})}{\partial n_A} = RT\chi \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{n n_A n_B}{n^2} \right) = RT\chi \frac{n_B n - n_A n_B}{n^2} = RT\chi x_B^2$$

Der nicht-ideale Anteil von μ_A nahe bei $x_A = 1$ ist also *quadratisch* in x_B . Für kleine x_B fällt er nicht ins Gewicht. Dies ist die Basis aller kolligativen Eigenschaften in Lösung.

Der Sachverhalt ist so bedeutsam, dass wir ihn nochmals anhand einer bildlichen Darstellung begründen. Füge in Abb. 9.16 ein Molekül der Majoritätskomponente hinzu. Sei der Referenz-Zustand der Zustand mit $x_A = 1$. Enthalpische Beiträge zum chemischen Potential sind dann Abweichungen von diesem Zustand. Wenn das neu hinzugekommene Partikel nur Nachbarn des Typs A hat, ändert das an der Mischungsenthalpie nichts, denn $\Delta_{mix}H = nRT\chi_{x_A x_B}$. Wenn ein Kontakt mit einem *vereinzelt* B Molekül entsteht, ändert sich μ_A ebenfalls nicht, denn das neu hinzugekommene Molekül verdrängt ein A-Molekül, welches vorher an dieser Stelle saß. (Man kann diesen Sachverhalt als ein Analogon zum archimedischen Prinzip auffassen.) Nur wenn das neue Molekül zwischen zwei B Molekülen eingefügt wird, die vorher miteinander in Kontakt waren, ändert sich die Summe der AB-Wechselwirkungen. Die Konzentration solcher Paare von B-Partikeln ist aber proportional zu x_B^2 , nicht zu x_B .

9.8 Der Osmotische Druck

Ein osmotischer Druck entsteht, wenn zwei Kompartimente durch eine semipermeable Membran verbunden sind. Eine solche Membran ist nur durchlässig für das Lösungsmittel, nicht für den gelösten Stoff.¹⁷⁸ Solche Membranen sind von enormer technischer Bedeutung. Sie können – vereinfacht gesagt – auf einem Größenausschlussprinzip oder einer Wechselwirkung beruhen. Für große Moleküle (Polymere, Proteine, ...) verwendet man meist nanoporöse Membranen. Ionen kann man mit Membranen zurückhalten, die so hydrophob sind, dass sie zwar noch Wasser, nicht mehr aber in Wasser gelöste Ionen aufnehmen und transportieren. Die Biomembran ist von dem letzteren Typ.

Abb. 9.17 zeigt den Versuchsaufbau. Dieser Aufbau ist idealisiert insofern, als das Volumen beider Kompartimente konstant ist. Das ist in den meisten praktischen Situationen anders, weil die Membran nicht eine endliche Steifigkeit hat und sich unter Druck biegt.¹⁷⁹ Das Kompartiment zur Rechten enthält einen gelösten Stoff B, das Kompartiment zur Linken tut es nicht. Die Entropie würde grundsätzlich eine Mischung von A und B überall begünstigen. Weil aber die Membran nur für die Komponente A permeabel ist, strömt die Komponente A nach rechts, solange bis der so aufgebaute Überdruck dem weiteren Einströmen ein Ende macht.

Die Rechnung baut auf dem chemischen Potential des Lösungsmittels auf. Auf der linken Seite ist dies gegeben durch

$$\mu_{A,links} = \mu_A^*(p)$$

Glg. 9.8.1

Auf der rechten Seite ist das chemische Potential des Lösungsmittels gegeben durch

$$\begin{aligned} \mu_{A,rechts} &= \mu_A(x_A, p + \Pi) \\ &= \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} \bar{V}_A d\bar{p} + RT \ln x_A \\ &\approx \mu_A^*(p) + \Pi \bar{V}_A + RT \ln x_A \end{aligned}$$

Glg. 9.8.2

Im dritten Schritt wurde die Fundamental-Gleichung zum Ansatz gebracht. Ein Druck erhöht das chemische Potential. Im vierten Schritt wurde konstantes Mol-Volumen angenommen und über den Druck integriert. Stoffliches Gleichgewicht ($\mu_{A,links} = \mu_{A,rechts}$) führt zu

$$\Pi \bar{V}_A = -RT \ln x_A$$

Glg. 9.8.3

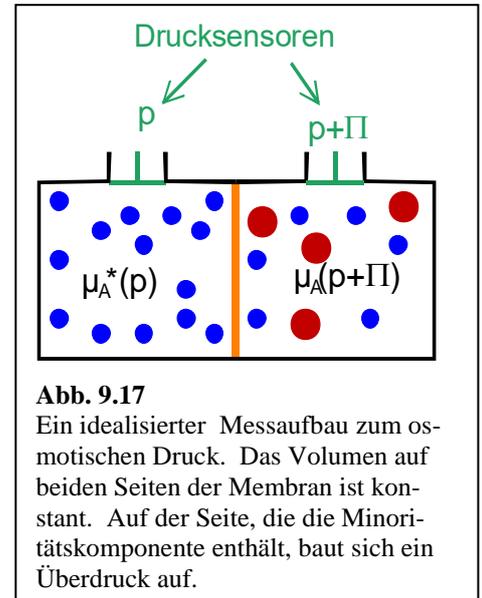


Abb. 9.17

Ein idealisierter Messaufbau zum osmotischen Druck. Das Volumen auf beiden Seiten der Membran ist konstant. Auf der Seite, die die Minoritätskomponente enthält, baut sich ein Überdruck auf.

¹⁷⁸ Der Begriff „semipermeabel“ bezieht sich also auf den Stoff, nicht etwa auf die Richtung des Transports. Das letztere wäre eine Art „Diode“. Solche Membranen (auch „Brownsche Ratschen“ genannt) darf es nicht geben. Sie verletzen den Zweiten Hauptsatz, weil sie spontan einen osmotischen Druck aufbauen würden, dem man Arbeit entziehen könnte.

¹⁷⁹ Die Erklärung des osmotischen Drucks mit einer dehnbaren Membran („Schweineblase enthält Salzlösung; Umgebung besteht aus reinem Wasser“) ist ebenfalls instruktiv. Sie führt zu der Gleichung $\Pi = -(dA_{mix}/dV)_{nSolute}$. Konstant bleibt die Stoffmenge des gelösten Stoffs. Diese Gleichung liest sich gut, ist aber in der Anwendung etwas fummelig, weil sich sowohl Druck als auch Volumen beim Einströmen des Wassers ändern.

Wir benutzen $x_A = 1 - x_B$, entwickeln den Logarithmus ($\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon$), und gelangen zu

$$\Pi \bar{V}_A = RT x_B \quad \text{Glg. 9.8.4}$$

Wir rechnen um vom Molenbruch zur Konzentration

$$\frac{x_B}{\bar{V}_A} = \frac{n_B}{(n_A + n_B)\bar{V}_A} \approx \frac{n_B}{n_A \bar{V}_A} = \frac{n_B}{V} = [B] \quad \text{Glg. 9.8.5}$$

Wenn wir die Konzentration als $[B]$ bezeichnen, folgen wir den Üblichkeiten. Hier ist mit Konzentration die Stoffmenge pro Volumen gemeint, aber diese Einheit muss nicht zwingend mol/L sein und die Einheit bleibt bei der Größe. ($[B]$ ist nicht dimensionslos.) Damit gelangen wir zur *van't-Hoff-Gleichung*

$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT = [B] RT \quad \text{Glg. 9.8.6}$$

Die van't-Hoff-Gleichung sieht formal dem idealen Gasgesetz ähnlich, aber die zugrundeliegenden Kräfte sind nicht die gleichen. Der Druck des idealen Gases entsteht, weil die Moleküle an der Wand reflektiert werden und dabei einen Impuls auf die Wand übertragen. Der osmotische Druck entsteht, weil die Moleküle des Lösungsmittels (vor allem die Moleküle des Lösungsmittels, bedenken Sie die hohe Verdünnung) öfter auf die eine Seite der Membran stoßen, als auf die andere Seite. Auch hier ist der Druck letztendlich ein Impuls-Übertrag pro Fläche und Zeit, aber die Anzahl der Stöße (und unter Umständen auch der Impulsübertrag pro Stoß) sind nicht auf beiden Seiten der Membran gleich, weil die Membran eine Mischung verhindert. Der Mechanismus ist durchaus indirekt.

Der osmotische Druck ist zunächst einer Konsequenz eines erhöhten chemischen Potentials der Komponente A (des Lösungsmittels). Man kann schreiben

$$\Pi = \frac{1}{\bar{V}_A} (\mu_A^*(p) - \mu_A(x_A, p)) \quad \text{Glg. 9.8.7}$$

Diese Sicht ist korrekt, aber insofern etwas unbefriedigend, als der osmotische Druck eigentlich von der Komponente B ausgeht und man vermuten möchte, dass er auch etwas mit deren chemischem Potential zu tun hat. Dies ist in der Tat der Fall. Gehe aus von Glg. 9.8.7 und verändere den Molenbruch der Komponente B. Damit verändert sich auch der Molenbruch der Komponente A. Wir gehen zur differentiellen Schreibweise über und formulieren

$$(d\Pi)_{V,T} = -\frac{1}{\bar{V}_A} (d\mu_A)_{V,T} \quad \text{Glg. 9.8.8}$$

An dieser Stelle greift die Gibbs-Duhem Relation

$$n_A (d\mu_A)_{p,T} + n_B (d\mu_B)_{p,T} = 0 \quad \text{Glg. 9.8.9}$$

Man möchte versucht sein, mittels dieser Relation von $d\mu_A$ in Glg. 9.8.8 auf $d\mu_B$ umzurechnen. Die Gibbs-Duhem Relation verlangt aber konstanten Druck, nicht konstantes Volumen. Das zieht leider einige algebraische Komplikationen nach sich. Wir führen die Umrechnung von $d\mu_A$ auf $d\mu_B$ nicht vor. Gleichwohl ist klar, dass der osmotische Druck mit dem chemischen Potential der Komponente B zusammenhängt.

Die van't-Hoff-Gleichung gilt nur für verdünnte Systeme. Wie beim realen Gas auch (Abschnitt 3.3), nähert man sich der Komplexität von konzentrierten Lösungen mit einer Virial-Entwicklung. Die Bemerkungen aus Abschnitt 3.3 lassen sich weitgehend auf Lösungen übertragen. Die Virial-Entwicklung schreibt sich als

Glg. 9.8.10

$$\Pi = [B]RT(1 + B[B] + \dots)$$

Leider bezeichnet hier „B“ sowohl die Minoritäts-Komponente als auch den 2. *Virialkoeffizienten* (den Koeffizienten zu [B] in der Klammer). Die beiden Bedeutungen haben nichts miteinander zu tun. Der 2. Virialkoeffizient quantifiziert die Paar-Wechselwirkungen. Der 2. Virialkoeffizient hat die Dimension eines molaren Volumens und heißt deshalb „ausgeschlossenes Volumen“. Der 2. Virialkoeffizient kann – wenn die gelösten Moleküle sich wechselseitig stärker abstoßen, als sie die Lösungsmittelmoleküle abstoßen – positiv und von der Größenordnung des Mol-Volumens der reinen Flüssigkeit B sein. Beim Vorliegen von attraktiven Wechselwirkungen kann auch negativ sein.

Der 2. Virialkoeffizient kann auch null sein. Dann bezeichnet man die Lösung als pseudo-ideal. Diese sogenannte θ -Bedingung spielt in der Physik der Polymere eine große Rolle. Im Rahmen der Theorie der regulären Lösung stellt sich diese Pseudo-Idealität ein, wenn der χ -Parameter gleich 1/2 ist (also nicht bei $\chi = 0$).

Konzentrierte Lösungen spielen sowohl in der Technik als auch in den Lebenswissenschaften eine große Rolle. Deshalb wird auch der 2. Virialkoeffizient häufig gemessen. Leider ist Osmose als Messmethode etwas umständlich, denn man braucht eine Membran. (Es gibt verwandte Größen, die einfacher zu messen sind.) Der 2. Virialkoeffizient wird meist im Rahmen von Paar-Wechselwirkungen interpretiert. Der 2. Virialkoeffizient ist aber nur ein erster Schritt auf dem Weg zum Verständnis der konzentrierten Lösungen. Das Verständnis konzentrierter Lösungen und rationale Strategien zur Optimierung von konzentrierten Lösungen sind eine große Herausforderung.

Wir schließen mit einigen Bemerkungen zur Relevanz des osmotischen Drucks:

- Man kann aus dem osmotischen Druck das Molekulargewicht der Komponente B erschließen. Es gilt die Relation $M = c_B/[B]$ mit M dem Molekulargewicht, c_B der Massenkonzentration in Einheiten von g/L und [B] der Molarität in Einheiten von mol/L. Diese Methode wird im Bereich der Polymer-Charakterisierung vielfach angewandt. Sie funktioniert vor allem für nicht zu große Molekulargewichte, denn für hohe Molekulargewichte wird die Anzahl der Ketten pro Einheitsvolumen (und damit der osmotische Druck) klein.
- Die Natur nutzt den osmotischen Druck von H^+ in bestimmten Kompartimenten (z.B. dem Thylakoid-Innenraum in den Chloroplasten der Pflanzen) als Mechanismus der Energie-Speicherung. Man spricht von chemi-osmotischer Kopplung.
- Es wird diskutiert, aus der Mischung von Süßwasser und Salzwasser an der Mündung von Flüssen Energie zu gewinnen. Der osmotische Druck des Salzwassers ist in der Größenordnung von 30 bar. Das Verfahren ist derzeit nicht wirtschaftlich.

- Die Membran kann durch die Forderung nach Elektroneutralität ersetzt werden. Dieser Mechanismus spielt für Polyelektrolyte eine große Rolle (Abb. 9.18).
- Der osmotische Druck verhindert, dass die diffuse Doppelschicht, welche sich in wässrigen Lösungen gegenüber von geladenen Oberflächen ausbildet, auf diese geladenen Oberflächen kollabiert.

Merke

- Im Grenzfall hoher Verdünnung ist der osmotische Druck proportional zur molaren Konzentration der verdünnten Komponente [B].
- Bei höherer Konzentration entwickelt man den osmotischen Druck Π nach [B] (*Virial-Entwicklung*). Der 2. Virialkoeffizient beschreibt die Paar-Wechselwirkungen. Für das Verständnis der ubiquitären konzentrierten Lösungen reicht der 2. Virialkoeffizient nicht aus.

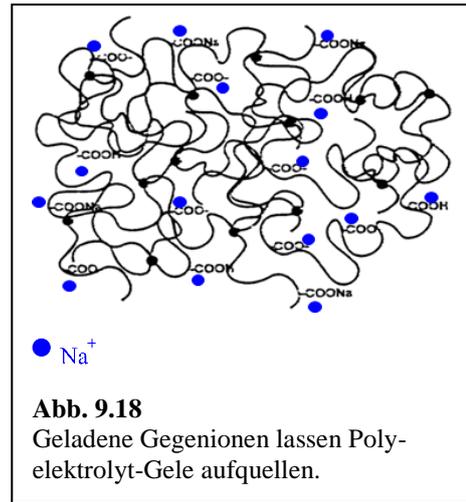


Abb. 9.18
Geladene Gegenionen lassen Polyelektrolyt-Gele aufquellen.

9.9 Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung

Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung sind zwei weitere Beispiele für kolligative Eigenschaften. Der Mechanismus ist in Abb. 9.19 skizziert.

Wenn eine Substanz B nur in der flüssigen Phase der Substanz A löslich ist, senkt sie nur deren chemisches Potential. Dann verschieben sich die Schnittpunkt mit den chemischen Potentialen von Kristall und Gasphase. Eine präferentielle Löslichkeit in der Flüssigkeit gegenüber dem Kristall ist häufig gegeben, weil die Substanz B die kristalline Ordnung stört. Der Dampfdruck der gelösten Substanz ist klein, wenn es sich um ein großes Molekül handelt. Wir rechnen sie Siedepunktserhöhung vor. Die Gefrierpunktserniedrigung errechnet sich analog.

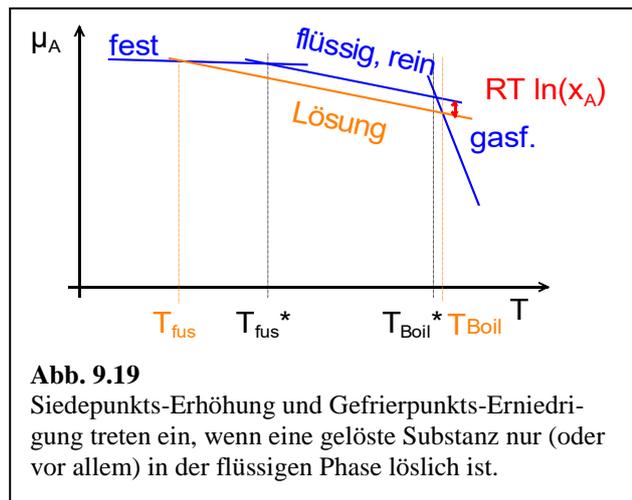


Abb. 9.19
Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung treten ein, wenn eine gelöste Substanz nur (oder vor allem) in der flüssigen Phase löslich ist.

Wir gehen aus von der Gleichheit der chemischen Potentiale:

$$\mu_A^*(g) \approx \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \tag{Glg. 9.9.1}$$

Umformen und die Relation $x_A = 1 - x_B$ ergeben

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap} \bar{G}}{RT} = \frac{1}{RT} (\Delta_{vap} \bar{H} - T \Delta_{vap} \bar{S}) \tag{Glg. 9.9.2}$$

Taylor-Entwicklung des Logarithmus in x_B führt zu

Glg. 9.9.3

$$-x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT} - \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{S}}{R}$$

Diese Gleichung gilt auch für den Spezialfall $x_B = 0$:

Glg. 9.9.4

$$0 = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT_B^*} - \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{S}}{R}$$

T_B^* ist die Siedetemperatur der reinen Komponente A (Index „B“ für boiling). Wir subtrahieren Glg. 9.9.4 von Glg. 9.9.3:

Glg. 9.9.5

$$-x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_B^*} \right)$$

Wir formen nochmals um zu

Glg. 9.9.6

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T_B} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \left(\frac{T_B - T_B^*}{T_B^* T_B} \right) \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \frac{\Delta T_B}{T_B^{*2}}$$

Es ist üblich, den Molenbruch x_B in die Molalität (Mol pro kg Lösungsmittel) umzurechnen:

Glg. 9.9.7

$$x_B = m_B M_A$$

M_A ist das Molekulargewicht des Lösungsmittels (!).

Damit ergibt sich

Glg. 9.9.8

$$\Delta T_B = \frac{RT_B^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}} M m_B := K_B m_B$$

K_B ist die *ebullioskopische Konstante*. Die empirischen Werte weichen von Glg. 9.9.8 um bis zu 50% ab

Für die Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich (analog) die kryoskopische Konstante K_K gemäß

$$\Delta T_{\text{fus}} = \frac{RT_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}} x_B = \frac{RT_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}} M m_B := K_K m_B$$

Glg. 9.9.9

Tabelle 7.2. Kryoskopische und ebullioskopische Konstanten

	$K_K / (\text{K kg mol}^{-1})$	$K_B / (\text{K kg mol}^{-1})$
Benzol	5.12	2.53
Campher	40	
Essigsäure	3.90	3.07
Kohlenstoffdisulfid	3.8	2.37
Naphthalin	6.94	5.8
Phenol	7.27	3.04
Tetrachlorkohlenstoff	30	4.95
Wasser	1.86	0.51

Quelle: KL

Abb. 9.20
Einige Werte der ebullioskopischen und der kryoskopischen Konstanten.

Auch hier folgen die experimentellen Werte nicht strikt der Formel. Beachten Sie: Der Wert der ebullioskopischen und der kryoskopischen Konstanten hängen nicht von der Natur des Stoffs B ab. Dies ist die Besonderheit der kolligativen Eigenschaften.

