

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	Der Mikro/Makro-Gegensatz, Gesetz der großen Zahl	6
2.1	Mikrozustände und Makrozustände	6
2.2	Das Gesetz der großen Zahl	10
3	Ideale und reale Gase	17
3.1	Das ideale Gas	17
3.1.1	Wohldefinierte Zustände	17
3.1.2	Das ideale Gasgesetz	17
3.1.3	Zu den Begriffen Druck und Temperatur	19
3.1.4	Die mittlere thermische Energie	21
3.1.5	Der Partialdruck	23
3.1.6	pV-Diagramme	24
3.1.7	Antwort-Verhalten	25
3.2	Hintergrund: Herleitung des Gasdrucks aus der kinetischen Gastheorie	27
3.3	Reale Gase	30
3.3.1	Intermolekulare Wechselwirkungen	30
3.3.2	Die Virial-Entwicklung	32
3.3.3	Die van-der-Waals-Gleichung	34
3.3.4	Instabilität, Phasenkoexistenz und kritischer Punkt	36
3.3.5	Andere Gasgesetze	38
4	Die Zustandsformen der Materie	39
4.1	Gase	39
4.2	Kristalle	39
4.3	Flüssigkeiten	40
4.4	Gläser	41
4.5	Komplexe Fluide	42
4.5.1	Flüssigkristalle	42
4.5.2	Kolloide	44
4.5.3	Polymere	45
4.6	Weiteres	45
5	Die Konzepte der Gleichgewichts-Thermodynamik	46
5.1	Zustandsgrößen und Prozessgrößen	46

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.

5.2	Zum Begriff der Wärmemenge, Erster Hauptsatz	49
5.3	Der Carnot-Wirkungsgrad	50
5.4	Die Entropie	55
5.5	Die Entropie in Nachrichten, Negentropie	60
5.6	Die Entropie des idealen Gases	61
5.7	Differenzen zwischen Entropien sind auch klassisch definiert.	62
5.8	Der Zweite Hauptsatz	63
5.9	In der Biosphäre wird lokal Entropie vernichtet	64
5.10	In selbst-gravitierenden System kommt es spontan zu Temperatur-Unterschieden	65
5.11	Die Definition der Temperatur über die Entropie	66
5.12	Das thermische Gleichgewicht	67
5.13	Boltzmann-Faktor und Boltzmann-Verteilung	68
5.14	Die logarithmische Empfindlichkeit des Auges geht auf den Boltzmann-Faktor zurück	70
5.15	Der Gleichverteilungssatz	72
5.16	Wärmepumpen, Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts	73
5.17	Exkurs: Die starke Form des Dritten Hauptsatzes, $S(T = 0) = 0$	74
6	Die mathematische Maschinerie hinter der Gleichgewichts-Thermodynamik	76
6.1	Gleichgewichte zwischen Systemen und Systeme im Gleichgewicht	76
6.2	Die thermodynamischen Potentiale	78
6.2.1	Die Rolle von Randbedingungen und der Umgebung	78
6.2.2	Der Erste Hauptsatz im Kontext von spontanen Prozessen und externer elektrischer Arbeit	79
6.2.3	Die Enthalpie	80
6.2.4	Die Freie Energie	81
6.2.5	Die Freie Enthalpie	83
6.2.6	Beispiele, die Wasserstoff-Brennstoffzelle	85
6.2.7	Die thermodynamischen Potentiale im Überblick	88
6.3	Mathematische Werkzeuge	91
6.3.1	Produkt-Regel	91
6.3.2	Kettenregel für Funktionen von mehreren Variablen	91
6.3.3	Wechsel zwischen verschiedenen konstant gehaltenen Variablen	92
6.3.4	Der Inverter	93
6.3.5	Vertauschbarkeit der gemischten zweiten Ableitungen, Maxwell-Beziehungen	93
6.4	Der innere Druck des van-der-Waals-Gases	94
7	Kalorimetrie und Thermochemie	96
7.1	Allgemeines	96
7.2	Bestimmung der thermodynamischen Triebkraft	96
7.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	98
7.4	Die spezifische Wärme	100
7.5	Spezifische Wärme von Festkörpern, Regel von Dulong-Petit	100
7.6	Die spezifische Wärme von Gasen	101
7.7	Adiabatische Expansion von Gasen	106
7.8	Der Joule-Thomson-Effekt	108
7.9	Übergangs-Enthalpien	112
7.9.1	Temperatur-Abhängigkeit der Enthalpien von Phasenübergängen und Reaktionen	112
7.9.2	Enthalpie von Phasenübergängen	113
7.9.3	Die Troutonsche Regel	115

7.9.4	Born-Haber-Kreisprozesse	116
7.9.5	Exkurs: Ionisierungs-Enthalpie und Elektronegativität	117
7.10	Reaktions-Enthalpien, Hessscher Wärmesatz	119
8	Phasenkoexistenz reiner Stoffe	122
8.1	Zum Begriff der Phasen, Phasendiagramme	122
8.2	Die Gibbssche Phasenregel	122
8.3	Lage der Koexistenz-Kurven, Druck-Abhängigkeit des Siedepunkts	124
8.4	Phasenkoexistenz und chemisches Potential	129
8.5	Das chemische Potential reiner Stoffe als Funktion von Temperatur und Druck	130
8.6	Das chemische Potential von Dampf-Phasen	131
9	Mischungen	135
9.1	Partielle molare Größen	135
9.2	Hintergrund: Die Gibbs-Duhem-Gleichung	136
9.3	Die Mischung von idealen Gasen, ideale Mischungen	138
9.4	Zur Ununterscheidbarkeit von Gas-Molekülen	140
9.5	Dampfdruck über flüssigen Mischungen, die Aktivität	141
9.6	Die ideal verdünnte Lösung	144
9.7	Destillation, azeotrope Gemische	146
9.8	Die reguläre Lösung	148
9.9	Kolligative Eigenschaften	151
9.10	Der osmotische Druck, das van't-Hoff-Gesetz	151
9.11	Die Virial-Entwicklung des osmotischen Drucks	155
9.12	Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	156
9.13	Entmischung und Tangentenkonstruktion	156
9.14	Eutektische Mischungen	160
9.15	Thermodynamische Aspekte von Reinigung und Stofftrennung	161
9.16	Ternäre Mischungen	161
10	Chemische Gleichgewichte	163
10.1	Chemisches Gleichgewicht ist nicht immer gegeben	163
10.2	Gasgleichgewichte, unimolekulare Reaktionen	164
10.3	Nicht-triviale stöchiometrische Koeffizienten	165
10.4	Chemische Gleichgewichte in Lösung	167
10.5	Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und dem Umsatz, Dissoziation	168
10.6	Bestimmung von ΔH^\ominus aus $d(\ln(K))/d(1/T)$	170
10.7	Der Haber-Bosch-Prozess	171
10.8	Heterogene chemische Gleichgewichte	171
10.9	Die Reduktion von Metallen	173
10.10	Säure-Base Gleichgewichte, die Puffer-Gleichung	173
11	Grenzflächen-Gleichgewichte	176
11.1	Die Grenzflächen-Energie	176
11.2	Der Kapillardruck	177
12	Anhang 1: Herleitungen und Hintergrund-Information	180
12.1	Binomial-Verteilung und Gauß-Verteilung	180
12.2	Beweis des Gleichverteilungssatzes	181
12.3	Anwachsen der Entropie beim Coarse Graining	184
12.4	Zeitpfeile	186

12.5	Zum Einfrieren von Freiheitsgraden	186
13	Anhang 2: Mathematische Hilfsmittel	188
13.1	Mathematische Software	188
13.2	Taylor-Entwicklung	189
13.3	Wahrscheinlichkeitsverteilungen und gewichtete Mittelwerte	190
13.4	Standardabweichung, Gauß-Verteilung, mittlerer Fehler des Mittelwerts	191
13.5	Vertauschbarkeit der gemischten zweiten Ableitungen (Satz von Schwarz)	191

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 die 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 Bunsen-Gesellschaft⁴ im Vordergrund stehen.

Als das Standardwerk gilt einstweilen das Lehrbuch von Atkins. Der Atkins enthält hat viele – auch aktuelle – Beispiele. Er 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 Textstücks nicht, weil eine Komplikation still umschiffen 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 Buch von Wedler ist eine gute Quelle für alle, die Wert auf vollständige Herleitungen und präzise Terminologie legen.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

Ein preisgünstiges und – soweit ich erkennen kann – auch in den Einzelheiten korrektes Buch stammt von Marcus Elstner.^{8,9} 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 „Bunsen-Gesellschaft“.

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

⁹ 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 Der Mikro/Makro-Gegensatz, 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 Molekülen¹⁰ 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.¹¹ 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.“¹²

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 nicht selbst antizipieren können. Wir kennen die Anfangsbedingungen für

¹⁰ 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.

¹¹ 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.

¹² Dass die klassische Thermodynamik eines Tages umgestoßen werden könnte, gilt auch heute als unwahrscheinlich. Jedoch: Ausgerechnet auf Einsteins Allgemeine Relativitätstheorie ist die Thermodynamik bis heute nicht schlüssig anwendbar. Es gibt bis heute keinen allgemein akzeptierten Weg, der Raumkrümmung eine Entropie zuzuweisen. (Schwarzen Löchern kann man eine Entropie zuweisen.) Ein weiteres System, welches zwar einen Mikro/Makro-Gegensatz kennt, nicht jedoch eine Temperatur, wird in Fußnote 61 besprochen.

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

¹⁴ Dieser Teil der Wirklichkeit 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 und zu rechnen (die Anfangsbedingungen zu vermessen *und* die Trajektorien zu errechnen, das Problem tritt zweimal auf).

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 meist damit argumentiert, dass eine Ungleichverteilung einen Grund haben müsste. Solange kein solcher Grund bekannt ist, geht man von einer Gleichverteilung aus. (Es gibt chaotische Systeme ohne eine solche Gleichverteilung. Ein Beispiel ist das Wetter.)

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. So ist es beim Wetter. Bisweilen wird aber der Zufall so dominant, 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 „robust“ in einem Sinn, der nicht schnell erklärt ist. In dem irrelevanten Teil der Wirklichkeit dominiert der Zufall das Geschehen in der Weise, dass alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind. (Nur wenn dies so ist, ist die Thermodynamik anwendbar.) Relevanzkonzepte sind keine willkürlichen Vereinbarungen. In der chemischen Thermodynamik einigt man sich meist dahingehend, dass die Orte, die Impulse und die anderen Eigenschaften der *Einzelteilchen* irrelevant sind. Man interessiert sich nur für makroskopische Summen oder makroskopische Mittelwerte von diesen Parametern. Solche Summen oder Mittelwerte sind z.B. die Innere Energie oder die makroskopische Magnetisierung. Der Druck ist nicht direkt eine Summe der Mikroparameter, aber er kann aus diesen abgeleitet werden (Abschnitt 3.2). In dieser Überlegung wird summiert und gemittelt.

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 Mikro- oder zur Makrowelt 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-

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. Viele molekulare Maschinen verbrauchen ATP um etwas zu bewirken.

bringen, will sagen, wenn man über all diese anderen Dinge in einer gewissen Weise mittelt), dann erscheinen – erstens – die Konsequenzen der Verschränkungen als zufällig (so wie die kleinen Fluktuationen der Makroparameter in der Thermodynamik) und man findet – zweitens – Vorhersagen für die Mittelwerte der Messergebnisse (nur für die Mittelwerte).¹⁷

Makroskopische Größen, die an im Sinne der Thermodynamik relevante Gegebenheiten geknüpft sind, unterliegen *ganz* anderen Gesetzen als die mikroskopische Physik.¹⁸ Insbesondere unterliegen sie nicht der Zeit-Umkehr-Invarianz.¹⁹ Sie streben zum *thermodynamischen Gleichgewicht*. Dabei *vergessen* die Systeme ihre vormaligen Eigenschaften.²⁰ Wer Milch in einen Kaffee gibt und umrührt, hat eine sehr präzise Vorstellung über das Ergebnis dieses Prozesses.²¹ Dabei ist egal, ob man rechts oder links herum rührt. Weiterhin ist im Nachhinein nicht mehr festzustellen, ob rechts oder links herum gerührt wurde. Diese Gesetze bilden die „Gleichgewichts-Thermodynamik“. Eine Randbemerkung: Die Fluktuationen der Makroparameter mögen klein sein, aber es gibt 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 Quantenmechanik – ausbuchstabiert. Wenn man die Quantenmechanik zugrunde legt, kann man die Mikrozustände, die zu einem Makrozustand zugeordnet sind, abzählen.²² Diskrete Zustände kennt man von den Molekülorbitalen. Diese Diskretheit gilt allgemeiner. Der Logarithmus der Anzahl der Mikrozustände (multi-

¹⁷ Achtung: Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik (die „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 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“. Komplexe Systeme haben Eigenschaften und zeigen Verhaltensweisen, die man den elementaren Bausteinen 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 aus den Wechselwirkungen zwischen Organismen und Individuen
- die Strategien für eine erfolgreiches Schachspiel.

Die Emergenz 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.

¹⁹ Die Planeten-Bewegung, die Wellenausbreitung und die Schrödinger-Gleichung aus der Quantenmechanik sind Zeitumkehr-invariant. Auf andere Zeitpfeile geht Abschnitt 12.4 ein.

²⁰ 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 vergessen nicht, solange niemand die Quantenverschränkungen ignoriert.)

²¹ Man mag einwenden, dass normalerweise die Vergangenheit gewiss sei, die Zukunft jedoch ungewiss. Teile der Vergangenheit sind gewiss, weil Geschichtsbücher nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Eine Aktivierungsbarriere hindert sie daran, zu Asche und CO₂ zu zerfallen. Der Begriff der ungewissen Zukunft ist bisweilen ein Appell an uns, sie zu gestalten. Der freie Wille (ist er das?) ist hier nicht Gegenstand der Diskussion. Ungewiss im Sinne von unbekannt ist auch die Vergangenheit in ganz erheblichem Umfang.

²² Als die Thermodynamik formuliert wurde, war die Diskretheit der Mikrozustände nicht bekannt. Man kann die Thermodynamik auch formulieren, wenn man nur Quotienten von solchen Anzahlen von Mikrozuständen kennt. Siehe dazu Abschnitt 5.7.

pliziert 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 Mikrozustände 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 Beispiel 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 Wirklichkeit.²³ Die Thermodynamik ist Teil der falsifizierbaren Wissenschaft.

In diesem Skript formulieren wir die Thermodynamik eher nicht abstrakt. Wir benutzen Modell-Systeme. Das beliebte Modell-System besteht aus vielen Spins, die alle nur nach oben oder unten zeigen können (Abb. 2.1).²⁴ Ein anderes System ist das Gas in zwei Kammern (Abb. 2.2). Diese wäre zu dem Spin-System äquivalent, wenn die beiden Räume Schachbretter mit diskreten Plätzen wären. In Fall des Magneten entspricht das thermodynamische Gleichgewicht einer verschwindenden Netto-Magnetisierung. Im Fall der beiden Kammern entspricht es einer verschwindenden Druckdifferenz zwischen beiden Kammern.

Wegen der Einfachheit des Magneten lassen sich die statistischen Sachverhalte in Gänze niederschreiben, ohne dass man Näherungen einführen müsste. Das Gas aus 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.²⁵ Zentral für die Gleichgewichts-Thermodynamik ist, dass der Zustand eines Materials nicht

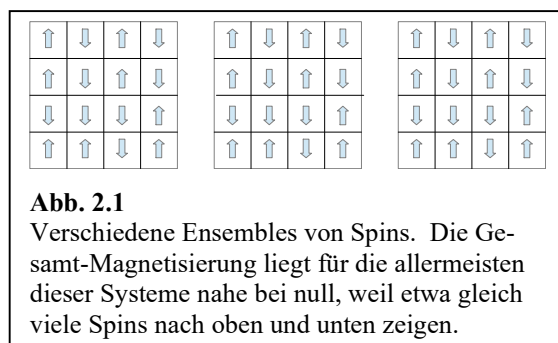


Abb. 2.1
Verschiedene Ensembles von Spins. Die Gesamt-Magnetisierung liegt für die allermeisten dieser Systeme nahe bei null, weil etwa gleich viele Spins nach oben und unten zeigen.

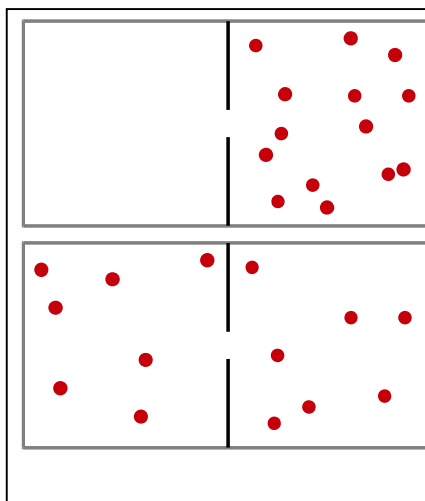


Abb. 2.2
Seien gegeben zwei Kammern, von denen die linke zu Beginn des Experiments leer sei. Wenn man ein kleines Loch öffnet, verteilen sich die Partikel gleichmäßig, weil sich dabei die Anzahl der möglichen Mikrozustände erhöht. Grundsätzlich könnten sich rein zufallsgesteuert alle Partikel wieder in der rechten Kammer versammeln, aber dies ist extrem unwahrscheinlich. Der Zustand mit gleicher Dichte und gleichem Druck auf beiden Seiten ($\Delta p \approx 0$) ist ein thermodynamisches Gleichgewicht.

²³ Wenn irgendwo in den Weiten des Universums ein Klingone und noch ein Klingone eine klingonische Gesamtheit mit der Anzahl 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.

²⁴ Normalerweise kann die Magnetisierung in alle drei Raumrichtungen zeigen. „Uniaxiale Magneten“ wie hier als Beispiel angeführt sind eher selten. Sie erfordern spezielle Eigenschaften des Gitters. Ein Beispiel ist MnF_2 .

²⁵ Wer einen Hang zum Grundsätzlichen hat, mag sich fragen, warum die Mechanismen der präbiotischen Chemie heute nicht mehr aus den Fossilien ablesbar sind, wohl aber – teilweise – aus bestimmten Organismen, die sich seit mehreren Milliarden Jahren stetig fortpflanzen. Die Evolution hat ein Gedächtnis.

von seiner Vergangenheit abhängt, sofern man ihm ausreichend Zeit gelassen hat, das Gleichgewicht zu erreichen. Wir betrachten nur Stoffe, bei denen man das Erreichen des Gleichgewichts abwarten kann. Nochmals: Für Flüssigkeiten greift die Gleichgewichts-Thermodynamik sehr wohl und man könnte die Maschinerie, welche wir anhand des Gases vorführen, auch anhand von flüssigem Wasser vorführen.

Das Skript alterniert zwischen eher grundsätzlichen und eher konkreten Abschnitten. Im nächsten Teilabschnitt beweisen wir mit dem 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 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.

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 auffassen. 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

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.

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. 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.

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 Parameter 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 Kern-Spins wären dann randomisiert worden. Man kann aber diese Radiowelle wieder zum Leben erwecken. Dies ist das Hahnsche Echo. Einzelheiten werden in den Vorlesungen zur NMR berichtet. Der Zweite Hauptsatz war nicht am Werk. Wäre er es gewesen, hätte der oder die Experimentator:in 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 in der Summe nahezu null ist.

Verwandt mit 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 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 von Zufallszahlen gebildet wird. Wir interessieren uns für die Verteilung dieser Summen. Die Voraussetzungen sind die Folgenden:

- 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

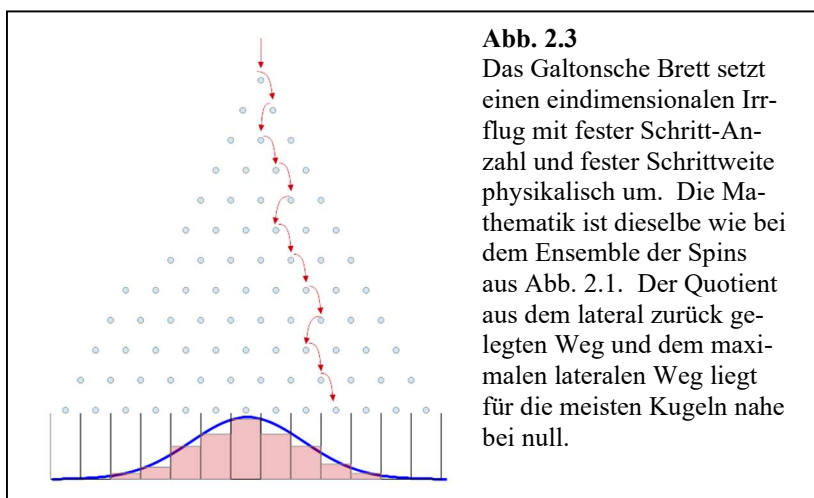


Abb. 2.3
Das Galtonsche Brett setzt einen eindimensionalen Irrflug mit fester Schritt-Anzahl und fester Schrittweite physikalisch um. Die Mathematik ist dieselbe wie bei dem Ensemble der Spins aus Abb. 2.1. Der Quotient aus dem lateral zurückgelegten Weg und dem maximalen lateralen Weg liegt für die meisten Kugeln nahe bei null.

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.

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 ein 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

Glg. 2.2.4

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

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

Glg. 2.2.5

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

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

Glg. 2.2.6

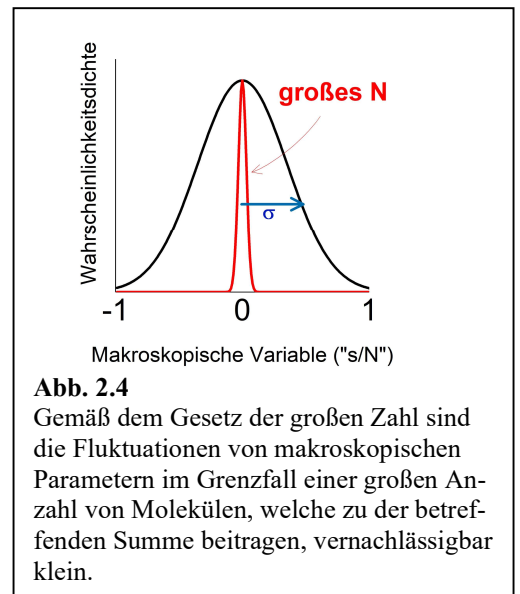
$$\Omega_s \approx \exp(N \ln 2) \exp\left(-\frac{s^2}{2N}\right)$$

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

Glg. 2.2.7

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

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

Glg. 2.2.8

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

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

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 gilt

Glg. 2.2.9

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

Diese normierte Breite der Verteilung strebt also für $N \rightarrow \infty$ gegen Null. Dies ist das Gesetz der großen Zahl.³³ 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 $(6 \times 10^{23})^{-1/2}/2 = 6 \times 10^{-13}$. 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 Galtonsches 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 die Aussage 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

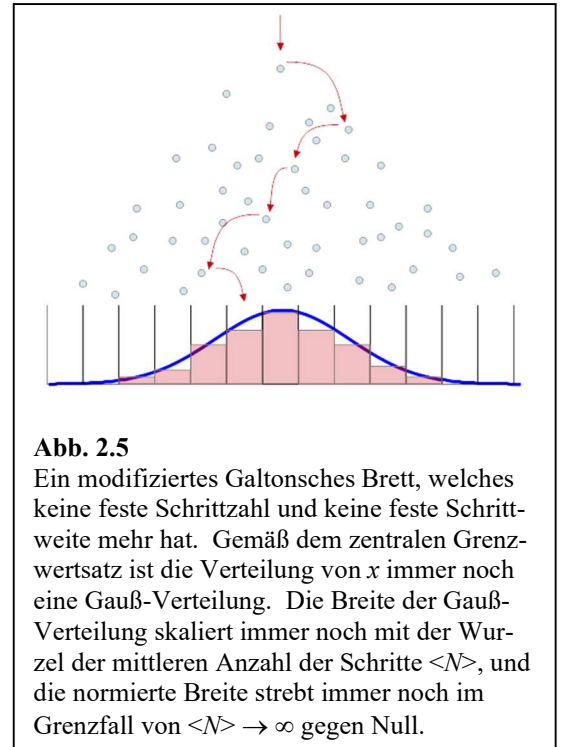


Abb. 2.5
Ein modifiziertes Galtonsches Brett, welches keine feste Schrittzahl und keine feste Schrittweite mehr hat. Gemäß dem zentralen Grenzwertsatz ist die Verteilung von x immer noch eine Gauß-Verteilung. Die Breite der Gauß-Verteilung skaliert immer noch mit der Wurzel der mittleren Anzahl der Schritte $\langle N \rangle$, und die normierte Breite strebt immer noch im Grenzfall von $\langle N \rangle \rightarrow \infty$ gegen Null.

³² Zur Standardabweichung und weiterhin zum mittleren Fehler von Mittelwerten siehe Abschnitt 13.4.

³³ Das Gesetz der großen Zahl spielt seine Stärke unter anderem auch in der Chromatographie aus. Es wandern verschiedene Substanzen durch eine Säule und adsorbieren temporär auf den Oberflächen der Kugeln, mit denen die Säule gefüllt ist. Die Adsorptionszeiten unterliegen einer recht breiten Verteilung. Wenn man einen Sensor erstellen wollte, welcher die Spezies aus der Verweilzeit im adsorbierten Zustand ablesen sollte, wäre die Trennschärfe dieses Sensors eher schlecht. Weil aber die Retentionszeit nach Durchgang durch die Säule von der Summe der (untereinander unkorrelierten) Adsorptionszeiten abhängt, hat die Chromatographie eine exzellente Trennschärfe. Diese Summen sind eng verteilt auch wenn die Einzel-Adsorptionszeiten es nicht sind.

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 nah am Minimum oder am Maximum der Wertemenge liegt.

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

In Bezug auf die Korrelation muss man zwischen dem zentralen Grenzwertsatz und dem Gesetz der großen Zahl unterscheiden. Bisweilen liegen Korrelationen vor und die Verteilungen sind deshalb nicht Gauß-Verteilungen. Diese Verteilungen können gleichwohl so scharf sein, dass man Fluktuationen vernachlässigen darf. Über Einzelheiten der Mathematik gehen wir hinweg.

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 [...].

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 13.3 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 die Boltzmann-Verteilung (Glg. 5.13.5) sein soll. In diesem Skript wird das $_{\text{thermisch}}$ oft nicht dazugeschrieben. Mittelwerte sind im Zweifel im thermische Mittelwerte.

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-Gas-Regel“, denn Ausnahmen sind grundsätzlich vorstellbar. Die mikroskopischen Gleichungen würden es grundsätzlich zulassen, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt der Druck auf die Wand nur halb so groß ist, wie von der idealen Gas-Regel vorhergesagt. Dies ist aber so unwahrscheinlich, dass man die ideale Gas-Regel 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 alles überragende Rolle. Nach einiger Zeit (nach 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 *thermodynamischen Gleichgewicht*. Wenn die Thermodynamik anwendbar ist, streben die makroskopischen Systeme zu diesem Maximum (will sagen: 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.

3 Ideale und reale Gase

3.1 Das ideale Gas

3.1.1 Wohldefinierte Zustände

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. Zu den Zustandsgrößen der Thermodynamik gehören der Druck, die Temperatur und das Volumen. Auch das Magnetfeld, die Magnetisierung, das elektrische Feld, die elektrische Polarisierung, 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 sind nicht das Ergebnis eines Strebens zum Gleichgewicht.³⁶

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

- In der Quantenmechanik ist ein Mikrozustand grundsätzlich eine Wellenfunktion aller Teilchen gemeinsam. Oft ist mit einem „Zustand“ aber auch eine Wellenfunktion eines einzelnen Partikels gemeint. Um Unterschied zu den Mikrozuständen der klassischen Mechanik, gibt es bei Wellenfunktionen relative Phasen und Interferenz.
- Makrozustände sind nicht zwingend Gleichgewichts-Zustände. Falls es sich um Gleichgewichts-Zustände handelt, macht die Gleichgewichts-Thermodynamik vielerlei Aussagen über sie.
- Das Erreichen eines Gleichgewichts-Zustands braucht eine gewisse Zeit (in etwa die Relaxationszeit).

3.1.2 Das ideale Gasgesetz

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

Glg. 3.1.1

$$pV = nRT$$

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

An dieser Stelle ist die Geschichte recht interessant. Dass p proportional zu $1/V$ sei, erkannte Boyle im Jahr 1662, also schon vor langer Zeit. Dass das Produkt pV proportional zu T sei, haben Gay und Lussac erst viel später erkannt (um etwa 1800). Schon im Jahr 1811 folgte das Gesetz von Avogadro und damit war das ideale Gasgesetz komplett. Das Gesetz von Avogadro ist am tiefsinnigsten.³⁸ Es ist mitnichten so, dass die

³⁶ Auch wenn Druck, Volumen oder Temperatur von außen vorgegeben sind, gelten sie als Zustandsgrößen. Dann streben andere, zu diesen Größen „konjugierte“ Variablen zum Gleichgewicht.

³⁷ Wann schreibt man mol und wann Mol? „mol“ ist die Einheit (so wie in „3 kg“). Mol ist das Objekt (so wie in „das Kilogramm“).

³⁸ Avogadro kannte den Wert der Avogadro-Konstanten N_A nicht. Das Mol kann definiert werden, ohne dass die Anzahl der Moleküle in einem Mol bekannt wäre. Robuste Werte für N_A wurden erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts bestimmt. Man benannte diese Konstante nach Avogadro, weil er die Existenz dieser Konstanten erfasst hatte (und er das Konzept der Moleküle erfasst hatte).

Seit 2019 ist N_A durch eine Konvention fixiert. Es gilt $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, so bestimmt von der Generalkonferenz für Maße und Gewichte. Seit 2019 ist die Stoffmenge und das Mol über die Avogadro-Konstante definiert. (Vorher war es umgekehrt, siehe Fußnote 39.)

Dichte eines Gases in Einheiten von g/L bei $T = 298.15$ K für alle Gase denselben Werte hätte. Der Wert von pV/T ist aber für alle Gase gleich. Weiterhin reagiert ein Liter von gasförmigem Wasserstoff mit einem Liter von gasförmigem Fluor zu einem Liter des Gases HF. (Für dieses Argument wurde eine Reaktion mit trivialen stöchiometrischen Koeffizienten gewählt.) Die Gesetze der Stöchiometrie kann man für Gas-Reaktionen aus den Gas-Volumina ablesen. Wenn man Stoffgewichte zugrunde legt, ist alles mühsamer.

Wir nennen die Menge eines Gases, das sich bei einer Temperatur von 25 °C in einem Volumen von 24.79 L eines Gases befinden, „1 mol“. ³⁹ Über die Anzahl der Moleküle pro Mol N_A wird an dieser Stelle keine Aussage gemacht. Wir weisen dem Gewicht von einem Mol H_2 den Wert „2 amu“ zu. amu ist die atomare Masseneinheit (atomic mass unit). Aus den Quotienten errechnen sich die „Molekulargewichte“, die letzteren ebenfalls in Einheiten von amu. Es zeigt sich, dass diese Molekulargewichte nahezu ganzzahlig sind (nur nahezu, aber das ist ein anderes Thema). Weiterhin sind die Summen der Molekulargewichte bei chemischen Reaktionen erhalten. Für dieses Argument benötigt man weder den Wert von N_A noch den Wert der atomaren Masseneinheit in Gramm. ⁴⁰

Das Zusammenführen der Gasgesetze einerseits und der Stöchiometrie andererseits war das Verdienst von Avogadro. Der erste Teil dieser Synthese besagt, dass Gase aus Partikeln bestehen (welche klein sind, durch den Raum fliegen, und von Zeit zu Zeit miteinander stoßen). Der zweite Teil dieser Synthese besagt, dass diese Partikel auch Moleküle sein können. Das Wort „Molekül“ stammt von Avogadro.

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).

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

Glg. 3.1.3

$$N = N_A n$$

$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist die Avogadro-Konstante. ⁴¹ Wenn man die Gaskonstante R durch N_A teilt, gelangt man zur Boltzmann-Konstanten k_B :

Glg. 3.1.4

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

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

³⁹ Genaugenommen liegt (lag, siehe Fußnote 38) die Einheit der Stoffmenge bei 12 g des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C . Diese Definition ist nicht strikt äquivalent zu der Definition über die Menge eines Gases in einem Volumen von 24.79 L bei $T = 298.15$ K. Auch die atomare Masseneinheit amu war über ^{12}C definiert, nicht über $^1\text{H}_2$.

⁴⁰ 1 amu entspricht 1.66054×10^{-24} g.

⁴¹ Es heißt Avogadro-Konstante (statt Avogadro-Zahl), denn N_A ist dimensionsbehaftet. N_A hat die Einheit mol^{-1} .

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

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

Das ideale Gasgesetz wird mikroskopisch dahingehend interpretiert, dass sich Partikelchen i.W. wechselwirkungsfrei durch den Raum bewegen. 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.⁴²

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.

Bei hinreichender Verdünnung ist 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 gleichartige 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.

Rein formal ist das Molvolumen 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 und Temperatur

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.

⁴² 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 führen die wenigen Stöße im Laufe der Jahrtausende eine „Thermalisierung“ herbei in dem Sinne, dass man diesen Medien eine Temperatur zuweisen kann.

Druck ist Normalkraft pro Fläche.⁴³ 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“ ($1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$). Eine Atmosphäre ist fast genau 1 bar. In der Vakuum-Physik ist die Einheit „Millibar“ (mbar) verbreitet. Das liegt an einer weiteren veralteten Einheit, dem Torr. 1 Torr ist der Druck unter einer Säule von Quecksilber 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 “.⁴⁴ Wenn Stoff-Eigenschaften (Dichte, Verdampfungswärme, Standardpotentiale in der Elektrochemie etc.) tabelliert werden, beziehen sich die Werte auf Standard-Bedingungen,⁴⁵ 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.⁴⁶ 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 Ångström) 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 Mbar⁴⁷ („Megabar“⁴⁸). 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.⁴⁹ Im intergalaktischen Raum ist der Druck 10^{-35} bar. Dies entspricht einer Dichte von etwa einem Partikel pro Kubikmeter.