Abb. 9.20 nennt einige Zahlenwerte. Kann man die besonders hohen Werte von K_K für Campher und Tetrachlorkohlenstoff verstehen?

9.10 Löslichkeit nahe am Schmelzpunkt

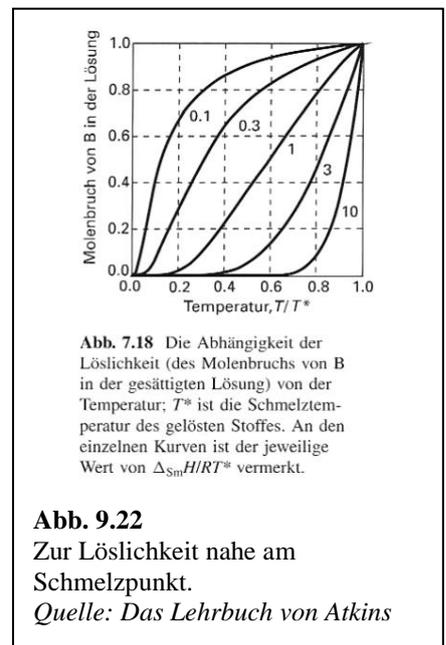
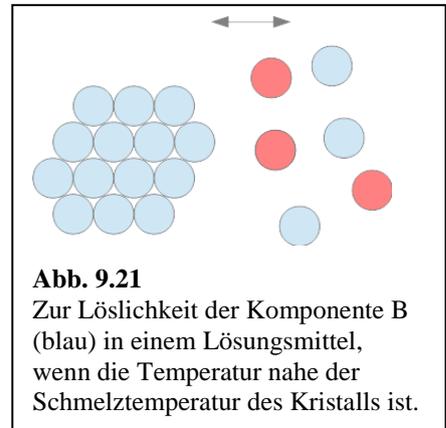
Betrachte die Löslichkeit einer Substanz einem Lösungsmittel, welche in Phasenkoexistenz mit einem Kristall der Spezies B vorliegt. Sei die feste B-Phase rein. Die chemischen Potentiale sind gleich:

$$\mu_B^*(s) = \mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \quad \text{Glg. 9.10.1}$$

Der Index B soll anzeigen, dass es sich um die Minoritätskomponente handelt. Es gilt *nicht* $x_B \approx 1$. Analog zur Rechnung in Abschnitt 9.9 ergibt sich:

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{fus} \bar{H}_B}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}^*} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_{fus} \bar{H}_B}{RT_{fus}^*} \left(1 - \frac{T_{fus}^*}{T} \right) \quad \text{Glg. 9.10.2}$$

Nahe am Schmelzpunkt wird die rechte Seite zu null und damit $x_B \approx 1$. Nahe am Schmelzpunkt steigt also die Löslichkeit. Der Sachverhalt ist in Abb. 9.22 nochmals dargestellt.



9.11 Entmischung

Wenn – wie in Abb. 9.15 gezeigt – die Kurve $\bar{G}(x_B)$ zwei Minima hat, kommt es zur Entmischung. Die Zusammensetzungen der A-reichen und der B-reichen Phase entsprechen aber *nicht* den Zusammensetzungen an den betreffenden Minima. Es kommt vielmehr die *Tangentenkonstruktion* zur Anwendung (Abb. 9.23). Abweichend von in Abb. 9.15 liegen in Abb. 9.23 die Endpunkte der Kurve $\bar{G}(x_B)$ nicht auf gleicher Höhe. Gezeichnet ist die gesamte molare Freie Enthalpie, nicht die Freie Enthalpie der Mischung.

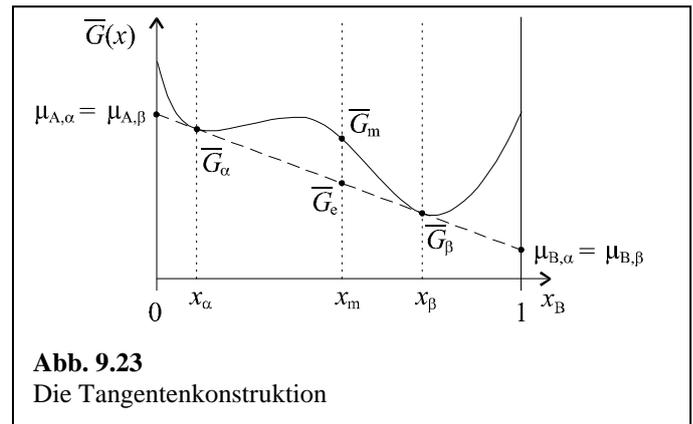


Abb. 9.23
Die Tangentenkonstruktion

Gehe aus von einer gemischten Flüssigkeit mit der Freien Enthalpie \bar{G}_m (*m* für *gemischt*). Das System senkt seine Freie Enthalpie durch Entmischung. Die Brutto-Zusammensetzung ändert sich dabei aber nicht, denn es sind keine chemischen Reaktionen zugelassen. Schließlich erreicht das System die Freien Enthalpie \bar{G}_e (*e* für *entmisch*). \bar{G}_e ist das gewichtete arithmetische Mittel zwischen den Freien Enthalpien \bar{G}_α und \bar{G}_β (α und β für die A-reiche und die B-reiche Phase):

$$\bar{G}_e = \frac{n_\alpha \bar{G}_\alpha + n_\beta \bar{G}_\beta}{n_\alpha + n_\beta}$$

Glg. 9.11.1

Wie die Abb. 9.23 zeigt, wird \bar{G}_e minimal, wenn die entmischten Zustände auf einer gemeinsamen Tangente und die Kurve $\bar{G}(x_B)$ liegen. Die chemischen Potentiale μ_A und μ_B liest man *nicht* an der Steigung dieser Tangente ab. Die Steigung ist $d\bar{G}/dx_B$, zu unterscheiden von $d\bar{G}/dn_A$ und $d\bar{G}/dn_B$. *Man liest die Potentiale an den Endpunkten der Tangente ab.* Das sieht man wie folgt ein. Gehe aus von der Definition des chemischen Potentials:

Glg. 9.11.2

$$\mu_A \equiv \left(\frac{dG}{dn_A} \right)_{n_B} = \frac{d}{dn_A} \left((n_A + n_B) \bar{G} \right)_{n_B} = (n_A + n_B) \left(\frac{d\bar{G}}{dn_A} \right)_{n_B} + \bar{G}$$

$d\bar{G}/dn_A$ errechnet sich gemäß

Glg. 9.11.3

$$\frac{d\bar{G}}{dn_A} = \frac{d\bar{G}}{dx_B} \frac{dx_B}{dn_A} = \frac{d\bar{G}}{dx_B} \frac{d}{dn_A} \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) = \frac{d\bar{G}}{dx_B} \left(- \frac{n_B}{(n_A + n_B)^2} \right) = \frac{d\bar{G}}{dx_B} \frac{-x_B}{n_A + n_B}$$

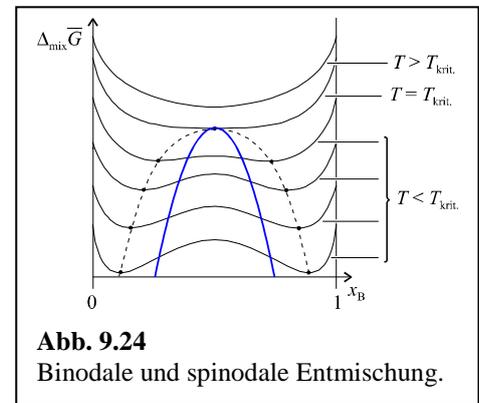


Abb. 9.24
Binodale und spinodale Entmischung.

Einsetzen in Glg. 9.11.2 führt zu

Glg. 9.11.4

$$\mu_A = -x_B \left(\frac{d\bar{G}}{dx_B} \right) + \bar{G}$$

Dies beweist, dass die chemischen Potentiale an der Rändern der Tangenten-Konstruktion abgelesen werden. Beachten Sie: Die chemischen Potentiale in den beiden Phasen sind gleich, so wie es sein muss.

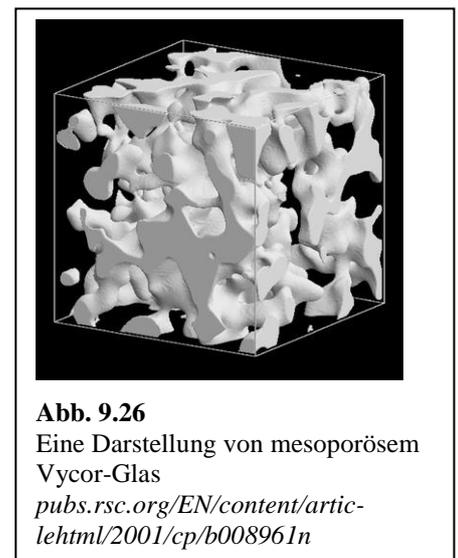
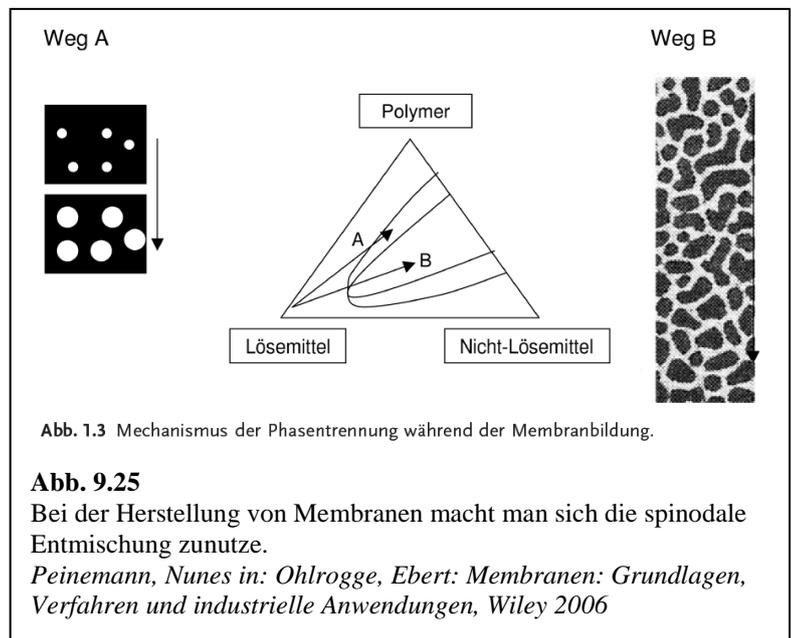
Wir waren beim realen Gas auf eine mögliche Metastabilität gestoßen. Eine solche Metastabilität gibt es auch bei der Entmischung. Wenn die Krümmung der Kurve $\bar{G}(x_B)$ bei einer bestimmten Zusammensetzung negativ ist, werden kleine Fluktuationen der Konzentration sofort wachsen. Es wird stets sofort zur Entmischung kommen. Es gibt jedoch auch Bereiche innerhalb der Mischungslücke, an denen die Krümmung der Kurve $\bar{G}(x_B)$ positiv ist. Bei diesen Konzentrationen ist die Entmischung nukleiert. Man spricht von der „spinodalen“ bzw. der „binodalen“ Entmischung (Abb. 9.24).

Die spinodale Entmischung ist aus technischer Sicht bisweilen günstiger, weil die Nukleation (an den Wänden, an Schmutzteilchen, ...) u.U. schwer zu kontrollieren ist. Außerdem ergeben sich bei der binodalen Entmischung oft Tropfen, bei der spinodalen Entmischung dagegen oft bikontinuierliche Strukturen. Abb. 9.25 skizziert einen technischen Prozess. In diesem Fall ist die Entmischung nicht getrieben durch eine Senkung der Temperatur, sondern durch die Verdampfung eines Lösungsmittels in Gegenwart eines Nicht-Lösungsmittels (welches später entfernt wird). Abb. 9.25 zeigt ein ternäres Phasendiagramm (Abschnitt 9.14).

Ein anderes Beispiel ist Vycor Glas (Abb. 9.26). Reines Quarzglas zu erschmelzen, erfordert hohe Temperaturen (~ 2000 °C). Man schmilzt stattdessen ein Bor-Silikat-Glas bei etwas über 1000° C. Dieses System entmischt beim Abkühlen. Man laugt die Borat-Phase aus, sintert die Silikatphase, und gelangt ebenfalls zu einem silikatischen Glas. Alternativ kann man den Schwamm, den man nach dem Auslaugen erhält, direkt technisch nutzen.

Zwei Randbemerkungen:

- Hier wird Stofftrennung als flüssig/flüssig Entmischung beschrieben. Ansonsten kommt Stofftrennung auch oft bei Phasenkoexistenz vor.
- Gemäß Abb. 9.24 kommt Entmischung vor allem dann vor, wenn man die Temperatur senkt, weil dann der Einfluss der Mischungsentropie sinkt. In Wasser tritt Entmischung auch oft beim Aufheizen ein. Dies liegt an der hydrophoben Wechselwirkung. An hydrophoben Molekülen bildet Wasser oft eine hochgeordnete Schicht. Diese Ordnung geht bei der Entmischung verloren. Deshalb steigt dann die Gesamt-Entropie bei der Entmischung.



Merke

- Wenn die Mischungsenthalpie positiv und ausreichend groß ist, hat die Freie Enthalpie als Funktion der Zusammensetzung zwei Minima und es kommt zur Entmischung.
- Die Zusammensetzung der beiden Phasen und die chemischen Potentiale entnimmt man der *Tangenten-Konstruktion*.
- Wenn die lokale Krümmung der Kurve $\bar{G}(x_B)$ negativ ist, ist die Entmischung spontan, andernfalls ist sie nukleiert. Man spricht von spinodaler bzw. binodaler Entmischung.

9.12 Eutektische Mischungen

Wir waren in Abschnitt 9.5 auf den Sachverhalt gestoßen, dass Mischungen von Flüssigkeiten bei bestimmten Zusammensetzungen besonders hoch oder besonders tief sieden. Bei dieser Zusammensetzung ist dann die Wechselwirkung besonders günstig bzw. besonders ungünstig. So etwas kommt auch am Schmelzpunkt häufig vor. Häufig schmelzen Mischungen, auch dann wenn Mischbarkeit besteht, etwas tiefer als die reinen Komponenten. Dies tritt ein, wenn die Wechselwirkung zwischen A und B im Festkörper ungünstiger ist als in der Flüssigkeit. Dies wiederum tritt ein, wenn die reinen Komponenten sich besser ordnen als das Gemisch.

Wenn diese Situation vorliegt, hat man bisweilen eine fest/fest Entmischung bei tiefen Temperaturen. Nun gibt es die besondere Situation, die Entmischung mit der Verflüssigung überlappt. Dann möchte man versucht sein, das Phasendiagramm zu zeichnen, wie in Abb. 9.27 Mitte-links dargestellt. Überzeugen Sie sich davon, dass eine solches Phasendiagramm nicht mit der Gibbsschen Phasenregel verträglich ist (Abschnitt 8.2). Das Phasendiagramm muss stattdessen aussehen, wie in derselben Abbildung unten gezeigt. Die Einzelheiten kann man sich anhand der Tangenten-Konstruktion klarmachen (Abb. 9.28).

Flüssiges Verhalten kann man oft herbeiführen, indem man geschickt verschiedene Stoffe mischt, die sich wechselseitig in der Ausbildung einer Kristallstruktur stören. (Achtung: Auch wenn die Stoffe amorph sind, mag die Viskosität

hoch sein.) Unter den Anwendungen dieses Sachverhalts sind:

- Das Lötzinn, eine metallische Legierung mit einem niedrigen Schmelzpunkt
- Die nematischen Flüssigkristalle, die in den LC-Displays zur Anwendung kommen
Reine Nematene haben in der Regel nur einen schmalen Bereich, in dem sie nematisch vorliegen. Oft liegt dieser Bereich weit oberhalb von Raumtemperatur. Durch Mischung wird die Kristallisation unterbunden und der flüssigkristalline Temperatur-Bereich soweit ausgedehnt, wie dies aus praktischer Sicht nötig ist.
- Die Elektrolytbäder für die galvanische Beschichtung („electroplating“)
Die Salz-Konzentration dieser Bäder ist so hoch, dass man geschickt verschiedene Salze und Liganden wählen muss, um die Verfestigung zu verhindern. Das ist möglich.

9.13 Thermodynamische Aspekte der Reinigung

Ein erheblicher Teil der Kosten in der chemischen Synthese entfällt auf die Aufreinigung. Dabei macht man sich entweder Phasengleichgewichte oder Adsorptionsgleichgewichte zunutze (letztere im Kontext der Chromatographie).

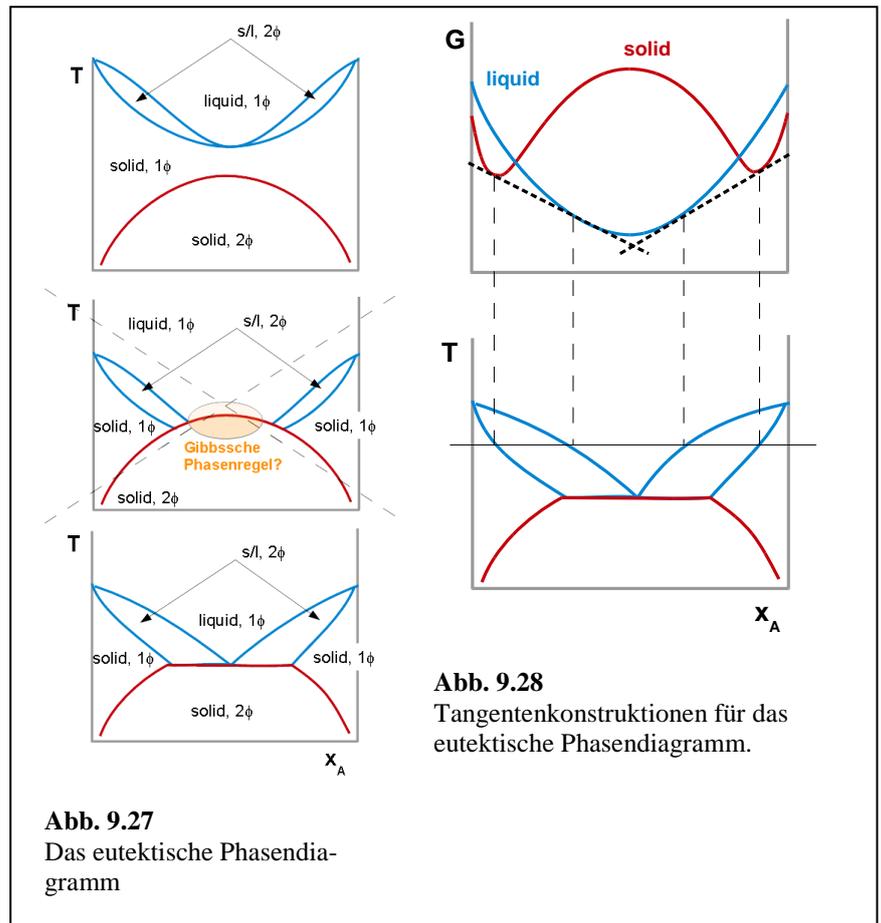


Abb. 9.27
Das eutektische Phasendiagramm

Abb. 9.28
Tangentenkonstruktionen für das eutektische Phasendiagramm.

Zu den reinsten Substanzen, die technisch hergestellt werden, gehören die Silizium-Kristalle für die Halbleiter-Industrie. Diese haben nur (!) 10^{10} Defekte pro Kubikzentimeter. Es handelt sich sowohl um strukturelle Defekte als auch um Verunreinigungen. In der weiteren Diskussion geht es nur um Verunreinigungen. Nachdem ein Kubikzentimeter Silizium 0.08 Mol Atome enthält, entspricht 10^{10} einem Grad an Verunreinigung von $2 \cdot 10^{-13}$. (Das kann man natürlich auch mit Neunen nach dem Komma als Grad der Reinheit ausdrücken.)

Es wird oft behauptet, perfekte Reinheit sein unmöglich. Mit dieser Behauptung setzen wir uns später auseinander. Zunächst diskutieren wir, wie dieser enorme Grad an Sauberkeit erreicht wird. Es handelt sich um das sogenannte Zonenschmelzen (Abb. 9.29). Mit einer Heizspule wird eine bestimmte Zone verflüssigt. Weil die Löslichkeit der Verunreinigungen in der flüssigen Phase größer ist als im Kristall, reichern sich die Verunreinigungen in der flüssigen Zone an und werden so aus dem Kristall hinausgeschleppt.

Der zentrale Schritt ist ein Verteilungsgleichgewicht der Verunreinigungen zwischen fester und flüssiger Phase. Solche Verteilungsgleichgewichte sind typisch für alle Reinigungsprozesse. Die rechte Seite in Abb. 9.29 zeigt die zugehörige Tangentenkonstruktion. Das Argument unten ist vergrößert und dient nur einer Abschätzung. Wir behandeln eine einzige Verunreinigung mit Namen B. Wie immer gilt chemisches Gleichgewicht:

Glg. 9.13.1

$$\mu_{B,liq}^\circ + RT \ln x_{B,liq} \approx \mu_{B,cr}^\circ + RT \ln x_{B,cr}$$

Die Indizes *liq* und *cr* stehen für flüssig und kristallin. Es wurde "≈" geschrieben statt "=", weil die Aktivitätskoeffizienten unterschlagen wurden. Wir stellen um zu

$$\frac{x_{B,cr}}{x_{B,liq}} = \exp\left(\frac{\mu_{B,liq}^\circ - \mu_{B,cr}^\circ}{RT}\right)$$

Glg. 9.13.2

Je größer also der Unterschied der Standard-Potentiale in den beiden Phasen, desto größer die Effizienz der Reinigung.

Welche Werte der Differenzen dürfen wir denn erwarten? An dieser Stelle muss man sich natürlich mit Abschätzungen zufriedengeben, weil es viele verschiedene Defekte gibt. Wir rechnen mit 50 kJ/mol weiter. Typische Bindungsenergie sind einige 100 kJ/mol. Einsetzen führt zu $x_{B,cr}/x_{B,liq} \approx 10^{-9}$. Man kann also durchaus auf eine erhebliche Reinigungswirkung hoffen. Jedoch: Um das letzte Fremdatom aus dem Kristall zu entfernen, muss man auf weniger als 1 Fremdatom pro (etwa) $6 \cdot 10^{23}$ Si-Atome kommen. Verglichen mit der Avogadro-Konstante ist ein Faktor 10^9 immer noch eine kleine Zahl.

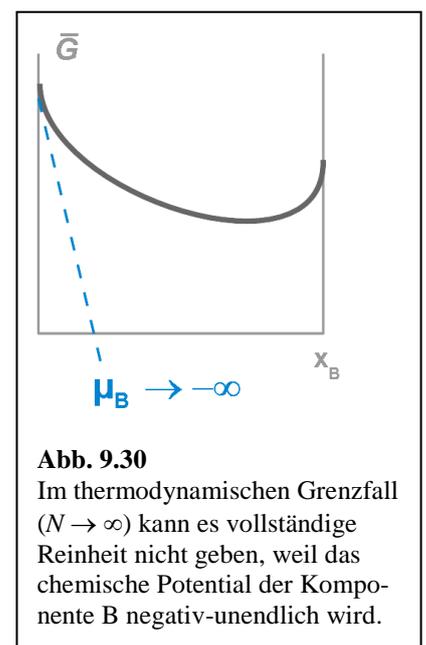
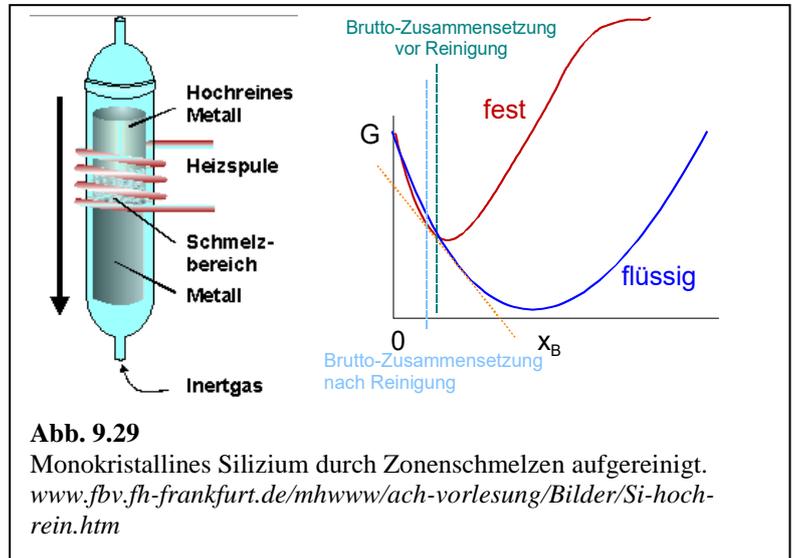


Abb. 9.30 soll illustrieren, warum „perfekte“ Reinigung bisweilen als unmöglich gilt. Es ist die Tangente an eine Kurve $\bar{G}(x_B)$ bei sehr kleinem x_B gezeichnet. Bei sehr kleinem x_B wird die Steigung dieser Kurve unendlich:

Glg. 9.13.3

$$\begin{aligned}\Delta_{mix} G(x_B) &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &= nRT((1-x_B) \ln(1-x_B) + x_B \ln x_B) \\ \frac{d\Delta_{mix} G(x_B)}{dx_B} &= nRT\left(-\ln(1-x_B) - \frac{(1-x_B)}{(1-x_B)} + \ln x_B + \frac{x_B}{x_B}\right) \\ &= nRT(-\ln(1-x_B) + \ln x_B)\end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck wird vom Betrag her ∞ für $x_B \rightarrow 0$ und $x_B \rightarrow 1$.

Es besteht hier ein gewisser Zusammenhang zur Informationstheorie. Perfekte Reinheit impliziert perfekte Ordnung. Negentropie ist ein Maß für Information. Perfekte Ordnung könnte auch perfekte Ordnung in einer Nachricht (auf einer Festplatte, in einer DNA, ...) meinen. Es gibt diesen Zusammenhang zwischen der Thermodynamik und der Fehlerdichte in einem Code.¹⁸⁰ Für die DNA ist dieser Zusammenhang enger als für die Festplatte von Computern. Bei der Synthese von DNA spielt die spezifische Erkennung eine Rolle. Bei der spezifischen Erkennung gibt es – aus thermodynamischen Gründen – auch die Möglichkeit der Fehl-Erkennung, denn die Wechselwirkungen zwischen „Schlüssel und Schloss“ sind nicht unendlich viel günstiger als zwischen „Schlüssel und Schlüssel“. Dabei darf man aber zwei Dinge nicht übersehen. Erstens gibt es auch Fehler im Schreibprozess, die ihren Ursprung in Nicht-Gleichgewichts-Prozessen haben. Insbesondere für das Schreiben auf magnetischen Festplatten dominieren diese Fehler. Von der thermodynamischen Grenze für die Fehlerdichte ist man noch ein ganzes Stück entfernt. Zweitens sind für die Informations-Verarbeitung Fehler unkritisch, wenn der Text redundant ist. Man kennt dies von Schreibfehlern, die die Lesbarkeit eines Textes nicht mindern. Information ist ein komplexes Phänomen, dem man mit einer „Bit error rate“ alleine nicht gerecht wird.

Merke

- Aufreinigung ist ein kostenintensiver Prozess.
- Hohe Reinheit ist thermodynamisch ungünstig, weil die Mischungsentropie als Funktion des Molenbruchs an den Rändern der Molenbruch-Skala unendliche Steigung hat.

9.14 Ternäre Mischungen

Die meisten Bemerkungen dieses Kapitels übertragen sich auf Mischungen mit mehr als zwei Komponenten. Die Phasendiagramme (ohne Temperatur und Druck) werden meist als Dreiecke aufgetragen, wie in

¹⁸⁰ Eine Randbemerkung: Ein Ein-Spin-System mit völlig unbekanntem Zustand hat die Entropie $k_B T \ln(2)$. Um eine Bit zuverlässig zu schalten, verbrauchen moderne Informationübertragungs-Systeme eine Energie von etwas einem Femto-Joule (bei Raumtemperatur). Was wäre aus thermodynamischer Sicht die minimale Schalt-Energie, die nicht unterschritten werden kann?

Abb. 9.31 zeigt. Diese Diagramme sollen an dieser Stelle genügen. Machen Sie sich klar, warum ein Punkt in diesem Dreieck alle drei Konzentrationen festlegt.

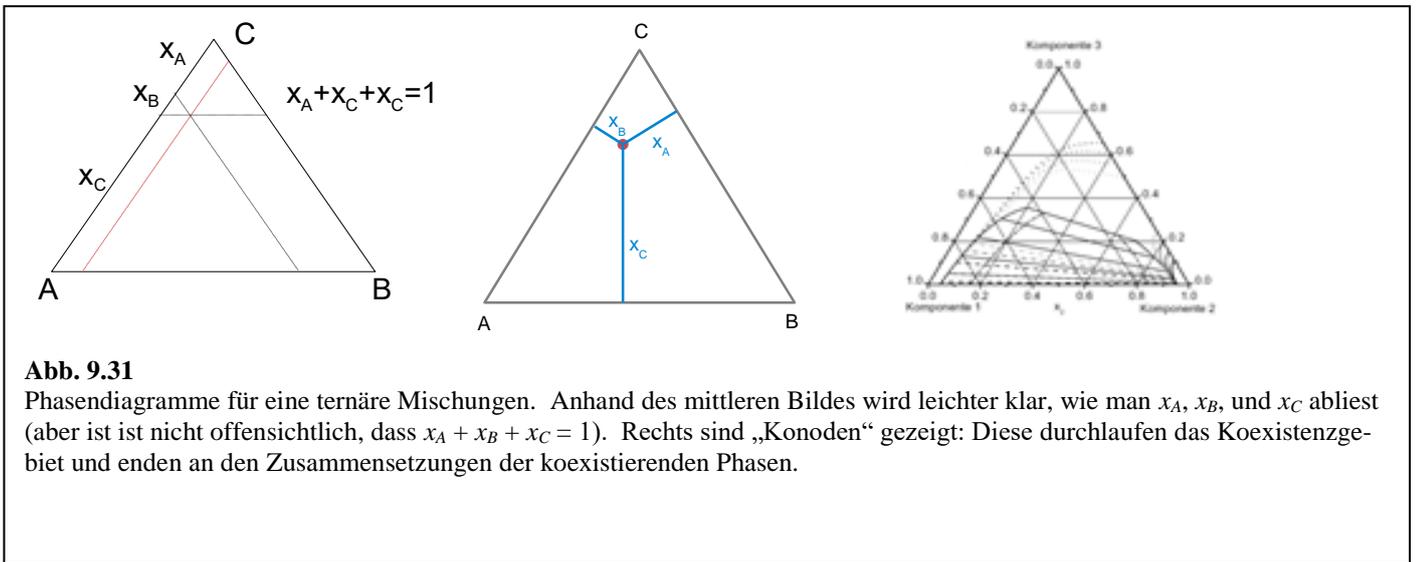


Abb. 9.31

Phasendiagramme für eine ternäre Mischungen. Anhand des mittleren Bildes wird leichter klar, wie man x_A , x_B , und x_C abliest (aber ist nicht offensichtlich, dass $x_A + x_B + x_C = 1$). Rechts sind „Konoden“ gezeigt: Diese durchlaufen das Koexistenzgebiet und enden an den Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen.

10 Chemisches Gleichgewicht

10.1 Allgemeines

Zunächst ist festzuhalten, dass das chemische Gleichgewicht eher die Ausnahme als die Regel ist. Dieser Sachverhalt soll anhand von Abb. 10.1 erläutert werden. Abb. 10.1 zeigt die zu einer Reaktion gehörige Energie-Landschaft. Die Abbildung ist in vielerlei Hinsicht vereinfachend. Zunächst ist die „Reaktionskoordinate“ in der Praxis ein Vektor-Raum mit weit mehr als einer Dimension. Es gibt viele Pfade vom Anfangszustand zum Endzustand. Weiterhin kann man nicht davon ausgehen, dass überall auf diesem Weg ein Zwischengleichgewicht besteht. Die Angabe einer Freien Enthalpie für alle Zwischenzustände suggeriert, dass man jeder Position auf dieser Energie-Landschaft eine Entropie (eine große Anzahl von Mikrozuständen, die vom System im Laufe der Zeit durchlaufen werden) zuordnen kann. Auch dies ist natürlich fraglich. Nachdem die Probleme ausgesprochen sind, führen wir die weitere Diskussion anhand dieser Energie-Landschaft.

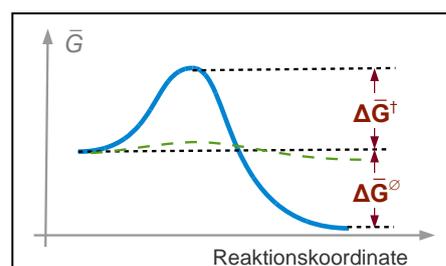


Abb. 10.1

Eine zu einer Reaktion gehörige Energie-Landschaft. Ein chemisches Gleichgewicht entsteht, wenn die Freien Enthalpien zwischen den beiden Zuständen nicht zu unterschiedlich sind und wenn die Aktivierungsbarriere flach genug ist (gestrichelt).

Zentral für das folgende Kapitel ist die Differenz der Freien Enthalpien zwischen Ausgangs- und Endzustand ΔG^\ominus . Für viele Reaktionen

- ist diese Differenz viel größer als RT , so dass vollständiger Umsatz erfolgt
- befindet sich zwischen Ausgangs- und Endzustand eine Energie-Barriere, die ebenfalls viel höher ist als RT . Im letzteren Fall findet die Reaktion nicht statt; der Ausgangszustand ist metastabil.

Diese Situation findet man in weiten Teilen der synthetischen Chemie vor. (Von Nebenprodukten soll hier gar nicht die Rede sein.) Die gesamte organische Chemie befasst sich mit metastabilen Substanzen. Nahezu die gesamte belebte Welt besteht aus metastabilen Substanzen. Die Aktivierungsbarriere kann mit speziellen Mitteln überwunden werden. Katalyse spielt dabei eine große Rolle. An diesen Stellen ist die Freie Standard-Reaktions-Enthalpie ΔG^\ominus sicherlich von einer gewissen Bedeutung, aber das Zentrum des Interesses liegt auf der – sehr komplexen – Kinetik und den vielen Zwischenschritten der Reaktionen.

Die gestrichelte Linie in Abb. 10.1 zeigt die zu einer Gleichgewichts-Reaktion gehörige Energie-Landschaft. Erstens ist die Aktivierungsbarriere flach. Zweitens ist der Energie-Unterschied zwischen Ausgangs- und Endzustand so gering, so dass auch die Rückreaktion stattfinden kann.

Eine kleine Energie-Barriere erreicht man durch Katalysatoren. Dabei verringern die Katalysatoren nicht eine vorhandene Energie-Barriere, sondern sie eröffnen neue Reaktions-Pfade mit geringerer Barriere. Achtung: Die Katalysatoren nehmen normalerweise keinen Einfluss auf ΔG^\ominus . Sie verändern nicht die Gleichgewichtskonstante, sie führen lediglich dazu, dass das Gleichgewicht auch erreicht wird. Die Katalysatoren katalysieren in aller Regel auch die Rückreaktion.¹⁸¹

Die Lage des Gleichgewichts verändert man nicht durch den Einsatz von Katalysatoren. Man kann das Gleichgewicht aber durch Temperatur, Druck, und – in gewissen Grenzen – durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen (zu letzterem siehe Glg. 10.5.2).

Nachdem die begrenzte Tragweite des chemischen Gleichgewichts benannt ist, folgt eine Liste von Gründen, sich gleichwohl mit dem chemischen Gleichgewicht zu befassen:

¹⁸¹ Das Stichwort ist hier das *detaillierte Gleichgewicht*. Näheres in Wikipedia.

- Natürlich *gibt* es Gleichgewichts-Reaktionen. Zu diesen gehören bestimmte Gasphasen-Reaktionen bei hohen Temperaturen. Die hohe Temperatur erleichtert das Überwinden der Energie-Barriere. Im Gleichgewicht sind weiterhin stets die Säure-Base-Reaktionen in Wasser. Der Protonen-Austausch in Wasser ist eine der schnellsten Reaktionen überhaupt. Auch Katalysatoren können ein Gleichgewicht herstellen. Das berühmteste Beispiel ist der Haber-Bosch Prozess.
- Wenn eine Triebkraft für eine bestimmte Reaktion besteht (wenn $\Delta G^\ominus < 0$) mag die Reaktion stattfinden oder auch nicht. Dies hängt von der Aktivierungsbarriere und der Gegenwart von Katalysatoren ab. Wenn eine solche Triebkraft aber nicht besteht (wenn $\Delta G^\ominus > 0$), kann kein Katalysator dieser Welt die Reaktion herbeiführen. Dies ist die in Würde gealterte Charakterisierung der Gleichgewichts-Thermodynamik als eine Negation. Über die Frage, ob sich ein System hin zu einem Gleichgewicht (welcher Art auch immer) bewegen wird, macht die Gleichgewichts-Thermodynamik keinerlei Aussage. Die Thermodynamik besagt lediglich, dass sich ein System niemals spontan aus dem Gleichgewichtszustand entfernen wird. Die berühmte Anwendung dieser Weisheit ist die Reduktion des Erzes. Bei Raumtemperatur sind die Erze (die Metall-Oxide) thermodynamisch stabil. Es gibt keine Katalysatoren, mit denen man bei Raumtemperatur aus Erzen Metalle gewinnen könnte. Man muss das Gleichgewicht verschieben. Das tut man, indem man – erstens – die Temperatur erhöht und – zweitens – die Metall-Reduktion an die Oxidation von Kohlenstoff koppelt (Abschnitt 10.6).

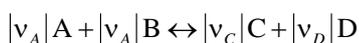
10.2 Gasgleichgewichte

Der Weg von der der Freien Enthalpie der Mischung zu Gas-Gleichgewichten ist kurz. Er ist in Abb. 10.2 skizziert. Bei der Entmischung hat die Tangenten-Konstruktion zur Voraussetzung, dass sich die Brutto-Zusammensetzung nicht ändert. Wenn diese Voraussetzung fällt, bewegt sich das System schlicht und einfach zum Minimum der Kurve $\bar{G}(x_B)$. In Abb. 10.2 hat diese Kurve nur ein Minimum. Wenn sie zwei lokale Minima haben sollte (so wie z.B. in Abb. 9.23), nimmt das System das globale Minimum ein. Wie vormalig liest man die chemischen Potentiale an den Endpunkten der Tangente ab. Die Tangente ist horizontal und die chemischen Potentiale sind deshalb gleich groß. So muss es sein, denn es besteht chemisches Gleichgewicht.

Beachten Sie eine Feinheit. In Abb. 9.23 ist die Kurve $\bar{G}(x_B)$ asymmetrisch wegen der Wechselwirkungen ($w_{AA} \neq w_{BB}$). Bei Abb. 9.31 handelt es sich um ein Gas; die Wechselwirkungen sind vernachlässigbar. Hier ist die Kurve asymmetrisch, weil die Komponenten A und B verschiedene Standard-Bildungs-Enthalpien haben. Die Gestalt der Funktion $\bar{G}(x_B)$ resultiert *nicht* aus allein Mischungs-Entropie und Mischungsenthalpie. (Die Mischungs-Entropie geht ein.)

Eine gewisse – kleine – Komplikation ergibt sich, wenn in der Reaktion stöchiometrische Koeffizienten auftreten. Sei die Reaktion von der Form

Glg. 10.2.1



Die stöchiometrischen Koeffizienten sind als Beträge geschrieben, weil später das Vorzeichen der stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte negativ sein wird.