⁴³ Eine *Tangentiale* Kraft pro Fläche heißt in der Regel „Spannung“, bisweilen auch „Tangentialspannung“.

⁴⁴ In diesem Skript wird in Formeln für „Standard-Bedingungen“ auch „ \ominus “ geschrieben, weil dieses Zeichen für den Formel-Editor einfacher zugänglich ist.

⁴⁵ Standard-Temperatur *und* Standard-Druck werden günstiger Weise 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 .

⁴⁶ Hoher Druck befördert oft die Ausbildung von chemischen Bindungen, weil die Bindungen meist das Volumen ein wenig senken.

⁴⁷ 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.

⁴⁸ Wer die Vorsilben für die Zehnerpotenzen nicht im Kopf hat, sollte diese Lücke anhand von Tabelle 3.1 schließen.

⁴⁹ 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.

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, 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). Diese Gleichheiten führen 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 5.10). Bisweilen bewirkt auch im Universum eine adiabatische Expansion (eine Art Kühlschranks) noch tiefere Temperaturen (z.B. im Bumerang-Nebel, 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).⁵⁰

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 in Abschnitt 9.10 zurückkommen. Für den osmotischen Druck gilt eine solche Aussage ganz ausdrücklich nicht.)

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

⁵⁰ 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 Temperatur als Ursache.

An dieser Stelle sollte man sich Zahlenwerte merken. Die Größe $k_B T$ ist in etwa die „thermische Energie pro Partikel“. Dies ist der Inhalt des Gleichverteilungssatzes, bewiesen in Abschnitt 12.2. 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. 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.“

Kasten 3.1

Zu den Konzentrationsmaßen

Aus der Sicht des Physikochemikers sind die beiden wichtigsten Konzentrationsmaße der Molenbruch ($x_J = n_J/n_{\text{tot}}$) 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. Praktisch besser handhabbar ist das Gewicht (oft als $w_J = m_J/m_{\text{tot}}$ 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 Molarität (statt der Molarität) die günstigere Größe. Die Molarität hat die Einheit mol / (kg des Lösungsmittels). Achtung: Im Nenner steht *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 (nur dann), ist der Gesamt-Druck beim Zusammenfügen von verschiedenen Spezies in einem gewissen, konstanten Volumen additiv. Es gilt

$$p_{tot} = \sum_J p_J \quad \text{Glg. 3.1.6}$$

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

$$p_J := x_J p = \frac{n_J}{n_{tot}} p \quad \text{Glg. 3.1.7}$$

$x_J = n_J/n_{tot}$ 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.⁵¹ 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*.⁵² 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.

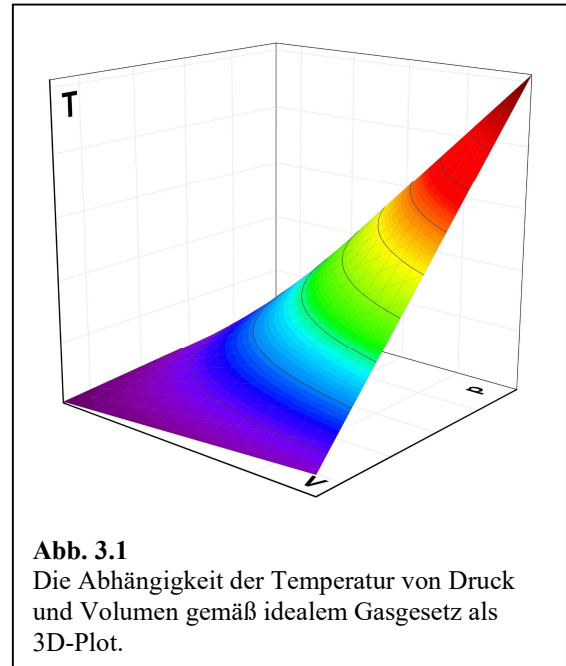


Abb. 3.1
Die Abhängigkeit der Temperatur von Druck und Volumen gemäß idealem Gasgesetz als 3D-Plot.

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. 3.9. In das pV-Diagramm kann man auch Linien konstanten Drucks, 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.

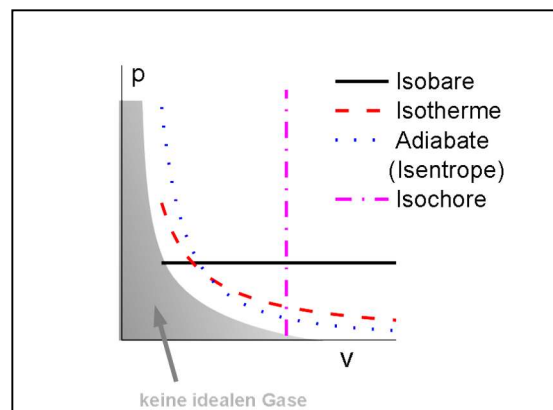


Abb. 3.2
Ein pV-Diagramm. Man verzichtet auf eine dreidimensionale Darstellung und zeichnet stattdessen Linien zu konstanter Temperatur in die pV-Ebene ein. Hier ist nur eine solche Isotherme (rot, gestrichelt) dargestellt. Die „Isobare“ (eine Linie mit konstantem Druck) und die Isochore (eine Linie 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 Isentropie.

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.

⁵¹ 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.

⁵² In Abschnitt 3.2 wird diese Zustandsgleichung aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet. Man kann die Zustandsgleichung (und alle anderen Zustandsgleichungen, z.B. für Flüssigkeiten) auch aus der Forderung ableiten, dass die Entropie maximal sein solle. Diese Rechnung wird in Glg. 6.2.41 vorgeführt.

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 einen Sachverhalt einzuführen, nämlich die Antwort des „Systems“ (hier: des Gases) auf eine äußere „Störung“ (eine Änderung der äußeren Parameter, hier: des Drucks). Die Störung soll „infinitesimal klein“ klein sein, ausgedrückt durch ein vorgestelltes „d“.⁵³ Für kleine Störungen ist die Antwort des Systems ebenfalls klein und wir stellen auch dieser Antwort ein „d“ voran. Bei kleinen Störungen ist die Antwort oft proportional zur Störung. Dann hängt der Quotient aus Antwort und Störung (der „Differentialquotient“) nicht davon ab, wie klein genau die Störung ist. Das ist der Sinn hinter dem „d“. „d“ heißt nicht etwa „unendlich klein“. Es heißt: „so klein, dass es für den Differentialquotienten egal ist, wie klein genau“.

Das Prinzip „kleine Störung → kleine Antwort“ gilt oft aber ist nicht immer. Ein Gegenbeispiel ist das deterministische Chaos. Für chaotische dynamische Systeme führt jede noch so kleine Änderung der Anfangsbedingung eine qualitativ neue Situation im Langzeit-Grenzfall herbei. Der Flügelschlag eines Schmetterlings am Amazonas kann einen Tornado in Texas auslösen. Selbst ein schwacher Seufzer dieses Übeltäters kann das tun – zumindest grundsätzlich.

Betrachten wir etwas konkreter die isotherme Kompressibilität κ_T , definiert als

Glg. 3.1.8

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

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;

Glg. 3.1.9

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

Diese Schreibweise ist etwas unorthodox insofern, als die Argumente von transzendenten Funktionen (wie sin, cos, ln, tan, exp) dimensionslos sein müssen.⁵⁴ 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 sich⁵⁵

Glg. 3.1.10

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

⁵³ 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“. Die ACS (die American Chemical Society) ist zunächst ein Berufsverband, so wie die GDCh (die Gesellschaft Deutscher Chemiker). Sie ist aber größer und gibt viele Zeitschriften heraus. Die ACS hat deshalb Ausstrahlung auch außerhalb der USA (und auch außerhalb der Chemie).

⁵⁴ Das kann stets ein kurzer Test auf die Korrektheit einer Rechnung sein.

⁵⁵ Die Kompressibilität von Flüssigkeiten und Festkörpern liegt bei 10^{-9} Pa^{-1} , ist also etwa 10^4 mal kleiner die der Gase.

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. In diesem Skript 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

Glg. 3.1.11

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

Für das ideale Gas gilt $\alpha_p = 1/T$.⁵⁶ Der Beweis sei eine Übungsaufgabe.

Wenn die Störung sprunghaft erfolgt, wird die Antwort eine kleine Zeit auf sich warten lassen. Diese Zeit ist in etwa die Relaxationszeit. Die Relaxationszeiten sind Teil der „Dynamik“ des Systems. Bei Studien zur Dynamik wird die Störung bisweilen als periodische Funktionen vorgelegt. Eine Beispiel wäre $\Delta T = \Delta T_0 \cos(\omega t)$ mit ΔT_0 einer Amplitude und ω einer variablen Frequenz. Dann heißt die Quotient aus Antwort und Störung „Suszeptibilität“ und ist eine Funktion von ω . Bei sehr hohen Frequenzen ist die Suszeptibilität klein. Dann sind die Relaxationen so langsam, dass das System der Störung nicht folgen kann. Für Studien zur Dynamik der kondensierten Materie ist ein beliebtes Störung/Antwort-Paar das elektrische Feld gefolgt von der elektrischen Polarisierung. Die Suszeptibilität heißt dann „Polarisierbarkeit“. Sie wird studiert mit dem Methode der „dielektrischen Spektroskopie“. Die dielektrische Spektroskopie an Wasser zeigt, dass die Orientierungs-Relaxationszeit von Wasser etwas kleiner als einer Nanosekunde ist. Sie hängt von der Temperatur, vom Salzgehalt und von weiteren Parametern ab.

Merke

- Das ideale Gas besteht aus verdünnten kleinen Partikeln, die so häufig miteinander stoßen, dass das Gleichgewicht erreicht wird. Das Gedächtnis ist dann gelöscht.
- Zu den Zustandsgrößen gehören der Druck p , das Volumen V und die Temperatur T .
- Bei 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 $\bar{V} = 24.79$ L.
- Die mittlere thermischen Energie eines Teilchens in einem einatomigen Gas ist $\langle \epsilon \rangle_{th} = 3/2 k_B T$.

⁵⁶ Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Flüssigkeiten und Festkörpern liegt bei 10^{-6} K^{-1} , ist also kleiner als bei Gasen.

- 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. Nach einer sprunghaften Störung erfolgt die Antwort leicht verzögert, denn das System muss zu dem neuen Gleichgewicht hin relaxieren.

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.⁵⁷ 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 sie 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 Theorie⁵⁸ 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

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

⁵⁷ Aus heutiger Sicht ist die Aussage, dass man aus dem Erfolg der kinetischen Gastheorie auf die Atomhypothese schließen dürfe, nicht zwingend. Auch das „Photonengas“ hat einen Druck. Das Photonengas ist ein quantisiertes elektromagnetisches Wellenfeld. Einen Druck auf die Wand würde dieses Wellenfeld auch dann ausüben, wenn es nicht quantisiert wäre (wenn es keine Photonen gäbe.) Auch wenn die Materie ein Wellenfeld wäre, könnte sie einen Druck auf die Wand ausüben.

⁵⁸ 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 .⁵⁹ 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 Umwelt-Bedingungen zu einem Druck von etwa 1 bar zu gelangen. Man kann auch einen Vorgriff auf den Gleichverteilungssatz machen (Abschnitte 5.15 und 12.2). Aus diesem folgt, 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 g/ N_A . 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 (Abschnitt 5.15). Gemäß Gleichverteilungssatz gilt

Glg. 3.2.3

$$\langle \epsilon_{kin} \rangle_{th} = \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Achtung: Verwechseln Sie nicht den Impuls (\vec{p}) mit dem Druck (p , ohne Pfeil). Man beachte: Die mittlere kinetische Energie ist unabhängig von der Masse des Moleküls. Die Größe $\langle v^2 \rangle$ hängt aber von der Masse ab. $\langle \epsilon_{kin} \rangle$ ist universell, $\langle v^2 \rangle$ 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 $\langle p_x^2/(2m) \rangle = 1/3 \langle \vec{p}^2/(2m) \rangle$ und man erhält

Glg. 3.2.4

$$\left\langle \frac{p_x^2}{m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Der Druck p ist gegeben als Kraft pro Fläche:

Glg. 3.2.5

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

⁵⁹ Es ist $\langle p_x^2 \rangle \neq \langle p_x \rangle^2$. Beachten Sie auch die Relation

$\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle - 2\langle p_x \langle p_x \rangle \rangle + \langle p_x \rangle^2 = \langle p_x^2 \rangle - 2\langle p_x \rangle \langle p_x \rangle + \langle p_x \rangle^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2$, siehe dazu auch Abschnitt 13.4.

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 die kinetische Energie den weitaus größten Beitrag zur Gesamt-Energie liefert. Siehe dazu auch Glg. 3.3.3. Das ideale Gasgesetz 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 definieren, was genau ein „Stoß“ sein soll. Die Partikel fliegen fast nie geradeaus. Weiterhin: Das ideale Gasgesetz gilt auch dann, wenn die „Partikel“ stehende Wellen sind.⁶⁰ Es handelt sich um Wellen im Sinne der quantenmechanischen Wellenfunktion, also *quantisierte* Wellen. Wenn sie nicht quantisiert wären, würde auch das ideale Gasgesetz nicht gelten. 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 man aus der kinetischen Gastheorie herleiten. Die letztere beruht auf der Atomhypothese. Das ideale Gasgesetz stützt daher die Atomhypothese. Das ideale Gasgesetz gilt aber bisweilen auch für Medien, die nicht der kinetische Gastheorie unterliegen. Es gilt (zumindest approximativ), wenn die Gesamt-Energie von der kinetischen Energie dominiert wird.

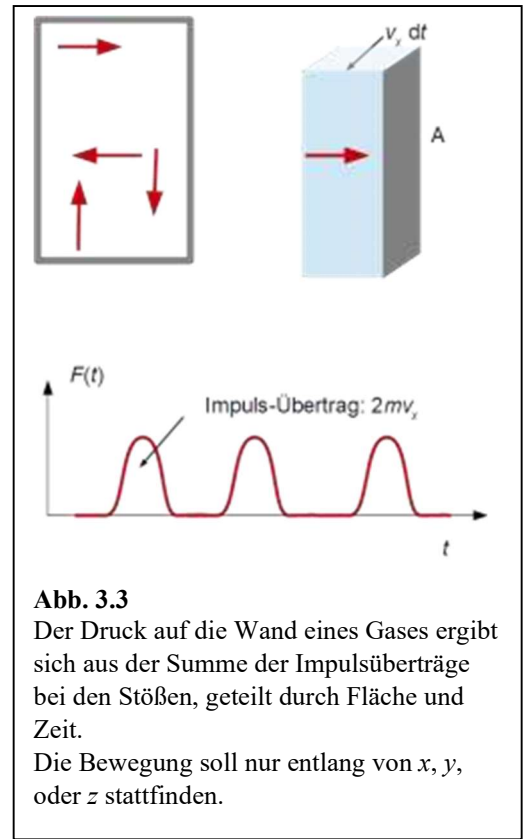


Abb. 3.3
 Der Druck auf die Wand eines Gases ergibt sich aus der Summe der Impulsüberträge bei den Stößen, geteilt durch Fläche und Zeit.
 Die Bewegung soll nur entlang von x, y , oder z stattfinden.

⁶⁰ Ernst Mach zweifelte noch im Jahr 1900 an der Atomhypothese. Das war legitim insofern, als die Thermodynamik auch auf Wellenfelder anwendbar ist.

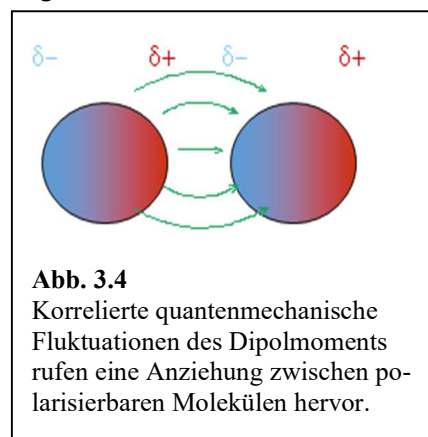
3.3 Reale Gase

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.^{61,62} 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.

Die Wechselwirkungen zwischen Molekülen sind vielfältig und auch ganz erfrischend kompliziert. Es 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.⁶³ Um dies quantitativ genau zu begründen, muss man leider tief in die Quantenmechanik einsteigen. Der Effekt führt den Namen „Austausch-Wechselwirkung“.⁶⁴ Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Austausch-Wechselwirkung und dem Pauli-Verbot. Weil zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen, dürfen sich auch zwei Orbitale nicht beliebig nahe kommen.
- Es gibt fast immer anziehende Wechselwirkungen. Achtung: Diese haben ihre Ursache *nicht* in der Gravitation. Die gravitative Wechselwirkung zwischen Molekülen ist völlig unbedeutend.⁶⁵ Die Anziehung zwischen Molekülen hat ihre Ursache vor allem in „korrelierten Fluktuationen“. Besonders wichtig sind Quantenfluktuationen des Dipolmoments.



⁶¹ 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. Der Beitrag jedes einzelnen Partikels zur potentiellen Energie hängt nicht von der Systemgröße ab. 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 aller Sterne m_{star} . Dann ist die in den Paar-Wechselwirkungen 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 enthält ein r im Zähler. Das Integral von 0 bis ∞ divergiert. Man darf als obere Integralgrenze nicht den doppelten oder dreifachen Abstand zu den Nachbarn wählen. (So wäre es für kurzreichweitige Wechselwirkungen.) Wenn man den Integrationsbereich kurz jenseits des Abstands zu den nächsten Nachbarn abschneiden würde, würde man einen großen Fehler machen. Man muss bis zum Rand des Kugelsternhaufens integrieren. In der Folge hängt das Integral auch selbst von N ab. Der Beitrag jedes einzelnen Sterns zur potentiellen Energie hängt von der Systemgröße ab. 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 oder mehr Sterne, die man zweckmäßigerweise statistisch beschreibt. Man kann Makroparameter und Mikroparameter definieren. Eine denkbare Wahl für eine robuste „makroskopische“ Gegebenheit wäre die Dichte der Sterne als Funktion vom Abstand zum Zentrum, $\rho(r)$. „Mikro“parameter sind dann die Orte und Geschwindigkeiten der einzelnen Sterne. Gleichwohl kann man der Bewegung der Sterne keine Temperatur zuzuweisen. In Abschnitt 2.1 wurde Einstein mit hinreißend begeisterten Worten über die Thermodynamik zitiert. Er betrachtete die Thermodynamik als eine „Theorie allgemeinen Inhalts“. Die Modellbildung zu Galaxien muss ohne die Temperatur auskommen. Diese Modelle sind nicht Teil der Thermodynamik im engeren Sinn.

⁶² Die Ausnahmen sind gleichsinnig geladene Ionen. Zwischen diesen wirkt nur eine abstoßende, durchaus nicht kurzreichweitige Kraft.

⁶³ Dass Moleküle hart sind, hatte übrigens Maxwell seinerzeit nicht erkannt. Maxwell hatte die Viskosität der Gase genau vermesssen. Seine Ergebnisse standen im Widerspruch zu kleinen, harten Körpern ohne anziehende Kräfte. Er postulierte weiche Körper ohne Anziehung. Moleküle sind aber recht harte Körper mit einer schwachen Anziehung.

⁶⁴ 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.

⁶⁵ 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.

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 Mittel aufheben. Die günstigen und die ungünstigen relativen Orientierungen wären gleich wahrscheinlich. *Weil* aber die günstige relative Orientierung der Dipole die Energie senkt, tritt sie bevorzugt auf. Dieser indirekte Mechanismus führt zu einer Anziehung. Der Mechanismus führt den Namen: „Londonsche Dispersions-Wechselwirkung“.⁶⁶ 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.⁶⁷ 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.⁶⁸

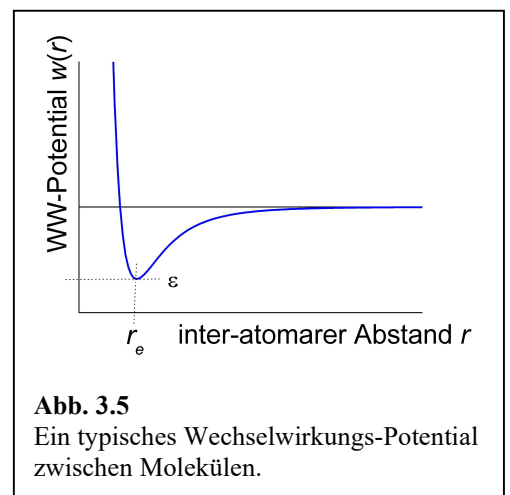
Es gibt ein populäres Modell-Potential, welches die beiden oben beschriebenen Effekte mathematisch umsetzt. Dies ist das 6-12-Potential (auch „Lennard-Jones-Potential“). Seine Form ist

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.⁶⁹ Übungsaufgabe: Machen Sie sich klar, dass Glg. 3.3.1 eine 2 vor dem zweiten Term enthalten muss, *damit* r_e dieser Abstand 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 (Fußnote 70).

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 meisten Moleküle sind aber keine Kugeln. Realistische Wechselwirkungs-Potentiale werden für Computer-Simulationen mit den Namen „Molekulardynamik“ benötigt. Für diese Rechnungen hinreichend genaue Potentiale zu ermitteln, ist ein gewisses Problem.⁷⁰



⁶⁶ Bei der Londonschen Dispersions-Wechselwirkung hat man es mit korrelierten Quantenfluktuationen der Dipolmomente zu tun. Es gibt einen verwandten klassischen Mechanismus (die „Keesom-Wechselwirkung“) bei dem Moleküle mit permanentem Dipolmoment sich häufiger günstig ausrichten als ungünstig.

⁶⁷ Delokalisierte Elektronen sind polarisierbarer als lokalisierte. Benzol ist polarisierbarer als Cyclohexan.

⁶⁸ So geschieht es in der „Hydrat-Hülle“ um Ionen in Wasser.

⁶⁹ 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.

⁷⁰ In der „Molekulardynamik“ werden die Trajektorien von Molekülen aus den intermolekularen Kräften errechnet in etwa so, wie es für die Planeten in der Himmelsmechanik geschieht. Die Potenz 12 für den abstoßenden Teil wurde auch deshalb gewählt, weil solche Rechnungen mit einem $1/r^{12}$ -Potential besonders effizient ablaufen, denn $1/r^{12}$ ist das Quadrat $1/r^6$. Das ist heute weitgehend irrelevant, weil ohnehin nicht mit dem 6-12-Potential gerechnet wird.

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 Polynom-Reihe von $p\bar{V}/RT$ in $1/\bar{V}$. 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 – 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 war da mutiger: Er führte zwei neue Parameter ein und postulierte, dass das so modifizierte Gesetz für alle Dichten gelten solle. 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 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 Fluktuationen des Dipolmoments*. Diese Fluktuationen führen einen Teil der *vdW-Wechselwirkung herbei*.
- Die Auswirkungen der Wechselwirkungen steigen mit steigender Dichte.

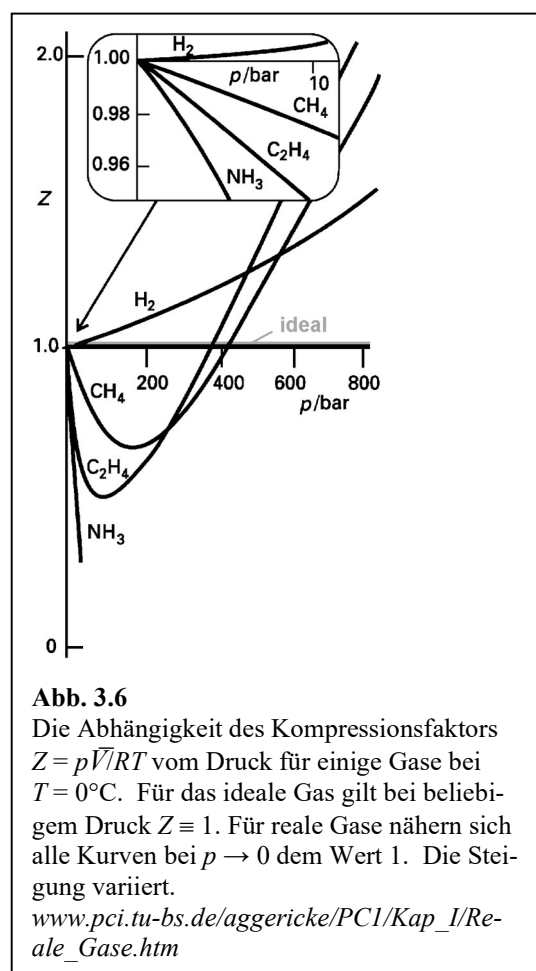


Abb. 3.6
Die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors $Z = p\bar{V}/RT$ vom Druck für einige Gase bei $T = 0^\circ\text{C}$. Für das ideale Gas gilt bei beliebigem Druck $Z \equiv 1$. Für reale Gase nähern sich alle Kurven bei $p \rightarrow 0$ dem Wert 1. Die Steigung variiert.
www.pci.tu-bs.de/aggericke/PCI/Kap_1/Reale_Gase.htm

3.3.2 Die Virial-Entwicklung

Die Virial-Entwicklung schreibt man als:

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots$$

Glg. 3.3.2

Zunächst zur linken Seite. Der Quotient $Z = p\bar{V}/(RT)$ führt auch den Namen „Kompressionsfaktor“. Ein anderer – und im Grunde besserer – Name ist „Realgas-Faktor“.⁷¹ Abb. 3.6 zeigt den Realgas-Faktor als

⁷¹ 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 (ein sprechender Name) bzw. dem Lennard-Jones Potential (ein verbreiteter Name für dasselbe Potential).

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°C) für alle Drücke positiv. Für größere (und damit auch stärker polarisierbare) Moleküle ist die vdW-Anziehung stärker. Bei kleinem Druck überwiegt dann die Anziehung. Bei hoher Temperatur haben die Moleküle eine große kinetische Energie und sie kommen sich bei Stößen sehr nahe. Dann überwiegt der repulsive Anteil des Potentials in seiner Bedeutung und der Realgas-Faktor steigt. Bisweilen gibt es eine spezielle Temperatur (die „Boyle-Temperatur“, Abb. 3.7), 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 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 (Abschnitt 8).



Abb. 3.7
Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluss der Abstoßung zu. Bisweilen ist bei einer bestimmten Temperatur die Tangente an die Kurve bei kleinem Druck null. Bei dieser „Boyle-Temperatur“ verhält sich das reale Gas „pseudo-ideal“.

Auf der rechten Seite von Glg. 3.3.2 befindet sich eine Polynom-Reihe.⁷² 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 Polynom-Reihe als Funktion des Druck aufzuschreiben. 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 hat. 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 er auch negativ werden (siehe Abb. 3.6), wenn attraktive Wechselwirkungen das Geschehen dominieren.

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 liegt oder 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, der den 2. Virialkoeffizienten (den es auch für nahezu ideale Lösungen gibt) mit den Paar-Wechselwirkungen verbindet.⁷³

⁷² Es gibt einen kleinen Unterschied zwischen einer Polynom-Reihe und einer Taylor-Reihe, letztere erklärt in Abschnitt 13.2. Bei der Taylor-Reihe wird der Koeffizient zur n -Potenz aus der n -ten Ableitung der Funktion nach x bei einem Wert x_0 errechnet. Das ist bei der Polynom-Reihe nicht zwingend der Fall.

⁷³ Siehe z.B. www.soft-matter.uni-tuebingen.de/teaching/Tutorial_Virial_Expansion.pdf

Das darf aber nicht den Blick dafür verstellen, dass auch 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

$$pV = Nk_B T + \frac{1}{3} \sum_{\text{Partikel } i > j} \langle \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \rangle$$

\vec{F}_{ij} und \vec{r}_{ij} sind die Kraft von Partikel i auf Partikel j und der zugehörige Abstandsvektor. Der Term ganz rechts (mit dem $1/3$ ersetzt durch $-1/2$) heißt auch „inneres Virial“. Wenn man die interpartikulären Wechselwirkungen kennt und wenn man einen leistungsfähigen Computer zur Verfügung hat, kann man die Trajektorien aller Partikel für einen bestimmten Zeitraum simulieren. Dann kann man den Mittelwert für das Skalar-Produkt von Ort und Kraft (das „innere Virial“) bilden und so den Druck vorhersagen. Man kann also vorwärts rechnen und aus den mikroskopischen Kraftgesetzen ein Gasgesetz ableiten. Rückwärts ist diese Rechnung leider möglich. Man kann nicht von einem experimentell gefundenen Gasgesetz auf die intermolekularen Wechselwirkungen zurückrechnen. Die mikroskopischen Sachverhalte enthalten wesentlich mehr Details als die makroskopischen Sachverhalte. Deshalb kann die Rechnung nur von der mikroskopischen hin zur makroskopischen Seite erfolgreich sein. Es gibt stets eine Schar von mikroskopischen Kraftgesetzen, die zu sehr ähnlichen makroskopischen Gasgesetzen führen. Natürlich kann man mikroskopische Kraftgesetzen u.U. anhand der makroskopischen Gasgesetze falsifizieren. Man rechnet aus den mikroskopischen Kraftgesetzen das innere Virial aus und vergleicht mit dem Experiment. Aber man findet stets mehrere mikroskopische Kraftgesetze, die alle gleichermaßen mit dem Experiment verträglich sind.

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. Ansonsten ist er kleiner und kann auch negativ werden.
- Es gibt einen Zusammenhang zwischen den Paar-Wechselwirkungen und dem 2. Virialkoeffizienten.

3.3.3 Die van-der-Waals-Gleichung

Die Virial-Entwicklung ist zielführend, wenn die Dichte so gering ist, dass das ideale Gasgesetz beinahe gültig ist. Der 2. Virialkoeffizient enthält dann eine klare Aussage. Es wäre günstig, auch für höhere Dichten ein – wenn auch approximatives – Gesetz zu kennen, welches erstens wenige, physikalisch interpretierbare Parameter 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 .⁷⁴

- 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/V^2 sinken. Dieser Betrag heißt 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).

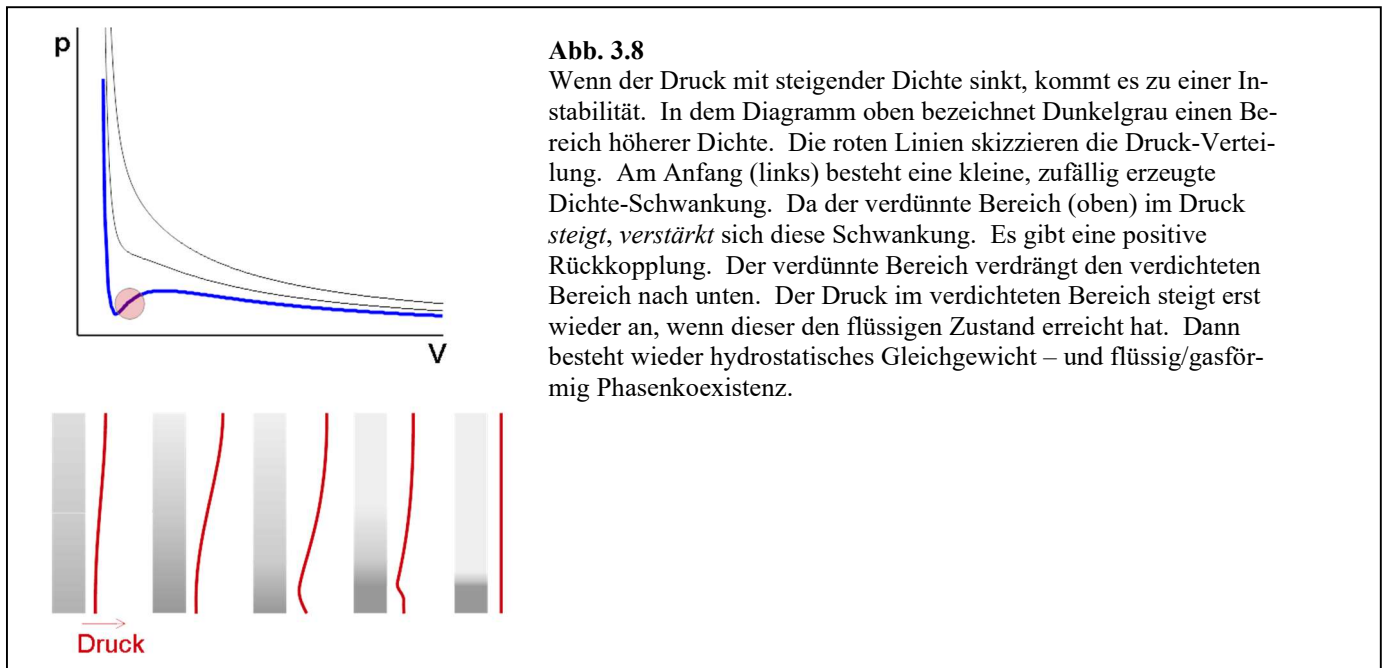


Abb. 3.8

Wenn der Druck mit steigender Dichte sinkt, kommt es zu einer Instabilität. In dem Diagramm oben bezeichnet Dunkelgrau einen Bereich höherer Dichte. Die roten Linien skizzieren die Druck-Verteilung. Am Anfang (links) besteht eine kleine, zufällig erzeugte Dichte-Schwankung. Da der verdünnte Bereich (oben) im Druck steigt, verstärkt sich diese Schwankung. Es gibt eine positive Rückkopplung. Der verdünnte Bereich verdrängt den verdichteten Bereich nach unten. Der Druck im verdichteten Bereich steigt erst wieder an, wenn dieser den flüssigen Zustand erreicht hat. Dann besteht wieder hydrostatisches Gleichgewicht – und flüssig/gasförmig Phasenkoexistenz.

Rigoros zu begründen, dass der innere Druck proportional zum Quadrat der Dichte sein sollte (proportional zu a/V^2 sein sollte), ist mühsam. In Quelle ⁷⁵ wird eine solche Begründung vorgeführt, aber auf dem Weg müssen Annahmen gemacht werden. (Konkret ist der innere Druck nicht strikt proportional zu $1/V^2$, 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:

Glg. 3.3.4

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

⁷⁴ 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 Grenzfäll von $1/\bar{V} \rightarrow 0$ ergibt sich für den 2. Virialkoeffizienten die Größe $b - a/(RT)$.