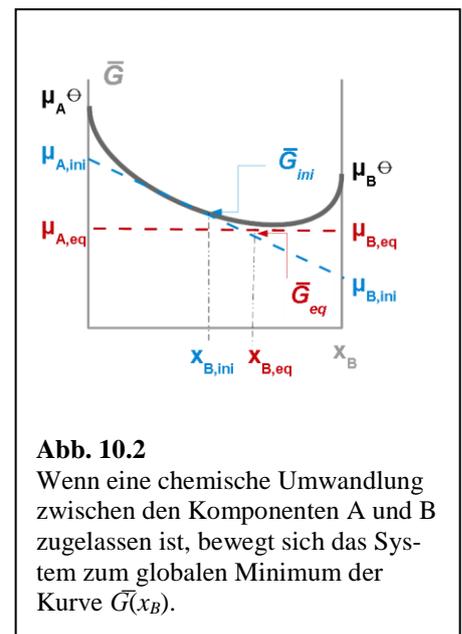


Abb. 10.2

Wenn eine chemische Umwandlung zwischen den Komponenten A und B zugelassen ist, bewegt sich das System zum globalen Minimum der Kurve $\bar{G}(x_B)$.

Man kann \bar{G} grundsätzlich als Funktion von mehreren verschiedenen Molenbrüchen auftragen. Man denke aber, dass die Änderungen der Konzentrationen durch die Stöchiometrie miteinander verknüpft sind. Man definiert die *Reaktionslaufzahl* ξ differentiell als

$$d\xi = \frac{dn_J}{\nu_J}$$

Glg. 10.2.2

Wegen der Stöchiometrie ist diese Definition eindeutig. Wie immer haben die Edukte negative stöchiometrische Koeffizienten. Wie immer hängen die stöchiometrischen Koeffizienten davon ab, wie man die Brutto-Reaktions-Gleichung aufschreibt. Die „Edukte“ stehen links, aber für Gleichgewichts-Reaktionen ist man frei, Edukte und Produkte zu vertauschen. Man ist auch frei, gebrochen-rationale Koeffizienten (siehe z.B. Glg. 10.3.3) einzuführen oder nicht. Die Reaktionslaufzahl verändert sich entsprechend. Man muss die angepassten Reaktions-Enthalpien (korrektes Vorzeichen, eventuell Vorfaktoren) verwenden, um konsistent zu bleiben.

Wir kehren zurück zu einer unimolekularen Reaktion ($A \rightleftharpoons B$) und schreiben

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

Glg. 10.2.3

Die treibende Kraft der Reaktion ist die Ableitung von G nach ξ .

$$\Delta_R G := \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T}$$

Glg. 10.2.4

Beachten Sie: Es ist $\Delta_R G \neq \Delta G^\ominus$, denn es gilt $\Delta G^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus$. Weiterhin ist $\Delta_R G \neq \partial G / \partial x_B$. Wir führen die Differentiation aus:

Glg. 10.2.5

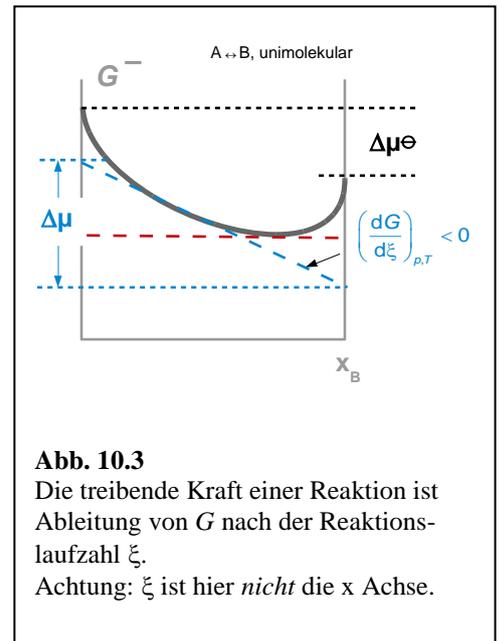
$$\begin{aligned} \Delta_R \bar{G} &= \mu_B - \mu_A = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} - \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) \\ &= \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A} = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht ist $\Delta_R G = 0$:

Glg. 10.2.6

$$0 = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A} := \Delta G^\ominus + RT \ln K$$

K ist p_B/p_A im Gleichgewicht. Für den allgemeinen Fall verwendet man die Variable $Q = p_B/p_A$.



Achtung: Den Üblichkeiten folgend, werden die Balken über ΔG^\ominus und ΔH^\ominus im Folgenden weggelassen. Im letzten Schritt wurde eine Gleichgewichtskonstante K eingeführt.¹⁸² Der Index zeigt an, dass diese Gleichgewichtskonstante über den Druck definiert wurde. Umstellen von Glg. 10.2.6 führt zur *van't Hoff'schen Reaktionsisotherme*

Glg. 10.2.7

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$

Die Standard-Reaktions-Enthalpie ΔG^\ominus ist (für den allgemeinen Fall, Glg. 10.2.1)

Glg. 10.2.8

$$\Delta G^\ominus = (v_C \mu_C^\ominus + v_D \mu_D^\ominus) - (v_A \mu_A^\ominus + v_B \mu_B^\ominus) = \sum_J v_J \mu_J^\ominus$$

K ist gegeben als

Glg. 10.2.9

$$K = \frac{\prod_{\text{Produkte}} \left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right)^{|v_j|}}{\prod_{\text{Edukte}} \left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right)^{|v_j|}} = \prod_{\text{alle}} \left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right)^{v_j}$$

Im letzten Schritt wurde benutzt, dass die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte negative sind. Achtung: K in Glg. 10.2.7 bezieht sich auf Quotienten von Drücken, nicht auf Molenbrüche. Man definiert eine Gleichgewichtskonstante K_x , welche sich auf die Molenbrüche bezieht, gemäß

Glg. 10.2.10

$$K_x = \prod x_j^{v_j} = \prod \left(\frac{p_j}{p}\right)^{v_j} = \prod \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \frac{p^\ominus}{p}\right)^{v_j} = \prod \left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right)^{v_j} \prod \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^{v_j} = K \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^{\sum v_j}$$

K_x ist also verschieden von K und hängt vom Druck ab. Bei hohen Drücken verschiebt sich das Gleichgewicht zu der Seite mit den kleineren Gas-Volumina.

Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und dem *Umsatz* (letzterer hier in Einheiten von mol) hängt mit der Zusammensetzung der Ausgangs-Substanz zusammen. Wir betrachten als Beispiel die Wassergas-Shift-Reaktion:¹⁸³

¹⁸² Dem IUPAC green book folgend, ist K stets dimensionslos und ist gegeben als $\exp(-\Delta G^\ominus/RT)$. Auf der rechten Seite stehen dann entweder Potenzen von p/p^\ominus (für Gase) oder Aktivitäten (für Flüssigkeiten). Wenn ein Index angegeben wird, steht auf der rechten Seite die betreffende Größe (also z.B. x für die Molenbrüche, c für Konzentrationen, oder p für Drücke)

¹⁸³ Das sogenannte Synthesegas oder auch Syngas entsteht im Hochofen und enthält viel CO. Durch Zugabe von Wasser erhält man H₂. Bei tiefen Temperaturen liegt das Gleichgewicht bei CO₂ und H₂. Dort läuft aber die Reaktion langsam ab.

Glg. 10.2.11



Einsetzen der Zahlenwerte aus Tabelle 10.1 ergibt für die Standard-Freie Reaktionsenthalpie den Wert $\Delta G^\ominus = 28.6 \text{ kJ/mol}$. Mit einer Temperatur von 298.15 K wird die Gleichgewichtskonstante zu $K = \exp(-\Delta G^\ominus/RT) = 9.7 \cdot 10^{-6}$. Der Zusammenhang mit dem Umsatz ist gemäß Tabelle 10.1 gegeben als

Glg. 10.2.12

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}} \approx \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{CO}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{CO}_2}} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

Dies ist grundsätzlich eine quadratische Gleichung in x . Weil aber das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt, kann man nähern $x \ll a$ sowie $x \ll b$ und schreiben

$$K \approx \frac{x^2}{ab} \quad x \approx \sqrt{Kab}$$

Glg. 10.2.13

$\text{H}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{CO}(g)$	
a	b	0	0	Ausgangszustd.
a-x	b-x	x	x	Gleichgewicht
$\frac{a-x}{a+b}$	$\frac{b-x}{a+b}$	$\frac{x}{a+b}$	$\frac{x}{a+b}$	Molenbrüche
0	-393.51	-228.6	-137.2	G_f^\ominus (kJ/mol)

Tabelle 10.1
Zum Verhältnis von Gleichgewichtskonstante und Umsatz am Beispiel der Wassergas-Shift-Reaktion

Der Umsatz hängt also von der Anfangszusammensetzung ab. Das macht ja auch Sinn.

Wenn die Reaktion eine Dissoziation ist, ist der Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Gleichgewichtskonstante ebenfalls nicht trivial. Betrachte die Reaktion



Glg. 10.2.14

a	0	Ausgangszustand
a-x	2x	Gleichgewicht
$\frac{a-x}{a+x}$	$\frac{2x}{a+x}$	Molenbrüche

Tabelle 10.2
Die Variablen, die in die Berechnung des Dissoziationsgrads eingehen.

K und x gemäß Tabelle 10.2 hängen wir folgt zusammen:

Glg. 10.2.15

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\ominus}} = \frac{\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^2 (x_{\text{NO}_2})^2}{\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) (x_{\text{N}_2\text{O}_4})} = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \frac{4x^2}{(a+x)^2 (a-x)} = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \frac{4x^2}{a^2 - x^2}$$

Beachten Sie: K ist unabhängig von p . (Gemäß Glg. 10.2.10 hängt K_x vom Druck ab, nicht jedoch K .) Es ist also gemäß Glg. 10.2.15 die Variable x abhängig vom Druck. Man definiert den Dissoziationsgrad als

Glg. 10.2.16

$$\alpha := \frac{x}{a}$$

Einsetzen in Glg. 10.2.15 führt zu

Glg. 10.2.17

$$K = \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

und

Glg. 10.2.18

$$\frac{Kp^\ominus}{4p} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}, \quad \frac{Kp^\ominus}{4p} - \frac{Kp^\ominus}{4p} \alpha^2 = \alpha^2, \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4p}{Kp^\ominus}}}$$

Wenn der Druck steigt, sinkt also der Dissoziationsgrad. Dies ist plausibel und gilt als einer der Ausdrücke des Prinzips von Le Chatelier (auch: „Prinzip des kleinsten Zwang“). Dieses besagt „Übt man auf ein chemisches System im Gleichgewicht einen Zwang aus, so reagiert es so, dass die Wirkung des Zwanges minimal wird.“

Analoges gilt für den Dissoziationsgrad einer schwachen Säure, wobei dann der Druck durch die Konzentration ersetzt wird. Deshalb nimmt die Leitfähigkeit bei kleinen Konzentrationen zunächst mit steigender Konzentration der Säure zu (denn es steigt die Anzahl der Ionen). Bei hohen Konzentration sinkt aber der Dissoziationsgrad und Leitfähigkeit nimmt wieder ab.

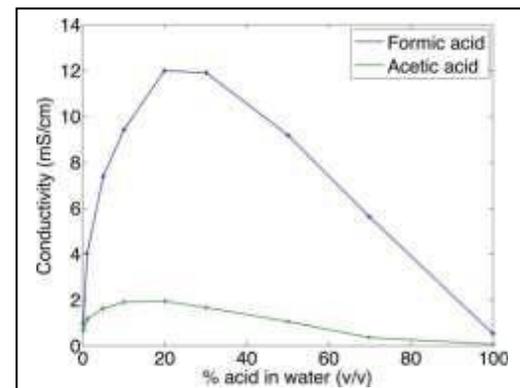


Abb. 10.4

Die Leitfähigkeit von Lösungen von Essigsäure und Ameisensäure *sinkt* bei hohen Konzentrationen, weil das Ausmaß der Dissoziation zurück geht.

https://openi.nlm.nih.gov/detailedresult?img=PMC4033641_ac-2014-00092q_0006&req=4

Merke

- Die Reaktionslaufzahl ist definiert über die Relation $d\xi = dn_j/\nu_j$.
- Für Gasgleichwichte gilt gemäß van't Hoff die Relation $K = \exp(-\Delta G^\ominus/(RT))$
- Für die Molenbrüche gilt $K_x = K (p^\ominus/p)^{\sum \nu_j}$.
- Die Gleichgewichtskonstante ist verschieden vom Umsatz.
- Für Dissoziations-Reaktionen ist die Dissoziationskonstante druckabhängig bzw. konzentrationsabhängig (in Gasen bzw. Flüssigkeiten). Diese ist ein Konsequenzen des *Prinzips vom kleinsten Zwang*.

10.3 Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, Haber-Bosch-Prozess

Für die Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichts-Konstanten findet man durch Einsetzen die Relation

Glg. 10.3.1

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \ln K &= \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT} \right) = \frac{1}{RT^2} \Delta G^\ominus - \frac{1}{RT} \frac{d\Delta G^\ominus}{dT} \\ &= \frac{1}{RT^2} (\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus) - \frac{1}{RT} (-\Delta S^\ominus) = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \end{aligned}$$

Eine übersichtlichere Form ergibt sich, wenn man statt der Temperatur nach der inversen Temperatur ableitet:

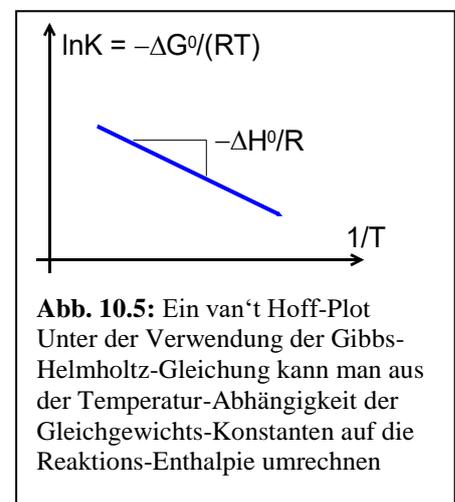


Abb. 10.5: Ein van't Hoff-Plot Unter der Verwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann man aus der Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichts-Konstanten auf die Reaktions-Enthalpie umrechnen

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{d}{d(1/T)} \left(\frac{-\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus}{RT} \right) = \frac{-\Delta H^\ominus}{R}$$

Diese Relation führt den Namen *van't-Hoff'sche Reaktions-Isobare*. Man trägt den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen die inverse Temperatur auf (Abb. 10.5). Falls man eine Gerade findet, ist die Steigung gleich der Größe $-\Delta H^\ominus/R$.

Kasten 10.1: Zur Kooperativität im Helix-Knäuel-Übergang von Proteinen

Gemäß Glg. 10.3.2 kann man Reaktionsenthalpien nicht nur kalorimetrisch bestimmen, sondern auch aus der Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten erschließen. Bisweilen führt der letztere Weg zu einem größeren Wert (sei er $\Delta_{CR,vHoff}\bar{H}$ genannt) als zu die Kalorimetrie (sei der dieser Wert $\Delta_{CR,calor}\bar{H}$ genannt, also $\Delta_{CR,vHoff}\bar{H} > \Delta_{CR,calor}\bar{H}$).

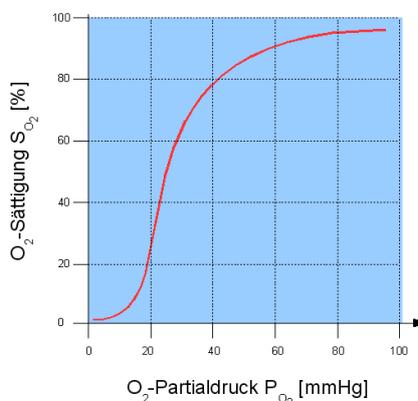
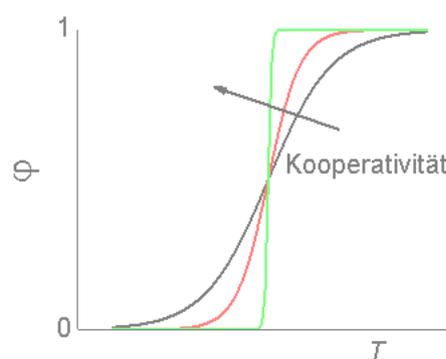
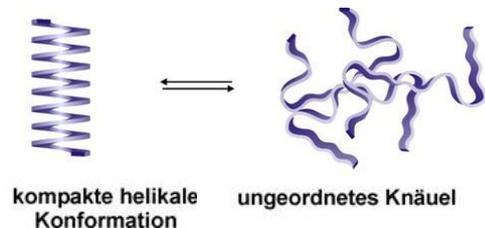
Die Abbildung rechts zeigt den Anteil der Knäuels als Funktion der Temperatur, $\phi(T)$. Je steiler diese Funktion bei $\phi = 1/2$ verläuft, desto steiler verläuft auch $\ln(K)$ als Funktion von $1/T$. Ohne Beweis: Es gilt

$$\left. \frac{d\phi}{dT} \right|_{\phi=1/2} = \frac{\Delta_{CR,vHoff}H}{4RT^2}$$

Diese Verschiedenheit geht darauf zurück, dass sich kalorische Reaktionsenthalpie auf je eine Wiederholereinheit der Kette (eine Aminosäure) bezieht, während sich die Reaktionsenthalpie nach van't Hoff sich auf die kooperativ agierenden Gruppen bezieht. Der Übergang ist also kooperativ.

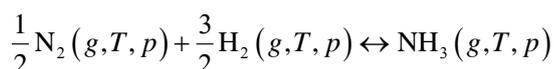
Auch die Sauerstoffsättigung von Hämoglobin als Funktion des chemischen Potentials (oder auch des Partialdrucks) des Sauerstoffs läuft in dieser Weise kooperativ ab (rechts unten). Die Kooperativität macht die Atmung effizienter.

Bei unendlicher Kooperativität wäre der Übergang scharf. Dies würde einem Phasenübergang von makroskopischer Materie entsprechen. Phasenübergänge sind immer hoch-kooperative Phänomene.



de.wikipedia.org/wiki/Sauerstoffsättigung

Variation von Druck und Temperatur werden ausgenutzt, um den *Haber-Bosch Prozess* effizient ablaufen zu lassen. Dieser Prozess dient der Ammoniak-Synthese gemäß



Die Reaktions-Enthalpie und Freie Reaktions-Enthalpie sind $\Delta H^\ominus = -46.21 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ominus = -199 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$, und $\Delta G^\ominus = -16.74 \text{ kJ/mol}$ (der letzere Wert bei Raumtemperatur errechnet.) Daraus ergibt sich bei Raumtemperatur und $p = 1 \text{ bar}$ eine Gleichgewichtskonstante von $K = 860$. Die Reaktion liegt also auf der rechten Seite. Das Problem ist an dieser Stelle nicht das Gleichgewicht, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit. Die verfügbaren Katalysatoren sind nur bei hohen Temperaturen hinreichend aktiv. Für die Katalysatoren ist

eine günstige Temperatur $T = 800$ K. Bei hohen Temperaturen verschiebt sich aber das Gleichgewicht nach links gemäß

Glg. 10.3.4

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Die Gleichgewichtskonstante bei 800 K ist nur $K = 7 \cdot 10^{-3}$. Man hilft sich, in dem man den Druck erhöht. Das verschiebt das Gleichgewicht wieder nach rechts. Das kann man sich anhand von Glg. 10.2.10 klarmachen. Man kann dies aber auch einfach anhand des Prinzips vom kleinsten Zwang verstehen. Im Haber-Bosch Prozess wird in der Summe aus zwei Molekülen ein Molekül. Das Molvolumen sinkt. Hoher Druck verschiebt das Gleichgewicht zu der Seite mit dem geringeren Volumen.

$\text{CaCO}_3(s)$	\leftrightarrow	$\text{CaO}(s)$	$+$	$\text{CO}_2(g)$	
$\text{CaCO}_3(s)$		$\text{CaO}(s)$		$\text{CO}_2(g)$	
-1128.8		-604.0		-394.36	$\Delta_f G^\ominus$ [kJ/mol]
-1206.9		-635.09		-393.51	$\Delta_f H^\ominus$ [kJ/mol]

Tabelle 10.3

Die thermodynamischen Parameter für das Brenns von Kalk

Zwei historische Randbemerkung.

- Für die Haber-Bosch-Synthese wurde systematisch – und letztendlich erfolgreich – nach erschwinglichen Katalysatoren gesucht. Die sogenannten Mittasch-Katalysatoren (komplizierte oxidische Gemische mit Fe_3O_4 als einer wichtigen Komponente) sind bis heute weitgehend unverändert in Gebrauch.
- Ein diffiziles Problem war seinerzeit die Wasserstoff-Versprödung der Stahlbehälter. Dieses Problem konnte Bosch (ein Ingenieur) lösen. Diese Lösung war so bedeutsam, dass man den Namen Bosch in den Namen des Verfahrens mit aufnahm.

Ganz ähnlich wie der van't Hoff-Plot sieht der Arrhenius-Plot (auch „activation plot“) aus. Man trägt den Logarithmus eines kinetischen Koeffizienten ($\ln k$ statt $\ln K$) gegen die inverse Temperatur auf errechnet aus der Steigung die Aktivierungs-Enthalpie (statt ΔH^\ominus).

Merke

- Aus einer Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ erhält man die Reaktions-Enthalpie.

10.4 Heterogene Chemische Gleichgewichte

Bisweilen befinden sich auf nur einer Seite einer Brutto-Reaktions-Gleichung Gase. Ein Beispiel ist das Brennen von Kalk:

Glg. 10.4.1



Dann erscheint *nur* die gasförmige Komponente in K . Man erkennt deutlich die besondere Rolle, die K in den Gas-Reaktionen spielt. Es gilt

Glg. 10.4.2

$$\ln K = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)_{eq} = \frac{-\Delta G^\ominus}{RT}$$

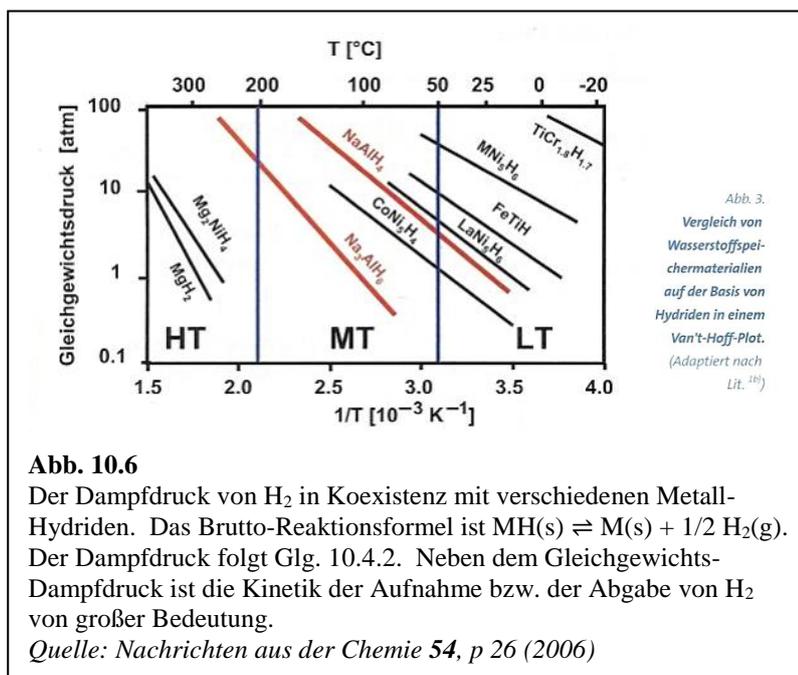


Abb. 10.6

Der Dampfdruck von H_2 in Koexistenz mit verschiedenen Metall-Hydriden. Das Brutto-Reaktionsformel ist $\text{MH}(s) \rightleftharpoons \text{M}(s) + 1/2 \text{H}_2(g)$. Der Dampfdruck folgt Glg. 10.4.2. Neben dem Gleichgewichtsdampfdruck ist die Kinetik der Aufnahme bzw. der Abgabe von H_2 von großer Bedeutung.

Quelle: Nachrichten aus der Chemie 54, p 26 (2006)

Natürlich erscheinen alle Komponenten in der Berechnung von ΔG^\ominus . Übungsaufgabe: Errechnen Sie anhand der Daten aus Tabelle 10.3 den CO_2 -Partialdruck bei $T = 298.15 \text{ K}$ und bei $T = 1100 \text{ K}$.

Ein weiteres Beispiel sind die Metall-Hydrid-Speicher. Man kann Wasserstoff in Metallen speichern gemäß der Reaktion

Glg. 10.4.3

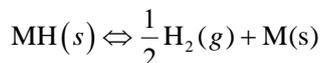


Abb. 10.6 zeigt den Wasserstoff-Partialdruck für verschiedene Speichersysteme. Aus der Steigung liest man die Reaktionsenthalpie ab. (Warum ist es die Reaktions-Enthalpie und nicht die Freie Reaktions-Enthalpie, wie von Glg. 10.4.2 suggeriert?)

10.5 Einfluss des Aktivitätskoeffizienten auf die Gleichgewichtskonstante

Grundsätzlich muss man bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten auch bei Gasen die Fugazitäten einsetzen statt der Partialdrücke. Über diesen Unterschied geht man aber oft hinweg. In Flüssigkeiten ist der Unterschied wesentlich bedeutsamer. Die Gleichgewichtskonstante ist über die Aktivitäten definiert. Es gilt

Glg. 10.5.1

$$K = \prod a_j^{\nu_j} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$

Wenn man den Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration benutzt, findet man

Glg. 10.5.2

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right) = K = \prod x_j^{\nu_j} \gamma_j^{\nu_j} = K_x K_\gamma$$

In dieser Formulierung wurden als die Standard-Konzentration die Konzentration der reinen Substanzen gewählt, so dass gilt $a = \gamma x$.

Beachten Sie: Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den *Aktivitäten* und der Freien Reaktions-Enthalpie. Wenn man die Gleichgewichtskonstante auf die Molenbrüche bezieht (wann man also die Größe K_x betrachtet), hat die Umgebung über die Konstante K_γ einen Einfluss auf diese Gleichgewichtskonstante (auf K_x , nicht auf K_a).

Solche Effekte sind besonders stark für Ionen in Lösung, weil die Wechselwirkungen zwischen geladenen Partikeln besonders stark sind. Reaktionsgleichgewichte, welche Ionen involvieren, können in gewissen Grenzen durch die Salzkonzentration beeinflusst werden. Man spricht von „Fremdsalz-Effekten“, weil das zugegebene Salz nur die Aktivitätskoeffizienten der interessierenden Spezies bestimmt. Einen Fremdsalz-Effekt macht man sich z.B. bei der Ionenaustausch-Chromatographie zunutze. Das zu verschiebende Gleichgewicht ist in diesem Kontext die Adsorption der Ionen an die geladenen Oberflächen des Säulenmaterials. Die zu untersuchenden Ionen werden zunächst ohne Zusatz von Fremdsalz in die Säule eingespült und adsorbieren sofort irreversibel an die Wand. Ohne Zusatz von Fremdsalz werden sie nicht eluiert. Dann setzt man Fremdsalz zu, mit der Konsequenz, dass die verschiedenen Ionen nach und nach – je nach Stärke der Adsorption – eben doch eluiert werden.

Randbemerkung: Machen Sie sich klar, dass in der Chromatographie das Gesetz der Großen Zahl zunutze kommt.

Merke

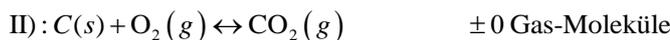
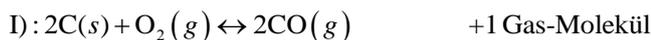
– Durch Zusatz von Fremdsalz kann man in Elektrolyten die Konstante K_x verschieben (nicht jedoch K).

10.6 Die Reduktion von Metallen

Die Freie Bildungs-Enthalpie der Metall-Oxide ist stark negativ. Deshalb kommen Metalle – von Gold abgesehen – in der Natur nur als Erze vor. Mit steigender Temperatur steigt $\Delta_f G$ ($\Delta_f G$ wird weniger negativ). Das liegt daran, dass die *Bildungs-Entropie* negativ ist. Das Oxid ist geordneter als das reduzierte Metall und der gasförmige Sauerstoff gemeinsam. Man kann die Linien aus Abb. 10.6 zu $\Delta_f G = 0$ extrapolieren und so die Temperatur finden, bei der das betreffende Oxid zerfallen würde. Man kann – im Prinzip – Erze thermisch zersetzen. Diese Temperaturen liegen aber für die meisten Metalle zu hoch, um technisch interessant zu sein.

Man reduziert Metall-Oxide über einen Konkurrenz-Prozess, nämlich die Oxidation von Kohlenstoff. Weil Kohlenstoff vierwertig ist, gibt es drei verschiedene Oxidations-Reaktionen:

Glg. 10.6.1



Die Steigung der zugehörigen Linien in Abb. 10.6 (dem Ellingham Diagramm) hängt von der Anzahl der gasförmigen Moleküle auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung ab. Reaktion III hilft nicht weiter, denn die Anzahl der gasförmigen Atome nimmt ab – genau wie das bei der Reaktion $M(s) + 1/2 O_2(g) \rightleftharpoons MO(s)$ der Fall ist. Am günstigsten ist die Reaktion I, denn hier nimmt die Anzahl der Atome bei der Oxidation um 1/2 zu. Diese Reaktion hat negative Steigung im Ellingham Diagramm. Deshalb entsteht im Hochofen viel Kohlen-Monoxid. Auch deshalb ist die Wassergas-Shift-Reaktion (Glg. 10.2.11) so wichtig.

10.7 Säure-Base Gleichgewichte

Unter der Vielzahl der Reaktionen in flüssiger Phase stechen der Säure-Base-Gleichgewichte insofern hervor, als dieses Gleichgewicht sich lokal ganz außerordentlich schnell einstellt. Die Autoprotolyse des Wassers ist eine der schnellsten Reaktionen überhaupt. Die Protonen-Austausche-Reaktionen sind schnell, weil das Proton so klein ist. Insbesondere ist es kleiner als ein Elektron, weil die Ortsunschärfe kleiner ist. Gemäß der Heisenberg'schen Unschärfe-Relation ist die Ortsunschärfe Δx größer als $\hbar/(2 \Delta p)$ mit $\hbar = h/(2\pi)$ dem reduzierten Planck'schen Wir-

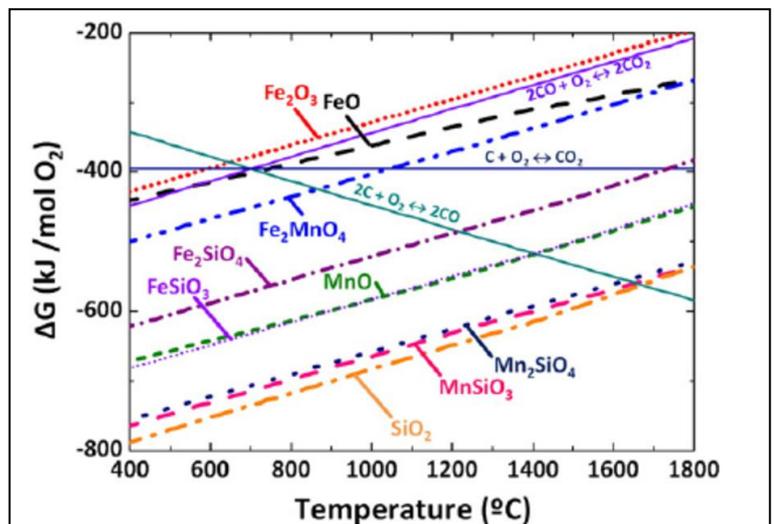


Abb. 10.7

Das Ellingham-Diagramm

www.researchgate.net/figure/259339056_fig17_Fig-17-Equilibrium-conditions-of-temperature-and-oxygen-partial-pressure-between-a

kungsquantum und Δp der Impulsunschärfe. Die Impulsunschärfe des Protons ist größer als die des Elektrons, weil seine Masse größer ist. Ein weiterer Grund für die hohe Beweglichkeit des Protons ist, dass es nicht an der Austausch-Wechselwirkung mit den Elektronen teilnimmt, denn es ist von den Elektronen unterscheidbar.

Sei AH eine Säure („A“ für Acid) und sei A^- die konjugierte Base. Die Gleichgewichtskonstante ist

Glg. 10.7.1

$$K_a = \frac{a(A^-)a(H^+)}{a(HA)} \approx \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

Im zweiten Schritt wurde von Aktivitäten auf Konzentrationen umgerechnet. Dabei wurden die Aktivitätskoeffizienten als 1 approximiert. Achtung. Gemäß dem ersten Teil der Gleichung müsste die Gleichgewichtskonstante dimensionslos sein. Wenn man mit [...] die „Konzentration in Einheiten von mol/L“ meint, dann ist auch der Term auf der rechten Seite dimensionslos. Trotzdem hat die Gleichgewichtskonstante oft die Einheit mol/L (oder auch L/mol, wenn die gebundene Spezies im Zähler steht).

Wir logarithmieren Glg. 10.7.1 und drehen das Vorzeichen:

Glg. 10.7.2

$$-\log_{10} K_a \approx -\log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} - \log_{10} [H^+]$$

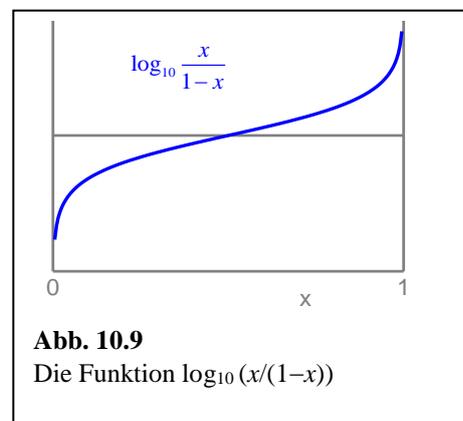
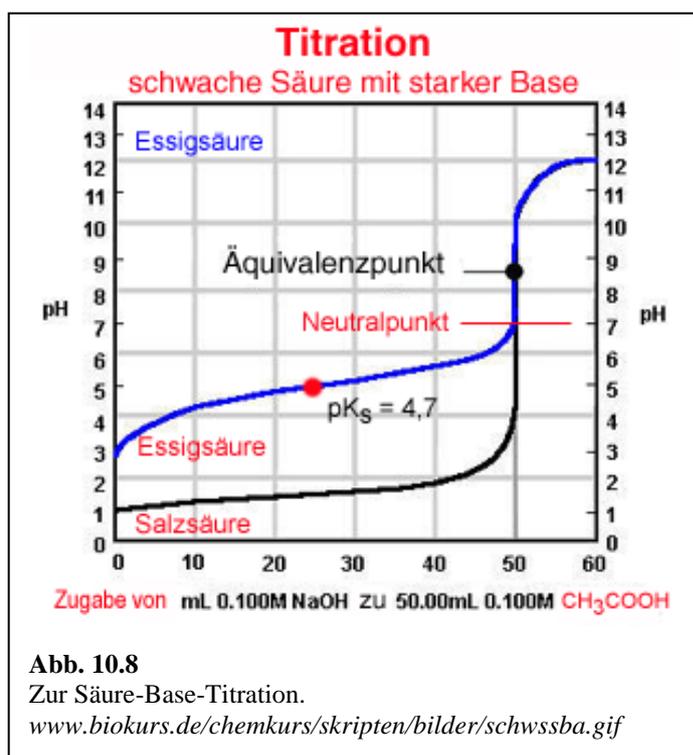
Einsetzen der Definitionen des pH und des $pK_a = -\log_{10}(K_a)$ führt zu

Glg. 10.7.3

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Diese „Henderson-Hasselbalch-Gleichung“ (auch „Puffer-Gleichung“) spielt eine gewisse Rolle im Zusammenhang mit der Säure-Base-Titration. Beachten Sie, dass die Summe der Konzentration $[AH]$ und $[A^-]$ konstant ist. Wenn man der Flüssigkeit weitere Protonen zufügt oder entzieht (indem man eine andere starke Säure oder Base zugibt) nimmt die $[AH]$ zu und $[A^-]$ nimmt gleichzeitig ab. Man kann schreiben $[A^-]/[AH] = ([A^-]/[A_{tot}]) / ([AH]/[A_{tot}]) = x/(1-x)$. Der letzte Term in Glg. 10.7.3 ist deshalb von der Form $\log_{10}(x/(1-x))$. Diese Funktion ist in Abb. 10.8 gezeigt. Diese Funktion findet man in der Säure-Base-Titration (Abb. 10.7).

Wenn die zugegebene Menge an NaOH der vorgelegten Menge an Essigsäure entspricht, ist der *Umschlagspunkt* erreicht. Der pH steigt steil an. Auf diesem Wege kann



man die vorgelegte Menge bestimmen. Aus messtechnischer Sicht handelt es sich um eine „Kompensations-Methode“. Man gibt so lange Base zu, bis die vorgelegte Säure verbraucht ist. Dann geht die Größe $[H^+] + [OH^-]$ durch ein Minimum. In der Umgebung von pH 7 sind sehr kleine Mengen von Säuren oder Basen einfach zu messen, weil sie zu großen Änderungen im pH führen. In der Elektrotechnik wendet man mit der Wheatstoneschen Brücke ein ähnliches Konzept an. Man verschaltet den zu messenden Widerstand so, dass ein Strom sehr nahe der Null fließt. Wenn der Strom klein ist, führen kleine Änderungen des Stroms zu großen prozentualen Änderungen. (Den Unterschied zwischen $0.1 \mu A$ und $0.2 \mu A$ kann man einfach messen. Für den Unterschied zwischen 0.9999 mA und 1 mA muss man mehr Aufwand treiben.)

Wenn die zugegebene Menge der *Hälfte* der vorgelegten Menge an Essigsäure entspricht, ist die Kurve des pH als Funktion von $[NaOH]$ flach. Hier wirkt die Essigsäure als *Puffer*. Der pH ist in etwa der pK_a der Essigsäure. Zugegebene oder entzogene Protonen werden von der Essigsäure abgefangen. Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschreibt also die Wirkung der Puffer-Systeme.

Merke

- Protonen-Austausch-Reaktionen kommen schnell ins Gleichgewicht. Der pH ist stets einem Gleichgewicht zugeordnet.
- Die Konzentration kann von schwachen Säuren kann man durch Titration mit einer starken Lauge bestimmen.
- Auf dem halben Weg zum Äquivalenzpunkt erhält man ein Puffer-System.

11 Grenzflächen-Gleichgewichte

Grenzflächen sind ein weites Feld und wir beschränken uns auf zwei elementare Sachverhalte, nämlich die Grenzflächenspannung und den Kapillardruck.²²⁸ Wir beschränken uns weiterhin auf Grenzflächen zwischen zwei „Fluiden“. („Fluide“ ist in diesem Zusammenhang ein Oberbegriff für Flüssigkeiten und Gase.) An Grenzflächen zwischen zwei Fluiden besteht meistens ein thermodynamisches Gleichgewicht. Das Gleichgewicht kann in Frage stehen, wenn Polymere an die Grenzfläche adsorbiert sind, denn Polymere haben bisweilen eine langsame Relaxationsdynamik. Wir verlangen Gleichgewicht.

11.1 Die Grenzflächen-Energie

Die Grenzflächen zwischen Fluiden sind normalerweise molekular scharf. Der Sachverhalt ist mitnichten trivial. Lediglich in der Nähe des kritischen Punkts weichen Grenzflächen auf und haben eine intrinsische Breite, die deutlich größer ist, als die einzelnen Moleküle. Die Grenzflächen zwischen Fluiden sind weiterhin normalerweise hochdynamisch. Die Residenz-Zeiten von Molekülen an der Grenzfläche sind nur wenige Nanosekunden. Deshalb stellt sich das Gleichgewicht in der Tat ein.