⁷⁵ en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_equation

Wir stellen um zu

Glg. 3.3.5

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

Die Abhängigkeit des Drucks vom Molvolumen bei festem T gemäß Glg. 3.3.5 ist in Abb. 3.8 oben wiedergegeben. Es handelt sich um die „vdW-Isothermen“.

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. 3.9) eine positive Steigung. Eine solche positive Steigung hat eine *Instabilität* zur Folge (Abb. 3.8 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.

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. 3.9). 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 reger Austausch von Molekülen zwischen beiden Phasen. Dieser Austausch verlangt, dass ein sogenannte „virtuelle Arbeit“ zu Null wird. Diese virtuelle Arbeit ist das Integral über die Differenz zwischen der Isothermen und der betreffenden Linie. Wir belassen es bei dieser etwas allgemeinen Erklärung.

Neben der in Abb. 3.8 dargestellten echten Instabilität gibt es auch einen *metastabilen* Bereich (Abb. 3.9). 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.

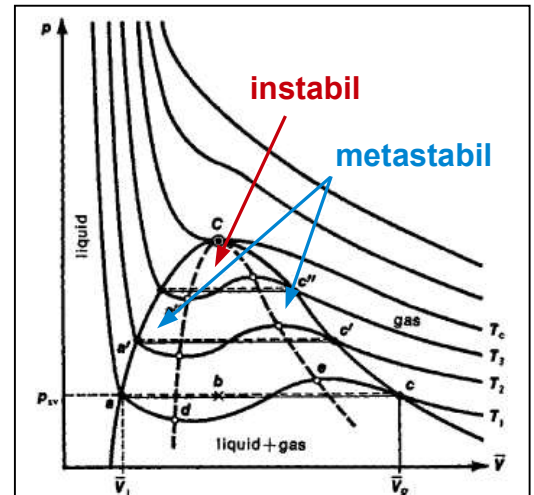


Abb. 3.9

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

Man kann ihn auch durch Kompression und Expansion anfahren. Das geschieht in der Nebelkammer bzw. der Blaskammer.⁷⁶ Der Flüssig-Dampf-Übergang ist *nukleiert*.

Der instabile 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 und 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 Dichte-Schwankungen führen zu Schwankungen des Brechungsindex und die Probe wird trüb. Man spricht von „kritischer Opaleszenz“ (Abb. 3.10). *Solche Fluktuationen sind charakteristisch für alle kritischen Punkte.* Kritische Punkte gibt es auch für die Entmischung.⁷⁷ Die Fluktuationen nehmen einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des betreffenden Mediums (am kritischen Punkt).

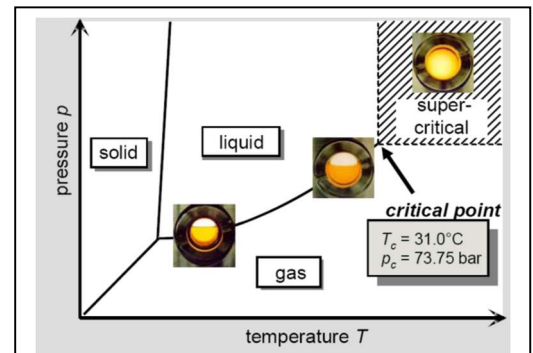


Abb. 3.10
Am kritischen Punkt verschwindet kontinuierlich der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf.
www.gdch.de/strukturen/fg/leitner.pdf

Am kritischen Punkt gibt es übrigens keine Metastabilität. 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. 3.11 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. 3.11 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.

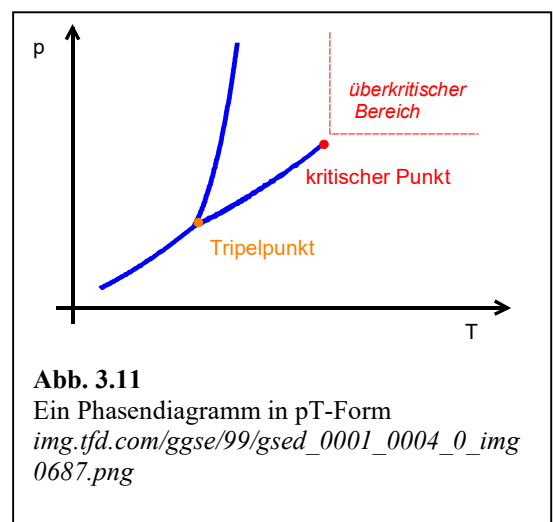


Abb. 3.11
Ein Phasendiagramm in pT-Form
img.tfd.com/ggse/99/gsed_0001_0004_0_img0687.png

⁷⁶ Es *geschah* in diesen Geräten; sie werden heute nicht mehr verwendet. Quellen: de.wikipedia.org/wiki/Blaskammer, de.wikipedia.org/wiki/Nebelkammer

⁷⁷ Man mag sich die flüssig-gasförmig-Koexistenz als eine Entmischung 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.

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 eins dieser Gesetze an. Redlich und Kwong schlagen vor:

Glg. 3.3.6

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

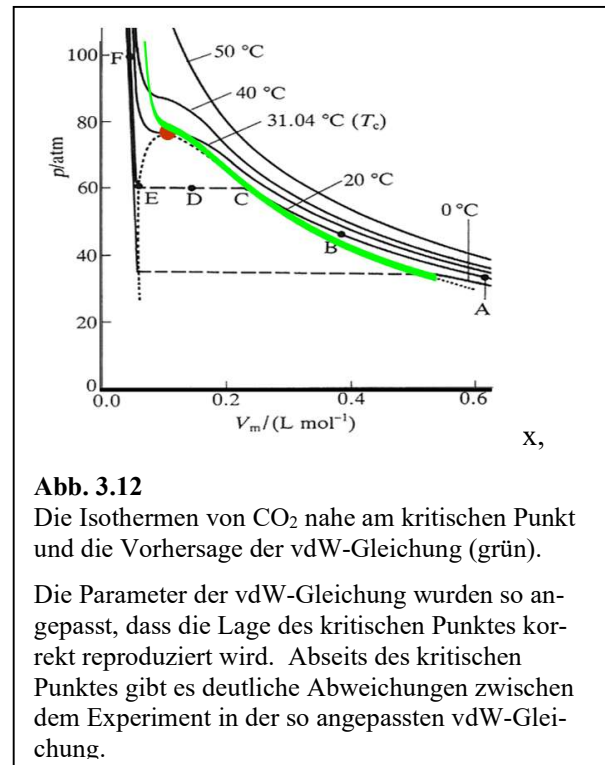
$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{p_c}$$

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

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.

Merke

- Die vdW-Gleichung ist nicht quantitativ korrekt. Es gibt realistischere Erweiterungen.



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 „complex fluids“). Wichtige Themen sind das das Zusammenspiel von *Ordnung und Beweglichkeit* sowie das spontane Entstehen von räumlich begrenzten Aggregaten („Selbstorganisation“).

4.1 Gase

Gase sind weitgehend ungeordnet. Die Innere Energie ist vor allem eine kinetische Energie. 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 veränderbar 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.

Merke

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

4.2 Kristalle

Wenn man die Zustandsformen der Materie entlang einer Skala von Ordnung und Beweglichkeit ordnet, liegen Gase und Kristalle an den beiden entgegengesetzten Enden dieser Skala. Kristalle sind hoch-geordnet. Fast alle Kristalle sind gleichzeitig weitgehend unbeweglich.⁷⁸

Ein makroskopischer Kristall hat strukturelle und substitutionelle Defekte. Hochreines Silizium hat z.B. „nur“ 10^{11} Defekte/cm³. Man kann nicht davon ausgehen, dass Kristalle bezüglich der Defekte im Gleichgewicht seien. Deshalb haben sie

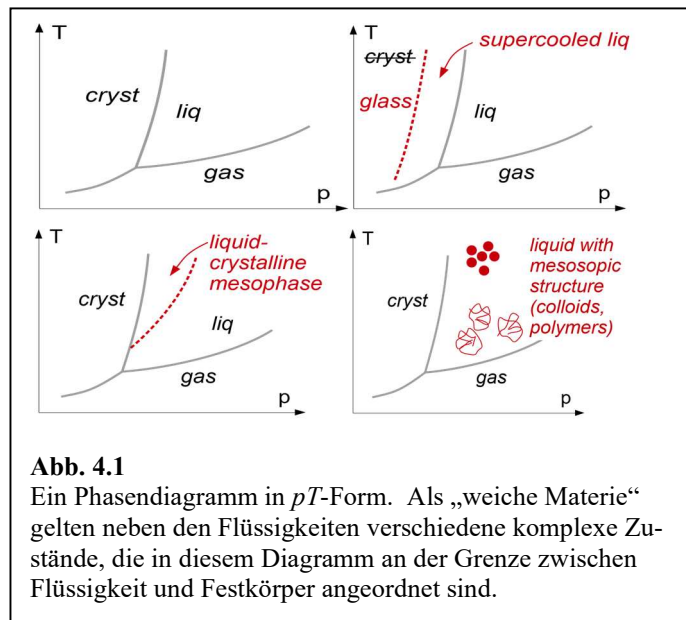


Abb. 4.1

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

⁷⁸ 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 hielt (Abschnitt 4.5.1), die sich aber als Kristalle mit einer sehr kleinen kritischen Fließspannung erwiesen. Neuerdings hat man bei sehr tiefen Temperaturen Materialien mit periodischer Struktur gefunden („Kristalle“), deren Kristall-Ebenen aber ohne Widerstand aneinander abglitten. Man spricht von „supersolids“. Es gibt eine Analogie zur Suprafluidität.

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.⁷⁹ Die Grundeigenschaften des betreffenden Materials werden mit der „thermomechanischen Behandlung“ (einer Temperaturbehandlung kombiniert mit Walzen oder Schmieden) eingestellt. Eine solche Behandlung ist für Flüssigkeiten nicht denkbar.

Merke

- Kristalle erreichen *nicht* das thermodynamische Gleichgewicht. Sie haben 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 verbinden. Flüssigkeiten erreichen das thermodynamische Gleichgewicht. Sie haben kein Gedächtnis.

Der flüssige Zustand ist in mancherlei 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 hat eine *Nahordnung* (nicht zu verwechseln mit einer Teilordnung, wie sie bei den Flüssigkristallen auftritt). Der Begriff Nahordnung meint zunächst 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 einer 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 von den gelösten Ionen davon die Wasserstoff-Brücken (H-Brücken), die hydrophobe Wechselwirkung und die komplizierte Nahordnung. Wenn im Folgenden von „Lösungsmitteln“ die Rede ist, sind in erster Linie organische Lösungsmittel gemeint.

Die Eigenschaften der Raumtemperatur-Flüssigkeiten sind zwar mitnichten universell, 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. Dies liegt vor allem daran, dass die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen ähnlich ist. Wären die Wechselwirkungen schwächer, wäre die Substanz ein Gas. Wären sie stärker, wäre die Substanz ein Kristall.

Merke

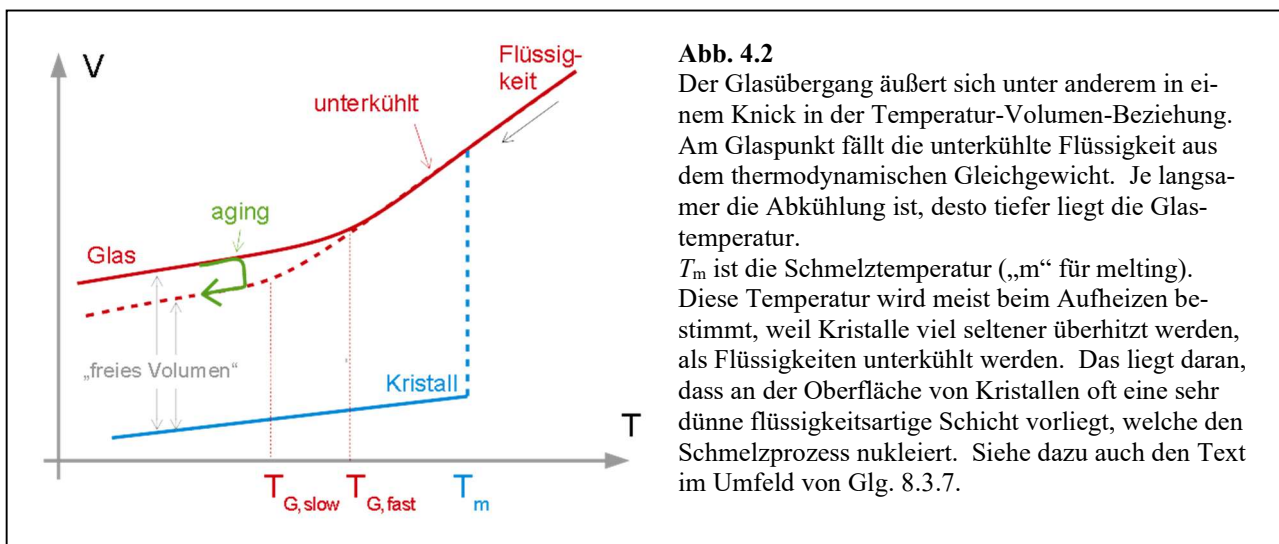
- Flüssigkeiten erreichen das thermodynamische Gleichgewicht. Flüssigkeiten verbinden Wechselwirkungen mit schneller Dynamik. Sie sind deshalb als Lösungsmittel in der Chemie von großer Bedeutung.
- In Flüssigkeiten besteht eine Nahordnung.
- Wasser ist aufgrund der Löslichkeit von Ionen, der H-Brücken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

⁷⁹ 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.

4.4 Gläser

Am kristallin-flüssig Übergang gibt es grundsätzlich Metastabilität auf beiden Seiten. Unterkühlte Flüssigkeiten sind aber wesentlich weitverbreiteter als überhitzte Kristalle, weil die Kristall-Nukleation relativ oft langsam ist. Manche Stoffe – insbesondere die ataktischen Polymere – haben sogar *eingefrorene* Unordnung, die eine Kristallisation völlig 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 Glas temperatur 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 hoher Temperatur), denn dort besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht (also ein wohldefinierter Ausgangszustand für das Experiment⁸⁰). 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, bleibt die Substanz flüssig und der Volumenschrumpf setzt sich gleichmäßig fort. Bei der Glas temperatur 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.^{81,82} Röntgen-Diffraktogramme an Gläsern zeigen keine Unterschiede zu Röntgen-Diffraktogrammen an Schmelzen. Weil der Glasübergang ein kinetischer Übergang ist, ist auch die Glas temperatur Kühlraten-abhängig: Je langsamer man kühlt, desto später verliert das Material die Fähigkeit zu relaxieren.



⁸⁰ 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.

⁸¹ Puristen vermeiden deshalb das Wort „Glasübergang“ und sprechen stattdessen vom „Glaspunkt“.

⁸² 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.

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. Deshalb sind Keramiken oft weiß.
- 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.
- Eine Besonderheit der metallischen Gläser: Weil die magnetische Domänenbildung mit magnetischem Pinning fehlt, sind die „bulk metallic glasses“ (BMGs) gute Weichmagneten. Beim Umschalten der Magnetisierung wird das Wandern von magnetischen Domänen unterbunden, was die dissipierte Energie senkt.
- 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. 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,⁸³ 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“.

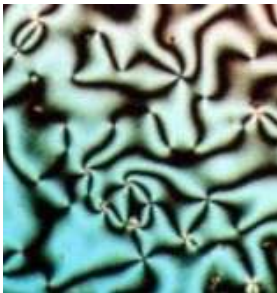


Abb. 4.3

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))

⁸³ Die zentrale Komponente ist der β -Quarz, auch „Hochquarz“. Dieser Kristall hat einen negativen Wärmeausdehnungskoeffizienten, wandelt sich aber normalerweise bei Raumtemperatur in den α -Quarz („Tiefquarz“) um. Kleine β -Quarz-Kristallite kann man aber in der Glaskeramik stabilisieren.

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 Stäbchen größer werden, wenn die Stäbchen 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.

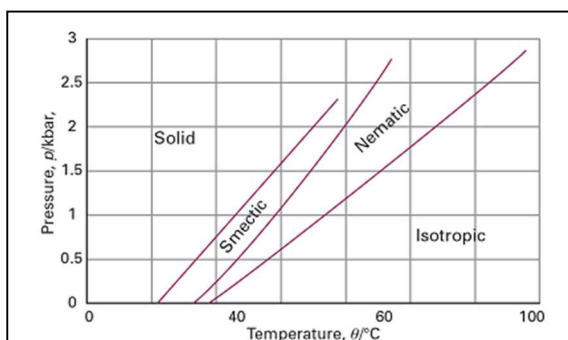


Abb. 4.4
Das Phasendiagramm des Flüssigkristalls Octylcyanobiphenyl (8CB, Abb. 4.5). Zwischen dem Kristall und der isotropen Flüssigkeit befinden sich zwei weitere, teilgeordnete Phasen. digitalfirst.bfwpub.com/qchem2e_impact_sections/impact_14_2.html
Basierend auf: R. Shashidhar, G. Venkatesh, *J. de Physique Colloque*, **40**, C3 (1979).

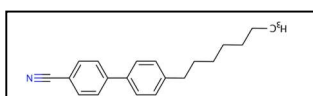


Abb. 4.5
Die Moleküle, die nematische Flüssigkristalle bilden, haben einen elongierten starren Kern und flexible Ketten. Die flexiblen Ketten streben nach Entropie und stören deshalb die Kristallisation. Gezeigt ist das Molekül 8CB (4-cyano-4'-octylbiphenyl). en.wikipedia.org/wiki/4-Cyano-4'-pentylbiphenyl

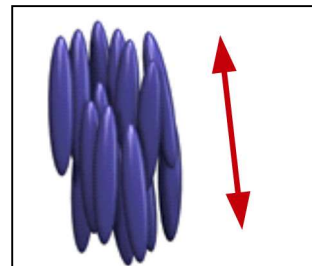


Abb. 4.6
In der nematischen Phase haben die Moleküle eine gemeinsame Vorzugsrichtung. Es gibt aber keinen „Pfeil“. „Oben“ und „Unten“ sind gleichwertig. en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal

Die thermotropen Nematene bestehen aus stäbchenförmigen Molekülen mit flexiblen Seitenketten (Abb. 4.5). Die flexiblen Seitenketten verhindern in einem bestimmten Temperatur-Bereich die Kristallisation.⁸⁴

⁸⁴ Auch durch Mischung verschiedener Moleküle kann man den Temperaturbereich der LC-Phase aufweiten. Das Stichwort ist hier die eutektische Mischung (Abschnitt 9.14). Die LC-Displays enthalten solche Mischungen, weil andernfalls der nematische Temperatur-Bereich nicht breit genug wäre.

Bei fast allen Nematen 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).

Nematen 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.
- Nematen sind quadrupolar geordnet, nicht dipolar.
- Nematen sind doppelbrechend und richten sich im elektrischen Feld aus. Die Kombination dieser beiden Eigenschaften wird im LC-Display genutzt.

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-Definition⁸⁵ 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, mesoskopische⁸⁶ 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.

Merke

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

⁸⁵ IUPAC steht für „International Union of Pure and Applied Chemistry“.

⁸⁶ 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.

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 Polymere 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).
- Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften von Polymeren ist die *Gummi-Elastizität*. So wie das Gas in eine Luftpumpe eine Kraft auf den Stempel ausübt, übt ein gestrecktes Polymer-Netzwerk eine Zugkraft auf die Halterung aus (Abb. 4.7). Die Gummielastizität erzeugt ein *entropische Kraft*,⁸⁷ weil die Streckung die Anzahl der zugänglichen Mikrokonformationen der Ketten senkt.

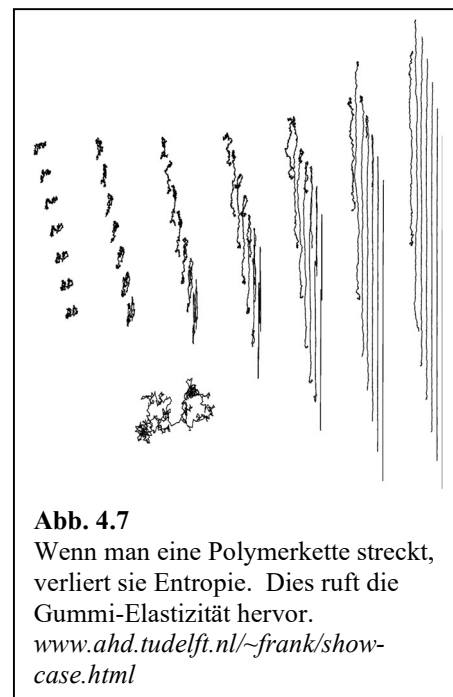


Abb. 4.7

Wenn man eine Polymerkette streckt, verliert sie Entropie. Dies ruft die Gummi-Elastizität hervor.
www.ahd.tudelft.nl/~frank/show-case.html

Merke

- Charakteristisch für die Polymere sind flexible lineare Ketten. Sie führen 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.⁸⁸ 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. Dann gibt es Grenzflächen-Effekte. Die Grenzfläche hat eine Energie, in Abb. 4.8 mit γ bezeichnet. Schließlich betrachten wir chemische Gleichgewichte.⁸⁹ Ein wichtiges chemisches Gleichgewicht ist die Autodissoziation von Wasser.

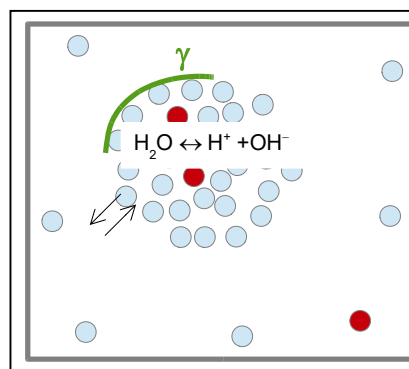


Abb. 4.8

In den späteren Teilen der Vorlesung wird die Gleichgewichts-Thermodynamik zur Beschreibung von koexistierenden Phasen, Mischungen und chemischen Gleichgewichten genutzt.

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

⁸⁷Genaugenommen ist es in beiden Fällen – Luftpumpe und Gummiband – nur dann eine rein entropische Kraft, wenn der Prozess isotherm geführt wird. Wenn er adiabatisch geführt wird, wird kinetische Energie in externe Arbeit gewandelt.

⁸⁸ 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 meisten technischen Kunststoffe sind additiviert, nicht jedoch Plexiglas. Plexiglas besteht aus weitgehend reinem Polymethylmethacrylat (PMMA).

⁸⁹ Elektrochemische Gleichgewichte streifen wir nur kurz im Umfeld von Abb. 5.18. Eine gründliche Behandlung würde eine Reihe von Komplikationen zutage fördern, denen wir ausweichen.

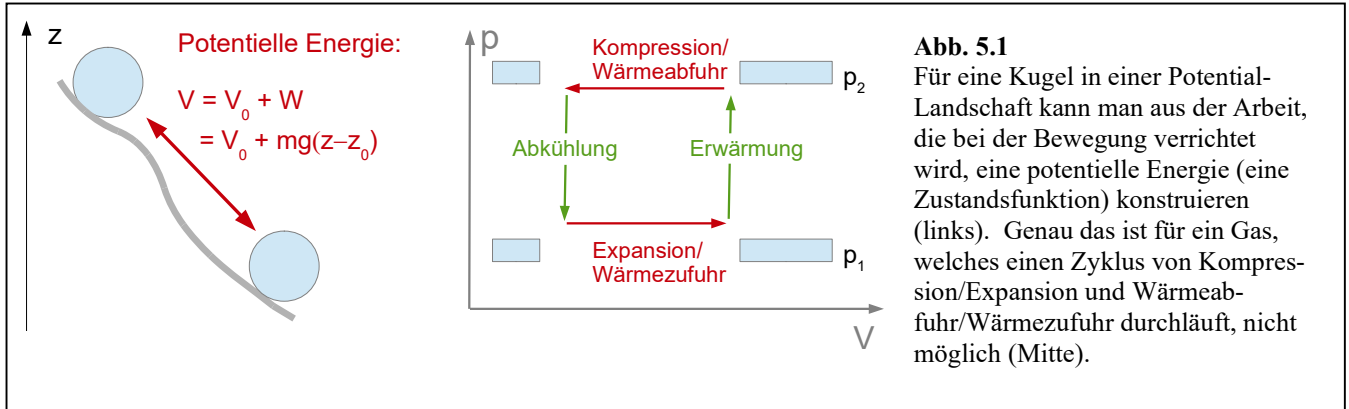
5 Die Konzepte der Gleichgewichts-Thermodynamik

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*. Arbeit soll in diesem Skript – wenn nicht explizit anders spezifiziert – immer mechanische Arbeit sein (Kraft längs des Wegs).⁹⁰ Andere Formen der Arbeit werden hier nicht betrachtet. Es gilt $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x}$. Wenn ein Volumen sich ausdehnt, ist dies ebenfalls mit einer Arbeit verbunden. Es dann $\delta W = -(\vec{F}/A) \cdot (A d\vec{x}) = -pdV$. A ist die Fläche. Das Minus-Zeichen wird gewählt, weil das System Arbeit an der Umgebung leistet.

Energie und Arbeit sind grundsätzlich verwandt. Betrachte die Kugel in Abb. 5.1 oben, die jemand einen 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). Man kann auch statt des Pendels ein schwingendes Masse-Feder-System betrachten. Dann ist die potentielle Energie eine elastische Energie in der Deformation der Feder.



Energien dieser Art gibt es auch auf mikroskopischer Ebene. Man spricht von der „Inneren Energie“. Die Innere Energie kann zunächst kinetischer und potentieller Natur sein, so wie beim Masse-Feder-System. Weiterhin kann es eine chemische Innere Energie sein. Elektrische und magnetische Formen der Inneren Energie werden hier nicht betrachtet. Es sollen sich in den betrachteten Stoffsystemen nirgendwo Kondensatoren aufladen und entladen.⁹¹ Nicht betrachtet wird weiterhin eine Energie in elektromagnetischen Wellen. Sie wird nicht betrachtet, weil sie unbedeutend klein ist.⁹²

⁹⁰ Es wird später auch die Rede von „elektrischer Arbeit“ sein, definiert über $\delta W_{\text{elec}} = \phi dq$ mit ϕ einer Potentialdifferenz und q einer Ladung.

⁹¹ Sowohl die potentielle Energie als auch die chemische Energie haben auf mikroskopischer Ebene einen elektrischen Anteil. Dieser soll separat von makroskopischen elektrischen Vorgängen stehen, die per Annahme ausgeschlossen sind.

⁹² In der Frühgeschichte des Universums hat die Energie im Photonengas das herbei geführt, was heute die „large scale structure of the universe“ ist. Der Prozess führt auch den Namen „baryonic acoustic oscillations“.

Auch in der Physikalischen Chemie ist in bestimmten Situationen Energie die Fähigkeit, Arbeit zu leisten. Ein Gas in einer Luftpumpe übt einen Druck auf den Kolben aus. Wenn man den Kolben expandiert, wird kinetische Energie, die in der Bewegung der Moleküle enthalten war, in externe Arbeit gewandelt. Dabei kühlt das Gas sich ab. Der Prozess ist reversibel. Wenn man komprimiert, steigt die Temperatur wieder an. Man darf aber bei dieser Betrachtung keinen Wärmeaustausch zwischen Luftpumpe und Umgebung zulassen. Wenn es einen solchen Wärmeaustausch gibt (das passiert oft), wird alles komplizierter. Die Innere Energie ist nicht immer gleich der Fähigkeit Arbeit zu leisten. Die Innere Energie muss oft durch die Freie Energie oder durch die Freie Enthalpie ersetzt werden

Den Weg von der Energie zur Freien Energie zeichnen wir im Folgenden in aller Gründlichkeit nach und sammeln dabei auch Argumente auf, die etwas am Rande liegen. Verwechseln Sie nicht den Unterschied zwischen Energie und Freier Energie 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 zweimal. 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.

Am Anfang der konzeptionellen Beschreibung muss ein mathematisches Argument stehen. Betrachten Sie die Zahlenebene in Abb. 5.2. Ein *Zustandsfunktion* ordnet jedem Ort in dieser Zahlenebene einen einzigen, festen Wert zu.⁹³ 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 p und T statt p und V 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 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 geschlossenen 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

⁹³ 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..

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.

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.

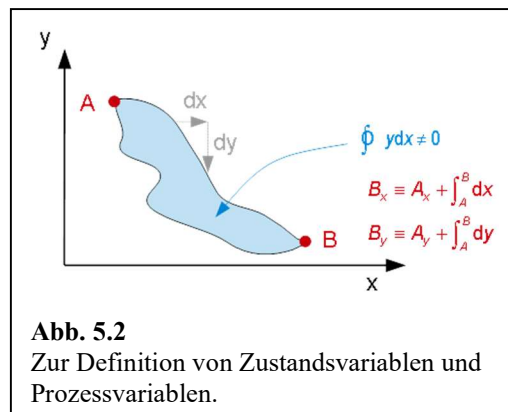
Kehren wir zurück zu dem Fall, in dem x das Volumen (V) ist und y der Druck (p) ist. Die Größe pdV hat in diesem Fall eine konkrete Bedeutung. pdV ist die infinitesimale Volumenänderungsarbeit, die das System leistet, wenn man es um eine kleines Stück in der pV -Ebene bewegt. Das Integral $\oint pdV$ 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 am 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 Volumenänderungsarbeit geleistet, denn das Volumen ist konstant. 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 Wärme einfließen.

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 durchläuft, *gewinnt* man dieselbe Arbeit, wenn man die Richtung wechselt. Wir haben eine Maschine gebaut, die für uns Arbeit verrichtet, wenn wir nur den Prozess günstig führen. Es handelt sich um eine Wärmekraft-Maschine, historisch zuerst realisiert als Dampfmaschine. Um deren Funktion zu verstehen, 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 Energie in der Wärme berücksichtigen muss, die mit der Umgebung ausgetauscht wurde.



Kasten 5.1

Infinitesimale Größen und totale Differentiale

Der Differentialquotient (z.B. dp/dV) hat ein gut nachvollziehbare Bedeutung. Es handelt sich um den Grenzfall von $\Delta p/\Delta V$ für den Fall, dass erstens ΔV klein ist, und dass zweitens das ebenfalls kleine Δp im Wesentlichen proportional zu ΔV ist. Wie groß genau ΔV ist, ist dann für die Berechnung der Quotienten irrelevant.

Es kamen schon verschiedentlich Terme der Form dp oder dV vor, ohne dass diese Teil eines Differentialquotienten gewesen wären. Auf mathematischer Ebene benötigt die Definition dieser infinitesimalen Größen einen gewissen Aufwand, den wir nicht treiben. Für uns sind dies einfach sehr kleine Änderungen. Hier soll begründet werden, warum infinitesimalen Größen in der Physikalischen Chemie so wichtig sind.

In der PC sucht man bisweilen eine Beschreibung der Konsequenzen eines Prozesses ohne dass die Natur des Prozess spezifiziert wäre. Der Prozess könnte eine chemische Reaktion, ein elektrischer Heizvorgang, eine Phasenumwandlung, oder auch ein Verbrauch elektrischer Energie sein. Dann ist nicht immer klar, welche Größe im Nenner des Differentialquotienten steht. Es könnte eine kleine Stoffmenge dn oder auch eine kleine elektrische Energie dE_{elek} sein.

Wenn man den Nenner nicht kennt... lässt man ihn einfach weg. Dann hat man eine Prozess-unabhängige Beschreibung gefunden. Das, was vormalig der Zähler war (dp in dem Beispiel oben), ist dann ein „totales Differential“. Totale Differentiale darf man nur von Zustandsgrößen bilden, nicht von Prozessgrößen. Nur für Zustandsgrößen vertauschen die gemischten zweiten Ableitungen (Abschnitt 13.5). Wenn die gemischten zweiten Ableitungen nicht vertauschen, führt das Rechnen mit totalen Differentialen zu Inkonsistenzen.

In der Physikalischen Chemie ist das totale Differential eine kleine Änderung einer Zustandsgröße, mit der man in etwa 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. Wenn man schreibt „ $dx = dy$ “ besteht das Vorverständnis, dass dy automatisch um einen Faktor 2 kleiner wird, denn dx dies tut. Dieses Vorverständnis macht bei „ $dx = y$ “ keinen Sinn.

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 ein System von Rollen eine Strömung in einer Flüssigkeit. Am Ende des Experiments hatte sich die Flüssigkeit aufgrund der viskosen Reibung erwärmt. Dieses Ergebnis führt – auf dem Umweg über die Wärmemenge – zur Energie-Erhaltung.⁹⁴

Eine Komplikation bei den Jouleschen Experimenten ist der Umstand, dass die erzielte Temperatur-Differenz nicht für alle Arbeitsmedien die gleiche ist. Um den Zusammenhang von Reibungswärme 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.⁹⁵ Wenn man die materialabhängige spezifische Wärmekapazität akzeptiert, ist der Weg zum Ersten Hauptsatz frei. Man definiert zunächst die Wärmemenge Q differentiell über die Relation

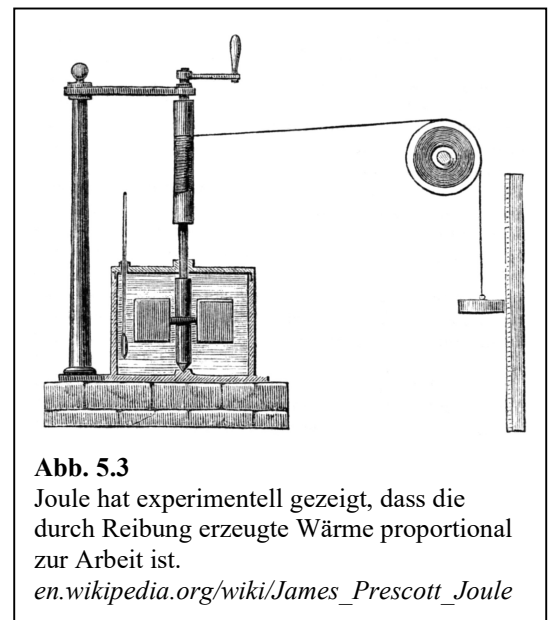


Abb. 5.3

Joule hat experimentell gezeigt, dass die durch Reibung erzeugte Wärme proportional zur Arbeit ist.

en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule

⁹⁴ Archimedes kannte Kräfte und insbesondere das Hebelgesetz, nicht aber die Energie. Vor Joule war das, was heute Energie heißt, als eine Erhaltungsgröße in der Planetenbewegung aufgetreten. Young führte im Jahr 1807 das Wort Energie ein und meinte damit eine kinetische Energie.