Es gibt bisweilen an Grenzflächen eine Art „Haut“. Damit sollen Grenzflächen-Anomalien gemeint sein. Zum Beispiel gibt es an der Wasser/Luft-Grenzfläche geordnete, „eis-artige“ Strukturen. Die Existenz einer Grenzflächen-Energie kann aber – zumindest grundsätzlich – auch ohne Anomalien erklärt werden. Sie kann eine Konsequenz von einzig und allein der fehlenden Nachbarn sein (Abb. 11.1). Deshalb ist die Grenzflächen-Energie korreliert mit der inneren Kohäsion des Materials. Quecksilber hat z.B. aufgrund der metallischen Bindung eine hohe Grenzflächen-Energie (486 mN/m). Wasser hat wegen der H-Brücken ebenfalls eine recht hohe Grenzflächen-Energie (72 mN/m). Die Grenzflächen-Energie von Benzol – einer typischen van-der-Waals-Flüssigkeit – beträgt 30 mN/m. Die Grenzflächen-Energie von Fluorpolymeren (z.B. Teflon) ist besonders niedrig, weil Fluor sehr schlecht polarisierbar ist.

Abb. 11.2 stellt die Grenzflächen-Energien der Edelgase in einen Zusammenhang mit den anderen physikalischen Eigenschaften. In diesem besonderen Fall ist die Struktur-Eigenschafts-Beziehung gut verstanden.

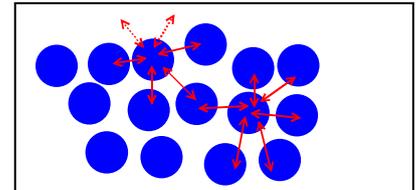


Abb. 11.1

In einfachen Modellen entsteht die Grenzflächen-Energie primär aus dem Umstand, dass die Moleküle an der Oberfläche weniger Nachbarn haben als die Moleküle im Bulk.

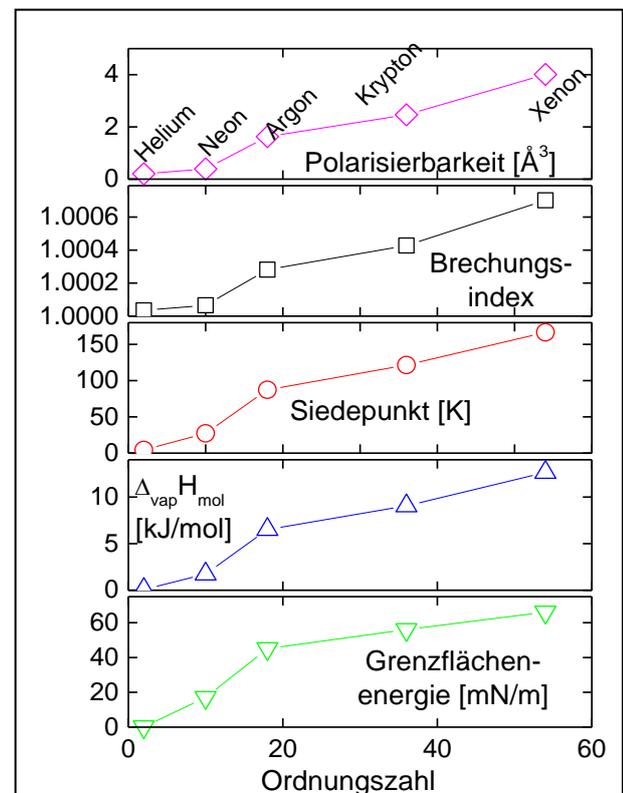


Abb. 11.2

Ein Beispiel für den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften bestimmter Atoms einerseits und den makroskopischen Eigenschaften der betreffenden Phasen andererseits. Dieser Zusammenhang wird auch als „Struktur-Eigenschafts-Beziehung“ bezeichnet. Bei den Stoffen handelt es sich um eine „homologe Reihe“ (um die Reihe der Edelgase).

²²⁸ Es bleiben hier aus Zeitgründen unerwähnt

- der Anstieg des Dampfdrucks über konvex gekrümmten Oberflächen von Flüssigkeiten („Kelvin-Gleichung“)
- die Anreicherung von gelösten Stoffen an der Grenzfläche für den Fall, dass die Adsorption die Grenzflächenspannung senkt („Gibbs’sche Adsorptionsisotherme“).
- vieles Weitere, aber die beiden obengenannten Sachverhalte gehören zu den Grenzflächengleichgewichten eigentlich dazu.

Die Grenzflächen-Energie γ ist definiert als

Glg. 11.1.1

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{p,T}$$

Man kann auch schreiben

Glg. 11.1.2

$$dG = dU - TdS + Vdp + dG_{other} = dU - TdS + Vdp + \gamma dA$$

A ist die Fläche (also nicht etwa die Freie Energie). γ und A sind zueinander konjugierte Größen, so wie die Paare $\{p, V\}$, $\{T, S\}$ und $\{\mu_j, n_j\}$.¹⁸⁴

Typische Zahlenwerte der Grenzflächen-Energien von Stoffen, die bei Raumtemperatur flüssig sind liegen im Bereich von einigen 10^{-2} J/m^2 . Es ist üblich, die Einheit milliN/m zu verwenden. Die Umrechnung von J/m^2 nach N/m erinnert daran, dass eine Grenzflächenspannung auch die Form einer Kraft/Länge einnehmen kann. Eine solche Kraft entsteht z.B., wenn man eine Wasseroberfläche mit einem Woll-Faden in zwei Teile teilt auf die eine Seite ein Tensid aufsprüht. Das Tensid übt dann eine Kraft auf den Faden aus. Die Vorsilbe „milli“ hat zweierlei Nutzen. Erstens lassen sich dann die Zahlen gut aussprechen. Merken Sie sich, dass Wasser eine Grenzflächen-Spannung von 72 mN/m hat. Der zweite Vorteil ist, dass mit dieser Vorsilbe die Zahlenwerte den Zahlenwerten entsprechen, die sich im „cgs-System“ (dem Zentimeter-Gramm-Sekunde-System) ergeben. Dieses Einheiten-System ist außerhalb Europas weit verbreitet. (In Europa rechnet man meist mit dem SI-System, welches auf dem Kilogramm, dem Meter, und der Sekunde aufbaut.)

Tabelle 11.1

Werte der Grenzflächen-Energie für ausgewählte Stoffe

	γ [mN/m] (20°C)
Helium (2–4 K)	0.12 – 0.35
n-Pentan	16
PTFE (Teflon)	18
Silikon	20 – 25
Benzol	29
Wasser	73
Quecksilber	486
Aluminium	1100
Wolfram	4400

Tabelle 11.1 nennt einige Grenzflächen-Energien. Machen Sie sich klar, warum bestimmte Stoffe besonders hohe bzw. besonders niedrige Werte aufweisen.

Merke

- Grenzflächen zwischen Fluiden sind meistens molekular scharf.
- Grenzflächen zwischen Fluiden sind hochbeweglich und erreichen meistens das thermodynamische Gleichgewicht.
- Obwohl es Grenzflächen-Anomalien gibt, welche einen Einfluss auf die Grenzflächen-Energie nehmen, kann man die Grenzflächen-Energie in einfachen Fällen als eine Konsequenz der fehlenden Nachbarn auffassen.
- Die Grenzflächen-Energie ist korreliert mit der inneren Kohäsion.
- Die Grenzflächen-Energie ist definiert als $\gamma := \partial G / \partial A$.

11.2 Der Kapillardruck

Gekrümmte Fluid/Fluid-Grenzflächen führen zu einem Druck-Unterschied zwischen den beiden Fluiden. Dies ist der *Kapillardruck*. Zu seiner Berechnung betrachten wir eine fluide Kugel (einen Tropfen oder

¹⁸⁴ Die Grenzflächen-Energie ist im Unterschied zur Inneren Energie keine extensive Größe. Diesem Missverständnis kann man ausweichen, indem man konsequent von der Grenzflächen-Spannung spricht. Wenn von der Energie $\square A$ die Rede ist, gibt man ihr den Namen Oberflächen-Energie. Die Oberflächen-Energie ist extensiv.

ein Blase) und nutzen den Umstand, dass die Freie Enthalpie G im Gleichgewicht minimal ist. Sei der Radius der Kugel so, dass G minimal ist (Abb. 11.3). Ändere den Radius der Kugel aus der Minimums-Position heraus um den kleinen Wert dr . Dabei werden zwei verschiedene Formen der Arbeit geleistet, nämlich eine Volumen-Arbeit, gegeben als $-\Delta p dV_{drop}$ (Δp die Druckdifferenz und V_{drop} das Volumen des Tropfens, nicht zu verwechseln mit dem Volumen des Gesamt-Systems) sowie weiterhin eine Oberflächenarbeit, gegeben als γdA_{drop} (A_{drop} die Oberfläche des Tropfens). Da sowohl V_{drop} als auch A_{drop} von r abhängen, muss nachdifferenziert werden. Nachdem G minimal ist, ist $dG_{tot}/dr = 0$. Die Summe beider Arbeiten muss null ergeben:

Glg. 11.2.1

$$\frac{dG_{tot}}{dr} = -\Delta p \frac{dV_{drop}}{dr} + \gamma \frac{dA_{drop}}{dr} = 0$$

Wir setzen die Formeln für Volumen und Oberfläche ein:

$$-\Delta p \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) + \gamma \frac{d}{dr} (4\pi r^2) = 0$$

Ausführen der Differentiation ergibt

$$-\Delta p 4\pi r^2 + 8\pi\gamma r = 0$$

und

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Dies ist die *Laplace-Gleichung*. Δp ist der Kapillardruck (auch: „Laplace-Druck“).

Einsetzen von Zahlenwerten zeigt, dass der Laplace-Druck für makroskopische Tropfen deutlich kleiner ist als der Atmosphärendruck. Das ändert sich aber, wenn es sich um Nanotropfen oder Nanopartikel handelt. Für diese kann der Laplace-Druck auch größer werden als 1 bar. Es gibt hier eine Skalen-Abhängigkeit. *Der Kapillardruck ist besonders auf kleinen Skalen bedeutsam.*

Der Kapillardruck zieht eine Fülle von *Instabilitäten* nach sich. Zwei von diesen sind in Abb. 11.4 und Abb. 11.5 gezeigt. Die erste (zwei Blasen an den Enden eines Strohhalm) ist die bekanntere. Wenn die beiden Blasen

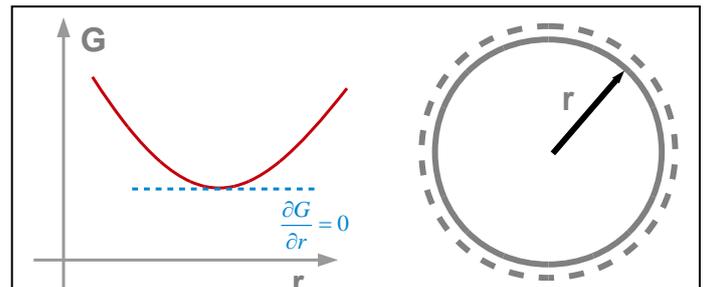


Abb. 11.3

Zur Berechnung des Kapillardrucks betrachtet man eine Kugel eines Fluids im thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn der Radius dieser Kugel um einen kleinen Wert dr verändert wird, muss die dabei verrichtete Arbeit in der Summe null ergeben.

Glg. 11.2.2

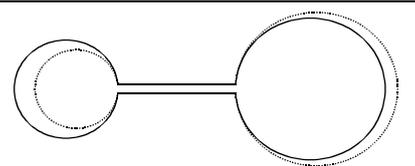


Abb. 11.4

Wenn zwei ungleich-große Seifenblasen im Kontakt miteinander stehen, fließt das Material zur größeren Blase. Das kann man mit dem Kapillardruck begründen (Glg. 9.2.4). Man kann es auch damit begründen, dass bei diesem Prozess die Gesamt-Oberfläche sinkt.

Glg. 11.2.3

Glg. 11.2.4

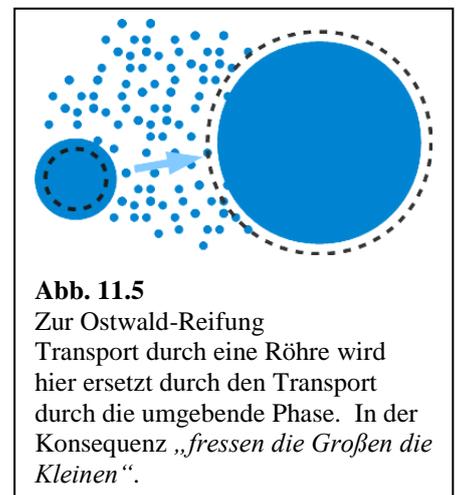


Abb. 11.5

Zur Ostwald-Reifung Transport durch eine Röhre wird hier ersetzt durch den Transport durch die umgebende Phase. In der Konsequenz „fressen die Großen die Kleinen“.

nicht strikt gleich groß sind, wird die kleinere Blase schrumpfen und die größere Blase wachsen, so lange bis die kleinere Blase verschwunden ist. Dies liegt daran, dass der Kapillardruck (definiert als „außen – innen“) in der kleineren Blase höher ist. Abb. 11.5 zeigt ein praktisch relevanteres Beispiel. Es handelt sich um zwei Öltröpfchen in einer Wasserphase, wobei das Öl eine gewisse Restlöslichkeit in der Wasserphase besitzt. Auf den Oberflächen der Tröpfchen besteht ein Auflösungs-/Rekondensations-Gleichgewicht. Auflösung, Diffusion durch die Wasserphase und Rekondensation auf dem anderen Tropfen übernehmen hier die Rolle des Flusses durch den Strohhalm in Abb. 11.4. Auch in diesem Fall wird der kleinere Tropfen schrumpfen und sich schließlich ganz auflösen. Dieser Prozess nennt sich *Ostwald-Reifung*. Der Merksatz ist „Die Großen fressen die Kleinen“. Verwechseln Sie nicht die Ostwald-Reifung mit der Koaleszenz. Bei der Koaleszenz stoßen die Tropfen miteinander und verschmelzen. Ostwald-Reifung findet durchaus auch dann statt, wenn Koaleszenz (z.B. durch eine elektrische Ladung auf den Tropfen und eine daraus resultierende Abstoßung) verhindert wird. Es handelt sich um zwei separate Mechanismen der Destabilisierung von Emulsionen.

Beachten Sie: *Ostwald-Reifung gibt es auch bei kleinen Kristalliten*. Für diese gibt es keinen Kapillardruck. Es muss also einen gemeinsamen tieferen Grund für sowohl die Ostwald-Reifung als auch den Kapillardruck geben. Dieser tiefere Grund ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. Die Gesamt-Oberfläche sinkt, wenn – wie in Abb. 11.4 gezeigt – der größere Tropfen auf Kosten des kleineren Tropfens wächst. Sie sinkt auch bei der Ostwald-Reifung wie in Abb. 11.5 dargestellt. Und sie sinkt auch, wenn man in Abb. 11.5 statt kleiner Kugeln kleine Würfel betrachtet. Für Kugeln sind Oberfläche und Volumen gegeben durch $4\pi r^2$ bzw. $\frac{4\pi}{3} r^3$. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis ist $3/r$. Für einen Kubus mit Kantenlänge a sind Oberfläche und Volumen gegeben durch $6a^2$ bzw. a^3 . Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis ist $6/a$. Der Unterschied im Zahlenfaktor ändert nichts an der Instabilität und der Ostwald-Reifung.

Merke

- Für Kugeln ist der Kapillardruck gegeben als $\Delta p = 2\gamma/r$.
- Der Kapillardruck kann für nanoskopische Tropfen durchaus die Größenordnung von 1 bar annehmen.
- Kapillardrücke sind auf kleinen Skalen groß.
- Der Kapillardruck zieht viele Instabilitäten nach sich.
- Eine wesentliche Instabilität ist die Ostwald-Reifung („Die Großen fressen die Kleinen“).
- Der tiefere Grund für die Instabilitäten ist nicht der Kapillardruck, sondern das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. Deshalb gibt es eine Ostwald-Reifung auch für Kristallite.

12 Anhang 1: Herleitungen und Hintergrund-Information

12.1 Binomial-Verteilung und Gauß-Verteilung

Wir begründen im Folgenden die Binomial-Verteilung. Danach leiten wir her, dass sie für großes N und Mittelwerte nahe bei $N/2$ in die Gauß-Verteilung übergeht.

Wieviele Möglichkeiten gibt es, aus einer Gesamtheit von N Partikeln N_1 Partikel mit einem Zustand 1 auszuwählen? Wir nennen die Anzahl dieser Möglichkeiten Ω_1 . Es gilt

Glg. 12.1.1

$$\Omega_1 = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$$

Die rechte Seite dieser Formel führt den Namen *Binomial-Verteilung*. Die Formel begründet sich wie folgt. Wir „ziehen“ aus der Gesamtheit der Partikel nacheinander einzelne Partikel heraus und legen die Partikel gemäß der Reihenfolge, in der sie gezogen wurden, ab. Die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, nacheinander N Partikel zu ziehen, ist $N! = N(N-1)(N-2)\dots 1$. Man nennt dies auch die Anzahl der „Permutationen“. Es gibt also $N!$ Möglichkeiten, N Partikel geordnet abzulegen. Dann sagen wir, dass die ersten N_1 Partikel dieser geordneten Menge von abgelegten Partikeln in Zustand 1 sein sollen und die folgenden Partikel in Zustand 2. Nun ist es für die Auswahl von N_1 Partikeln aber bedeutungslos, in welcher Reihenfolge diese N_1 Partikel gezogen wurde. Die Unbedeutsamkeit der Reihenfolge ist Teil der Definition von „ N_1 Partikel auswählen“. Wenn wir sagen, dass N_1 Partikel ausgewählt werden, dann ist damit gemeint, dass die Reihenfolge keine Rolle spielen soll. Die Reihenfolge spielt in der Untermenge der zuletzt gezogenen N_2 Partikel ebenfalls keine Rolle. Deshalb müssen wir bei der Berechnung von Ω_1 die Zahl $N!$ durch $N_1!$ und $N_2!$ teilen. Dies führt zu Glg. 12.1.1.

Wir interessieren uns deshalb besonders für Werte von N_1 in der Nähe von $N/2$ und schreiben

Glg. 12.1.2

$$N_1 = \frac{N}{2} + \frac{s}{2}$$

mit $s \ll N$. Wir drücken Ω_1 als Funktion von s aus (wir benennen es um in Ω_s) und finden

Glg. 12.1.3

$$\begin{aligned} \ln \Omega_s &= \ln \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \frac{s}{2}\right)! \left(\frac{N}{2} - \frac{s}{2}\right)!} \\ &\approx N (\ln N - 1) - \left(\frac{N}{2} + \frac{s}{2}\right) \left(\ln \left(\frac{N}{2} + \frac{s}{2}\right) - 1\right) - \left(\frac{N}{2} - \frac{s}{2}\right) \left(\ln \left(\frac{N}{2} - \frac{s}{2}\right) - 1\right) \\ &= N \ln N - N - \left(\frac{N}{2} + \frac{s}{2}\right) \left[\ln \left(\frac{N}{2}\right) + \ln \left(1 + \frac{s}{N}\right) - 1\right] - \left(\frac{N}{2} - \frac{s}{2}\right) \left[\ln \left(\frac{N}{2}\right) + \ln \left(1 - \frac{s}{N}\right) - 1\right] \end{aligned}$$

In Zeile 2 wurde die Stirling-Formel angewandt ($\ln(N!) \approx N (\ln(N) - 1)$). In Zeile 3 wurde ausmultipliziert und $\ln(N/2 \pm s/2)$ geschrieben als $\ln(N/2(1 \pm s/N)) = \ln(N/2) + \ln(1 \pm s/N)$. Das geschah, weil man $\ln(1 + \epsilon)$

mit ε einer kleinen Zahl einfach Taylor-entwickeln kann.¹⁸⁵ Wir sortieren um, benutzen $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon - \varepsilon^2/2$, und gelangen zu der Relation

Glg. 12.1.4

$$\begin{aligned} \ln \Omega_s &\approx N \ln N - N \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \left(\frac{N}{2} + \frac{s}{2} \right) \ln \left(1 + \frac{s}{N} \right) - \left(\frac{N}{2} - \frac{s}{2} \right) \ln \left(1 - \frac{s}{N} \right) \\ &\approx N \ln(2) - \left(\frac{N}{2} + \frac{s}{2} \right) \left(\frac{s}{N} - \frac{1}{2} \frac{s^2}{N^2} \right) - \left(\frac{N}{2} - \frac{s}{2} \right) \left(\frac{-s}{N} - \frac{1}{2} \frac{s^2}{N^2} \right) \\ &\approx N \ln(2) - \frac{N}{2} \left(\frac{s}{N} + \frac{s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{s^3}{N^3} - \frac{s}{N} + \frac{s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{s^3}{N^3} \right) \\ &\approx N \ln(2) - \frac{s^2}{2N} \end{aligned}$$

Wir führen an dieser Stelle die Variable $\tilde{s} = s/2$ ein. Es gilt $N_1 = N/2 + \tilde{s}$.