⁹⁵ Wasser hat eine spezifische Wärmekapazität von 4.18 J/(g K). Früher wurde diese Wärmemenge auch als eine Kalorie bezeichnet, wobei verschiedene Definitionen der Kalorie gab.

$$\delta Q := C_V dT$$

Es wurde geschrieben δQ statt dQ , um anzudeuten, dass Q eine Prozessgröße ist.⁹⁶ (δQ ist kein „totales Differential“, Abschnitt 13.5) C_V ist die Wärmekapazität, wobei das Subskript V anzeigt, dass die Erwärmung bei konstantem Volumen stattfinden soll.⁹⁷

Joule definiert die Innere Energie U differentiell als

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

Auch δW ist kein totales Differential, denn die Arbeit ist (wie in Abb. 5.1 unten gezeigt) ebenfalls eine Prozessgröße. Die Jouleschen Experimente besagen, dass die Energie eine Erhaltungsgröße ist. Diese Aussage gilt heute als der erste Hauptsatz der Thermodynamik. Weiterhin ist die Innere Energie eine Zustandsgröße.

Joule hat Reibungsarbeit an einer Flüssigkeit geleistet. Betrachte stattdessen eine Volumenänderungsarbeit an einem Gas δW , gegeben als

$$\delta W = -pdV$$

Das Minus-Zeichen tritt auf, weil das System Arbeit an der Umgebung leistet. Wenn der Prozess adiabatisch (ohne Austausch von Wärme mit der Umgebung) abläuft, sinkt bei der Expansion die Innere Energie (Glg. 5.2.2 mit $\delta Q = 0$). Um die vormalige Temperatur wiederherzustellen, muss eine Wärmemenge zugeführt werden, die vom Betrag so groß ist wie δW . So muss es sein, denn U ist Zustandsgröße.

Merke

- Die Summe aus Arbeit und Wärme ändert die Innere Energie U .
- U ist eine Zustandsfunktion.
- U ist erhalten, solange nicht von außen Energie zugeführt oder abgeführt wird.

5.3 Der Carnot-Wirkungsgrad

Wir geben zunächst einen Überblick über die Argumente, die im Folgenden erarbeitet werden. Wärmekraft-Maschinen sind sicherlich wichtig 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.⁹⁸ Es zeigen dann relativ elementare Überlegungen, dass für das 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 und T_{hot} der höheren Temperatur. Der Wirkungsgrad ist der Quotient aus der entzogenen Arbeit und der im ersten Teilschritt (bei hoher Temperatur) übertragenen Wärmemenge.

⁹⁶ Man sollte also bei „Wärme“ immer an „Wärmeübertrag“ denken, niemals an „Wärmeinhalt“. Ein „Wärmeinhalt“ macht nur Sinn, wenn das Arbeitsmedium keine Volumenänderungsarbeit leisten kann.

⁹⁷ Es wird in der Praxis etwas häufiger bei konstantem Druck (bei 1 bar) erwärmt als bei konstantem Volumen, aber hier wird aus didaktischen Gründen mit konstantem Volumen argumentiert.

⁹⁸ Hier wird ein Vorgriff auf Abschnitt 7.7 gemacht. Prozesse ohne Austausch von Wärme mit der Umgebung heißen „adiabatisch“.

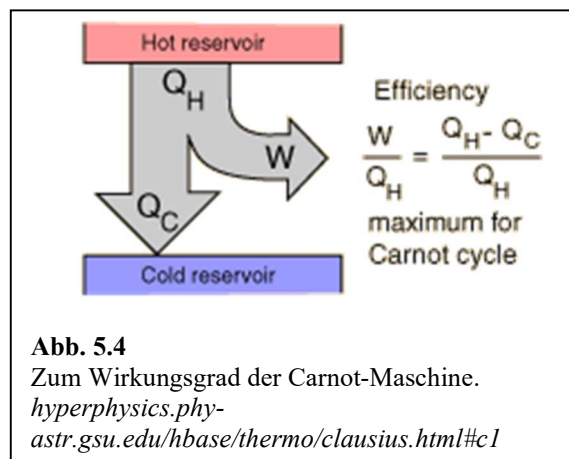
Wir bleiben bei dieser Prozessführung (T konstant in zwei von vier Schritten, $\delta Q = 0$ in den beiden anderen Schritten), lassen aber als Prozess-Medien auch reale Gase (oder – zumindest im Prinzip – beliebige andere Medien) zu.⁹⁹ Dann ist die Rechnung, die für das ideale Gas zum Wirkungsgrad $\Delta T/T_{hot}$ führte, 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. Achtung: 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. Das Verbot des Perpetuum Mobile zweiter Art hat zur Konsequenz, dass *alle* reversibel arbeitenden Wärmekraft-Maschinen den Wirkungsgrad $\eta_{rev} = \Delta T/T_{hot}$ haben. Wir brauchen die Rechnung also nicht für das reale Gas wiederholen. Wir können den für das ideale Gas errechneten Wirkungsgrad auf alle Medien ausdehnen. Wir können ihn – grundsätzlich – auch auf alle anderen Kreisprozesse ausdehnen, müssen aber die komplizierte Algebra im Auge behalten. Andere Kreisprozesse haben nicht nur zwei Temperaturen T_{hot} und T_{cold} . Man muss sie in Carnot-Prozesse zerlegen und deren Wirkungsgrade korrekt aufaddieren. Dem weichen wir aus und betrachten nur Carnot-Prozesse. Nochmals: $\Delta T/T_{hot}$ ist erstens der maximale Wirkungsgrad von Carnot-Prozessen und es ist zweitens der Wirkungsgrad *aller reversiblen* Carnot-Prozesse. Wärmekraft-Maschinen mit einem Wirkungsgrad geringer als $\Delta T/T_{hot}$ arbeiten irreversibel.

Wenn alle reversiblen Carnot-Prozesse genau diesen einen Wirkungsgrad haben, muss dies einen tiefen 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 $\eta_{rev} = \Delta T/T_{hot}$.
- Weil es kein Perpetuum Mobile zweiter Art gibt, ist der Wirkungsgrad *aller reversiblen* Carnot-Prozesse $\eta_{rev} = \Delta T/T_{hot}$.
- Dieses universelle Gesetz ist die Konsequenz der Tatsache, dass für reversible Prozesse die Entropie (eine neue Zustandsgröße) erhalten ist.

Carnot hat den Schritt zur 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. 5.5). 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. 5.5 oben rechts angegeben. Sie sind gleich groß, weil die



⁹⁹ Während des technisch bedeutsamen Rankine-Prozesses geht das Prozess-Medium zwei Mal durch die Flüssig-Gas-Koexistenz. Im Verbrennungsmotor 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. 5.4 nochmals illustriert.

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

Glg. 5.3.1

$$W_{AB} = -\int_A^B p dV = -\int_A^B \frac{nRT_h}{V} dV$$

$$= -nRT_h (\ln V_B - \ln V_A) = -nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$$

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

Glg. 5.3.2

$$U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = 0$$

und deshalb

Glg. 5.3.3

$$Q_{AB} = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Analog ergibt sich für die Strecke CD

Glg. 5.3.4

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

Weil in den beiden adiabatischen Schritten keine Wärme übertragen wird, gilt

Glg. 5.3.5

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

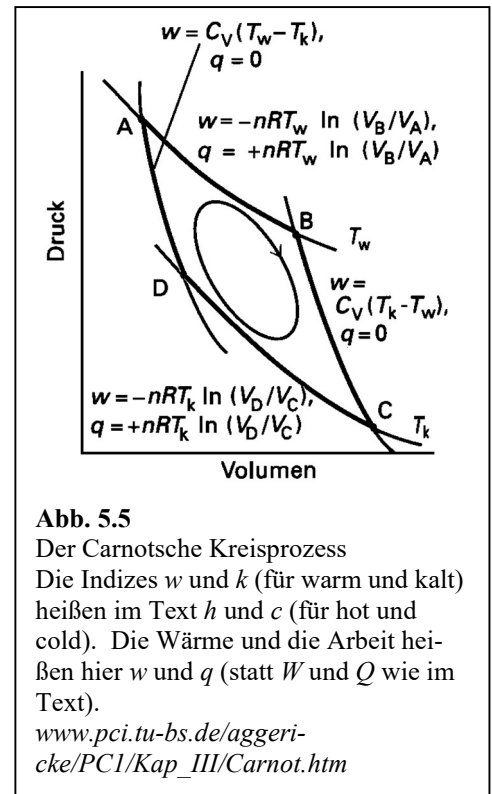


Abb. 5.5

Der Carnotsche Kreisprozess

Die Indizes w und k (für warm und kalt) heißen im Text h und c (für 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

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, dass die beiden in Glg. 5.3.6 auftretenden Quotienten 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.

Kasten 5.2 : Skaleninvarianz und Potenzgesetze

Die Relation $VT^\beta = \text{const}$ hat ihre Ursache in einer Skaleninvarianz. Skaleninvarianz führt stets zu einem Potenzgesetz, in diesem Fall das Gesetz

$$V/V_0 = (T/T_0)^{-\beta}$$

Im log-log Plot entsteht eine Gerade, denn

$$\log(V/V_0) = -\beta \log(T/T_0)$$

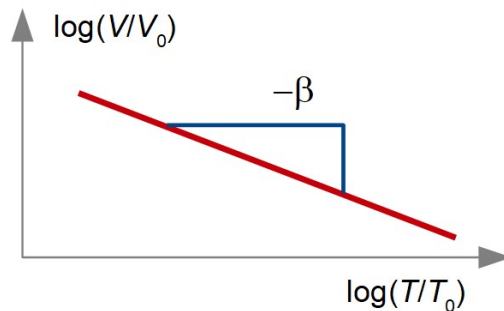
Aus dem Exponenten wird nach dem Logarithmieren ein Vorfaktor. Es wird sich später zeigen, dass $\beta = f/2$ mit f der Anzahl der Freiheitsgrade. Der Wert von β ist hier aber unerheblich.

Eine Skaleninvarianz besagt, dass es keine charakteristische Temperatur und kein charakteristisches Volumen gibt. Man könnte T_0 und V_0 für solche Größen halten. Das sind sie nicht, denn man kann beide gemeinsam ändern, ohne dass das Gesetz sich ändern würde:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{T}{T_0} \frac{T_0}{T_0^*} \right)^{-\beta} = \left(\frac{T}{T_0^*} \right)^{-\beta} \left(\frac{T_0}{T_0^*} \right)^{-\beta}$$

$$\frac{V}{V_0^*} = \frac{V}{V_0 \left(\frac{T_0^*}{T_0} \right)^{-\beta}} = \left(\frac{T}{T_0^*} \right)^{-\beta}$$

T_0^* und V_0^* sind neue Referenz-Größen. Es sind keine charakteristischen Größen.



Nur die Potenzgesetze sind skaleninvariant. Ein Gesetz, welches eine transzendente Funktion des Volumens (wie log, exp, sin oder tan) enthält, darf nie eine Dimension im Argument enthalten. Es muss stets durch eine andere dimensionsbehaftete Größe geteilt werden. Diese ist dann charakteristisch. (Beispiel: $\exp(-t/\tau)$ mit τ der charakteristischen Zerfallszeit). Auch das Gesetz $T/T_0 = A + BV$ enthält ein charakteristisches Volumen. A/B hat die Dimension m^3 und ist damit ein charakteristisches Volumen.

Es wird sich in Abschnitt 7.7 zeigen, dass $\beta = f/2$ mit f der Anzahl der „Freiheitsgrade“. Der Wert von β ist aber an dieser Stelle irrelevant. Relevant ist lediglich, dass es sich um ein Potenzgesetz handelt. Es muss sich um ein Potenzgesetz handeln, weil es für ideale Gase kein charakteristisches Volumen und keine charakteristische Temperatur gibt. Wenn es irgendein anderes Gesetz wäre, könnte man aus dem Gesetz eine charakteristische Temperatur oder ein charakteristisches Volumen ableiten (Kasten 5.2).

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

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

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

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

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

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

Glg. 5.3.11

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

η ist der berühmte *Carnot-Wirkungsgrad*.

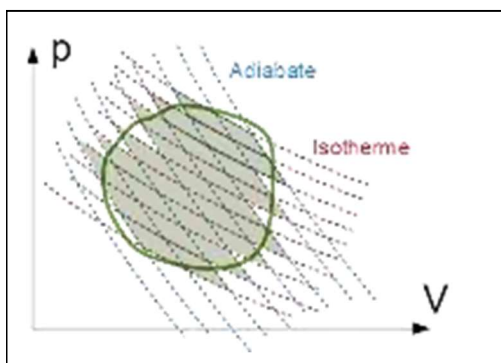


Abb. 5.6

Eine Kreisprozess, welcher nicht wie der Carnot-Prozess aus je zwei isothermen und adiabatischen Prozessen aufgebaut ist, kann als eine Zusammenlagerung vieler Carnot-Prozesse approximiert werden.

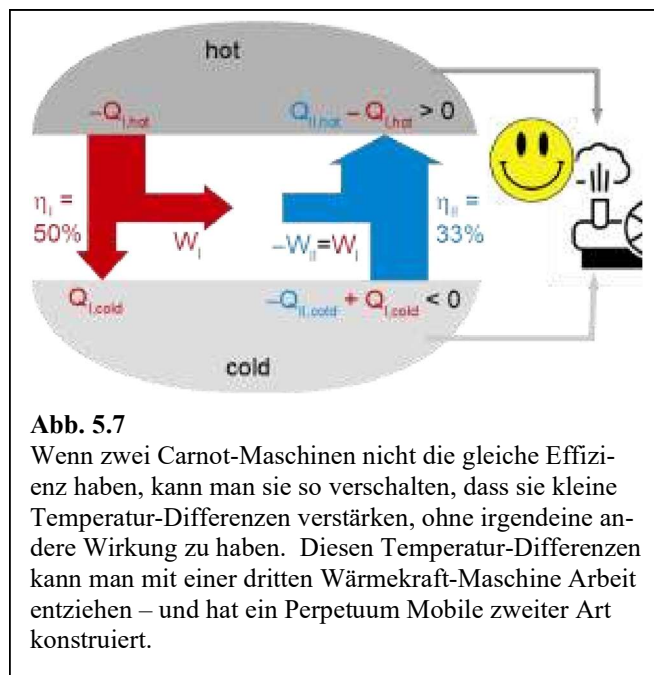


Abb. 5.7

Wenn zwei Carnot-Maschinen nicht die gleiche Effizienz haben, kann man sie so verschalten, dass sie kleine Temperatur-Differenzen verstärken, ohne irgendeine andere Wirkung zu haben. Diesen Temperatur-Differenzen kann man mit einer dritten Wärmekraft-Maschine Arbeit entziehen – und hat ein Perpetuum Mobile zweiter Art konstruiert.

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

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

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 5.16). 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 Reservoire, zwischen denen stets spontan eine Temperaturdifferenz erzeugt wird, eine dritte Wärmekraft-Maschine anschließen und so Arbeit aus Wärme erzeugen (statt Arbeit aus einem Wärmeübertrag zu erzeugen, letzteres erlaubt). Dies 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 6.2.6).
- Wikipedia nennt Heron von Alexandria als den ersten Konstrukteur einer Wärmekraft-Maschine.¹⁰⁰ 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. Die Plattentektonik und Bewegung der Atmosphäre werden 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 $\eta_{rev} = \Delta T/T_{hot}$.

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)

¹⁰⁰ de.wikipedia.org/wiki/Heron_von_Alexandria

Glg. 5.4.1

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

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

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

Glg. 5.4.2

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

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

Glg. 5.4.3

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

dann ist das Kreis-Integral über dS null:

Glg. 5.4.4

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

Die Entropie ist deshalb eine Zustandsgröße.¹⁰¹

Wir brauchen später die Änderung der Entropie auf dem Weg von A nach B, ΔS_{AB} . Es gilt

Glg. 5.4.5

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

Wenn man dieses Argument zum ersten Mal durchdenkt, mag es als ein 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.

¹⁰¹ Der Carnot-Prozess läuft quasi-statisch ab. Das System ist stets nahe am Gleichgewicht. Die Entropie ist aber auch dann eine Zustandsgröße, wenn das System nicht im Gleichgewicht ist. Auch das Gas, welches sich in Abb. 5.10 oben durch eine kleine Öffnung hindurch in einen leeren Raum hinein ausdehnt hat, eine Entropie.

Die Entropie S ist die zur Temperatur T konjugierte extensive Größe. Wenn zwei Systeme in ein thermisches Gleichgewicht¹⁰² miteinander treten, tauschen sie solange untereinander Entropie aus, bis die Temperatur in beiden Systemen gleich ist.¹⁰³ Genauso wie man für die Volumenänderungsarbeit schreibt $\delta W = -pdV$, schreibt man für die Wärme $\delta Q = TdS$. Es ist eine 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 konstant oder nimmt zu“) wird dann gern plausibel gemacht dahingehend, dass die Unordnung mit der Zeit zunehme 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. Gemäß der Quantenmechanik gibt es für jedes abgeschlossene System eine wohlbestimmte Anzahl von Mikrozuständen.¹⁰⁴ Ein Mikrozustand legt die Gesamtheit aller mikroskopischen Sachverhalte fest. Er legt auch die

zugehörigen makroskopischen Sachverhalte fest, aber die Informationstiefe geht über die Informationstiefe in den Makroparametern weit hinaus. Es gibt eine gewisse Anzahl von Mikrozuständen, die mit gegebenen makroskopischen Randbedingungen (Druck, Volumen, Magnetisierung, ...) verträglich sind.¹⁰⁵ Diskrete Zu-

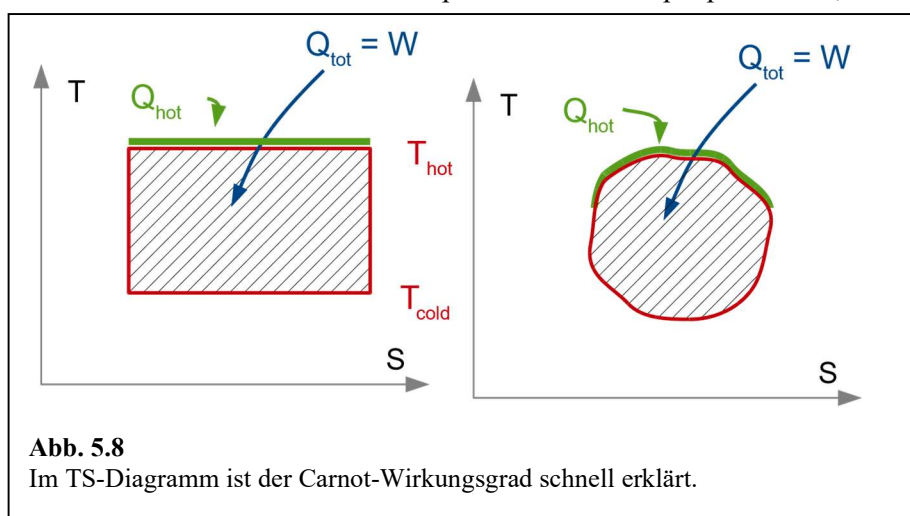


Abb. 5.8
Im TS-Diagramm ist der Carnot-Wirkungsgrad schnell erklärt.

¹⁰² Beachten Sie den Unterschied zwischen einem thermischem und einem thermodynamischem Gleichgewicht.

¹⁰³ 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 Zustandsgröße. 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.

¹⁰⁴ Wir gleiten hier über Komplikationen hinweg. Die Diskretheit von Zuständen kennt man von den Orbitalen aus der Atomphysik. Diese Orbitale kann man aber in vielerlei Weise überlagern (superponieren). Dass dies nichts an der absoluten Definition der Entropie in der Quantenmechanik ändert, wird im Rahmen des sogenannten „Dichtematrix-Formalismus“ begründet. Der Dichtematrix-Formalismus klärt auch die Rolle der Verschränkungen – letzteres ein diffiziles Thema.

¹⁰⁵ Die Anzahl der Mikrozustände, die „mit den gegebenen makroskopischen Randbedingungen verträglich sind“, hängt grundsätzlich davon ab, wie genau man die makroskopischen Randbedingungen kennt. Die Breite des betreffenden Intervalls spielt aber für die Entropie keine Rolle. Dies wird in Kapitel 2.2.1 des Lehrbuchs von Schwabl (Fußnote 6) begründet. Es spielt eine Rolle, dass in hochdimensionalen Räumen (wie dem Phasenraum, in dem die Orte und Impulse aller N Teilchen gemeinsam zu $6N$ Dimensionen führen, Abschnitt 12.3) nahezu alle Mikrozustände, die sich innerhalb einer Kugel befinden, extrem nahe an der Oberfläche dieser Kugel liegen. Wenn die Mikrozustände, die mit den makroskopischen Randbedingungen verträglich sind, innerhalb einer Kugelschale mit der Dicke Δ liegen, spielt der Wert von Δ fast keine Rolle, weil fast alle Zustände an der Außenkante der Schale liegen.

stände kennt man 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. 5.4.6

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

Diese Formel führt auch den Namen „Boltzmann-Formel“. Die Boltzmann-Formel ist axiomatisch. Für das Gas kann man sie mit Glg. 5.4.5 motivieren. Der Faktor k_B sorgt dafür, dass die Temperatur später die Einheit von Kelvin erhält. Bisweilen schreibt man auch

Glg. 5.4.7

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

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

Warum wählt man in der Definition den Logarithmus? Zentral ist die Anzahl der Mikrozustände. Wenn alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind, ist der Makrozustand mit den meisten zugeordneten

Kasten 5.3: Randbemerkungen zu verschränkten Quantenzuständen

Die Entropie quantifiziert behebbares Unwissen. Hypothetische Antworten auf unbeantwortbare Fragen lassen die Anzahl der Mikrozustände nicht ansteigen.

Zunächst zwei bekannte Beispiele

- Ein Laserstrahl mit einer Polarisation bei 45° kann man als eine kohärente Superposition von zwei Strahlen mit den Polarisationen von 0° und 90° auffassen. Trotzdem kann keine Rede davon sein, dass manche Photonen unter 0° polarisiert seien und andere unter 90° . Dies wären zwei separate Mikrozustände. Es ist aber jedes Photon in einem einzigen Mikrozustand.
- Aufgrund der Unschärferelation kann man Ort und Impuls eines Teilchens nicht simultan mit beliebiger Genauigkeit erfragen. Wenn man einer Schar von Elektronen (fälschlicherweise, in Gedanken) eine Schar von sehr genauen Ort-Impuls-Kombinationen zuweisen würde, könnte man diese als mehrere Mikrozustände missverstehen. Wie gesagt: Dies wäre ein Missverständnis.

In diesem Sinne können auch zwei Partikel in einem einzigen Mikrozustand sein. Sie sind dann *verschränkt*. Ein Beispiel sind ein Paar von Photonen, die über parametrische Fluoreszenz erzeugt wurden. Diese beiden Photonen sind senkrecht zueinander polarisiert. Ob dies wirklich so ist, kann man prüfen, indem man die parametrische Fluoreszenz rückwärts durchläuft. Wenn es so ist, wird aus diesen beiden Photonen wieder ein einziges. Die Winkel der Polarisation von Photon A und Photon B *einzel*n sind aber nicht sinnvoll erfragbar. Normalerweise würde man den zwei Photonen vier Mikrozustände zuordnen, nämlich die Zustände $(0^\circ, 0^\circ)$, $(0^\circ, 90^\circ)$, $(90^\circ, 0^\circ)$ und $(90^\circ, 90^\circ)$. (Über die Möglichkeit von Polarisationen $\neq 0^\circ$ oder 90° gehen wir hinweg.) Die beiden Zustände $(0^\circ, 90^\circ)$ und $(90^\circ, 0^\circ)$ bilden aber einen einzigen Mikrozustand von der Form $(0^\circ, 90^\circ) + (90^\circ, 0^\circ)$. Eine wohldefinierte Polarisation der einzelnen Photonen würde sich erst bei einem Mess-Prozess einstellen. Dieser würde aber das System verändern. Er würde System-Eigenschaften herstellen, die es vor Messung nicht gab.

In Abschnitt 2.1 wurde gesagt, dass sich am Anfang einer thermodynamischen Betrachtung alle Beobachter auf einen gemeinsamen Makro/Mikro Unterschied einigen müssen (ein gemeinsames „Relevanzkonzept“ wählen müssen). Eine ähnliche Sonderrolle des Beobachters tritt ein, wenn man sich einigt, Verschränkungen zu ignorieren. Das ist oft sinnvoll – verändert aber die Entropie.

Das Beispiel der parametrischen Fluoreszenz suggeriert, dass Verschränkungen nur unter speziellen Bedingungen vorkommen würden. Verschränkungen sind aber häufig.

Der Multiplikativität der Anzahl der Mikrozustände beim Zusammenfügen von Systemen liegt eine Entscheidung dahingehend zugrunde, dass man beim Abzählen der Mikrozustände des Gesamtsystems Verschränkungen ignoriert.

Mikrozuständen der wahrscheinlichste Makrozustand. Könnte man die Entropie nicht auch als Ω selbst definieren? Das könnte man tun, aber dann wäre die Entropie keine extensive Variable. Wenn man zwei Systeme A und B zusammenführt, ist die Gesamt-Anzahl der Zustände der kombinierten Systems das Produkt aus Ω_A und Ω_B . 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 Zustände¹⁰⁶), 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 nicht trivial.

Quantenmechanische Verschränkungen können die Multiplikatitivität der Anzahl der Mikrozustände beim Zusammenfügen von System in Frage stellen, Kasten 5.3. Weil (genauer: wenn) Ω *multipliativ* unter Zusammenfügung von Systemen ist,¹⁰⁷ ist Ω nicht extensiv. 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 $S_{tot} = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B(\ln \Omega_A + \ln \Omega_B) = S_A + S_B$.¹⁰⁸

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.¹⁰⁹ Die Entropie ist null, wenn das System nur einen Mikrozustand hat ($k_B \ln(1) = 0$).
- Es ist klar, warum die Entropie niemals abnimmt (Abschnitt 5.8).
- 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“ (Kasten 5.3). Je größer die Anzahl der Mikrozustände, desto größer unser Unwissen.

Bisweilen sind nicht alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich. Das ist z.B. der Fall, wenn man statt eines vollständig abgeschlossenen Systems ein System in einem thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung¹¹⁰ betrachtet. Dann sind die Mikrozustände mit hoher Energie relativ unwahrscheinlich. So sagt es die

¹⁰⁶ Es wurden drei Spins gewählt statt zwei Spins, weil die Zahl 4 zufällig auch die Summe $2+2$ ist. Drei Spins sind ein günstigeres Beispiel. Die Zahl 8 ist nicht die Summe $2+2+2$, sondern das Produkt $2 \cdot 2 \cdot 2$.

¹⁰⁷ Die Multiplikatitivität führt schnell zu sehr großen Zahlen. Einen gewissen Bekanntheitsgrad hat die Penrose-Zahl erlangt. Sie beträgt $10^{10^{123}}$. Die Penrose-Zahl benennt die Anzahl der denkbaren Mikrozustände im Universum. Beachten Sie: Es gibt zwar etwa 10^{80} Atome im Universum, aber die vielen Mikrozustände sind nur gedachte Möglichkeiten. Das Universum ist in einem einzigen Mikrozustand.

Die Entstehung so großer Zahlen heißt in anderem Kontext "kombinatorische Explosion". Anderen kombinatorischen Explosionen unterliegen die denkbaren Verläufe eines Schachspiels (10^{120}) oder die denkbaren Moleküle mit höchstens 30 Atomen, wobei nur die Atome H, C, N, O und S zugelassen sind (10^{63}). Solche extrem großen Möglichkeitsräume spielen eine gewisse Rolle bei der Emergenz. Unter den 10^{120} Spielverläufen des Schachs gibt es immer noch sehr viele, die in einem bestimmten Sinn interessant sind und die in Schachbüchern besprochen werden. Der Inhalt der Schachbücher ist emergent. Die Strategie für ein gutes Schachspiel ruht zwar letztlich auf dem elementaren Regeln, aber auf einer höheren Ebene kommen weitere Regeln hinzu.

¹⁰⁸ Der Logarithmus in Glg. 5.4.6 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 (Abschnitt 5.14). Nochmals: Er entsteht, weil die Anzahl der Mikrozustände multiplikatitiv unter Zusammenfügung von Systemen ist.

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

¹⁰⁹ 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.

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.

¹¹⁰ Eine Umgebung ist ein unendliches Reservoir – von was auch immer. Im Falle des thermischen Gleichgewichts ist die Umgebung ein unendliches Wärmereservoir. Die Temperatur der Umgebung steigt nicht merklich an, wenn man ihr Wärme zuführt oder ihr Wärme entzieht

Boltzmann-Verteilung (Abschnitt 5.13). Gibbs hat die Boltzmannsche Definition der Entropie aus Glg. 5.4.6 auf diesen Fall erweitert. Man schreibt zunächst Glg. 5.4.6 um zu

Glg. 5.4.8

$$S := k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{1}{p} = -k_B \ln(p)$$

$p = 1/\Omega$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der betreffende Mikrozustand eingenommen wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist – so die Annahme – für alle Mikrozustände gleich groß und deshalb gegeben als $1/\Omega$. Gibbs lässt die Annahme der Gleichverteilung fallen und postuliert variable Wahrscheinlichkeiten p_i . Weiterhin ersetzt Gibbs in der Definition der Entropie den $\ln(p)$ durch den seinen Mittelwert $\langle \ln(p) \rangle$:

Glg. 5.4.9

$$S := -k_B \langle \ln(p) \rangle$$

Wenn man den Mittelwert aus den einzelnen Wahrscheinlichkeiten p_i errechnet, findet man

Glg. 5.4.10

$$S = -k_B \sum p_i \ln(p_i)$$

Beweisen Sie, dass aus der Glg. 5.4.10 die Glg. 5.4.6 resultiert, wenn alle p_i gleich groß sind.

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 für abgeschlossene Systeme absolut definiert über die Relation $S_s := k_B \ln \Omega_s$ mit Ω_s der Anzahl der Mikrozustände, die mit den makroskopischen Randbedingungen „s“ verträglich sind.
- 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.

5.5 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. Dies Konzept kann man auch auf andere Informationsträger wie z.B. die DNA anwenden. Natürlich ist es in der Informationstheorie komplizierter. Die Buchstaben und Worte treten nicht alle mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf und die Buchstaben stehen in Beziehung zueinander. Deshalb sind Rechtschreibfehler oft kein Problem. In der Kryptographie versucht man, die Nachricht soweit zu verändern, dass die Nachricht dem Lauscher als ein Zufallsprodukt erscheint. Die Entropie stellt einen Zusammenhang her zwischen hoher Literatur, Kryptographie, Informatik, Evolution ... und der Physikalischen Chemie.

Merke

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

5.6 Die Entropie des idealen Gases

Die Entropie des idealen Gases kann man nur quantenmechanisch errechnen. Gemäß Sackur und Tetrode ist das Ergebnis

Glg. 5.6.1

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

Im Nenner steht die thermische Wellenlänge Λ , gegeben als

Glg. 5.6.2

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

m ist die Masse des Moleküls. Man darf sich Λ als ein Maß für den Durchmesser der Wellenpakete vorstellen.¹¹¹ 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. 5.6.1 um gemäß

Glg. 5.6.3

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

Der erste Term rechts quantifiziert die Positions-Unordnung. Der zweite Term quantifiziert die Unordnung in den Impulsen. (Die physikalische Dimension von $2\pi mk_B T$ entspricht dem Quadrat eines Impulses.) Der dritte Term trägt dem Umstand Rechnung, dass man in der Quantenmechanik manche Fragen nicht stellen darf. Insbesondere kann man Positionen und Impulse von Partikeln gemäß der Unschärfe-Relation nicht gleichzeitig beliebig genau erfragen. Die Unschärfe-Relation besagt $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ mit $\hbar = h/(2\pi)$. Der $\ln(h)$ in Glg. 5.6.3 geht auf das h in der Unschärfe-Relation zurück. Hypothetische Antworten auf verbotene Fragen müssen aus der Entropie herausgerechnet werden. Der vierte Term berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Partikel (Abschnitt 9.4). $N(\ln N - 1)$ ist gemäß der Stirling-Approximation in etwa der Logarithmus von $N!$, letzteres die Anzahl der Möglichkeiten, N Partikel miteinander zu vertauschen (die Anzahl der „Permutationen“). Der Term $3/2$ soll hier unkommentiert bleiben.

Wir gehen aus von Glg. 5.6.1 und betrachten Entropie-Differenzen zwischen Zuständen, die sich im Volumen unterscheiden. Man findet

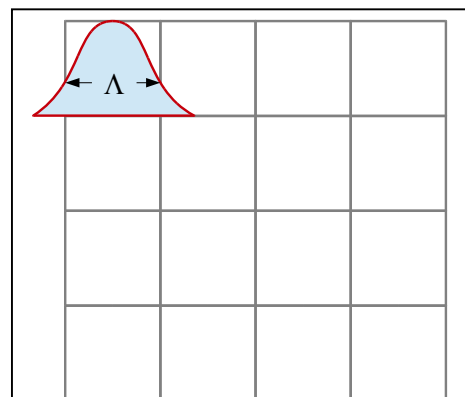


Abb. 5.9

Die Anzahl der Mikrozustände des Gases ist proportional zum Volumen geteilt durch Λ^3 mit Λ der thermischen Wellenlänge, letztere in etwa die Ausdehnung eines Wellenpakets aus der Quantenmechanik.

¹¹¹ „Wellenlänge“ ist ein etwas unglücklich gewählter Terminus. Λ ist in etwa der Durchmesser des Wellenpakets, wenn die Kohärenzlänge klein ist, wenn also das Wellenpaket nur wenige Wellenzüge enthält. Für Stickstoff bei Raumtemperatur ist $\Lambda \approx 2 \cdot 10^{-11}$ m. Übungsaufgabe: Errechnen Sie Entropie pro mol eines Stickstoff-Gases bei Umgebungsbedingungen in Einheiten von R (Antwort: $18 R$).

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

Genau dieses Ergebnis haben wir auch schon bei der Betrachtung des Carnot-Prozesses gefunden (Glg. 5.4.1).

5.7 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. 5.7.1

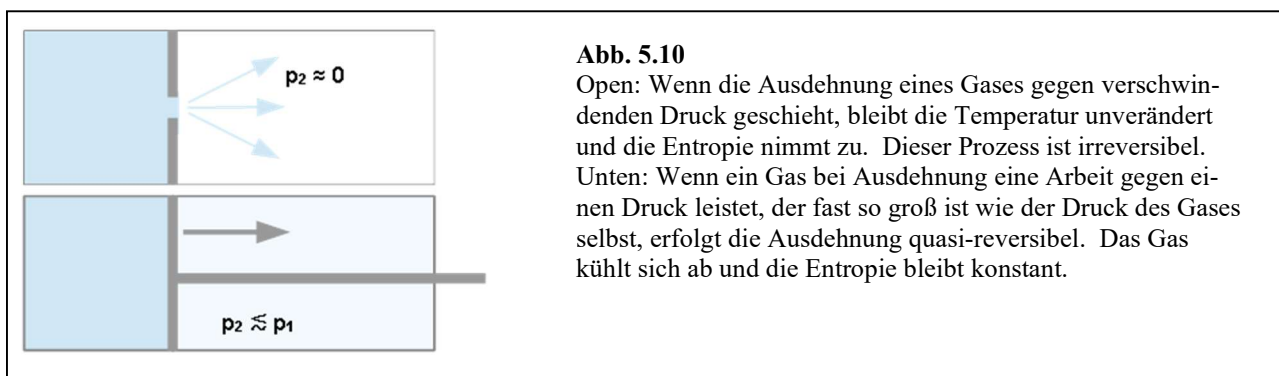
$$\Omega_{Hans} = \Omega_{Franz} \cdot 2^{N_{Franz}}$$

Die Entropien verhalten sich wie

Glg. 5.7.2

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

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



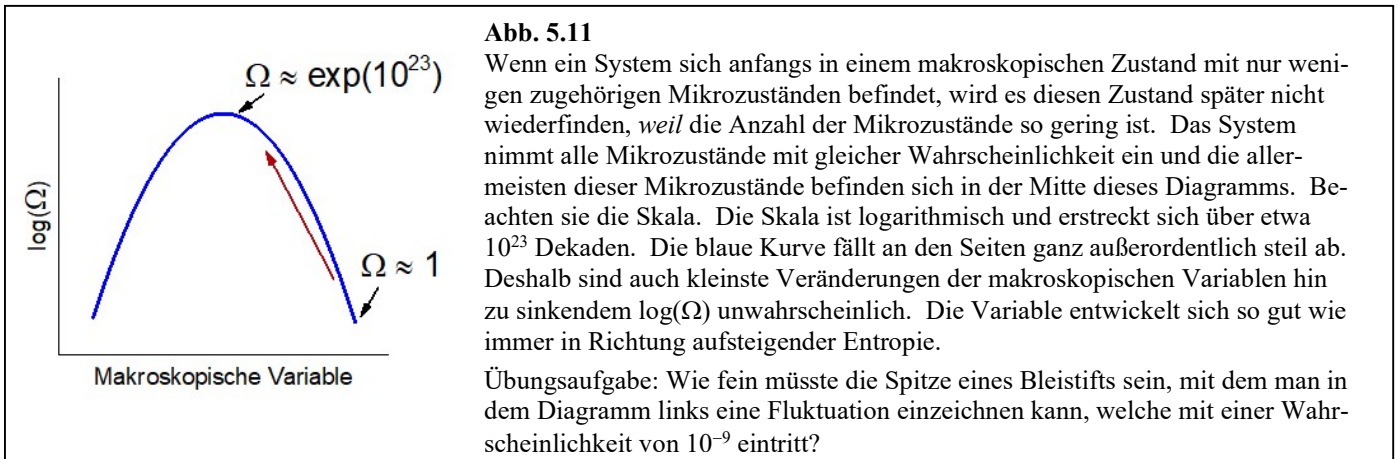
Entropie-Differenzen sind Hans und Franz gleicher Meinung. Nachdem spontane Prozesse von Entropie-Differenzen getrieben werden, sind Hans und Franz sich einig über die Triebkraft für diese Prozesse. Entropie-Differenzen sind auch klassisch wohldefiniert.

Merke

- Auch ohne die Quantenmechanik sind Differenzen von Entropien und damit die Triebkraft von Prozessen wohldefiniert.

5.8 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 (Abb. 5.10 oben). Sie fanden, dass die Temperatur konstant blieb. Wenn man



denselben Prozess langsam gegen einen Druck durchführt, welcher nahezu gleich dem Druck des Gases ist, sinkt die Temperatur (Abb. 5.10 unten). Der erstere Prozess ist irreversibel. Die Entropiezunahme kennen wir schon aus der Behandlung des Carnot-Prozesses. Er ist gegeben als $\Delta S = nR \ln(V_B/V_A)$.

Das Experiment von Gay-Lussac kann in umgekehrter Richtung nicht gelingen. Das Gas wird nicht spontan in den linken Gefäßteil zurückkehren. 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.¹¹² 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 Katalysator dieser Welt kann aus Rost 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 mikroskopischen physikalischen Gesetzen verträglich ist. Dies wird in Abb. 5.11 nochmals illustriert.

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

¹¹² 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 über die Regeln des Stils zu stellen.

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

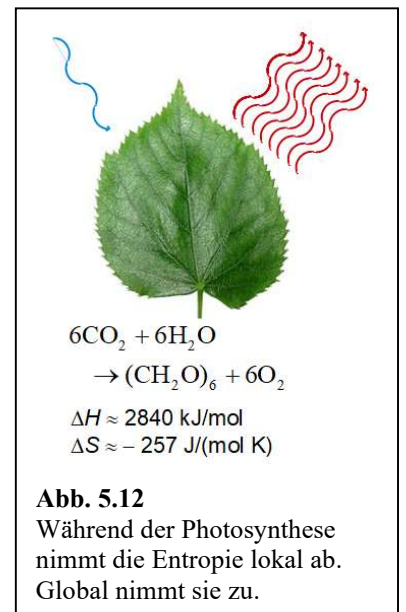
δQ ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme. Falls die Wärme reversibel mit der Umgebung ausgetauscht wird, wird auf dem „ \geq “ in Glg. 5.8.1 ein „ $=$ “. Die Clausiussche Formulierung macht klar, dass die Entropie durchaus *lokal* abnehmen kann. Jeder Kühlschrank senkt die Entropie in seinem inneren. Auf Kühlprozesse kommen wir in Abschnitt 5.16 zurück.

Merke

- In vollständig abgeschlossenen Systemen kann die Entropie niemals abnehmen. Bei spontanen Prozessen nimmt sie zu.

5.9 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 dies anders aus. Er legt den Schwerpunkt auf die Negentropie und formuliert: „Life feeds on negative entropy“.^{113,114} 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“.¹¹⁵ Auf den Begriff der Freien Energie gehen wir in Abschnitt 6.2.2 weiter ein.



¹¹³ 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).

¹¹⁴ Heute würden man die Komplexität im Sinne der Komplexitätstheorie neben die Negentropie stellen. Leben ist mehr als Ordnung. Geordnet sind Salz-Kristalle auch.

¹¹⁵ Auch Schrödinger hat sich in dieser Hinsicht später korrigiert.

Ultimativ bezieht die Biosphäre ihre Freie Energie aus den Ankoppelungen an – erstens – ein heißes Reservoir (die Sonne¹¹⁶) und – zweitens – ein kaltes Reservoir (den Nachthimmel).¹¹⁷ 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.)

Achtung: Die Biosynthese basiert nicht auf einer Carnot-Maschine. Am Ende von Abschnitt 5.3 wurde betont, dass die Brennstoffzelle aus chemischer Energie elektrische Energie macht und dabei zwar die Carnot-Effizienz umschifft, nicht aber die Gesamt-Entropie von System und Umgebung senken kann. Bei der Biosynthese ist es ähnlich. Es wird aus der Energie in Photonen chemische Energie erzeugt und es wird dabei die Carnot-Effizienz umschifft. Es wird gleichwohl eine Entropie gesteigert und dann an den Nachthimmel abgegeben.

Die Photosynthese ist übrigens in energetischer Hinsicht bemerkenswert effizient. Es werden einige Prozent der Licht-Energie in chemische Energie gewandelt. Technisch gesehen ist der Konkurrenzprozess die Photovoltaik mit nachgeschalteter Elektrosynthese. Für die Wasserstoff-Erzeugung hat derzeit die Photovoltaik mit nachgeschalteter Elektrolyse einen besseren Wirkungsgrad als die H₂-Erzeugung aus Biomasse.

Merke

- In der Biosphäre wird lokal Entropie vernichtet.
- Die Gesamt-Entropie steigt gleichwohl an, weil der Erde Wärme abstrahlt.

5.10 In selbst-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 Besonderheit von selbst-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, gewinnt dabei Energie und heizt sich auf (Abb. 5.13). Für selbst-gravitierende Systeme gilt die Relation

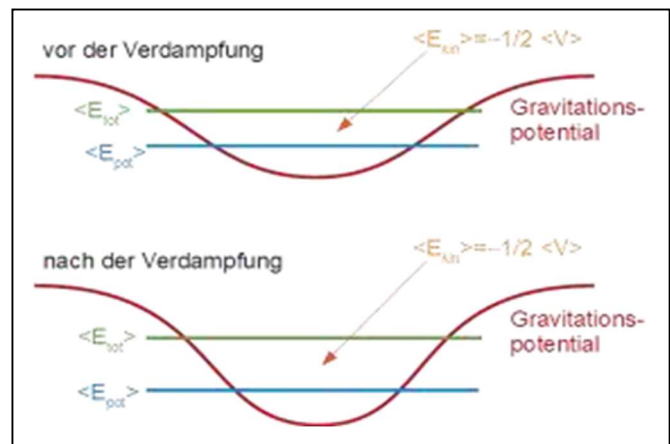


Abb. 5.13
Für selbst-gravitierende Wolken *steigt* beim Abdampfen von energiereichen Partikeln oder bei der Abstrahlung von Photonen die kinetische Energie (und damit auch die Temperatur).

¹¹⁶ Neben der Sonne ist das Erdinnere ein heißes Reservoir. Die Hitze im Erdinneren ist z.T. ein Überbleibsel der Kontraktion zum Zeitpunkt der Entstehung der Erde. Zum einem 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.

¹¹⁷ Mit den Begriffen „heißes Reservoir“ und „kaltes Reservoir“ wird auf den Carnot-Prozess angespielt. In der Tat leistet der Wärmeausgleich zwischen beiden Reservoiren Arbeit im Sinne von Carnot, z.B. in Form der Plattentektonik, der Meeresströmungen und der Winde in der Atmosphäre. Die Biosynthese ist aber kein Carnot-Prozess. Hier muss man direkt mit der Entropie argumentieren. Vergleiche dazu auch die Diskussion der Brennstoffzelle in Abschnitt 6.2.6. Beachte auch Abb. 5.12. Dort ist die Zunahme der Entropie in einer steigenden Anzahl an Photonen begründet.

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

Beim Abdampfen *steigt* die kinetische Energie der Wolke. Es steigt damit auch die Temperatur. Selbst-gravitierende Systeme haben also eine negative Wärmekapazität (siehe die Diskussion im Umfeld von Glg. 5.12.3).¹¹⁸

Glg. 5.10.1 führt auch den Namen „Virialsatz“.¹¹⁹ 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 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. 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. Nahe an diesem Zustand war das Universum etwa 380 000 Jahre nach dem Urknall. Aus diesem Zustand heraus bildeten sich die Galaxien und Sterne.

Eine Randbemerkung: Strukturbildung in Systemen, die sich abkühlen, kennt man auch aus dem Labor. Nach der derzeit gängigen Vorstellung wird das Universum nicht im Wärmetod enden, sondern im „Big Freeze“. Dass dieser Zustand nicht räumlich homogen sein wird, ist unspektakulär.

Merke

- In selbst-gravitierenden Systemen entstehen spontan Temperatur-Unterschiede. Dies ist möglich, weil offene selbst-gravitierende Systeme eine negative Wärmekapazität haben.
- Dieser Mechanismus verlangt einen kalten Nachthimmel, letzterer erzeugt durch die Expansion des Universums.

5.11 Die Definition der Temperatur über die Entropie

In Abschnitt 3.1.3 wurde die Temperatur definiert als das, was das Thermometer misst. Diesen Schönheitsfehler können wir jetzt im Licht der Quantenmechanik beheben. Nachdem die Entropie unabhängig von

¹¹⁸ Wir werden in Glg. 5.11.1 die Temperatur definieren über die Gleichung $1/T = dS/dU$. Im Kontext der selbst-gravitierenden Wolken muss man schreiben $1/T := dS_{\text{Wolke}}/dU_{\text{kin}}$. 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 61). Nur wenn man schreibt $1/T := dS_{\text{Wolke}}/dU_{\text{kin}}$, ist die Wärmekapazität negativ.

¹¹⁹ Es gibt einen entfernten Zusammenhang mit dem inneren Virial aus Glg. 3.3.3.

Die zentrale Eigenschaft der selbst-gravitierenden Systeme ist die Wechselwirkung über das $1/r$ -Potential. Der Virialsatz wie in Glg. 5.10.1 benutzt verlangt ein $1/r$ -Potential.

der Temperatur definiert wurde, können wir die Temperatur über die Entropie definieren. Wir tun dies mit der Relation¹²⁰

Glg. 5.11.1

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

Man hätte genauso gut schreiben können $T = (dU/dS)_V$. Die Formulierung über $1/T$ hat in anderem Kontext Vorteile und wir halten uns an die Üblichkeiten.¹²¹ *Glg. 5.11.1 stellt die Thermodynamik vom Kopf auf die Füße.* Fundamental ist die Entropie. Die Temperatur ist eine abgeleitete Größe.

Temperaturen meist positiv. Im Lichte von Glg. 5.11.1 schließt man, dass die Anzahl der Mikrozustände pro Energie-Intervall, die ein System einnehmen könnte, meistens mit steigender Energie steigt. So ist es fast immer. Genau genommen gibt es dafür Vorbedingungen und sogar Gegenbeispiele.¹²²

Eine Randbemerkung: Auch ohne die Entropie könnte man eine universelle Temperatur-Skala über den Carnot-Prozess definieren. Setze eine bestimmte Referenz-Temperatur T_{ref} beliebig. Führe von diesem Zustand aus einen reversiblen Kreisprozess und messe dessen Effizienz η . Dann ist die Differenz zur tieferliegenden Temperatur gegeben als

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

Glg. 5.11.2

Damit ist die Temperatur T_{cold} festgelegt.

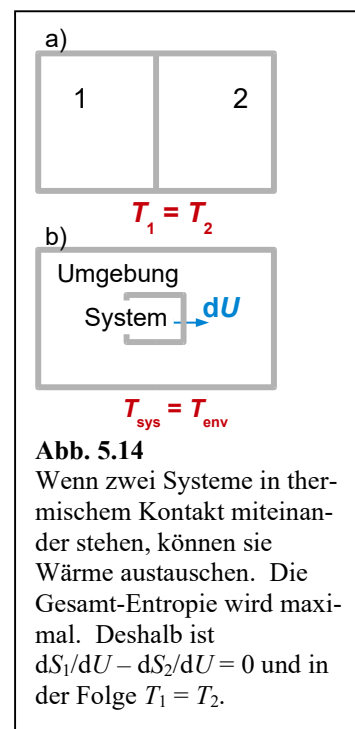
Merke

- Nachdem die Entropie unabhängig von der Temperatur definiert ist, kann man die Temperatur definieren über die Relation $1/T := (dS/dU)_V$.

5.12 Das thermische Gleichgewicht

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

Abb. 5.14a zeigt zwei etwa gleich große 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.



¹²⁰ Weil im Zähler eine kleine Entropie-Differenz steht, benötigt man für die Definition der Temperatur keine absoluten Entropien. Die Temperatur ist auch dann definiert, wenn ein Entropie-Nullpunkt fehlt.

¹²¹ Glg. 5.11.1 drückt eine Akzentverschiebung aus insofern, als man der Meinung sein kann, dass die Kälte interessanter sei als die Wärme ($1/T$ interessanter sei 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.

¹²² 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.

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):

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

Glg. 5.12.1

Die Ableitung dS/dU ist $1/T$ (Glg. 5.11.1). Deshalb ist

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

Glg. 5.12.2

Die beiden 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

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

Glg. 5.12.3

Als im zweiten Schritt von d^2/dU_1^2 auf d^2/dU_2^2 übergegangen wurde, änderte 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. Selbst-gravitierende Systeme haben aber negative Wärmekapazitäten. Deshalb war das thermische Gleichgewicht im frühen Universum instabil (Abschnitt 5.10).

Merke

- Ein Austausch von Wärme führt ein thermisches Gleichgewicht herbei.
- Thermisches Gleichgewicht impliziert
- Das thermische Gleichgewicht ist Wärmekapazitäten positiv sind.

5.13 Boltzmann-Faktor und Boltzmann-

Wir betrachten im Folgenden ein Energie-Zustände als deutlich separat ein einzelnes Molekül. Das Molekül sei

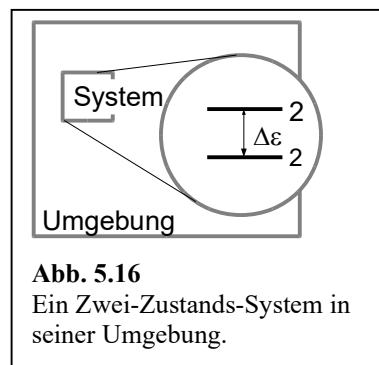


Abb. 5.16
Ein Zwei-Zustands-System in seiner Umgebung.

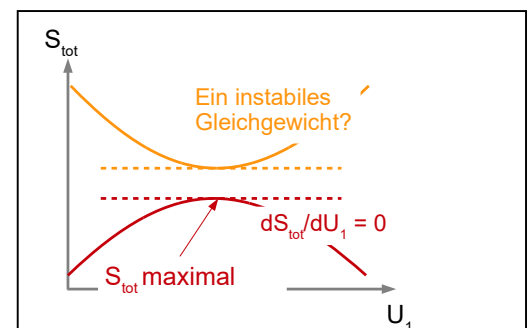


Abb. 5.15
Für ein stabiles thermisches Gleichgewicht ist die Gesamt-Entropie maximal. Die Tangente an das Maximum ist horizontal ($dS_{\text{tot}}/dU_1 = 0$).

Gleichheit der Temperaturen.
stabil, solange die

Verteilung

kleines System, dessen
erkennbar sind. Typisch wäre
im thermischen

Gleichgewicht mit seiner Umgebung (Abb. 5.16). Wir errechnen im Folgenden den Quotienten zweier Wahrscheinlichkeiten $p(1)$ und $p(2)$, welche den Zuständen mit den Energien ε_1 und $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon$ zugeordnet sind. Der Quotient dieser Wahrscheinlichkeiten ist gleich dem Quotienten der Anzahlen der Mikrozustände von System *und* Umgebung Ω_{tot} , welche unter der Randbedingung errechneten werden, dass das System in Zustand 1 bzw. Zustand 2 sei. Es gilt grundsätzlich $\Omega_{tot} = \Omega_{sys} \cdot \Omega_{env}$, wobei die Indizes *sys* und *env* das System und die Umgebung bezeichnen. Nachdem das System gemäß Voraussetzung in dem einen, spezifizierten Zustand ist, gilt $\Omega_{sys} = 1$ und folglich $\Omega_{tot} = \Omega_{env}$.¹²³ Es folgt die Relation

Glg. 5.13.1

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

Wir logarithmieren und erhalten

Glg. 5.13.2

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

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

Glg. 5.13.3

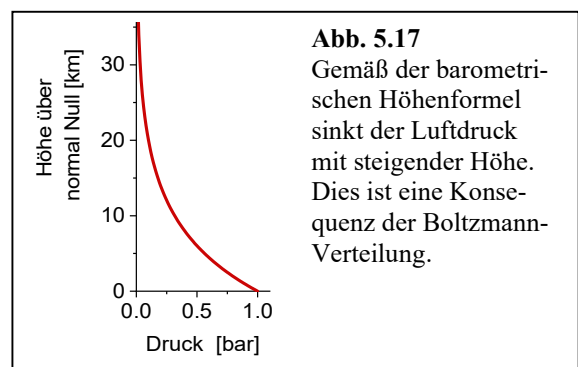
$$\Delta S_{env} \approx \frac{\Delta S_{env}}{\Delta U_{env}} \Delta U_{env} = \frac{1}{T} (-\Delta\varepsilon)$$

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

Glg. 5.13.4

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

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



¹²³ 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/die Experimentator:in interessiert bzw. nicht interessiert.

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

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 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, die kritische Größe hängt vom Dichte-Unterschied ab). 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.

Achtung: Wenn man „1“ und „2“ als zwei Mikrozustände des Systems auffasst, dann sind die Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände nicht gleichverteilt und die Entropie des Systems alleine ist auch nicht maximal. Wie gesagt: Das System ist im thermischen Kontakt mit einer Umgebung. Es ist nicht vollständig abgeschlossen. Auf dieses Problem kommen wird in Abschnitt 6.2.4 zurück. Dieses System alleine maximiert im thermodynamischen Gleichgewicht nicht seine Entropie. Stattdessen minimiert es seine Freie Energie.

Merke

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

5.14 Die logarithmische Empfindlichkeit des Auges geht auf den Boltzmann-Faktor zurück

Gemäß dem Weber-Fechner-Gesetz empfinden Menschen den Helligkeitsunterschied zwischen einer Kerze und zwei Kerzen als genauso groß wie den Helligkeitsunterschied zwischen zwei Kerzen 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 einem Quotienten von 10 zwischen *zwei* Größen. (3 dB entspricht in etwa einem Faktor 2). Um zu absoluten Größen zu gelangen, definiert man zusätzlich für die verschiedenen Anwendungsbereiche 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. Eine logarithmische Empfindlichkeitsskala zieht in der Regel einen großen dynamischen Bereich nach sich.¹²⁴ Deshalb können wir sowohl bei Nacht als auch bei Tag gut sehen. Eine Kamera ohne einstellbare Belichtungsdauer kann nur bei Nacht *oder* bei Tag betrieben werden.¹²⁵

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. 5.14.1

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

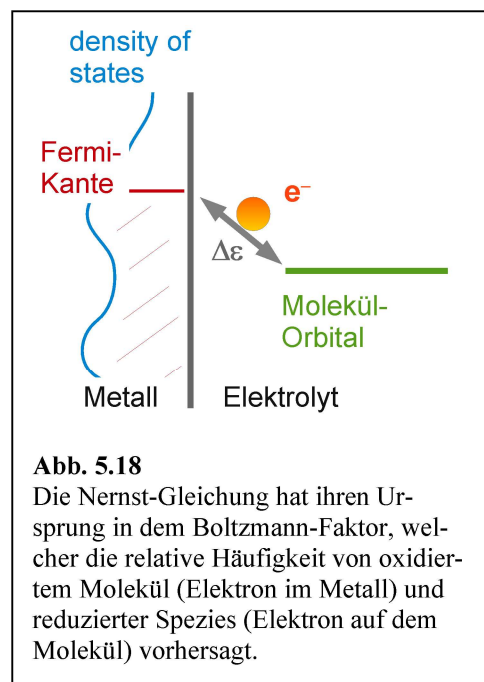
Der Lattenzaun („#“) steht hier für die Anzahl. Wenn der oder die Experimentator:in $\Delta\varepsilon$ vorgeben würde, würden sich im Laufe der Zeit die relativen Konzentration entsprechend einstellen. Dies könnte Korrosion involvieren. In der Potentiometrie gibt man aber die Konzentration vor und misst die Spannung (die von $\Delta\varepsilon$ abhängt). Der Spannungsabfall an der Elektrode richtet sich dann nach den Konzentrationen:

Glg. 5.14.2

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

$\Delta\varepsilon_{\text{other}}$ 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 (Glg. 5.4.6).

Ein gewisses Problem an diesem Argument ist, dass die Energie des Orbitals im Elektrolyten nur unter großen Schwierigkeiten absolut gemessen werden kann. Der Praktiker misst immer den Potential-Unterschied zweier Elektroden (misst die elektrische Zellspannung, statt der Spannung einer Halbzelle). Er kennt



¹²⁴ Die pH-Sonde hat eine logarithmische Empfindlichkeits-Skala, denn der pH ist der negative dekadische Logarithmus von $[\text{H}^+]$. Der dynamische Bereich der pH-Sonde umfasst immerhin 14 Dekaden (pH 0 bis pH 14).

¹²⁵ Bei Vollmond ist die mittlere Helligkeit in Einheiten von Watt/m^2 etwa 10^6 -mal geringer als bei Sonnenschein. Dies übersteigt den dynamischen Bereich der meisten Kameras.

den Spannungsabfall an der Referenz-Elektrode und damit auch den Spannungsabfall an der Arbeitselektrode. Das elektrische Potential E und die Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ sind verknüpft durch

Glg. 5.14.3

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

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. An dieser liegt das „Membranpotential“ an und auch das Membranpotential 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 Empfindlichkeitskala.

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 spielen eine Rolle.

5.15 Der Gleichverteilungssatz

Die Herleitung des Gleichverteilungssatzes (Glg. 7.6.2) im voller Allgemeinheit ist etwas mühsam. Sie ist in Abschnitt 12.2 vorgeführt. 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. 5.15.1

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

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

Glg. 5.15.2

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

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 gilt¹²⁶

¹²⁶ de.wikipedia.org/wiki/Normalverteilung

Glg. 5.15.3

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

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

Der Quotient dieser Integrale (die Varianz der Gauß-Verteilung) ist σ^2 . Dieser Quotient eingesetzt in Glg. 5.15.1 ergibt

Glg. 5.15.4

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

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, siehe 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 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.¹²⁷ (Der Gleichverteilungssatz gilt auch dann nicht, wenn die betreffenden Anregungen quantenmechanisch eingefroren oder partiell eingefroren sind, Abschnitte 7.6 und 12.5.)

5.16 Wärmepumpen, Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

Eine Wärmepumpe (eine Kältemaschine) ist zunächst nichts anderes als eine rückwärts laufende Carnot-Maschine. Wir definieren Wirkungsgrad der Wärmepumpe η_{WP} als

Glg. 5.16.1

$$\eta_{WP} := \frac{Q_{cold}}{W}$$

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:

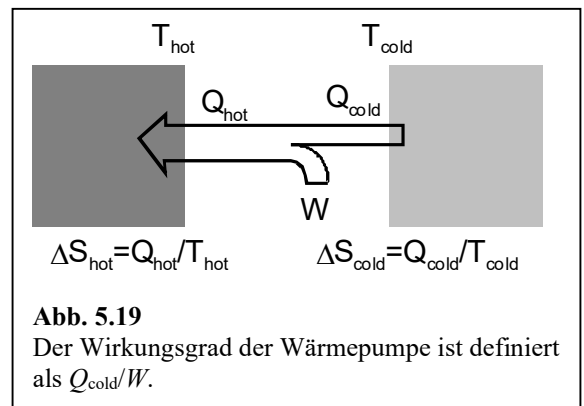


Abb. 5.19
Der Wirkungsgrad der Wärmepumpe ist definiert als Q_{cold}/W .

¹²⁷ Für das $1/r$ -Potential gilt stattdessen der Virialsatz, Glg. 5.10.1.

Glg. 5.16.2

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

Daraus folgt für reversible Prozessführung

Glg. 5.16.3

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

Der Wirkungsgrad ergibt sich als

Glg. 5.16.4

$$\eta_{WP} = \frac{Q_{cold}}{Q_{hot} - Q_{cold}} = \frac{1}{\frac{Q_{hot}}{Q_{cold}} - 1} = \frac{1}{\frac{T_{hot}}{T_{cold}} - 1} = \frac{T_{cold}}{T_{hot} - T_{cold}} = \frac{T_{cold}}{\Delta T}$$

Der Wirkungsgrad einer Wärmepumpe (einer Kältemaschine) geht also mit sinkender Temperatur gegen Null. Dies ist kein technisches Detail, sondern eine Konsequenz elementarer thermodynamischer Überlegungen. Wenn der Wirkungsgrad von Kältemaschinen nahe bei $T = 0$ strikt immer gegen Null geht, *ist der absolute Nullpunkt unerreichbar*. Dies ist die „schwache Form des Dritten Hauptsatzes.“

5.17 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 alternierende 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 Volumenänderungsarbeit 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 auf dem Weg zu ultratiefen Temperaturen.¹²⁸ Weil aber die Entropien

¹²⁸ 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

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. Dieses 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.¹²⁹ Was das Spin-System betrifft, mag das erstaunen. Aber auch bei Spin-Systemen gibt es Wechselwirkungen, die Ordnung und einen wohldefinierten Grundzustand (z.B. ferromagnetisch oder antiferromagnetisch¹³⁰).

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 $k_B T \ll \Delta \epsilon$ mit $\Delta \epsilon$ der Energie dieser Anregung), dann friert der betreffende Freiheitsgrad ein.

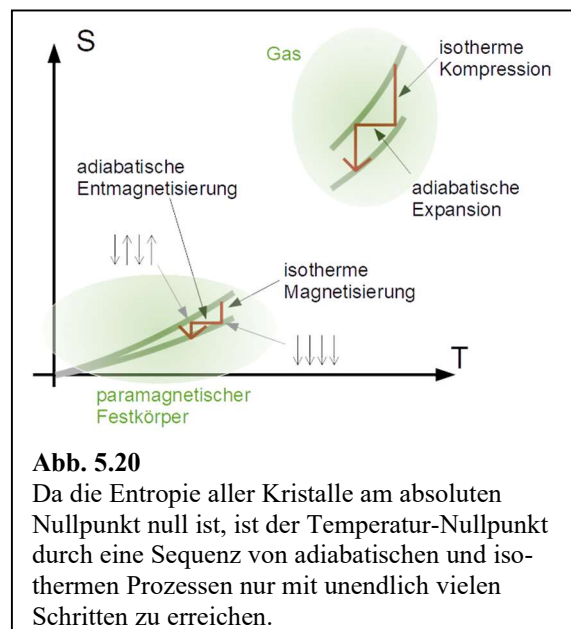


Abb. 5.20
Da die Entropie aller Kristalle am absoluten Nullpunkt null ist, ist der Temperatur-Nullpunkt durch eine Sequenz von adiabatischen und isothermen Prozessen nur mit unendlich vielen Schritten zu erreichen.

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

¹²⁹ Der Grundzustand kann auch aus *wenigen* Zustände gleicher Energie bestehen. Zum Beispiel kann die Gesamt-Magnetisierung nach oben oder nach unten zeigen. Dann wird gewöhnlich die Entropie durch die Anzahl der Partikel, N , geteilt. Im Grenzübergang von $N \rightarrow \infty$ ist die Entropie pro Partikel dann immer noch null.

¹³⁰ Selbst die Kern-Spins von suprafluidem ^3He richten sich bei sehr tiefen Temperaturen parallel zueinander aus. Es gibt dann einen „Kern-Spin-Ferromagnetismus“.

6 Die mathematische Maschinerie hinter der Gleichgewichts-Thermodynamik

Im letzten Kapitel wurde 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.¹³¹

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.

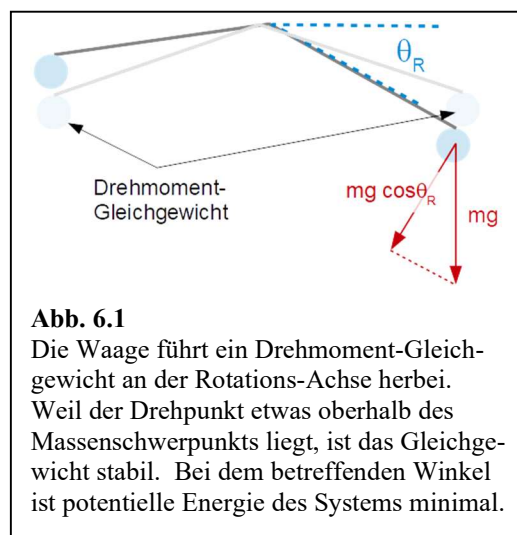
6.1 Gleichgewichte zwischen Systemen und Systeme im Gleichgewicht

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



¹³¹ Natürlich ist es sportliche Übung, auf Partys mit unkonventionellen Rechenwegen Paradoxien zu erzeugen. In dieser Hinsicht sind aber Quantenmechanik und Relativitätstheorie dankbarer.

Dies ist nicht als pauschale Abwertung von unkonventionellen Überlegungen gemeint. Alles zu seiner Zeit.

einem Gleichgewicht zwischen zwei Partnern einerseits und einer minimalen Größe andererseits ist charakteristisch für alle Gleichgewichte dieser Art.^{132,133} 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 in der Summe und im zeitlichen Mittel zu Null wird.¹³⁴ Diese Austausch-Prozesse darf man als Irrflüge auffassen, die das System zum Gleichgewicht hin relaxieren lassen, falls es zu Beginn der Experiments nicht im Gleichgewicht war.

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 (allgemeiner: Extremalprinzip) zur Anwendung. Auch das *thermodynamische Gleichgewicht* ist von den obigen Bemerkungen beschrieben. Das thermodynamische Gleichgewicht impliziert, dass die Summe der Entropien von System *und Umgebung* maximal ist (will sagen, dass die Negentropie minimal ist). Es impliziert damit gleichzeitig, dass eine Vielzahl von Irrflügen das System weg von einem unwahrscheinlichen Anfangs-Makrozustand hin zu einem wahrscheinlicheren End-Makrozustand 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 Volumenänderungsarbeit
Thermisches Gleichgewicht	Entropie S	Temperatur T	$T dS$	Negentropie
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 ¹³⁵	Chemisches Potential μ	$\mu d\xi$	Gibbssche Freie Enthalpie

¹³² Ausnahmen sind Gleichgewichte, welche das Ergebnis eines Regel-Vorgangs 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.

¹³³ 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).

¹³⁴ 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.

¹³⁵ 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 Extremalprinzip verknüpft.
- Wenn ein System „im Gleichgewicht“ ist, ist damit gemeint, dass alle Untersysteme miteinander im Gleichgewicht sind.