Für die Anzahl der Konfigurationen finden wir

Glg. 12.1.5

$$\Omega_s \approx \Omega_0 \exp \left(-\frac{4\tilde{s}^2}{2N} \right) = \Omega_0 \exp \left(-\frac{\tilde{s}^2}{2\sigma^2} \right) \quad \text{mit } \Omega_0 = \exp(N \ln 2) \quad \text{und } \sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

Für Eilige, die Glg. 12.1.4 nicht im Detail nachvollziehen möchten, ein verkürztes Argument: In Glg. 12.1.4 wird der $\ln(\Omega)$ Taylor-entwickelt in s/N . Es wird zunächst ein Glied nullter-Ordnung geben (ein Glied, das nicht von s/N abhängt). Ein Glied, welches linear in s/N ist, kann es nicht geben, denn die Verteilung ist symmetrisch. Das nächste Glied ist also quadratisch in s/N . (Es könnte grundsätzlich auch von der Form $(s/N)^4$ sein, aber der erste nicht triviale Term (der quadratische Term) ist konkret ungleich null.) Danach wird die Entwicklung abgebrochen. Man sieht auch diesem einfachen Argument an, dass aus der Binomialverteilung für $s \ll N$ eine Gauß-Verteilung wird und dass deren Breite σ proportional zu $N^{1/2}$ ist.

12.1 Anwachsen der Entropie im Coarse Graining Prozess

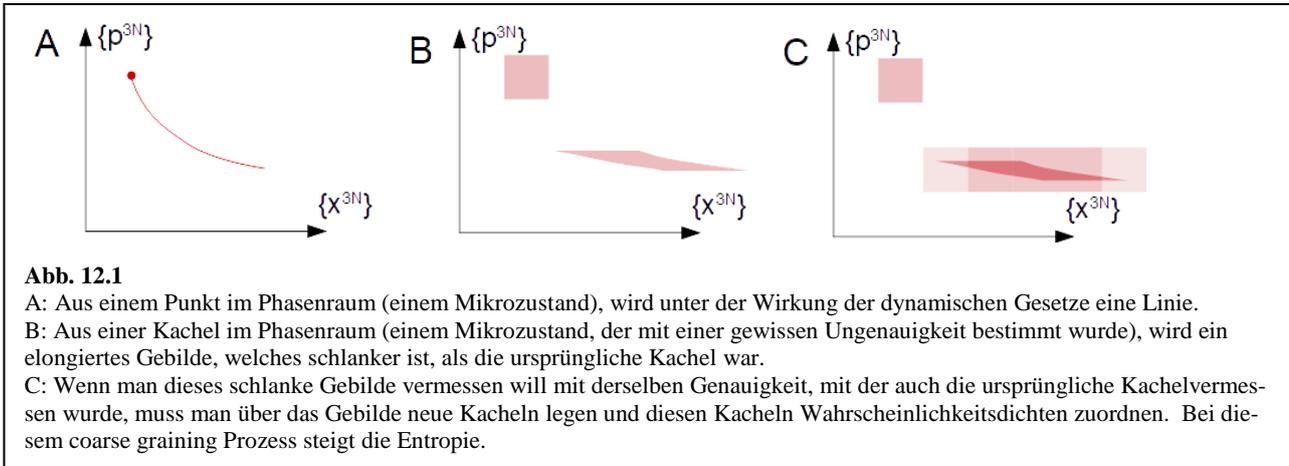
Den Begriff des Mikrozustands gibt es auch in der klassischen Mechanik. Ein System aus N Teilchen ist vollständig beschrieben durch die Orte und die Geschwindigkeiten aller Teilchen. Meist wird die Geschwindigkeit v durch den Impuls $p = mv$ ersetzt. Für ein System von 2 Teilchen gibt es 12 Parameter. Als Koordinaten aufgefasst, bilden diese 12 Parameter den „Phasenraum“. Ein Mikrozustand ist ein Punkt in diesem Phasenraum.

Für 6×10^{23} Teilchen hat der Phasenraum 24×10^{23} Dimensionen, aber das folgende Argument macht in keiner Weise von einer großen Teilchenzahl Gebrauch. Es wird lediglich chaotische Bewegung postuliert. Ein bekanntes System mit nur zwei Freiheitsgraden, welches sich chaotisch bewegt, ist das Doppelpendel.¹⁸⁶ Im Unterschied zur Quantenmechanik sind die Mikrozustände in der klassischen Mechanik nicht diskret. Für je zwei Punkte im Phasenraum – mögen sie auch noch so nah beieinanderliegen – kann man immer einen dritten Punkt in die Mitte zwischen diesen beiden Punkten legen. Der Phasenraum ist kein Schachbrett

¹⁸⁵ Beachten Sie, dass der Logarithmus bis zur zweiten Ordnung entwickelt wird. Man benutzt auch oft $\ln(1+\varepsilon) \approx \varepsilon$, aber dieses Näherung reicht hier nicht aus.

¹⁸⁶ de.wikipedia.org/wiki/Doppelpendel

mit einer festen Anzahl von Feldern. Wenn er es wäre, wäre die Anzahl der Felder gleich der Anzahl der Mikrozustände, aber er ist es nicht.



Man könnte – zumindest in Gedanken – den Phasenraum parzellieren und die Größe der Parzellen der eigenen Messgenauigkeit anpassen. Diese Parzellen könnte man abzählen und ihnen einen Index i geben. Der Index könnte dann die Mikrozustände nummerieren. Die Anzahl der Zellen wäre die Anzahl der Mikrozustände Ω . Wie in Abschnitt 5.8 diskutiert, werden verschiedene Experimentor:innen den Phasenraum in verschieden große Parzellen aufteilen und dann zu verschiedenen Einschätzungen der Anzahl der Mikrozustände gelangen. Eine Verdoppelung der Anzahl Parzellen führt dann auch zu einer Verdoppelung der Anzahl der Mikrozustände. Weil die Entropie aber der Logarithmus dieser Anzahl ist, führt die Verdoppelung der Anzahl der Zahlen zu einem additiven Zusatz-Term bei der Entropie. Weil dieser additive Term keinen auf Entropie-Differenzen nimmt, sind Entropie-Differenzen auch klassische wohldefiniert. Entropie-Differenzen sind oft die Triebkräfte für Prozesse.

Nun zur Zunahme der Entropie im Laufe der Zeit. Postuliere zwei Experimentier-Knechte: einen „Präparationsknecht“ und einen „Messknecht“. Dem Präparationsknecht sollen die Hände zittern in der Weise, dass sich das System am Anfang irgendwo in dem Quadrat links oben in Abb. 12.1 B befinde. Sei die Wahrscheinlichkeit überall in innerhalb des Quadrats gleich groß und sei sie außerhalb des Quadrats null.¹⁸⁷ Dem Messknecht gewähren wir jetzt für einen Augenblick unendliche Messgenauigkeit. (Deshalb benötigen wir für den Augenblick zwei Knechte.) In Anlehnung an Glg. 5.7.1 bestimmt der Messknecht die Entropie des Systems als

Glg. 12.1.1

$$S = -k_B \int_{\text{Phasenraum}} \rho(\{x, p\}) \ln \rho(\{x, p\}) d\{x\} d\{p\}$$

Aus der Summe über $p_i \ln(p_i)$ mit p_i den Wahrscheinlichkeiten wurde ein Integral. Die Wahrscheinlichkeitsdichte wurde ρ genannt, um Verwechslung mit dem Impuls p zu vermeiden.

¹⁸⁷ Mit dieser Festlegung und mit der Festlegung auf quadratische Parzellen umschiffen wir erhebliche mögliche Komplikationen, aber das tut dem Argument keinen Abbruch.

Wir geben dem System nun ein wenig Zeit, sich gemäß den mikroskopischen Gesetzen zu entwickeln. Es greift nun ein sehr allgemeines Theorem aus der klassischen Mechanik, das sogenannte Liouville-Theorem. Gemäß dem Liouville-Theorem bleibt das Phasenraum-Volumen während der Entwicklung des Systems konstant. Lediglich seine Gestalt verändert sich. Dies ist in Abb. 11.1B skizziert. *Weil das Phasenraum-Volumen gleich bleibt, bleibt auch die Entropie gleich.* Das Gebiet, welches der Präparationsknecht zunächst eingezäunt und dann mit dem System gefüllt hat, verändert sich nur in seiner Gestalt, nicht in seiner Fläche. Es wird im Laufe der Zeit ein filigranes Gebilde. Das wäre kein Problem für einen Messknecht, der unendlich genau messen könnte. Es gibt aber keine Messknechte mit der Fähigkeit, unendlich genau zu messen. Erdlinge parzellieren wieder den Phasenraum und müssen die Aufenthaltswahrscheinlich *für diese Parzellen* neu bestimmen (Abb. 11.1C). In diesem Moment steigt die Entropie. Die Entropie steigt an wenn ein „*coarse graining*“ vorgenommen wird.

Eine weitere Randbemerkung: Die Entropie gemäß Glg. 12.1.1 wird in der Quantenmechanik ersetzt durch die „von-Neumann-Entropie“. Auch die von-Neumann-Entropie bleibt für einen unendlich-genau messenden Dämon zeitlich konstant. Es gibt in der Quantenmechanik einen weiteren coarse graining Mechanismus. In der Quantenmechanik steigt die Entropie auch dann an, wenn Verschränkungen vernachlässigt werden. Wenn eine Messung in der Quantenmechanik ein Zufalls-bestimmtes Ergebnis hat, ignorieren wir die Verschränkung des Zeigers mit dem Rest des Apparats.

12.2 Zeitpfeile

Die mikroskopischen dynamischen Gleichungen der klassischen Mechanik, der Elektrodynamik, der Quantenmechanik und der Gravitation (Allgemeine Relativitäts-Theorie) sind alle Zeitumkehr-invariant.¹⁸⁸ Viele der unten berichteten Zeitpfeile begründen sich in einem speziellen Anfangszustand des Universums.¹¹ Es folgt eine Liste:

- Der Strahlungszeitpfeil, eng verwandt mit dem Kausalitäts-Zeitpfeil:
Es stürzen nie konzentrische Wellen auf eine Glühwendel ein und verschwinden dort, obwohl diese Lösung mit den Gleichungen der Elektrodynamik genauso verträglich sind wie die Ausbreitung von Licht. „Quellen“ für Licht und andere kausal bedingte Vorgänge liegen stets in der Vergangenheit.
- Der quantenmechanische Zeitpfeil:
Bei „Messungen“ kommt es zur Dekohärenz. (Das Auftreten von Dekohärenz definiert die Messung.) Dekohärenz meint – etwas verkürzt – dass Phasenbeziehungen ihre praktische Bedeutung verlieren. Dekohärenz macht aus der Quantenmechanik die klassische Mechanik. Dem klassischen Beobachter erscheinen die Messergebnisse als zufällig.
- Der thermodynamische Zeitpfeil: Die Entropie nimmt zu.
- Der kosmologische Zeitpfeil:
Der kosmologische Zeitpfeil meint vor allem die Ausdehnung des Universums (will sagen, den dunklen Nachthimmel, Ende von Abschnitt 5.12). Ob der dunkle Nachthimmel der Master-Zeitpfeil sei, der alle anderen Zeitpfeile begründen würde, wird kontrovers diskutiert.
- Der psychologische Zeitpfeil, verwandt mit dem Kausalitäts-Zeitpfeil
- Die Evolution:
Das spontane Entstehen von lokaler Negentropie und komplexen Systemen mag auf den ersten Blick im Konflikt mit dem thermodynamischen Zeitpfeil stehen. Es gibt aber Bedingungen, die solche Vorgänge nicht nur möglich machen, sondern sie darüber hinaus auch in systematischer Weise nach sich ziehen.

¹⁸⁸ Es gibt mit der „CP-Verletzung“ (siehe Wikipedia) auch in der mikroskopischen Physik einen Sachverhalt, der nicht Zeitumkehr-invariant ist. Gemäß herrschender Meinung sind die übrigen Zeitpfeile nicht in der CP-Verletzung begründet. Die CP-Verletzung zählt normalerweise nicht als Zeitpfeil, obwohl sie rein formal ein solcher ist.

Solche Bedingungen bestehen auf der Erde. Bald nachdem sie erkaltet war, begann das Leben. Es begann vermutlich an mehreren Stellen gleichzeitig. Das Leben ist nicht nur geordnet, es ist auch komplex im Sinne der Komplexitätstheorie.

12.3 Zum Einfrieren von Freiheitsgraden

Das Einfrieren der Schwingungsfreiheitsgraden, wenn die betreffenden Anregungen quantisiert sind, kann man anhand der Boltzmann-Verteilung verstehen. Betrachte nur ein einziges angeregtes Niveau, („1“) dessen Energie-Abstand zum Grundzustand ($\Delta\varepsilon$) viel größer als $k_B T$ sei. Gemäß Boltzmann gilt

Glg. 12.3.1

$$\frac{p_1}{p_0} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Sei die Energie des Grundzustands gleich Null. Dann ist die innere Energie U gegeben als

Glg. 12.3.2

$$U = N\Delta\varepsilon \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)} = N\Delta\varepsilon \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

N ist die Anzahl der Partikel. Im zweiten Schritt wurde im Nenner $\exp(-\Delta\varepsilon/(k_B T)) \ll 1$ angenommen. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist dann

Glg. 12.3.3

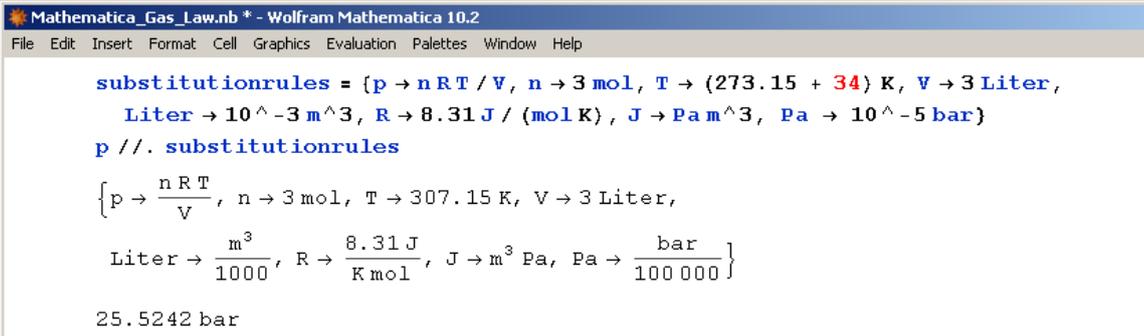
$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d(1/T)} \frac{d(1/T)}{dT} = N\Delta\varepsilon \frac{-\Delta\varepsilon}{k_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \left(-\frac{1}{T^2}\right) = N \frac{(\Delta\varepsilon)^2}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Bei kleinen Temperaturen geht die spezifische Wärme gegen Null, denn $\exp(-\Delta\varepsilon/(k_B T))$ geht schneller gegen Null, als $1/T^2$ gegen ∞ geht. Dann ist der betreffende Freiheitsgrad „eingefroren“.

13 Anhang 2: Mathematische Hilfsmittel

13.1 Mathematische Software

Dem Leser seien an dieser Stelle die mathematisch-naturwissenschaftlichen Programm-Pakete wie z.B. Mathematica oder Matlab ans Herz legen.¹⁸⁹ Diese Programme beherrschen die Computer-Algebra (Differenziation, Integration, das Lösen von Gleichungen), ein gewisses Ausmaß an Numerik (z.B. für die numerische Lösung von gewöhnlichen Differentialgleichungen) und sie stellen die Ergebnisse grafisch dar. Sie alle haben vielfach den Taschenrechner benutzt. Wenn Sie können, benutzen Sie statt des Taschenrechners für einfache (und auch nicht ganz so einfache) Rechnungen Mathematica. Als Beispiel sei hier die Berechnung des Gasdrucks vorgeführt.



```
Mathematica_Gas_Law.nb * - Wolfram Mathematica 10.2
File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

substitutionrules = {p -> n R T / V, n -> 3 mol, T -> {273.15 + 34} K, V -> 3 Liter,
  Liter -> 10^-3 m^3, R -> 8.31 J / (mol K), J -> Pa m^3, Pa -> 10^-5 bar}
p //. substitutionrules

{p ->  $\frac{n R T}{V}$ , n -> 3 mol, T -> 307.15 K, V -> 3 Liter,
  Liter ->  $\frac{\text{m}^3}{1000}$ , R ->  $\frac{8.31 \text{ J}}{\text{K mol}}$ , J ->  $\text{m}^3 \text{ Pa}$ , Pa ->  $\frac{\text{bar}}{100000}$ }

25.5242 bar
```

Sie geben zunächst die Regeln (die „substitutionrules“) ein. In diesem Fall sind die Regeln die ideale Gasgleichung, Naturkonstanten, experimentelle Vorgaben, und der Umgang mit den Einheiten. Dann beauftragen Sie Mathematica, alle Regeln so oft auf den Druck p anzuwenden, bis keine Regeln mehr übrig bleiben, die man zu Anwendung bringen könnte. Dies ist die Bedeutung von „//.“

Die Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Sie brauchen, wenn sie eine Rechnung mehrfach durchführen wollen, nur die Eingabewerte ändern.
- Sie sehen, was Sie eingegeben haben. Sie sehen es insbesondere besser, als das bei Excel der Fall ist. Excel fixiert ebenfalls Rechenschritte, wenn Sie die betreffenden Tabellen-Einträge entsprechend verknüpfen. Das Problem mit Excel ist die mangelnde Transparenz. Nur wenn Sie ganze Tabellen abarbeiten wollen ist Excel – zugegeben – etwas handlicher als Mathematica.
- Mathematica kann symbolische Mathematik verarbeiten. Deshalb können sie die Einheiten mitnehmen und so am Schluss eine Konsistenz-Prüfung anhand der Einheiten vornehmen. Ein Ratschlag: Nehmen sie in allen Rechnungen immer die Dimensionen mit und prüfen Sie bei Gelegenheit. Hier hat uns die Natur ein Hilfsmittel an die Hand gegeben, dass wir nicht ohne Not verwerfen sollten.

Mathematica beherrscht ungefähr das, was Sie brauchen könnten, wenn Sie quantitativ mit Ihren Daten umgehen wollen. Mathematica kann differenzieren, integrieren, Gleichungen auflösen und Differentialgleichungen lösen. Hier noch ein Beispiel zur Integration. Gemäß der Boltzmann-Verteilung verhält sich die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Gas.Molekül mit der Masse m in einer Höhe h über dem Boden vorzufinden wie folgt:

¹⁸⁹ Es gibt ein on-line Programm namens „Mathics“, dass Mathematica nachahmt.