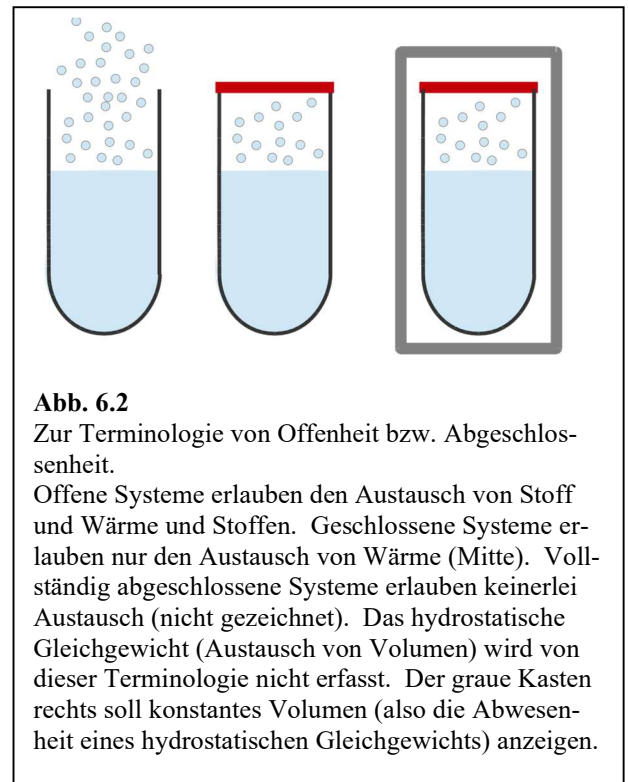
6.2 Die thermodynamischen Potentiale

6.2.1 Die Rolle von Randbedingungen und der Umgebung

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 Spannung¹³⁶) 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.¹³⁷ Die Wand verhindert weiterhin einen Stoffaustausch.¹³⁸ 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.¹³⁹

Wer sich diese Terminologie nicht merken möchte, kann zu den Begriffen „NVE-Ensemble“, „NVT-Ensemble“, „NpE-Ensemble“, „NpT-Ensemble“ oder „ μ pT-Ensemble“ übergehen. Die Buchstaben sagen, welche Größen konstant sind. Oben wurden nicht alle möglichen Kombinationen genannt. μ ist das chemische Potential (Abschnitt 8.4).



¹³⁶ Der Luftballon ist nötig damit Mischprozesse unterbleiben.

¹³⁷ 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.

¹³⁸ Achtung: Bisweilen wird der Begriff „abgeschlossen“ im Sinne von „vollständig abgeschlossen“ verwendet. Dann meinen „geschlossen“ und „abgeschlossen“ zwei verschiedene Dinge.

¹³⁹ Man könnte meinen, das Universum als Ganzes sei das ultimative vollständig abgeschlossene System. Es ist aber erstens der Kosmos *ganz* weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht. Weiterhin ist dort wegen der kosmischen Expansion nicht einmal die Energie-Erhaltung in Kraft.

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 Ausnahmen gehören weiterhin die Explosionen. Auch ein Druckausgleich braucht Zeit.

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: ablaufend 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.

Biologische Prozesse oft isobar und isotherm ab. Die Zellen sind so klein, dass sie stets die Temperatur der Umgebung annehmen.

Merke

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

6.2.2 Der Erste Hauptsatz im Kontext von spontanen Prozessen und externer elektrischer Arbeit

In Abschnitt 5.2 wurde die Innere Energie differential definiert über $dU = \delta W + \delta Q$. δW ist eine infinitesimale mechanische Arbeit (die Volumenänderungsarbeit $-pdV$) und δQ ist eine infinitesimale übertragene Wärme. Für vollständig abgeschlossene Systeme ist U konstant (Erster Hauptsatz). Falls das System im thermischen und hydrostatischen Gleichgewicht mit einer Umgebung steht (T und p konstant), gilt für viele Prozesse $\delta W \neq 0$ und $\delta Q \neq 0$, denn das System passt sich ständig an. Wir betrachten im Folgenden Situationen, in denen es weitere Beiträge zur Energiebilanz und zur Entropiebilanz gibt:

- Das System könnte eine elektrische Arbeit leisten (so wie in der Brennstoffzelle) oder eine elektrische Arbeit aufnehmen (so wie beim elektrischen Heizen). Es wird im Folgenden das Subskript „ext“ verwendet (für „external“), wenn der Prozess nicht in erster Linie aus einer Volumenänderung oder einem Wärmeübertrag besteht. Die zugehörige Energie und zugehörige Entropie heißen dE_{ext} und dS_{ext} .¹⁴⁰

Wenn Energie von extern zugeführt oder abgeführt wird, gilt im Allgemeinen

Glg. 6.2.1

$$dU = \delta Q - pdV + dE_{\text{ext}}$$

- Es könnte Veränderungen im System geben. Zum Beispiel könnte es zu Mischprozessen, Phasenübergängen, chemischen Reaktionen oder dem Anwachsen von Oberflächen kommen.

¹⁴⁰ Hier gibt es einen Fallstrick bei der Definition der Inneren Energie U . Wenn das System geheizt wird, ist die Innere Energie nicht konstant, denn es wird ja von außen Energie zugeführt. Wenn aber im System ein Verbrennungsprozess abläuft, welcher die Probe in ähnlichem Umfang aufwärmt wie die vormalige elektrische Heizung, dann muss die chemische Energie im Brennstoff in die Definition der Inneren Energie miteinbezogen werden. Ansonsten wäre die Innere Energie im System nicht konstant. Es wird dann im System chemische Energie in Wärme gewandelt.

Achtung: Wenn mit diesen Prozessen Energien verknüpft sind, sind diese nicht „extern“ im Sinne des Subskripts „ext“ oben. Diese Energien sind Teil der Inneren Energie. Man könnte die Innere Energie und die Entropie aufteilen in (z.B.) U_{kin} , U_{vdWGas} , $U_{\text{SolidLiquid}}$, U_{surf} , U_{CR} , U_{elec} , U_{magn} usw. (entsprechend für die Entropie). Dabei stellen sich bisweilen diffizile Fragen der Abgrenzung zwischen den verschiedenen Typen. Wir werden in Abschnitt 6.2.6 das Subskript „CR“ für eine chemische Reaktion verwenden. Wir werden fragen, ob diese Prozesse spontan ablaufen. Mit den Prozessen sind in der Regel weitere Variablen verknüpft. Ein solche Variable könnte z.B. die umgesetzte Stoffmenge im Fall einer chemischen Reaktion sein. Weil mit diesen Prozessen oft eine Volumenänderung und ein Wärmeübertrag verbunden sind, muss man bei der Antwort auf die Frage „Spontan oder nicht?“ die Umgebung berücksichtigen. Die Umgebung wird im Zuge einer geschickten Umformulierung der Formeln aus den Formeln verschwinden.

6.2.3 Die Enthalpie

Betrachte ein System in einem hydrostatischen Gleichgewicht mit einer Umgebung, welches keine Wärme mit dieser Umgebung austauscht (ein isobares adiabatisches System, $p = \text{const.}$, $\delta Q = 0$). Wir erlauben Prozesse im System und wir erlauben ein elektrisches Heizen. Die infinitesimale elektrisch zugeführte Energie ist dE_{ext} . Der betrachtete Prozess führt möglicherweise zu einer Ausdehnung und in der Folge zu einer Volumenänderungsarbeit, gegeben als $-pdV$. Das Vorzeichen ist negativ, denn das System verliert Energie, wenn man es gegen einen äußeren Druck expandiert. Wegen $\delta Q = 0$ folgt aus Glg. 6.2.1

Glg. 6.2.2

$$dU = -pdV + dE_{\text{ext}}$$

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} . Wir stellen noch um

Glg. 6.2.3

$$dE_{\text{ext}} = dU + pdV$$

Ein Teil der Energie aus der Heizung wird für die Volumenänderungsarbeit aufgebracht.

dU ist also nicht einfach gleich dE_{ext} . 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 und verbirgt. Wenn man diese neue Variable benutzt anstatt der Inneren Energie U , wird man von dieser Korrektur nicht mehr reden müssen. Diese neue Variable ist die *Enthalpie* H . Den Übergang von U auf H bezeichnet man als „Legendre-Transformation“. Der Trick ist der Folgende. Man definiert die Größe H als

Glg. 6.2.4

$$H := U + pV$$

Gemäß der Produkt-Regel¹⁴¹ ist das totale Differential von H gegeben als

Glg. 6.2.5

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Einsetzen von Glg. 6.2.2 ergibt

Glg. 6.2.6

$$dH = dE_{ext} - pdV + pdV + Vdp = dE_{ext} + Vdp$$

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 folgt

Glg. 6.2.7

$$(dH)_{S,p} = dE_{ext}$$

Die tiefgesetzten Buchstaben S und p umschreiben die Komplikation. Nur unter diesen Randbedingungen ist $dH = dE_{ext}$. Es wurde weiter oben darauf hingewiesen, dass man bei Ableitungen aller Art gut daran tut, die konstant gehaltenen Größen tiefgestellt hinter einer Klammer anzugeben (siehe z.B. Glg. 3.1.8). Die vielen Klammern und Indizes machen die Gleichungen aber unübersichtlich. Deshalb besteht die Konvention, H vorzugsweise als Funktion von Entropie und Druck aufzufassen (also zu schreiben $H(S,p)$). S und p heißen auch „kanonische“ oder „natürliche“ Variablen von H . Wenn man diese Konvention im Hinterkopf hat, darf man schreiben

Glg. 6.2.8

$$dH = dE_{ext}$$

Grundsätzlich ist man natürlich frei, diese neue Variable H zu verwenden oder auch nicht. Man ist auch frei, die kanonischen Variablen zu verwenden oder nicht.¹⁴² 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 molaren Verdampfungs-Enthalpie $\Delta_{vap}\bar{H}$, und von einer molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_{CR}\bar{H}$.¹⁴³ 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 mit externer Arbeit nimmt die Enthalpie H (statt der Inneren Energie U) um die von extern zugeführte Energie zu ($dH = dE_{ext}$).

6.2.4 Die Freie Energie

Wir fordern jetzt konstantes Volumen, lassen aber weiterhin eine elektrische Heizung zu. Falls das System im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist, ist $dU_{sys} = 0$, denn die Energie aus der wird

¹⁴¹ $(f \cdot g)' = f' \cdot g + f \cdot g'$. Man schreibt die Gleichung als $d(f \cdot g)/dx = (df/dx) \cdot g + f \cdot (dg/dx)$ und multipliziert mit dx .

¹⁴² Für ein Beispiel, wo die kanonischen Variablen nicht verwendet werden, siehe Glg. 6.3.5.

¹⁴³ Das Subskript ist „CR“ statt „R“, weil die Größe $\Delta_R \bar{H}$ in Abschnitt 10.2 eine spezielle Bedeutung erhalten wird.

gleich wieder an die Umgebung abgegeben. Das darf als wenig interessant gelten. Man heizt gewissermaßen bei offenem Fenster.

Interessanter als dU_{sys} ist die Entropie. Betrachte einen 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 ($V = \text{const.}$, p nicht konstant). Es gilt

Glg. 6.2.9

$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{env}} \geq 0$$

So wie in Abschnitt 6.2.3 ist auch hier der Wunsch, die Umgebung aus der Formulierung verschwinden zu lassen. Dies gelingt, indem man umformt gemäß

Glg. 6.2.10

$$dS + \frac{1}{T} \delta Q_{\text{env}} \geq 0$$

$$dS - \frac{1}{T} \delta Q \geq 0$$

Im zweiten Schritt wurde ausgenutzt das $\delta Q_{\text{env}} = -\delta Q_{\text{sys}} = -\delta Q$. Die Umgebung kommt nicht mehr vor. Wir multiplizieren mit T , drehen das Vorzeichen und formen weiter um:

Glg. 6.2.11

$$-TdS + \delta Q \leq 0$$

$$-TdS + dU - dE_{\text{ext}} \leq 0$$

$$dU - TdS \leq dE_{\text{ext}}$$

Im zweiten Schritt wurde Glg. 6.2.1 mit $dV = 0$ zur Anwendung gebracht.

An dieser Stelle wird erneut eine Legendre-Transformation ins Feld geführt. Man definiert die „Helmholtzsche Freie Energie“ A als

Glg. 6.2.12

$$A := U - TS$$

Das totale Differential der Freien Energie ist

Glg. 6.2.13

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Einsetzen von Glg. 6.2.9 führt zu

Glg. 6.2.14

$$dA \leq dE_{\text{ext}} + TdS - TdS - SdT = \delta E_{\text{ext}} - SdT$$

Wegen $dT = 0$ in isothermen Prozessen folgt

Glg. 6.2.15

$$dA \leq dE_{\text{ext}}$$

An dieser Stelle gibt es eine ähnliche Konvention wie bei dH . Wenn von „ dA “ die Rede ist, besteht ein Vorverständnis dahingehend, dass dieses totale Differential bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur gebildet werden solle. Man könnte statt dA auch genauer schreiben $(dA)_{T,V}$.

Wenn Energie weder zugeführt noch abgeführt wird, folgt

Glg. 6.2.16

$$dA \leq 0$$

Es strebt also die Freie Energie zum Minimum. Isotherm-isochores Prozesse laufen spontan ab, wenn die Freie Energie sinkt.

Warum wurde im dritten Schritt in Glg. 6.2.9 mit T multipliziert und das Vorzeichen gewechselt? Das geschah, um Anschluss an die Physik zu gewinnen. In der Physik rollen Kugeln nach unten, weil dabei die potentielle Energie sinkt.¹⁴⁴ Wenn thermische Prozesse im Spiel sind, wechselt man von der potentiellen Energie zur *Freien* Energie.

dE_{ext} könnte auch eine Energie sein, die man dem System entzieht. dE_{ext} 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 etwas 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.

6.2.5 Die Freie Enthalpie

Wenn der interessierende Prozess *isotherm und isobar* abläuft, muss in Glg. 6.2.11 die Volumenänderungsarbeit $p dV$ berücksichtigt werden. Glg. 6.2.1 eingesetzt in Glg. 6.2.11 ergibt

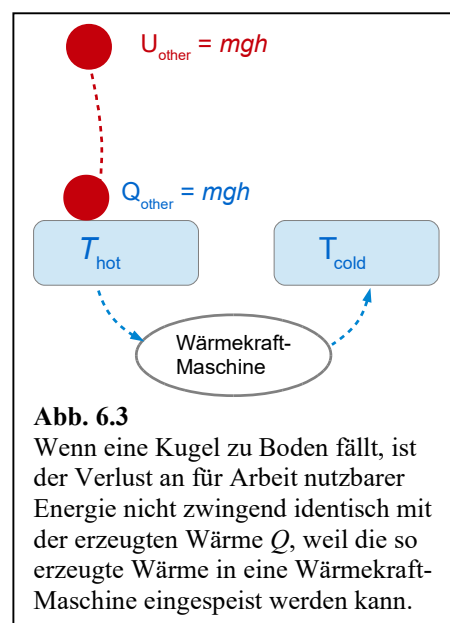


Abb. 6.3

Wenn eine Kugel zu Boden fällt, ist der Verlust an für Arbeit nutzbarer Energie nicht zwingend identisch mit der erzeugten Wärme Q , weil die so erzeugte Wärme in eine Wärmekraft-Maschine eingespeist werden kann.

¹⁴⁴ Es steigt natürlich auch die Entropie, denn es entsteht Wärme. Andernfalls würde die Kugel nicht am Ende in der Potentialsenke liegen bleiben.

Glg. 6.2.17

$$-TdS + \delta Q \leq 0$$

$$-TdS + dU - dE_{ext} + pdV \leq 0$$

$$dU - TdS + pdV \leq dE_{ext}$$

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

Glg. 6.2.18

$$G := U + pV - TS$$

Wir bilden das totale Differential

Glg. 6.2.19

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Einsetzen in Glg. 6.2.17 ergibt

Glg. 6.2.20

$$\begin{aligned} dG - (pdV + Vdp - TdS - SdT) - TdS + pdV \\ = dG - Vdp + SdT \leq dE_{ext} \end{aligned}$$

Unter isothermen und isobaren Bedingungen sind $dp = 0$ und $dT = 0$. Es folgt

Glg. 6.2.21

$$dG \leq dE_{ext}$$

Wenn das System Arbeit leistet, ist dE_{ext} 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. 6.2.22

$$dG \leq 0$$

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.¹⁴⁵ *Für isotherm-isobare Prozesse strebt G zum Minimum.*

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

¹⁴⁵ In der Biologie sind konstanter Druck und konstante Temperatur stets gute Annahmen. Deshalb wird die Triebkraft von Prozessen dort immer anhand von ΔG abgeschätzt.

Merke

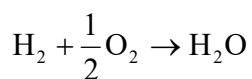
- Wenn man sich für die Betrachtung der Gleichgewichtsbedingung auf das System zurückziehen möchte (will sagen, wenn man die Umgebung nicht explizit behandeln will), muss man von der maximalen Entropie von System und Umgebung auf andere Größen umrechnen.
- Das System (alleine) minimiert im Gleichgewicht
 - 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.
- Prozesse sind spontan, wenn gilt $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

6.2.6 Beispiele, die Wasserstoff-Brennstoffzelle

Wir besprechen im Folgenden einige Beispielen, die den Nutzen des Formalismus illustrieren sollen. Abb. 6.4A skizziert zunächst das Beispiel aus Abschnitt 6.2.3. Das System steht im hydrostatischen Gleichgewicht mit der Umgebung, nicht jedoch im thermischen Gleichgewicht. Nach dem Heizvorgang gilt Glg. 6.7 (es gilt: $dH = dE_{ext}$).

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

Glg. 6.2.23



Bei dieser Reaktion (wenn bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt¹⁴⁶) ändert sich die molare Enthalpie um $\Delta_{CR}\bar{H}^\ominus = -285.58 \text{ kJ/mol}^{147}$ („ \ominus “ für Standard-Bedingungen, CR für chemical reaction).

Beachten Sie: Die Tabellenwerke berichten die Differenz der Enthalpien, nicht die Differenz der Inneren Energien. Zur Entropie: Die Entropie des Produkts ist geringer als die Entropie des Edukts. 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 $\Delta_{CR}\bar{S}^\ominus = -163 \text{ J/(mol K)}$. Für die Differenz der Freien Enthalpien ergibt sich $\Delta_{CR}\bar{G}^\ominus = \Delta_{CR}\bar{H}^\ominus - T\Delta_{CR}\bar{S}^\ominus = -237 \text{ kJ/mol}$. Wie Reaktions-Enthalpien und Reaktions-Entropien experimentell bestimmt werden, wird in Abschnitt 10.6 besprochen.

In Abb. 6.4B wird die erzeugte Wärme an eine Wärmekraft-Maschine abgegeben. Weil die Verbrennung von H_2 unter isobaren Bedingungen erfolgte, muss man die Wärmemenge Q , die für diesen Prozess zur

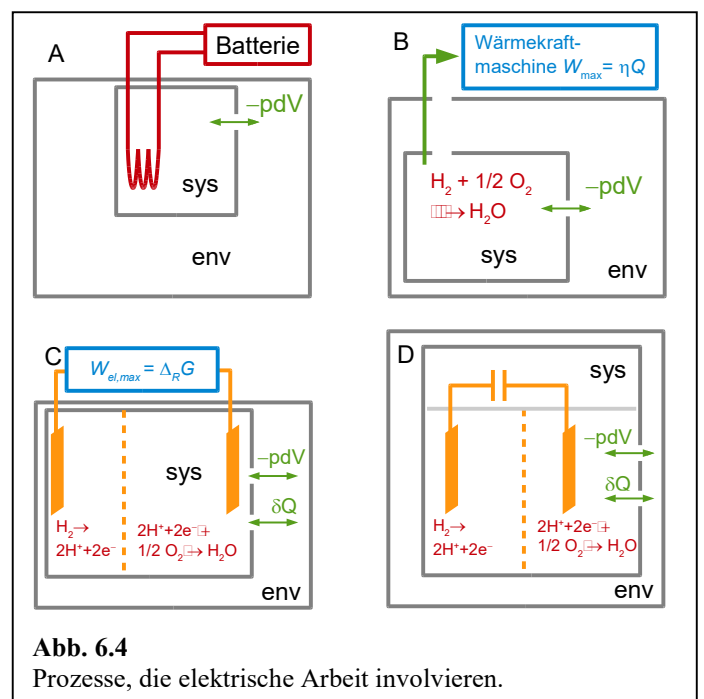


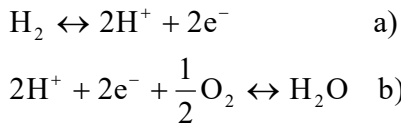
Abb. 6.4
Prozesse, die elektrische Arbeit involvieren.

¹⁴⁶ Damit die Reaktion bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck abläuft, muss ein Platinschwamm als Katalysator vorliegen. Ansonsten ist die Aktivierungsbarriere zu hoch.

¹⁴⁷ 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. 6.2.23. Wenn man geschrieben hätte $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, müsste man den Zahlenwert verdoppeln.

Verfügung steht, mit $\Delta_{CR}H$ identifizieren. Die Wärmkraft-Maschine aus Abb. 6.4B hat einen Carnot-Wirkungsgrad $\eta < 1$ und man fragt sich, ob man diesen Verlust an nutzbarer Arbeit umgehen kann. Dazu dient die Wasserstoff-Brennstoffzelle. Dort wird die Reaktion aus Glg. 6.2.23 zerlegt in die beiden Halbreaktionen¹⁴⁸

Glg. 6.2.24



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 Spannung und Strom φI . Der Strom I ergibt sich aus dem Ladungsübertrag an die Elektroden, dq über die Relation:

Glg. 6.2.25

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

Die Spannung φ ist (bestenfalls) die Gleichgewichts-Spannung der Wasserstoff-Brennstoffzelle. Diesen Wert leiten wir im Folgenden her. Dazu betrachten wir die Abb. 6.4D. 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_{tot} minimal. Es gilt:

Glg. 6.2.26

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

Für dG_{tot} schreiben wir:

Glg. 6.2.27

$$dG_{\text{tot}} = \varphi dq + \Delta_{CR}\bar{G}dn_{\text{H}_2\text{O}}$$

φdq ist eine „externe“ Energie im Sinne des Subskripts „ext“ aus Abschnitt 6.2.6. $\Delta_{CR}\bar{G}dn_{\text{H}_2\text{O}}$ ist eine Beitrag zur freien Enthalpie des Systems. In Glg. 6.2.24 sind die Stoffmenge n und die Ladung q gekoppelt. Die Ladung ist keine unabhängige Variable. Es gilt:

Glg. 6.2.28

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

¹⁴⁸ Das \leftrightarrow in der Formel sollte eigentlich ein \rightleftharpoons sein. Der Formel-Editor kennt leider den Doppelpfeil für Reaktionsgleichgewichte nicht.

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

$$dG_{tot} = \varphi dq + \Delta \bar{G} dn_{H_2O} = (2F\varphi - \Delta_{CR} \bar{G}) dn_{H_2O} = 0 \quad \text{Glg. 6.2.29}$$

Mit $\Delta_{CR} \bar{G} = -237$ kJ/mol ergibt sich

$$\varphi \leq \frac{\Delta_{CR} \bar{G}}{2F} = 1.23 \text{ V} \quad \text{Glg. 6.2.30}$$

1.23 V ist die Gleichgewichts-Zellspannung der Wasserstoff-Brennstoffzelle (bei $T = 298.15$ K und $p = 1$ bar). Wenn man (fälschlicherweise) statt $\Delta_{CR} \bar{H} = -248$ kJ/mol eingesetzt hätte, hätte man als die Zellspannung den Wert 1.48 V erhalten.

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 $\Delta S_{tot} \geq 0$ die Carnot-Effizienz ($\eta = \Delta T / T_{hot}$). Aus derselben Forderung folgt für die Brennstoffzelle, dass bei der Berechnung der Gleichgewichts-Spannung von der *Freien* Reaktions-Enthalpie $\Delta_{CR} \bar{G}^\ominus$ ausgegangen werden muss, nicht von der Reaktions-Enthalpie $\Delta_{CR} \bar{H}^\ominus$. Man verliert also auch hier aus Entropie-Gründen einen Faktor $1.23/1.48 = 0.83$.¹⁴⁹

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. 6.2.24 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 $\Delta_{CR} \bar{G}^\ominus = \Delta_{CR} \bar{H}^\ominus - T \Delta_{CR} \bar{S}^\ominus$ fassen. Weil der Entropie-Term negativ ist, sinkt die Triebkraft für die Reaktion mit steigender Temperatur. (Ein ähnliches Problem wird uns Kapitel 10.6 im Zusammenhang mit der Ammoniak-Synthese begegnen.) Wenn man hohe Temperaturen zur Verfügung hat, *steigt* aber der Carnot-Wirkungsgrad für die Verbrennung. Es gilt $\eta = (T_{hot} - T_{cold}) / T_{hot}$, wobei angenommen wird, dass T_{cold} in etwa Raumtemperatur sei und bleibe. Ab etwa 1000°C arbeitet aus rein thermodynamischer Sicht (also ohne die irreversiblen Verluste zu betrachten) die Carnot-Maschine effizienter als die Brennstoffzelle.

Die Brennstoffzelle erzeugt Strom aus Wasserstoff. Der inverse Prozess (die elektrolytische Wasserspaltung) ist technisch 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 ($H_2 + 1/2 O_2$) eine höhere Entropie haben als das Edukt (H_2O). Wenn man Prozess-Wärme zur Verfügung hat (z.B. aus einer

¹⁴⁹ Reale Brennstoffzellen arbeiten nicht reversibel. Insbesondere die Teilreaktion b) in Glg. 6.2.24 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.

industriellen Anlage), kann man diese Energie verwenden, um die Zellspannung für die Elektrolyse zu senken.¹⁵⁰

Merke

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

6.2.7 Die 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 die Gleichgewichtseigenschaften des Systems bekannt.¹⁵¹ Im folgende ist dE_{ext} 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 $A(T, V) = U - TS$
- 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. 6.2.31

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

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 Abschnitt 9 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.

¹⁵⁰ 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?

¹⁵¹ Es wurde in Abschnitt 2.1 gesagt, dass die Quantenmechanik die Thermodynamik einfacher macht insofern, als die Mikrozustände diskret und abzählbar sind. Die Entropie kann deshalb als $S = k_B \ln \Omega$ absolut definiert werden. Bei der freien Energie tritt eine ähnlich günstige Situation ein. Es gilt $A = -k_B T \ln Q$ mit $Q = \sum \exp(-\epsilon_i / (k_B T))$ der „Zustandssumme“ und den ϵ_i den Energien der Mikrozustände relativ zum Grundzustand. Auch an dieser Stelle kann man die makroskopische und mikroskopische (quantenmechanische) Beschreibung von Systemen im Gleichgewicht in recht übersichtlicher Weise verbinden.

Analoge Aussagen kann man für alle anderen Potentiale treffen, wobei man Entropie und Volumen durch die Parameter ersetzt, die als Differentiale rechts in Glg. 6.2.31 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 Energien befassen.

Gemäß Glg. 6.2.31 kann man die Temperatur errechnen als

Glg. 6.2.32

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

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 das fragt, hat sich in der Kürze der Notation verfangen. Genauer wäre gewesen

Glg. 6.2.33

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

Dies und nichts anderes ist mit Glg. 6.2.32 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. 6.2.34

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

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

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

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

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

Glg. 6.2.35

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

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. 6.2.36

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

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 voranschreiten und die zweite Ableitung bilden. Andernfalls hätte man schreiben müssen

Glg. 6.2.37

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

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. 6.2.36 und Glg. 3.1.8 hingewiesen. Glg. 3.1.8 gilt nur für das ideale Gase. Glg. 6.2.36 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. 6.2.38

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

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. 6.2.39

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

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

Glg. 6.2.40

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

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

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

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.

6.2.31 und Glg. 6.2.34 hält. Natürlich gibt es Merksätze.¹⁵² 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.

Eine Randbemerkung: Wir hatten am Anfang der Vorlesung die Entropie in den Mittelpunkt der Diskussion gestellt, dann aber das ideale Gasgesetz nicht aus der Entropie begründet sondern aus der kinetischen Gastheorie (Abschnitt 3.2). Die Herleitung des idealen Gasgesetzes aus der Entropie können wir jetzt nachholen. Es gilt

Glg. 6.2.41

$$p = -\left(\frac{dA}{dV}\right)_T = -\left(\frac{dU}{dV}\right)_T + T\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = 0 + T\left(\frac{d}{dV}\left(nR\left(\ln\frac{V}{N\Lambda^3} + \frac{5}{2}\right)\right)\right)_T$$

$$= TnR\frac{d}{dV}\ln V = \frac{nRT}{V}$$

Im dritten Schritt wurde die Sackur-Tetrode-Gleichung benutzt (Glg. 5.6.1).

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

Glg. 6.3.1

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

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:

Glg. 6.3.2

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

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

¹⁵² Z.B. „Schon unter Varus hatten früher/alle praktische(n) Germanen Taschenrechner“
Ein ganzer Strauß davon in Wikipedia, de.wikipedia.org/wiki/Guggenheim-Quadrat

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

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

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

Glg. 6.3.4

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:

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

Glg. 6.3.5

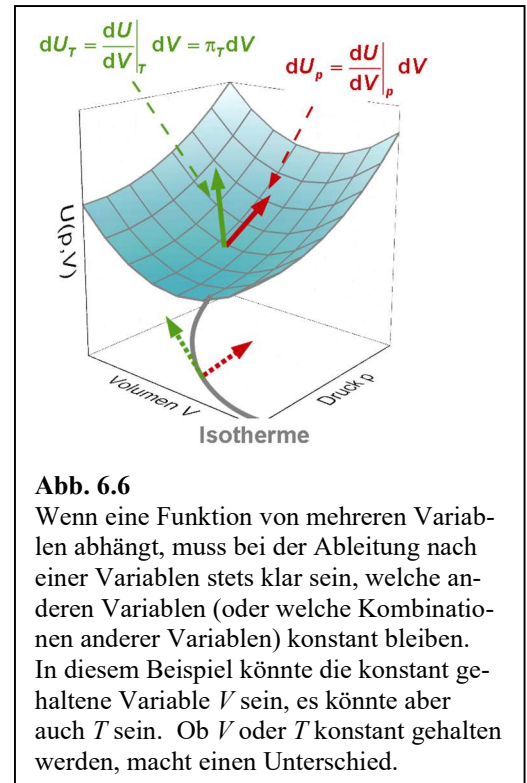


Abb. 6.6
Wenn eine Funktion von mehreren Variablen abhängt, muss bei der Ableitung nach einer Variablen stets klar sein, welche anderen Variablen (oder welche Kombinationen anderer Variablen) konstant bleiben. In diesem Beispiel könnte die konstant gehaltene Variable V sein, es könnte aber auch T sein. Ob V oder T konstant gehalten werden, macht einen Unterschied.

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

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 rechts 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: Die Umkehrfunktion von $y(x)$ – auch $y^{-1}(x)$ genannt – ist *nicht* $1/y(x)$. Zum Beispiel ist die Umkehr-Funktion 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

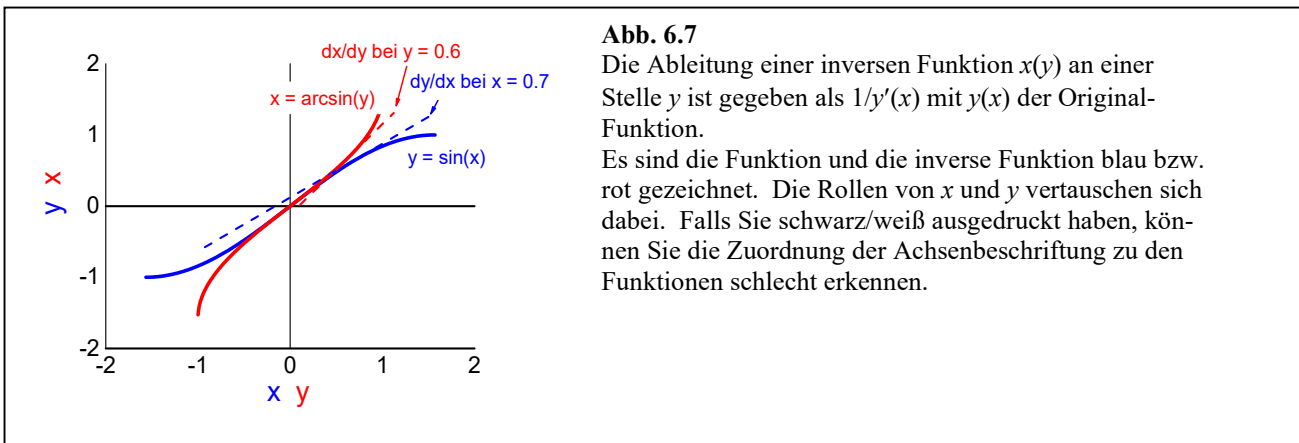
Glg. 6.3.7

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

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:

Glg. 6.3.9

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

Dieser „Satz von Schwarz“ wird in Abschnitt 13.5 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“:

Glg. 6.3.10

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

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:

Glg. 6.3.11

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

Eine der Maxwell-Beziehungen 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 betreffende molare Größe heißt b) und durch – zweitens – den sogenannten *Kohäsionsdruck* a/V^2 . Grundsätzlich ist der Kohäsionsdruck zu unterscheiden von dem „inneren Druck“, π_T (synonym zu „Binnen-druck“). π_T ist definiert als

Glg. 6.4.1

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

Achtung: π_T ist mitnichten gleich $\partial U/\partial V$. „ $\partial U/\partial V$ “ ist zu verstehen als $(dU/dV)_S$, denn die „kanonischen Variablen“ zu U sind S und V .

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 vom mikroskopischen Standpunkt her insofern plausibel, als das ideale Gas keine Wechselwirkungen kennt. Die Energie ist deshalb 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. Eine Rechnung

zeigt, dass π_T definiert wie in Glg. 6.4.1 den Wert a/\bar{V}^2 annimmt. Der innere Druck ist gleich dem Kohäsionsdruck. Diese Rechnung wird im Folgenden vorgeführt.

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 Fundamentalgleichungen (Glg. 6.2.31 und Glg. 6.2.34) zum Ansatz:

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

Weil A eine Zustandsgröße ist, darf man 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 Fundamentalgleichungen

$$\pi_T = -p + T \left(\frac{dp}{dT} \right)_V \quad \text{Glg. 6.4.5}$$

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

In der Kalorimetrie werden Wärmemengen erfasst. Diese Wärme kann elektrisch zugeführt werden und zu einer Temperatur-Erhöhung oder zu Phasenübergängen führen. Die Wärme kann auch in der Probe entstehen, z.B. durch Reaktionen oder durch Adsorption. Weil die Messung meist unter isobaren Bedingungen erfolgt, werden Änderungen der Enthalpie bestimmt (ΔH oder dH/dT statt ΔU oder dU/dT).

Ein paar Bemerkungen zur Relevanz:

- In Abschnitt 6.2.5 wurde berichtet, dass die thermodynamische Triebkraft für isobar-isotherm ablaufende Prozesse die Größe $\Delta_{\text{Prozess}}G = \Delta_{\text{Prozess}}H - T\Delta_{\text{Prozess}}S$ 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 betreffenden Übergangsentropien kann man messen (Abschnitt 7.9).
- Die mittlere thermische Energie von Molekülen ist in etwa $1/2 k_{\text{B}}T$ (Abschnitt 3.1.4), wobei „in etwa“ darauf Rücksicht nimmt, dass es verschiedene Freiheitsgrade gibt. Der Begriff des Freiheitsgrades wird in Abschnitt 7.6 präzisiert. Die effektive Anzahl der Freiheitsgrade kann kalorimetrisch 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 Kùhlschränke funktionieren (Abschnitt 7.8).

7.2 Bestimmung der thermodynamischen Triebkraft

Die Triebkraft für isobar-isotherm ablaufende Prozesse ist die Größe $\Delta_{\text{Prozess}}G$. Oft gibt es aber 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 sich 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 herbeiföhren, der keine Triebkraft hat.¹⁵³ Die Triebkraft kann man grundsätzlich kalorimetrisch bestimmen wie in Abb. 7.2 skizziert. Die Triebkraft kann man keinesfalls direkt aus der Kinetik erschließen.

Ein Kalorimeter enthält meist eine elektrische Heizung (seltener: eine Heizung und eine Kühlung) und ein oder mehrere Thermometer. Kalorimeter arbeiten adiabatisch ($\delta Q = 0$). Wenn sie das wirklich tun, ist die Änderung der Enthalpie gleich der zugeführten elektrischen Arbeit. Ein Problem bei der Konstruktion von Kalorimetern ist die Kontrolle des Wärmestroms zwischen Probe und Umgebung. Um diesen gering zu halten, kann man die Wand gut isolieren (z.B. durch Verwendung eines Dewar-Gefäßes) oder man kann über eine elektronische Regelung dafür Sorge tragen, dass die Wand stets dieselbe Temperatur hat wie die Probe.

¹⁵³ Enzyme föhren bisweilen Reaktionen mit positivem ΔG herbei, indem sie die nicht-spontane Reaktion an eine andere, spontane Reaktion koppeln in der Weise, dass beide Prozesse gemeinsam negatives ΔG haben. Der spontane Prozess ist dabei oft die Reaktion $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$. P_i steht für anorganisches Phosphat.

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 durchführt, 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

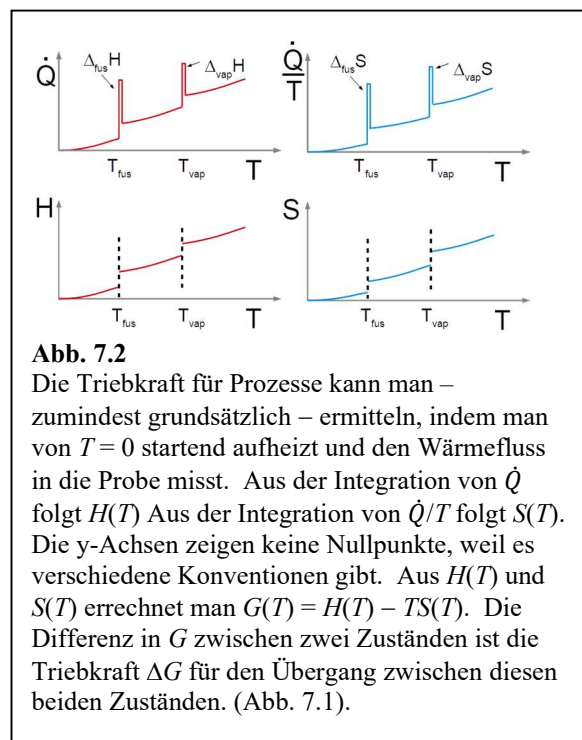
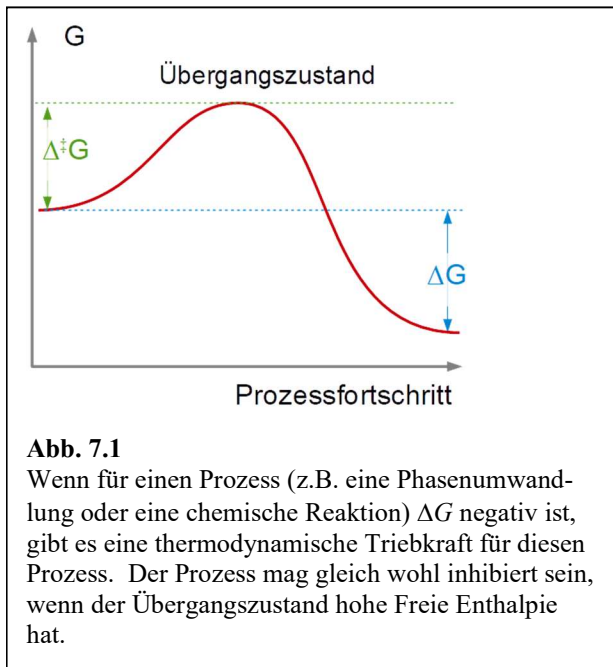
Glg. 7.2.1

$$H(T^*) = \int_0^{T_{fus}} C_p dT + \Delta_{fus}H + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C_p dT + \Delta_{vap}H + \int_{T_{vap}}^{T^*} C_p dT$$

Das Subskript *fus* (von englisch „fuse“) steht für das Schmelzen. C_p ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck (Abschnitt 7.6). Für eine Flüssigkeit fällt die Verdampfung natürlich weg. Falls es weitere Phasenübergänge gibt (wie z.B. suprafluid \rightarrow normal flüssig, Kristall-Umwandlungen, flüssig-kristallin \rightarrow isotrop), müssen diese Übergangswärmen mit einbezogen werden. Die Formel für die Entropie ist analog zu Glg. 7.2.1, wobei C_p durch C_p/T ersetzt wird und ΔH durch ΔS ersetzt wird

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 $\Delta_{Prozess}H$ und $\Delta_{Prozess}S$ spielt der Nullpunkt der Skalen keine Rolle.
- Die Übergangsentropien in Abb. 7.2 errechnet man aus den Übergangsenthalpien gemäß $\Delta_{tr}S = \Delta_{tr}H/T_{tr}$ (siehe Glg. 7.9.6).



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 weiterhin für die Übergangs-Temperaturen und die Übergangs-Enthalpien. Diese Messungen führt man auch an Gemischen oder Gemengen durch, wobei „Gemenge“ nicht perfekt durchmischt sind. Wenn das Gemenge noch heterogen ist, erkennt man dies in der Kalorimetrie an der Vielzahl der verschiedenen Übergänge in den verschiedenen Körnern oder Bereichen. 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 bei der DSC 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 der Wärmeübertrag 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 Kalorimetrie-Diagramm 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 zur Wärmekapazität. Abb. 7.4 kann man auch ohne formale Thermodynamik gut 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 man eine unterkühlte Schmelze durch den Glaspunkt hindurch abkühlt, kommt es zum „Einfrieren“ die betreffenden Freiheitsgrade. Welche Freiheitsgrade genau dies 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 Rekrystallisation findet oft statt, weil die Kristallisation beim vorherigen Abkühlen oft nicht vollständig ist. (Sie findet natürlich nur bei teilkristallinen Proben statt.)
- 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

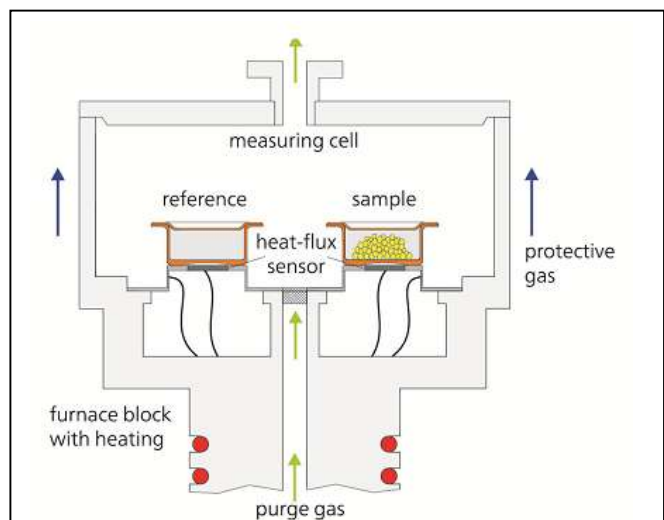


Abb. 7.3

Ein Differentialkalorimeter

www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-214-polyma/

bestimmt, weil Kristalle beim Aufheizen so gut wie nie überhitzen.¹⁵⁴ 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.

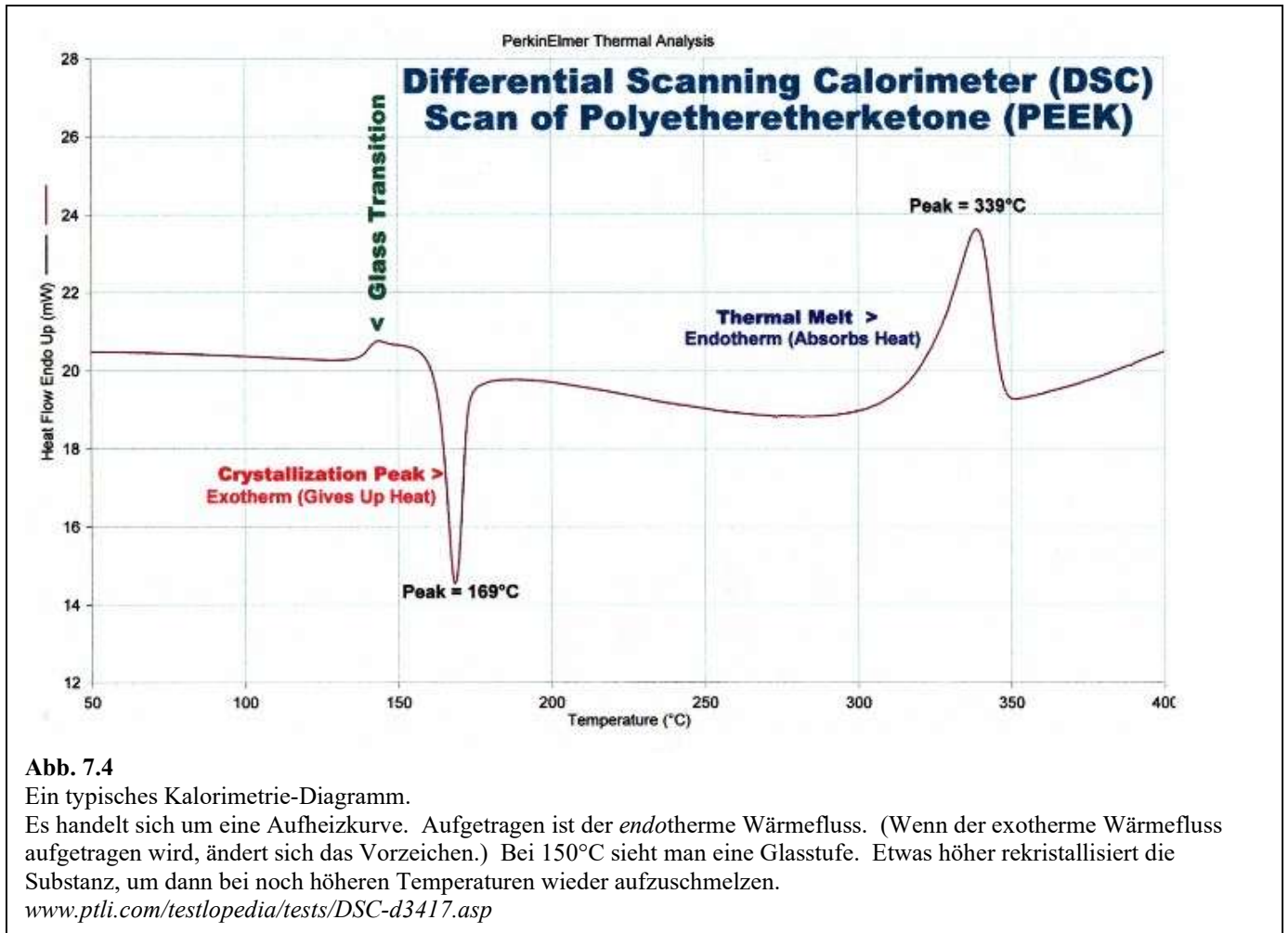


Abb. 7.4

Ein typisches Kalorimetrie-Diagramm.

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.

www.ptli.com/testlopedia/tests/DSC-d3417.asp

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 kann kolloidale Dispersionen mit einer entsprechend großen Oberfläche verwenden. Oft ist die Oberfläche mit Rezeptoren funktionalisiert.

¹⁵⁴ 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 180. 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 als eine Vorahnung auf den Verfall des römischen Reichs gedeutet. Der zog sich aber lange hin.

Merke

- Die DSC wird vielfach benutzt, um einen Überblick über das Phasenverhalten von Materialien, Materialgemischen oder Materialgemengen zu erhalten.

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 Experimente haben zum Ersten Hauptsatz geführt. Seinerzeit war der Umstand, dass verschiedene Stoffe verschiedene spezifische Wärmen haben ($C_p = nc_p$), 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 Wärmekapazität (auch: spezifische Wärme)¹⁵⁵ 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 des betreffenden Stoffs normiert, sondern auf die Stoffmenge in Einheiten von Mol. Dies ist 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,¹⁵⁶ 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.¹⁵⁷

7.5 Spezifische Wärme von Festkörpern, Regel von Dulong-Petit

In Festkörpern findet ungeordnete Bewegung vor allem 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 der Regel von Dulong und Petit. Für Festkörper sind die Anregungen (eng verwandt mit den „Freiheitsgraden“) im Wesentlichen die Schallwellen. Die Anzahl der

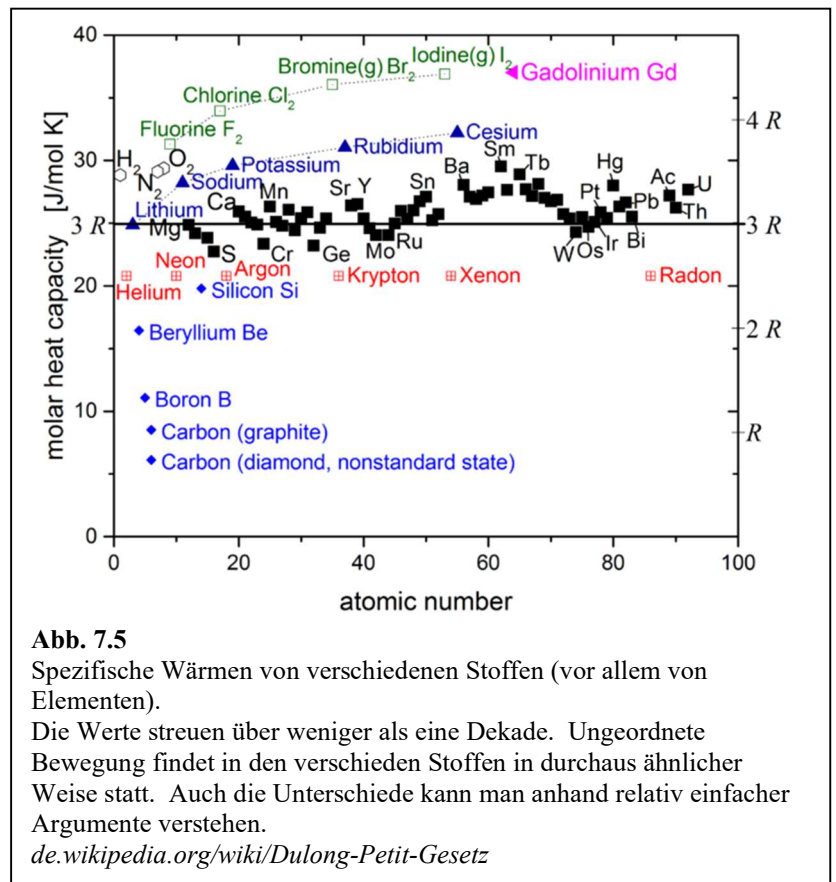


Abb. 7.5

Spezifische Wärmen von verschiedenen Stoffen (vor allem von Elementen).

Die Werte streuen über weniger als eine Dekade. Ungeordnete Bewegung findet in den verschiedenen Stoffen in durchaus ähnlicher Weise statt. Auch die Unterschiede kann man anhand relativ einfacher Argumente verstehen.

de.wikipedia.org/wiki/Dulong-Petit-Gesetz

¹⁵⁵ In diesem Skript ist die spezifische Wärme synonym mit der molaren Wärmekapazität. In der Literatur wird auch oft auf das Gewicht normiert.

¹⁵⁶ 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 indirekt auch in Abb. 7.2 gezeigt. Siehe dazu auch Abschnitt 5.16.

¹⁵⁷ Tiefe Temperaturen sind von diesem Argument ausgenommen, siehe das Ende von Abschnitt 5.17. Dort sind die Bewegungen eingefroren.

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 als Linien mit einer bestimmten, festen Frequenz in der IR-Spektroskopie (in der „Schwingungsspektroskopie“).¹⁵⁸

Die leichten Elemente (Bor, Diamant, ...) weichen von dieser Regel nach unten ab, weil die kleine Atom-Masse verbunden mit der großen Steifigkeit des Materials hohe Schallgeschwindigkeiten und auch hohe Frequenzen herbeiführen.¹⁵⁹ Wegen $E = h\nu$ ist dann die Energie E in diesen Wellen größer als $k_B T$ und diese Schallwellen sind quantenmechanisch eingefroren, so wie manche Schwingungen in Molekülen auch (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 .

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 spezifischen Wärmen der Edelgase bei genügend hoher Verdünnung liegen alle nahe bei $5/2 RT$.¹⁶⁰ 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

$$\varepsilon_{trans} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

Der Gleichverteilungssatz (begründet in Abschnitt 5.15) besagt, dass die mittlere Energie eines Moleküls, dessen Energie-Funktion nur quadratische Beiträge enthält, gegeben ist als

Glg. 7.6.2

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T f$$

¹⁵⁸ Auch die Gitterschwingungen kann man in der IR-Spektroskopie grundsätzlich sehen. Nur hochfrequenten Schallwellen haben Frequenzen im IR-Bereich. Diese führen zu Banden, die sich nicht einfach analysieren lassen. Sie erzeugen im fernen IR ($\lambda > 30 \mu\text{m}$) einen unerquicklichen Untergrund in den Spektren. Auch dies ist ein Grund, das ferne IR zu meiden. Ein anderer Grund ist der große technische Aufwand. Es gibt wenig gute Detektoren und diese müssen mit Helium gekühlt werden.

¹⁵⁹ Die höchsten Frequenzen entsprechen in etwa c/G mit G dem Abstand zwischen zwei Gitterebenen und c der Schallgeschwindigkeit. Deshalb gibt es bei hoher Schallgeschwindigkeit auch hochfrequente Schallwellen.

¹⁶⁰ 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.

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 Beitrag 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.¹⁶¹
- Wenn die Bewegung nicht in einem parabolischen Potential erfolgt (wie das zum Beispiel für Ion und Genion 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

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{d}{dT} (nN_A \langle \varepsilon \rangle) \right)_V \\ &= \left(\frac{d}{dT} \left(nN_A \frac{1}{2} k_B T f \right) \right)_V \\ &= \frac{3}{2} nR \end{aligned}$$

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 Volumenänderungsarbeit (gegeben als $\int p dV$), die das Gas an der Umgebung leistet, während es erwärmt wird.¹⁶²

Glg. 7.6.5

$$c_p = c_V + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = c_V + p \frac{d}{dT} \frac{RT}{p} = c_V + R$$

¹⁶¹ 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.

¹⁶² 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.

Es ist also

$$c_p - c_V = R$$

Glg. 7.6.6

Einsetzen in den Gleichverteilungssatz ergibt

$$c_p = \frac{1}{2} R (f + 2) = \frac{5}{2} R$$

Glg. 7.6.7

Die Rotationsenergie ist in der klassischen Mechanik gegeben als

$$\varepsilon_{rot} = \frac{1}{2} I_{xx} \Omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \Omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \Omega_z^2$$

Glg. 7.6.8

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 die 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 gemeint, dass man ein Koordinatensystem finden kann, in dem alle Tensor-Elemente außer den Diagonalelementen (letztere gegeben als I_{xx} , I_{yy} und I_{zz}) gleich null sind. Die betreffenden Achsen sind die „Hauptachsen der Rotation“. Diese Hauptachsen muss man zunächst finden. Glg. 7.6.8 gilt nur, wenn die x -Achse, die y -Achse und die z -Achse 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

$$I_{xx} = \sum_{\text{Atome } i} m_i r_{i,x}^2$$

Glg. 7.6.9

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 – abgesehen von Rotationen um die Molekülachse on linearen Molekülen, siehe unten – so klein, dass man (bei Raumtemperatur) die Rotation klassisch behandeln darf. Betrachte zunächst *gewinkelte* Moleküle (alle Moleküle außer

den linearen Molekülen¹⁶³). 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. Nun zu der Ausnahme: 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.¹⁶⁴ Wir bei fast allen 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 sind mit jeder 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

$$c_{V,vib} = \frac{1}{2} RT f_{vib} = \frac{1}{2} RT 2n_{vib} = RT n_{vib}$$

Für ein hypothetisches Molekül, welches nur niederfrequente Schwingungen ausführt, ist damit

Glg. 7.6.12

$$c_V = \frac{1}{2} RT f = \frac{1}{2} RT (f_{trans} + f_{rot} + 2n_{vib})$$

$$c_p = \frac{1}{2} RT (f_{trans} + f_{rot} + 2n_{vib} + 2)$$

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 Atome. 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 CO_2 Molekül und für das H_2O -Molekül gibt.

¹⁶³ Zu den linearen Molekülen zählen z.B. H_2 , N_2 , O_2 und CO_2 .

¹⁶⁴ Es ist nicht die Winkelgeschwindigkeit gequantelt, sondern das Drehimpuls-Quadrat, L^2 . Es gilt $E_{rot} = L^2/(2I)$. Wenn das Quantum von L^2 fest ist, steigt das Quantum von E_{rot} mit sinkenden I .

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. Sie wird meist mit dem Buchstaben $\tilde{\nu}$ (nu-Schlange) bezeichnet und sie wird meist in Einheiten von cm^{-1} angegeben. $\tilde{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$ entspricht $\lambda = 100 \mu\text{m}$. Man gelangt von Energien zu Wellenzahlen, indem man durch hc teilt. An dieser Stelle kann man sich merken, dass $k_B T / (hc)$ bei Raumtemperatur 207.22 cm^{-1} entspricht. Die Schwingungs-Bande von I_2 liegt bei 112 cm^{-1} , also unterhalb von $k_B T / (hc)$.

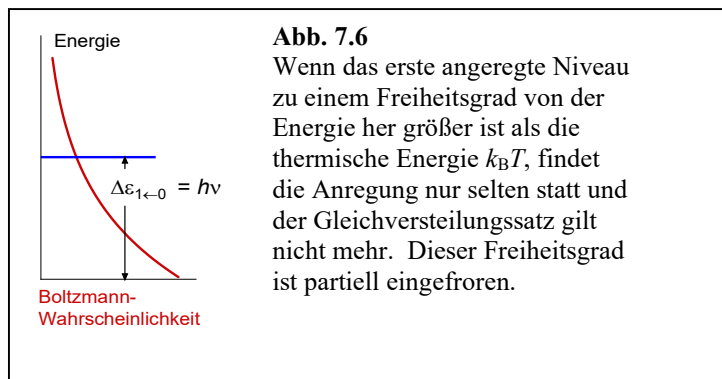


Abb. 7.6
Wenn das erste angeregte Niveau zu einem Freiheitsgrad von der Energie her größer ist als die thermische Energie $k_B T$, findet die Anregung nur selten statt und der Gleichverteilungssatz gilt nicht mehr. Dieser Freiheitsgrad ist partiell eingefroren.

Die Quantum der Schwingung von I_2 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 $c_p = 9/2 R = 41.6 \text{ J}/(\text{mol K})$ erwarten. Dies ist in etwa der experimentelle Wert (Abb. 7.5). Wenn man entlang der Reihe $\text{I}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{F}_2 \rightarrow \text{H}_2$ 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 H_2 (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 $c_p = 7/2 R = 29.1 \text{ J}/(\text{mol K})$. Auch dies ist in etwa der experimentelle Wert (Abb. 7.5). Hier gibt es eine Feinheit insofern, als für dieses spezielle, sehr leichte Molekül auch die Rotation um die Achse senkrecht zur Symmetrie-Achse teilweise eingefroren ist.¹⁶⁵

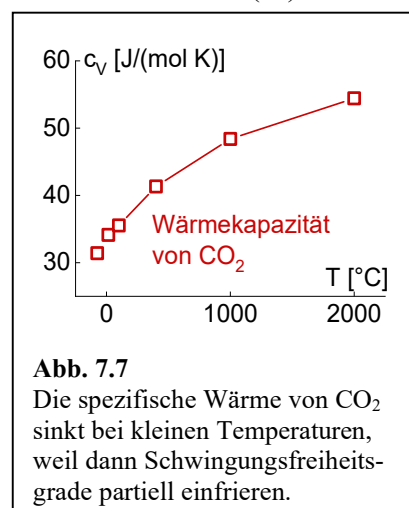


Abb. 7.7
Die spezifische Wärme von CO_2 sinkt bei kleinen Temperaturen, weil dann Schwingungsfreiheitsgrade partiell einfrieren.

Um das Jahr 1900 gab es eine weitverbreitete Meinung dahingehend, dass die Physik im Großen und Ganzen verstanden sei. Die Himmelsmechanik, der Elektromagnetismus, die kinetische Gastheorie und die Thermodynamik 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.

¹⁶⁵ Bei der Rotation von H_2 um eine Achse senkrecht zu Molekülachse liegt eine zweite Ausnahme von der Regel vor, dass die Quanten der Rotation viel kleiner als $k_B T$ sind und man deshalb die Rotation klassisch behandelt werden darf. Diese spezielle Rotation von H_2 findet nicht um die Molekül-Achse statt, aber die Massen sind gleichwohl so klein, dass die Rotation bei Raumtemperatur partiell eingefroren ist. Es gilt $E_{\text{rot}} = L^2 / (2I)$ mit L dem Drehimpuls, wobei L^2 quantisiert ist und das Quantum von E_{rot} wegen dem kleinen Wert von I größer ist als $k_B T$.

- Jeder Schwingung sind zwei Freiheitsgrade zugeordnet (je einer für die kinetische und für die potentielle Energie).
- Schwingungen sind oft partiell eingefroren.

7.7 Adiabatische Expansion von Gasen

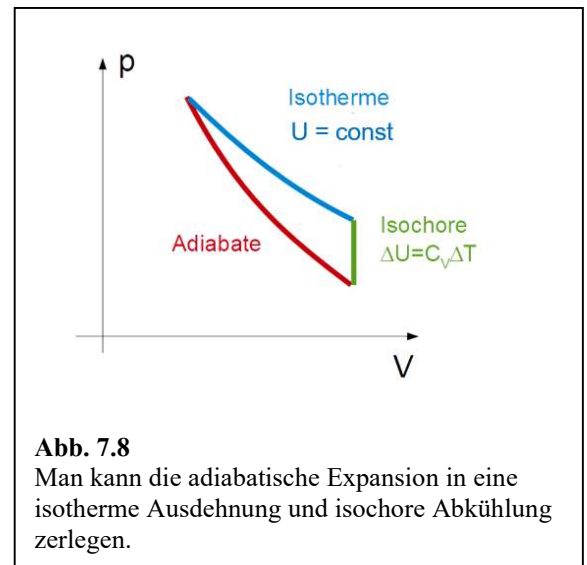
Wir hatten bei der Besprechung des Carnot-Prozesses (Abschnitt 5.3) postuliert, dass für adiabatische Prozesse die Temperatur und das Volumen über ein Potenzgesetz miteinander verknüpft sein müssen. Es muss gelten $VT^\beta = const$ mit β einem Exponenten, der offen bleiben konnte und offen blieb. Diese Lücke schließen wir jetzt. β ist gleich $c_V/R = f/2$ mit f der Anzahl der Freiheitsgrade. Wegen dem partiellen Einfrieren von Freiheitsgraden sind für f auch nicht ganzzahlige Werte erlaubt.

Für die adiabatische Expansion ist die Abnahme der Wärme gleich der an der Umgebung geleisteten Arbeit:

$$\delta U = \delta W$$

$$C_V dT = -pdV$$

Glg. 7.7.1



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 – die Wärme δQ abgeführt, 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:

Glg. 7.7.3

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{nR} \frac{dT}{T}$$

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:

Glg. 7.7.4

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{nR} \frac{dT}{T}$$

An dieser Stelle erinnern wir uns an Glg. 7.6.12 und benennen die Größe $C_V/(nR)$ 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:

Glg. 7.7.5

$$\int_{V_{ini}}^{V_{fin}} \frac{dV}{V} = -\frac{f}{2} \int_{V_{ini}}^{V_{fin}} \frac{dT}{T}$$

Die Stammfunktion zu $1/x$ ist der $\ln(x)$. Dies führt zu

Glg. 7.7.6

$$\ln V_{fin} - \ln V_{ini} = -\frac{f}{2} (\ln T_{fin} - \ln T_{ini})$$

$$\ln V_{fin} + \frac{f}{2} \ln T_{fin} = \ln V_{ini} + \frac{f}{2} \ln T_{ini} = const$$

$$VT^{f/2} = const$$

Damit ist gezeigt, dass $VT^{f/2}$ 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. 7.9). Die Umrechnung erfolgt gemäß

Glg. 7.7.7

$$VT^{f/2} = const$$

$$V^{2/f} T = const$$

$$V^{2/f} pV = const$$

$$V^{1+2/f} p = const$$

$$pV^{(f+2)/f} = const$$

Im zweiten Schritt wurde das ideale Gasgesetz benutzt. Der Exponent hängt mit c_p und c_V zusammen:

Glg. 7.7.8

$$\frac{f+2}{f} = \frac{R(f+2)}{Rf} = \frac{c_p}{c_V}$$

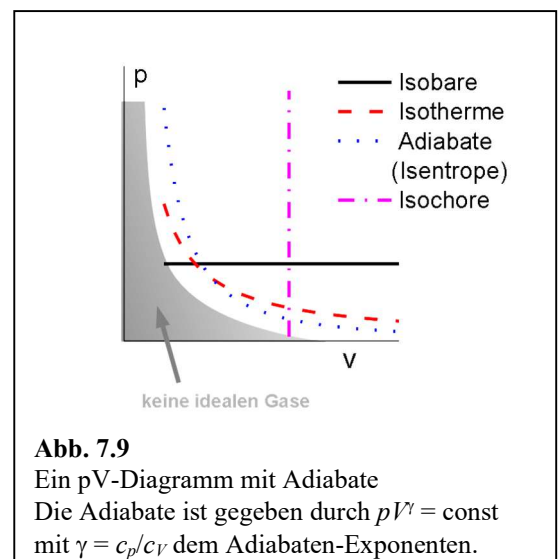
Damit gilt

Glg. 7.7.9

$$pV^\gamma = pV^{c_p/c_V} = const$$

Merke

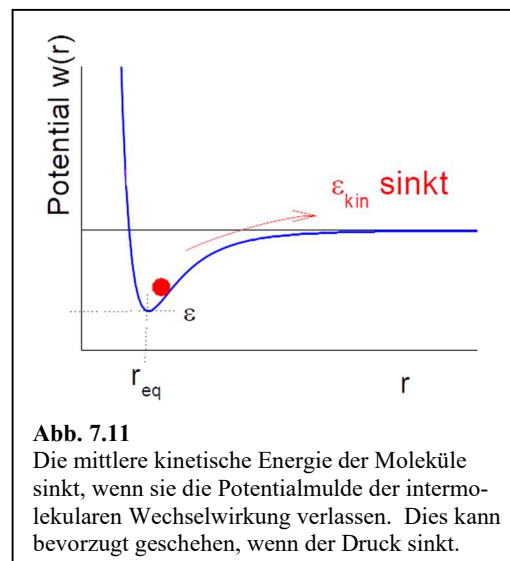
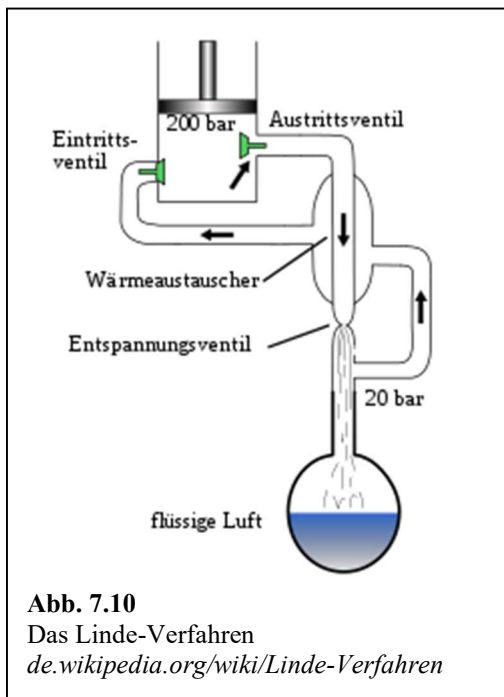
- Für ideale Gase erfolgt die adiabatische Expansion gemäß $pV^\gamma = const$ mit $\gamma = c_p/c_V$ dem Adiabaten-Koeffizienten.