Glg. 13.1.1

$$p(h) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

$g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ist die Erdbeschleunigungskonstant. Man merkt sich den Boltzmann-Faktor (den Exponential-Term). Wie jede Wahrscheinlichkeitsverteilung muss auch die Maxwell-Verteilung den Wert 1 ergeben, wenn man über sie integriert. Dafür sorgt die Normierungskonstante Z . Normierungskonstanten merkt man sich normalerweise nicht. Aber natürlich braucht man sie für manche Rechnungen. Damit das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte die 1 ergibt muss gelten

Glg. 13.1.2

$$Z = \int_{h=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right) dh$$

Das können Geübte von Hand integrieren, aber Faulpelze können diese Arbeit an Mathematica abgeben:

```
Integrate[Exp[-m g h / (k B T)], {h, 0, Infinity}]
```

```
ConditionalExpression[ $\frac{k_B T}{g m}$ , Re[ $\frac{g m}{k_B T}$ ] > 0]
```

Beachten Sie, wie sorgfältig Mathematica zu Werke geht. Die Parameter könnten komplex sein. Selbst wenn $(gm/k_B T)$ reell ist, muss es auch positiv sein, damit das Integral konvergiert. Wenn $mg/(k_B T)$ positiv ist, nennt uns Mathematica das Integral und die Boltzmann-Verteilung wird zu

Glg. 13.1.3

$$p(|v|) \approx \frac{k_B T}{gm} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

Die allgegenwärtigen Software-Pakete haben Wissenschaft und Technik grundlegend verändert, nicht nur im Bereich der Mathematik selbst. Dies ist einer der Gründe, warum man in einer Darstellung der Physikalischen Chemie etwas flexibel mit mathematischen Werkzeugen umgehen kann. Heute gibt es für nahezu jede Rechnung auch eine Software. Das kann man mit Fug und Recht als einen Paradigmenwechsel bezeichnen. „Wissenschaftliches Rechnen“ heißt heutzutage, entweder Software zu schreiben oder Software zu nutzen. Die Nutzer brauchen die harte Arbeit nicht selbst durchzuführen. Umso wichtiger ist es, dass Sie mit den Begriffen, Konzepten, Annahmen und Approximationen vertraut sind.

13.2 Taylor-Entwicklung

Bisweilen läuft die Unterscheidung zwischen dem Wichtigem und dem Unwichtigen auf die Unterscheidung zwischen großen und kleinen Zahlenwerten hinaus. Bisweilen sollte man eine komplizierte Funktion vereinfachen, auch dann wenn die vereinfachte Form etwas ungenauer ist als die Ausgangsform. Dies erreicht man mit der Taylor-Entwicklung. Man approximiert eine Funktion $y(x)$ in der Nähe eines Punktes x_0 durch eine Gerade. (Bisweilen braucht man auch eine Parabel; höhere Polynome sind selten.) Die allgemeine Formel für die Taylor-Entwicklung ist

Glg. 13.2.1

$$y(x) \approx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n y}{dx^n} \right|_{x_0} (x - x_0)^n$$

Wenn man die Entwicklung nach der ersten Ordnung abbricht (die Funktion also durch eine Gerade approximiert), ergibt sich

Glg. 13.2.2

$$y(x) \approx y(x_0) + \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_0} (x - x_0) + \dots$$

Die folgenden Taylor-Entwicklungen sollte man sich merken:

Glg. 13.2.3

$$\exp(\varepsilon) \approx 1 + \varepsilon$$

$$\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} \approx \varepsilon$$

$$\sin(\varepsilon) \approx \varepsilon$$

$$\sqrt{1 + \varepsilon} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{2}$$

$$\frac{1}{1 + \varepsilon} \approx 1 - \varepsilon$$

$\varepsilon \ll 1$ ist dabei immer eine kleine Zahl. Der Logarithmus von $1 + \varepsilon$ wird meistens nur bis zur ersten Ordnung entwickelt.

13.3 Potenzgesetze und Skaleninvarianz

Potenzgesetze spielen in der Physikalischen Chemie eine besondere Rolle, weil sie in einer „Skalen-Invarianz“ begründet sein können. Eine Skalen-Invarianz ist eine Symmetrie, so wie die Translationsinvarianz („Ein Experiment liefert an zwei Orten dasselbe Ergebnis“) oder die Zeitinvarianz. Die Beschreibung mancher Sachverhalte ändert sich nicht, wenn man in der Geometrie hineinzoomt oder aus ihr herauszoomt. Herein- und herauszoomen kommt einem Austausch der Einheitslänge gegen eine andere Einheitslänge gleich. Bisweilen muss man simultan mit dem Austausch der Einheitslängen auch die Uhr langsamer oder schneller laufen lassen.

Betrachten wir die Diffusion als ein Beispiel. Diese Diskussion könnte man auch anhand des Irrflugs aus den Abschnitten 2.2 und 12.1 führen. Der Irrflug liegt der Diffusion zugrunde. Wir bleiben hier bei der Terminologie der Diffusion, obwohl dies eine gewisse Vorgriff darstellt.

Gemäß dem 2. Fickschen Gesetz gehorcht die Diffusion der Gleichung

Glg. 13.3.1

$$\frac{\partial c}{\partial t} c(x, t) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} c(x, t)$$

Das 2. Ficksche Gesetz gilt natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen. Der Zeitschritt ∂t muss größer sein als die mittlere Zeit zwischen zwei Molekül-Stößen. Das Inkrement im Ort ∂x muss größer sein als der Abstand zwischen zwei Partikeln. Weiterhin muss ∂x kleiner sein als die Abmessungen des Gefäßes. Abgesehen von den Grenzen des Geltungsbereiches gibt es aber im 2. Fickschen Gesetz keine weiteren „charakteristischen Skalen“. Lediglich die Diffusionskonstante hat einen festen Wert, aber die Diffusionskonstante hat die Einheit m^2/s . Weil das 2. Ficksche Gesetz weder eine feste Zeit noch eine feste Länge enthält, bleibt das Gesetz unverändert, wenn wir die Einheitslänge verdoppeln und (!) gleichzeitig die Einheitszeit vervierfachen. Der

Zahlenwert der Diffusionskonstante bleibt dann unverändert. Das 2. Ficksche Gesetz ist invariant unter dieser Skalen-Transformation.

Aus dem 2. Fickschen Gesetz folgt eine Relation für das mittlere Verschiebungsquadrat. Dieses ist gegeben als¹⁹⁰

Glg. 13.3.2

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = 2Dt$$

Der Beweis dieses Sachverhalts kann nicht in einer Zeile geschehen. Es folgt aber alleine aus der Skalen-Invarianz, dass $\langle (x - x_0)^2 \rangle$ durch ein *Potenzgesetz* dem Exponenten 1 mit der Zeit verknüpft sein muss. (Den Vorfaktor, die 2, kann man aus solchen einfachen Betrachtungen nicht erschließen.) Es ist einfach zu beweisen, dass

Glg. 13.3.3

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle \propto t^\alpha \quad \text{mit } \alpha = 1$$

α ist der *Skalen-Exponent*. Das Argument, welches zu Glg. 13.3.3 führt, ist elementar und gilt sehr allgemein. Nur Potenzgesetze enthalten keine „*charakteristische Skala*“. Auf der rechten Seite in Glg. 13.3.3 darf zunächst keine transzendente Funktion von t stehen (eine Funktion wie z.B. $\sin(t)$, $\exp(t)$ oder $\ln(t)$ stehen), denn die Argumente von transzendenten Funktionen müssen immer dimensionslos ein. (Das letztere ist eine nützliche allgemeine Regel.) Wenn also auf der rechten Seite $\ln(t)$ stünde, wäre dies offensichtlich falsch; es müsste ein $\ln(t/\tau)$ sein, mit τ einer charakteristischen Zeit. Es dürfen aber auch keine gemischten Potenzgesetze vorkommen, denn aus gemischten Potenzen kann man immer eine charakteristische Größe konstruieren. Stehe z.B. auf der rechten Seite die Funktion $At + Bt^2$. Dann müssen A und B die Einheit m^2/s und m^2/s^2 haben. Wenn wir A durch B teilen, erhalten wir eine Größe mit der Dimension einer Zeit und diese Zeit ist eine charakteristische Zeit. Nur Potenzgesetze enthalten keine solche charakteristische Zeit. Es stehe auf der rechten Seite die Größe $A(t/\tau)^\alpha$. Man könnte meinen, τ sei auch hier eine charakteristische Zeit. Dies ist aber nicht so, denn man kann $A(t/\tau)^\alpha$ ersetzen durch die Größe $A_2 (t/\tau_2)^\alpha = A(\tau_2/\tau)^\alpha (t/\tau_2)^\alpha$. Wenn man das tut, findet man eine andere Amplitude und eine andere Zeit in dem Potenzgesetz. Wenn man τ durch τ_2 ersetzen kann, sind weder τ noch τ_2 charakteristische Zeiten. Bei der Ersetzung muss man natürlich den Vorfaktor entsprechend ändern ($A \rightarrow A_2$), aber das ist kein Problem.

Soweit zu Skalengesetzen und zur Skaleninvarianz allgemein. Glg. 13.3.3 enthält zwei offene Parameter: den Skalenexponenten und den Vorfaktor (der letztere verborgen hinter dem „ \propto “ für „proportional zu“). Den Vorfaktor kann man nur durch eine rigorose Lösung der zugrundeliegenden partiellen Differentialgleichung (Glg. 13.3.2) erhalten. Den Skalen-Exponenten erhält man aber auch einfacher aus der Betrachtung der Dimension des Diffusionskoeffizienten D . Diese ist m^2/s . Wenn α einen anderen Wert als 1 hätte, dann könnte man den Quotienten aus der linken Seite Glg. 13.3.3 und der rechten Seite der Gleichung durch D teilen und erhielte eine Größe, die nicht dimensionslos wäre. Sie hätte die Dimension $\text{s}^{\alpha-1}$. Wir nehmen diesen Wert zur $[1/(\alpha-1)]$ -ten Potenz und erhalten erneut eine charakteristische Zeit. Das darf nicht sein und deshalb muss für den Skalenexponenten gelten $\alpha = 1$.

Gerade eben sind wir in der Argumentation von einer partiellen Differentialgleichung (PDE) ausgegangen und haben die Lösungen (bestimmte Lösungen) betrachtet. Dieses Argument kann man auch in der umgekehrten Richtung zum Ansatz bringen. Wenn für bestimmte funktionale Zusammenhänge experimentell

¹⁹⁰ In drei Dimensionen wird aus der 2 eine 6.

ein Potenzgesetz mit einem bestimmten Skalensexponenten findet, dann muss dem eine Gleichung mit eben diesem Skalerverhalten zugrunde liegen. Auf Potenzgesetzen prüft man gewöhnlich, indem man die betreffenden Daten doppelt-logarithmisch aufträgt. Sei die Funktion $y(x)$ geben als

Glg. 13.3.4

$$y = Ax^\beta$$

A ist hier ein Vorfaktor, der nicht interessiert. (Er mag interessieren, aber er kann mit einfachen Betrachtungen dieser Art nicht bestimmt werden.) β ist der Skalensexponent.

Wenn wir auf beiden Seiten den Logarithmus bilden erhalten wir

Glg. 13.3.5

$$\ln y = \ln A + \beta \ln x$$

Wenn man $\ln y$ gegen $\ln x$ aufträgt, erhält man also eine Gerade. Die Gerade zeigt an, dass es sich um ein Potenzgesetz handelt. Weiterhin kann man aus der Steigung der Geraden den Exponenten ablesen.

Eine Warnung: Wenn man experimentelle Daten in einem Bereich von weniger als einer Dekade vorliegen hat, sieht die doppelt-logarithmische Darstellung oft einer geraden Linie ähnlich auch dann, wenn das zugrundeliegende Gesetz kein Potenzgesetz ist. Für die Überprüfung auf Skalerverhalten sollte man Daten über zwei Dekaden (besser: drei Dekaden) zur Verfügung haben.

Wir führen als Exkurs ein Beispiel aus der Polymerphysik vor. In der Polymerphysik findet man vielfach Skalerverhalten in Bezug auf den Durchmesser eines Polymerknäuels und die Kettenlänge. Wenn die Kettenlänge einerseits größer ist als die Segmentlänge und andererseits so klein ist, dass der Knäuel-Durchmesser klein gegen den Gefäß-Durchmesser ist, dann hat diese Problem keine weitere charakteristische Länge. Der experimentelle Befund ist in Abb. 13.1 wiedergegeben. Der Knäueldurchmesser hängt über ein Potenzgesetz mit der Kettenlänge zusammen. Der Exponent ist manchmal nahe bei 0.5 und manchmal größer als 0.5. Die Begründung führt hier zu weit.

13.4 Wahrscheinlichkeitsverteilungen und gewichtete Mittelwerte

Es kommt oft vor, dass bestimmte Parameter in verschiedenen Messungen (für verschiedene Partikel, für verschiedene Zeiten, für verschiedene Orte, ...) verschiedene Werte annehmen. Man sagt, die Werte sind „verteilt“. Die Wahrscheinlichkeit, einen Wert in einem schmalen Intervall zwischen x und $x + dx$ vorzufinden ist $p(x) dx$ mit $p(x)$ der Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Wahrscheinlichkeitsdichte muss normiert sein in dem Sinne, dass das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte den Wert 1 ergibt. „Verteilungen“ sind nicht immer normiert. Aus einer Verteilung kann man nur dann eine Wahrscheinlichkeitsdichte erzeugen, wenn sie normierbar ist. Das ist nicht immer der Fall. Es ist dann nicht der Fall, wenn das Integral über alle möglichen Werte von x (also z.B. das Integral von 0 bis ∞) unendlich ist. Man sagt dann: „Das Integral divergiert“. Wenn eine Verteilung einerseits eine Wahrscheinlichkeit bezeichnen soll, sie aber andererseits nicht normierbar ist, liegt ein Problem (eine Paradoxie) vor. Eine besonders berühmtes Problem dieser Art ist die Ultraviolett-Katastrophe.

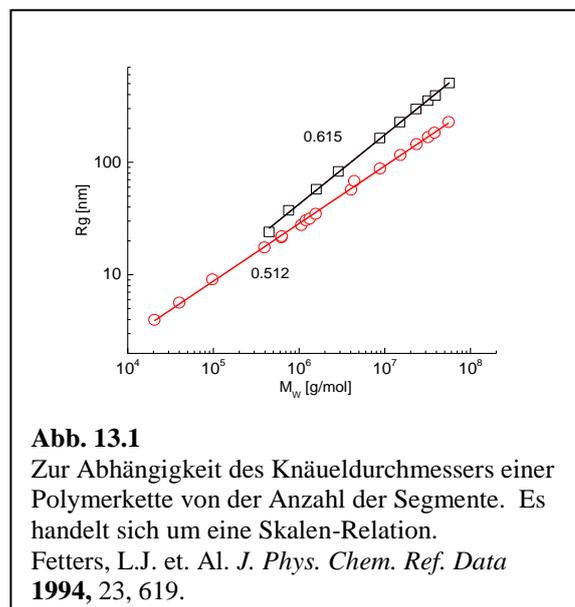


Abb. 13.1
Zur Abhängigkeit des Knäueldurchmessers einer Polymerkette von der Anzahl der Segmente. Es handelt sich um eine Skalen-Relation. Fetters, L.J. et. Al. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, 23, 619.

Der Mittelwert einer Verteilung (bezeichnet durch gewinkelte Klammern, $\langle \dots \rangle$) wird errechnet als

Glg. 13.4.1

$$\langle x \rangle = \frac{\int xp(x)dx}{\int p(x)dx}$$

Wenn $p(x)$ normiert ist, wird der Nenner zu 1 und kann entfallen. Man tut gut daran, den Nenner stehen zu lassen. Ob eine Verteilung normiert ist oder nicht, sieht man ihr nicht ohne weiteres an.

$\langle x \rangle$ in Glg. 13.4.1 heißt auch „gewichteter Mittelwert“. $p(x)$ heißt dann „Gewichtsfunktion“ oder „statistisches Gewicht“. Ein Beispiel für einen gewichteten Mittelwert ist die mittlere Energie, wenn die Partikel Boltzmann-verteilt sind (Glg. 5.17.1).

13.5 Standard-Abweichung, Gauß-Verteilung

Im Folgenden geht es um Verteilungen, die in der einen oder anderen Weise um ein Maximum zentriert sind. Solche Verteilungen können breit oder schmal sein. In der Thermodynamik findet man für makroskopische Parameter bisweilen extrem schmale Verteilungen. Die Breite einer Verteilung wird durch die Standard-Abweichung σ quantifiziert, letztere gegeben als

Glg. 13.5.1

$$\sigma = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int (x - \langle x \rangle)^2 p(x) dx}{\int p(x) dx}}$$

Beachten Sie: Der Mittelwert von x^2 ist keinesfalls das Quadrat von $\langle x \rangle$. Die Differenz der beiden entspricht gerade dem Quadrat der Standardabweichung (letzteres manchmal auch Varianz genannt):

Glg. 13.5.2

$$\begin{aligned} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle 2x\langle x \rangle \rangle + \langle \langle x \rangle^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

Grundsätzlich können Verteilungen jede beliebige Gestalt annehmen. Eine besonders wichtige Verteilung ist die Gauß-Verteilung, gegeben als

Glg. 13.5.3

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$\langle x \rangle$ und σ in Glg. 13.5.3 sind Parameter der Gauß-Funktion. Sie sind aber identisch mit dem Mittelwert und der Standardabweichung der Gauß-Funktion, so dass darauf verzichtet wurde, ihnen eigene Namen zu geben. Verwechseln Sie nicht die Standardabweichung in ihrer allgemeinen Definition (Glg. 13.5.1) mit dem Parameter σ in der Gauß-Funktion.

13.6 Satz von Schwarz

Wir kommen nachmals zurück zu der Unterscheidung zwischen Zustandsvariablen und Prozess-Variablen. Betrachte das Rechteck in Abb. 13.2. Berechne das Differential df , welches sich ergibt, wenn das System einen kurzen Weg von links unten nach rechts oben in diesem Rechteck zurücklegt. Wenn $f(p, V)$ eine eindeutige Funktion von p und V ist, darf das Ergebnis nicht davon abhängen, welchen Weg man nimmt.

Anders ausgedrückt: Wenn man das Differential df über einen geschlossenen Weg integriert, erhält man Null. Man kann sich bei dem Weg von rechts unten nach links oben auf vertikale und horizontale Wege beschränken und entweder erst nach oben und dann nach rechts gehen oder umgekehrt. Es muss gelten

Glg. 13.6.1

$$\left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0} dp + \left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0+dp} dV = \left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0+dV} dp + \left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0} dV$$

Nun können wir weiterhin schreiben

Glg. 13.6.2

$$\left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0+dp} = \left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0} + \left(\frac{d}{dp}\left(\frac{df}{dV}\right)\right)_{p=p_0} dp$$

$$\left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0+dV} = \left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0} + \left(\frac{d}{dV}\left(\frac{df}{dp}\right)\right)_{V=V_0} dV$$

Glg. 13.6.2 in Glg. 6.3.6 eingesetzt ergibt

Glg. 13.6.3

$$\left(\frac{d^2 f}{dpdV}\right)_{p=p_0, V=V_0} = \left(\frac{d^2 f}{dVdp}\right)_{p=p_0, V=V_0}$$

Man sagt: *Die partiellen Ableitungen vertauschen*.

Die partiellen Ableitungen vertauschen immer dann, wenn f in der Tat eine eindeutige Funktion von p und V ist. Falls das so ist, nennt man df ein *totales Differential*. Nicht alle Differentiale sind totale Differentiale. Betrachte eine infinitesimale Druck-Volumen Arbeit $\delta W = pdV$. Wir finden auf beiden Seiten ein Differential vor. Formal ist die Gleichung korrekt. Wenn wir das System von Abb. 13.2 einmal im Kreis laufen lassen, addieren sich die verschiedenen Differentiale dW aber nicht zu Null. Die betreffende Summe entspricht gerade der Fläche innerhalb des Rechtecks. Die Arbeit ist also keine Zustandsgröße.

Eine Bemerkung zur Notation. Für eine geleistete Arbeit sollte man W schreiben statt ΔW . Die Schreibweise ΔW suggeriert, dass es sich um eine Differenz zwischen zwei Werten einer Zustandsgröße handle. Genau das ist aber nicht der Fall.