7.8 Der Joule-Thomson-Effekt

Ist das reale Gas eine Komplikation, die man seufzend hinnimmt? Nicht ganz. Bei der Besprechung der Wärmepumpen¹⁶⁶ in Abschnitt 5.16 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 führt nur mit realen Gasen zum Erfolg, denn bei idealen Gasen ist der innere Druck null. Dieser Weg nutzt den sogenannten Joule-Thomson-Effekt. Unter den Anwendungen sind die Abkühlung von Schlagsahne beim Ausschäumen aus einer Druckflasche, die Herstellung von Trockeneis, sowie die Luftverflüssigung gemäß dem Linde-Verfahren. Abb. 7.10 skizziert das Linde-Verfahren. Die Abkühlung erfolgt hinter dem Entspannungsventil. Ein Teil des abgekühlten Gases kondensiert als flüssige Luft auf dem Boden des Gefäßes. 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 dabei 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. 7.11). Wenn das Volumen steigt, verlassen einige Moleküle diese Potentialmulde. Die dafür benötigte Energie entziehen sie der kinetischen Energie des Gases und das Gas kühlt ab. Dieses Argument kommt aber nicht immer zur Geltung. Bisweilen steigt auch die Temperatur bei der Entspannung (Abb. 7.13).



Wir behandeln den Joule-Thomson-Effekt nicht in aller Gründlichkeit, aber wir stellen trotzdem einen Zusammenhang zwischen dem Joule-Thomson-Effekt einerseits und den Parametern der van-der-Waals Gleichung für reale Gase andererseits her. Dazu müssen wir zunächst die in Abb. 7.12 dargestellte, etwas wohl-

¹⁶⁶ Wärmepumpen sind immer gleichzeitig Kältemaschinen.

definiertere Experimentführung bemühen. Es tritt Gas durch einen Stopfen hindurch. Die Enthalpie des Gases bleibt dabei gemäß Annahme gleich. Man beobachtet beim Durchgang des Gases durch den Stopfen eine Änderung der Temperatur. Der Joule-Thomson-Koeffizient ist definiert als

Glg. 7.8.1

$$\mu_{JT} := \left(\frac{dT}{dp} \right)_H$$

Es soll μ_{JT} in Beziehung gesetzt werden zu den Parametern a und b aus dem vdW-Gesetz. Die Diskussion wird ausgehen müssen von einer Relation, zu alles andere als offensichtlich ist. Diese ist

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

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

Für das ideale Gas ist $\alpha_p = 1/T$. (Der Beweis sei eine Übungsaufgabe). Glg. 7.8.2 führt dann zu $\mu_{JT} = 0$. Dieses Experiment wäre völlig äquivalent zu den Experimenten von Gay-Lussac (Abschnitt 5.8).

Zum Beweis von Glg. 7.8.2 starte von der infinitesimalen Enthalpie dH :

$$0 = dH = TdS + Vdp$$

Glg. 7.8.4

Wir schreiben für dS :

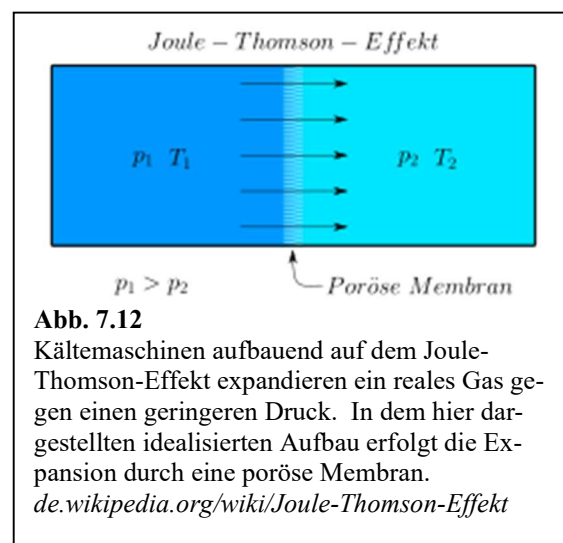
Glg. 7.8.5

$$dS = \left(\frac{dS}{dT} \right)_p dT + \left(\frac{dS}{dp} \right)_T dp$$

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

$$T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = C_p$$

Auf 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.

Übungsaufgabe: 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“.¹⁶⁷

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 zu

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 die Virial-Entwicklung. Damit werden wir leider nur die „obere Inversionstemperatur“ finden und diese wird – abweichend von Abb. 7.13 – nicht vom Druck abhängen.

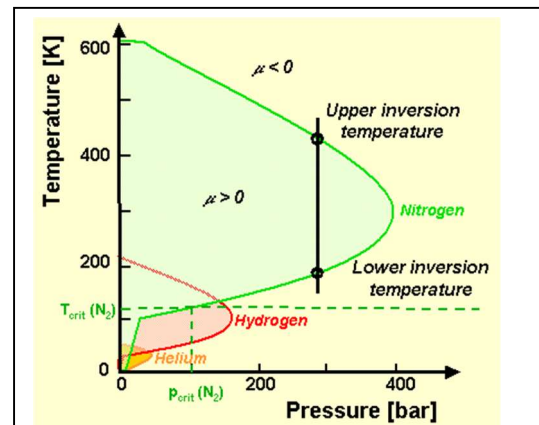


Abb. 7.13

Temperatur-Druck-Bereiche mit positivem und negativem Joule-Thomson-Koeffizienten.

casey.brown.edu/chemistry/misspelled-research/crp/Edu/Documents/00_Chem201/6_thermodyn_pot/6-

¹⁶⁷ 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.

Wie in Fußnote 74 gezeigt, ist der 2. Virial-Koeffizient des vdW-Gases gegeben als $b - a/(RT)$. Es folgt

Glg. 7.8.12

$$\frac{p\bar{V}}{RT} \approx 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{\bar{V}}$$

Wir finden für das molare Volumen

Glg. 7.8.13

$$\bar{V} \approx \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{RT}{p} \frac{1}{\bar{V}} \approx \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass auch für das reale Gas in etwa gilt $p\bar{V} = nRT$. Wir setzen ein in Glg. 7.8.11:

Glg. 7.8.14

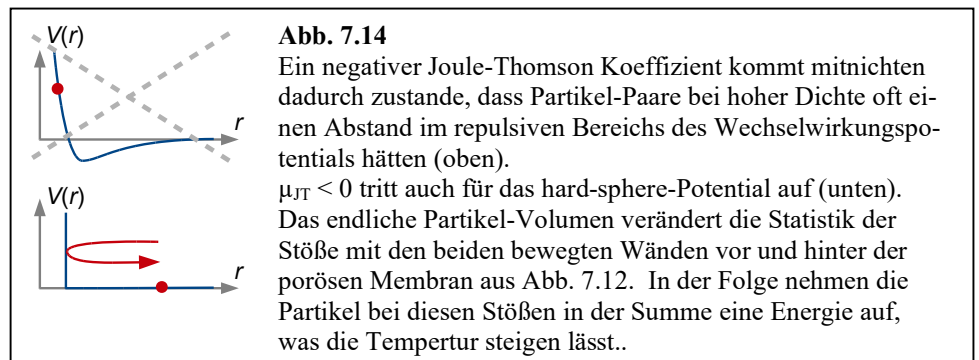
$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{d\bar{V}}{dT} \right)_p - \bar{V} \right) = \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) \right)_p - \left(\frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) \right) \\ &= \frac{1}{c_p} \left(T \frac{R}{p} - \left(\frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) \right) = -\frac{1}{c_p} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \end{aligned}$$

Bei hohen Temperaturen ist a/RT unbedeutend und μ_{JT} wird negativ. Soweit wird Abb. 7.13 bestätigt. Für die anderen Bereiche der Abbildung Abb. 7.13 hätten wir die volle vdW-Gleichung benötigt, was hier unterbleibt.

Glg. 7.8.14 zeigt, dass μ_{JT} sowohl positiv als auch

negativ sein kann. Insbesondere ist $\mu_{JT} < 0$, wenn es keine Anziehung gibt (wenn $a = 0$). Wenn es keine Anziehung gibt, kommt das Argument aus Abb. 7.11 nicht zur Anwendung. Das ist plausibel. Dass ein endliches Molekülvolumen alleine ($a = 0, b > 0$) zu einem *Aufheizen* beim Durchgang durch den Stopfen führt, soll im Folgenden ebenfalls plausibel gemacht werden. 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 in der Weise, dass das Gas in der Summe bei den Stößen mit beiden Wänden Energie aufnimmt. Deshalb steigt die Temperatur.

Achtung: Es ist nicht etwa so, dass bei hohem Druck oder bei hoher Temperatur der repulsive Teil des Potentials aus Abb. 7.11 zur Wirkung kommen würde. Es handelt sich um einen Effekt des endlichen Partikel-Volumens (Abb. 7.14).



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 bestimmte Phasenübergänge durchaus bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. Diesen Sachverhalt kennt man vom Schnellkochtopf, der bei den Inhalt bei Temperaturen von über 100 °C garen lässt, indem er einen Druck aufbaut. Unabhängig vom Druck kann es bei Kristallisation zu einer Unterkühlung kommen. Auch dann ist die Temperatur der Kristallisation nicht immer die gleiche.

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.¹⁶⁸ Man errechnet die molaren Enthalpien bei einer anderen Temperatur als

Glg. 7.9.1

$$\bar{H}_{\alpha}(T) = \bar{H}_{\alpha}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p,\alpha} dT$$
$$\bar{H}_{\beta}(T) = \bar{H}_{\beta}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p,\beta} dT$$

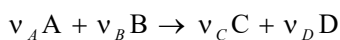
Die Temperatur-Abhängigkeit der Übergangs-Enthalpie ergibt sich durch Differenz-Bildung

Glg. 7.9.2

$$\Delta_{tr}\bar{H}(T) = \Delta_{tr}\bar{H}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta c_p dT$$

Dies ist das *Kirchhoffsche Gesetz*. Ein analoges Gesetz gilt für die Reaktions-Enthalpien. Bei chemische Reaktionen muss man allerdings noch die stöchiometrischen Koeffizienten berücksichtigen. Sei die Brutto-Reaktionsgleichung

Glg. 7.9.3



ν sind die stöchiometrischen Koeffizienten. Dann ist Δc_p gegeben als

Glg. 7.9.4

$$\Delta c_p = \nu_C c_p(C) + \nu_D c_p(D) - \nu_A c_p(A) - \nu_B c_p(B)$$

¹⁶⁸ Phasen erhalten in diesem Skript griechische Indizes ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$).

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 $T = 298.15$ K. Auch die Schmelzwärme von Eis kann man – wenn man will – bei $T = 298.15$ K angeben, indem man das Kirchhoffsche Gesetz zur Anwendung bringt.¹⁶⁹

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.

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 6.2.4 diskutiert, strebt die Gibbsche Freie Enthalpie stets zum Minimum. Bei Phasenkoexistenz muss deshalb die *Differenz* der Freien Enthalpien der beiden Phasen null sein:

¹⁶⁹ Dazu muss man die spezifische Wärmekapazität des hypothetischen Eises bei $T > 0^\circ\text{C}$ abschätzen.

$$\Delta_{tr}G = \Delta_{tr}H - T_{tr}\Delta_{tr}S = 0$$

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}}$$

Das Subskript „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.

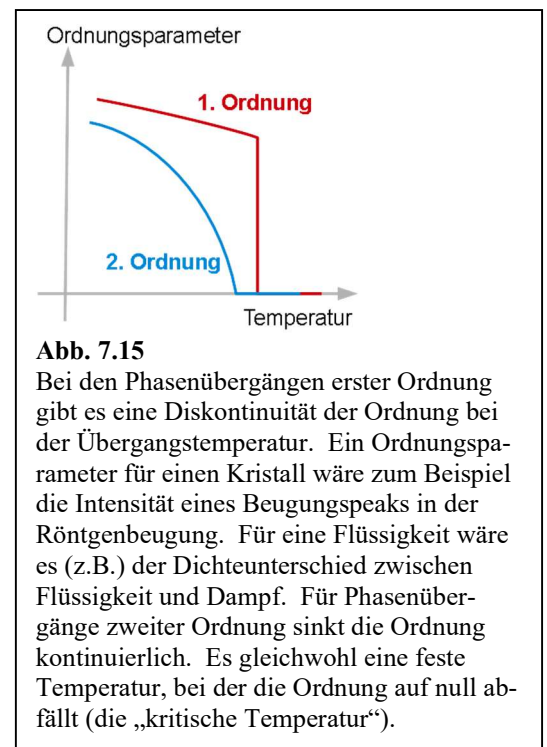


Abb. 7.15

Bei den Phasenübergängen erster Ordnung gibt es eine Diskontinuität der Ordnung bei der Übergangstemperatur. Ein Ordnungsparameter für einen Kristall wäre zum Beispiel die Intensität eines Beugungspeaks in der Röntgenbeugung. Für eine Flüssigkeit wäre es (z.B.) der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf. Für Phasenübergänge zweiter Ordnung sinkt die Ordnung kontinuierlich. Es gleichwohl eine feste Temperatur, bei der die Ordnung auf null abfällt (die „kritische Temperatur“).

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. 7.15). 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 wie 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. Deskriptiver ist oft ein „Ordnungsparameter“.
- An Phasenübergängen gilt $\Delta_{tr}H = T_{tr}\Delta_{tr}S$.
- Bei Phasenübergängen 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 leider die Übergangs-Entropien von Ordnungs-Unordnungs-Übergängen kaum errechnen kann oder abschätzen kann. 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 $10.5 R$.

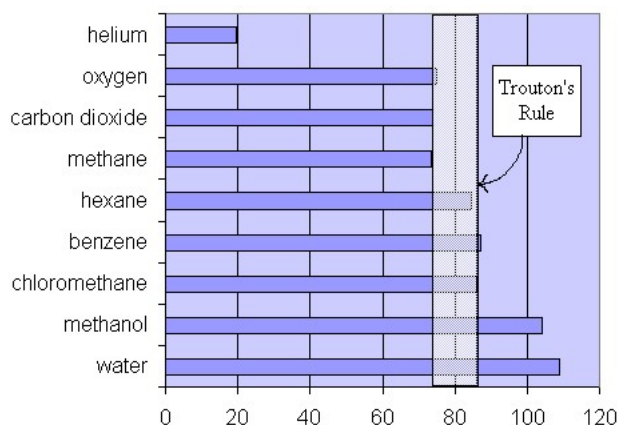


Abb. 7.16
Der Trouton-Quotient für eine Reihe von Flüssigkeiten
www.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/FirstYrChem/slg/Troutons_rule.htm

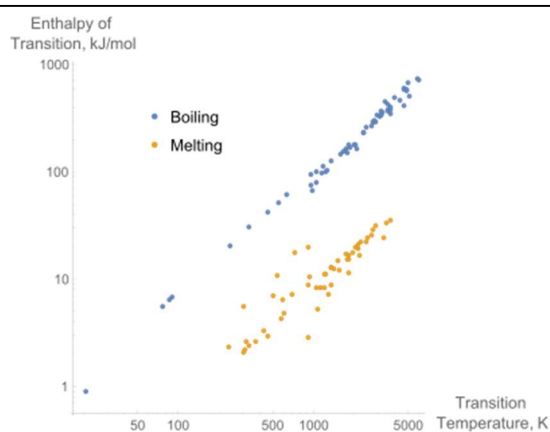


Abb. 7.17
Für das Schmelzen von Kristallen könnte man eine Regel ähnlich der Trouton-Regel aufstellen. Sie wäre aber als Regel deutlich schlechter. Die Schmelz-Entropien folgen dieser Regel nicht gut.
en.wikipedia.org/wiki/Trouton's_rule

Abb. 7.16 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.

7.9.4 Born-Haber-Kreisprozesse

Weil die Enthalpie eine Zustandsgröße ist, sind Übergangsenthalpien stets Differenzen zwischen den Enthalpien der beiden Zustände. Insbesondere muss die Summe aller Übergangs-Enthalpien in einem Kreisprozess null ergeben. Dies 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 betreffende Plasma. Dafür sind die interionischen Wechselwirkungen zu stark. Man kann aber Gase aus z.B. Ca-Atomen und Cl_2 -Molekülen ionisieren. Das könnte man durch eine 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,¹⁷⁰ dann ist die Ionisationsenthalpie gerade das Produkt aus der Avogadro-Konstante und der Energie, die jedem einzelnen Atom oder Molekül zugeführt werden muss, damit die Ionisation eintritt.

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 (genau-genommen: Röntgen-Spektroskopie) bestimmen.

Es zeigt sich, dass die Gitter-Enthalpien von Salzkristallen in etwa den Bindungsenergien von kovalent gebundenen Festkörpern wie Diamant entsprechen. Trotzdem löst Salz sich in Wasser auf. Für Kochsalz (NaCl) beträgt die Gitter-Enthalpie -787 kJ/mol, für Diamant ist sie 710 kJ/mol, und für Gold (ein Metall) beträgt sie -350 kJ/mol.¹⁷¹ 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 Benennung überdeckt den Sachverhalt, dass die zugrundeliegenden Mechanismen recht verschieden sind. Für Salzkristalle induziert die Oktett-Regel einen Elektronen-Übertrag. Es entstehen Ionen und die gegensinnig geladenen Ionen ziehen sich an. Im Falle der kovalenten Bindung führt die Oktett-Regel zu geteilten Elektronen-Paaren. Die metallische Bindung geht vor allem auf die sogenannte Delokalisationsenergie zurück. In der Quantenmechanik haben Elektronen, welche in kleine Kästen gezwungen werden, eine hohe kinetische Energie. Das Einspeisen der vormals an Atome gebundenen Elektronen in das quasi-freie Elektronengas des Metalls senkt diese Energie.

Salze lösen sich in Wasser auf, weil die *Hydratations-Enthalpie* einige 100 kJ/mol beträgt. (Bei multivalenten 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.

¹⁷⁰ Die Energie in intermolekularen Wechselwirkungen ist auch in kondensierter Materie oft klein im Vergleich zu den Reaktions-Enthalpien.

¹⁷¹ 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.

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.

7.9.5 Exkurs: Ionisierungs-Enthalpie und Elektronegativität

Die Ionisations-Enthalpien spielen in der Chemie insofern eine besondere Rolle, als eine der Definitionen der Elektronegativität auf der Ionisations-Enthalpie beruhen. Die Elektronegativität erhält ihre Bedeutung eigentlich im Kontext der chemischen Bindung. Sie ist ein Maß für die Tendenz eines Elements, 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 „Elektronegativität“ nicht, denn die Elektronegativität ist eine Eigenschaft von einzelnen Atomen. Der Begriff ist trotzdem ein Problem.

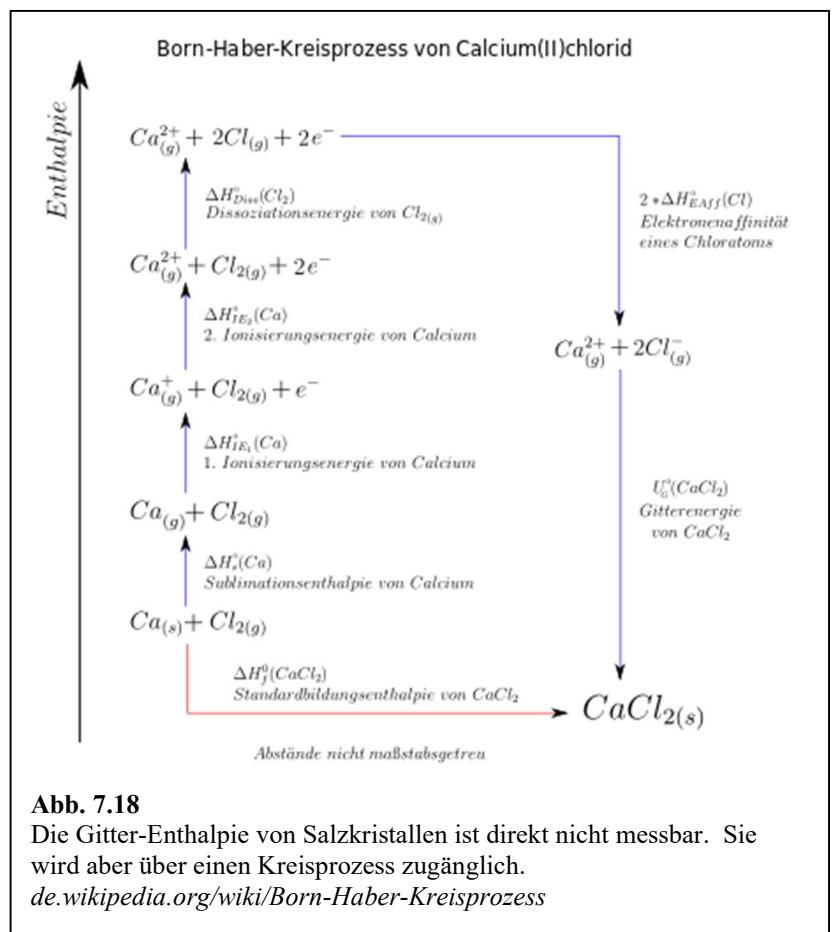
Mulliken definiert die Elektronegativität als:

$$\chi_M := \frac{1}{2}(E_{ea} + E_i) \quad \text{Glg. 7.9.8}$$

Das Subskript 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.¹⁷²

Die Elektronen-Einfang-Energie ist gleich der Ionisations-Energie des betreffenden negativ geladenen Ions. Halogene haben ein positives E_{ea} . Die Mulliken-Elektronegativität wird in Einheiten von eV (Elektronenvolt, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$) angegeben.



¹⁷² 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 Volumenänderungsarbeit. Dieser Korrekturterm (2.48 kJ/mol) ist aber in der Regel deutlich kleiner als der andere Term

Pauling definiert die Elektronegativität anders. Er betrachtet viele Bindungen eines Elements (wobei zu klären ist, welche der vielen Bindungen des Elements in diese Betrachtung eingehen) und definiert die Elektronegativität ausgehend von der 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 die Dissoziations-Energien. Der Faktor 96.48 kJ/(mol eV) ist im Wesentlichen die Faraday-Konstante. Sie konvertiert zwischen den Einheiten eV und kJ/mol. 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 zwischen Pauling- Elektronegativitäten und Mulliken-Elektronegativitäten zu erreichen.

Glg. 7.9.9 ist überbestimmt. Für 10 Atome gibt es 55 verschiedene Dissoziations-Energien zwischen gebunden Paaren, aber nur 10 Parameter χ .¹⁷³ 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.¹⁷⁴

Das Verfahren nach Pauling ist umständlicher – aber ehrlicher. Die Elektronegativität erhält ihre Bedeutung in chemischen Bindungen. Das Pauling-Verfahren ist näher an der chemischen Realität. Natürlich sind die Werte der Elektronegativität nach Pauling leicht andere als die nach Mulliken.¹⁷⁵ 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 Fällen, in denen der Reduktionismus perfekte Ergebnisse liefert, wird das Wort nicht verwendet 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 andere 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.

¹⁷³ Es sind 55 Werte (statt 100 = 10 × 10) wegen der Symmetrie ($D_{AB} = D_{BA}$). Die allgemeine Formel für die Anzahl der Werte ist $n(n + 1)/2$, wenn n verschiedene Teilnehmer an einer Paarbildung vorliegen.

¹⁷⁴ Vergleichen Sie mit den Hansen-Solubility-Parametern, Abschnitt 9.8.

¹⁷⁵ Es gibt Modifikationen der Pauling-Formel. Bisweilen wird das arithmetische Mittel statt des geometrischen Mittels verwendet ($(D_{AA} + D_{BB})/2$ statt $(D_{AA} \times D_{BB})^{1/2}$).

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. 7.19 illustriert.

Um Reaktions-Enthalpien zu errechnen, geht man von „Standard-Bildungs-Enthalpien“ aus. Diese erhalten ein Subskript f für „formation“. Es gilt

$$\Delta_{CR}H^\ominus = \sum v_i \Delta_f H_i^\ominus$$

Glg. 7.10.1

Das Subskript CR steht für „chemical reaction“. v_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten (hier negativ für die Edukte). Analoge Gleichungen gelten für die Entropie und die freie Enthalpie. 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 diese Phase am besten reproduzierbar herstellbar ist. Noch niedriger in der Energie liegt der schwarze Phosphor, der sich unter hohem Druck bildet. Weißer Phosphor bildet sich zuerst und ist metastabil.¹⁷⁶

Es gibt ein Problem bei den Ionen. Aufgrund der Elektroneutralität können Kationen und Anionen auf makroskopischer Ebene immer nur gemeinsam hergestellt werden. Deshalb sind 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^+ ,

	Spezifische Enthalpie [kJ/g]
Wasserstoff (H_2)	142
Methan	55
Okтан	48
Glukose	16
Tristearin (ein Fett)	38
TNT	4.6
Li-Ionen Batterie	0.72
^{238}U	20×10^6
Antimaterie	180×10^9

Tabelle 7.1

Reaktions-Enthalpien von verschiedenen Energie-Trägern und Sprengstoffen (normiert auf das Gewicht).

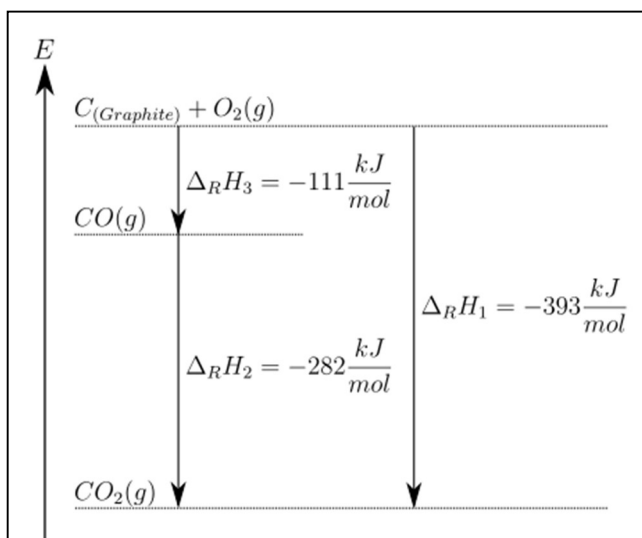


Abb. 7.19

Gemäß dem Hessschen Wärmesatz sind Reaktions-Enthalpien additiv.

de.wikipedia.org/wiki/Hessscher_Wärmesatz

¹⁷⁶ Es gibt hier eine Feinheit: Es gilt $\Delta_f H^\ominus = 0$ und $\Delta_f G^\ominus = 0$ für die Elemente im Zustand niedrigster Energie unter 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 besteht eine Quelle erheblicher potentieller Verwirrung.

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.¹⁷⁷

Aus mikroskopischer Sicht ist Setzung $\Delta_f \bar{H}^\ddagger = 0$ 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 „Gruppen-Additivität“. (Sie gilt approximativ.) Abb. 7.20 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 $\Delta_R \bar{H} = 57.2$ kJ/mol und $\Delta_R \bar{S} = 175.8$ J/(mol K). Bei $T = 297$ K ist $\Delta_R \bar{H} = +4.8$ kJ/mol. Das Gleichgewicht liegt also eher bei den Edukten. Das ändert sich beim Heizen. Bei $T = 373$ K ist $\Delta_R \bar{H} = -8.4$ kJ/mol. Dies ist eins der vielen Beispiele für den Wettstreit zwischen Entropie und Enthalpie, bei dem die Temperatur den Schiedsrichter spielt. Weil $\Delta_R \bar{G}$ nicht sehr verschieden von Null ist, 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 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$.

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 10.6) hinzutreten. Aus dieser Temperatur-Abhängigkeit kann man die Reaktions-Enthalpie errechnen.

Table 2.6. Bond dissociation enthalpies, $\Delta H^\ominus(\text{A}-\text{B})/(\text{kJ mol}^{-1})$ 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: $\text{AB}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$.

Table 2.7. Mean bond enthalpies, $B(\text{A}-\text{B})/(\text{kJ mol}^{-1})$

	H	C	N	O
H	436			
C	412	348 612 838		
N	388	305 613	163 409 944	
O	463	360	157	146 497

Subsequent values are for single, double, and triple bonds respectively.

Abb. 7.20

Dissoziations-Energien und mittlere Bindungs-Energien.

P. W. Atkins, Physical Chemistry, Kap. 2.5

¹⁷⁷ Zum Beispiel ist die Standard-Bildungs-Enthalpie von $\text{Cl}^-(\text{aq})$ gleich der Standard-Bildungs-Enthalpie von einem Mol $\text{H}^+(\text{aq})$ plus der Standard-Bildungs-Enthalpie von einem Mol $\text{Cl}^-(\text{aq})$, denn die Standard-Bildungs-Enthalpie von $\text{H}^+(\text{aq})$ ist per Definition null. Die Summe beider Enthalpien ist die Lösungsenthalpie von HCl in Wasser.

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 spezifischen Wärmen liegen bei $3R \approx 25 \text{ J}/(\text{mol K})$. 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 Reaktions-Enthalpien.
- 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 unterscheidet sich kaum zwischen verschiedenen Reaktionen. (Diese letzte Bemerkung wiederholt die Ausführung oben zu den Enthalpien in einzelnen Bindungen.)

Merke

- Reaktions-Enthalpien und -Entropien berechnet man als Differenzen zwischen den Standard-Bildungs-Enthalpien und -Entropien 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.

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. Es gibt bisweilen graduelle Veränderungen von Parametern. Z.B. sinkt in der Atmosphäre mit steigender Höhe die Dichte. Solche Gradienten treten auch manchmal in Gegenwart von elektrischen oder magnetischen Feldern auf. Sie gelten im Folgenden als unbedeutsam.

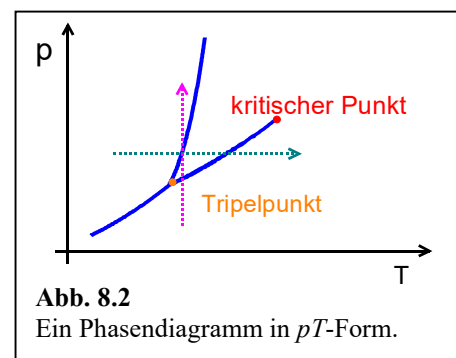
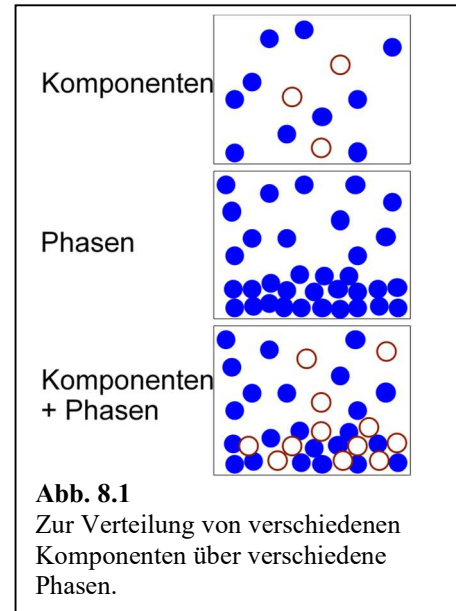
Verwechseln Sie nicht die Koexistenz verschiedener Phasen (meist mit griechischen Indizes, α, β, \dots) mit der Koexistenz verschiedener Komponenten (Indizes entweder 1,2,... oder A,B,...). Verwechseln sie nicht ein Phasengleichgewicht mit einem chemischen Gleichgewicht. Diesen Unterschied soll Abb. 8.1 illustrieren. In diesem Abschnitt werden nur 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. 3.9. Bevor wir uns beschränken, ein kurzer Blick auf die durchaus vielseitige Phasenvielfalt abseits dieser einfachen Fälle:

- Feststoffe kommen oft in mehreren Kristall-Modifikationen vor. Für Eis sind besonders viele solcher Modifikationen bekannt (mehr als 10). Diese fest/fest Übergänge sind oft kinetisch inhibiert und daher schwer zu beobachten.
- Zwischen kristalliner Phase und flüssiger Phase befinden sich manchmal teilgeordnete „Mesophasen“, wie der nematische und/oder der smektische Flüssigkristall (Abschnitt 4.5.1).
- Es gibt magnetische Phasen (ferro-, ferri-, antiferro-, ...)
- Bei tiefen Temperaturen nehmen Quanten-Effekte einen 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 in der Ausrichtung der Spins. Der Übergang wird getrieben von der Unordnung der Spins, welche die Entropie in der Summe steigen lässt.
- 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 Anzahl der 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 $F = 0$. An 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 Gibbssche Phasenregel nicht.

Nun zum Inhalt der Gibbsschen 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 drei Phasen und eine Komponente vor. Es ist $F = 1 - 3 + 2 = 0$. Auf der Koexistenz-Linie liegen zwei Phasen und eine Komponente vor. Es ist $F = 1$.

Der allgemeine Beweis der Gibbsschen 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 und P Phasen sind der Druck, die 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 oder die Experimentator:in keine Möglichkeit, beide Konzentrationen separat einzustellen und die beiden Stoffe zählen als eine einzige Komponente. Ein Beispiel sind H^+ , OH^- und H_2O .¹⁷⁸ Das Autoprotolyse-Produkt legt den Quotienten $[H^+][OH^-]/[H_2O]$ als 10^{-14} mol/L fest (bei 25°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 von $[OH^-]$. Dann gilt aber immer $pH + pOH = 14$ und der pOH ist „eine Variable zu viel“. Man sollte gar nicht vom pOH reden, denn der „pOH“ ist fest an den pH gekoppelt.

Achtung: Die Gibbssche Phasenregel gilt nicht am kritischen Punkt.

¹⁷⁸ In diesem Skript ist auch dann von H^+ die Rede, wenn es sich um H_3O^+ -Ionen handelt.

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. Das Subskript *coex* steht für 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

$$\left(\frac{d\bar{G}_\alpha}{dT}\right)dT_{coex} + \left(\frac{d\bar{G}_\alpha}{dp}\right)dp_{coex} = \left(\frac{d\bar{G}_\beta}{dT}\right)dT_{coex} + \left(\frac{d\bar{G}_\beta}{dp}\right)dp_{coex}$$

Die Differential-Koeffizienten sind gemäß der 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

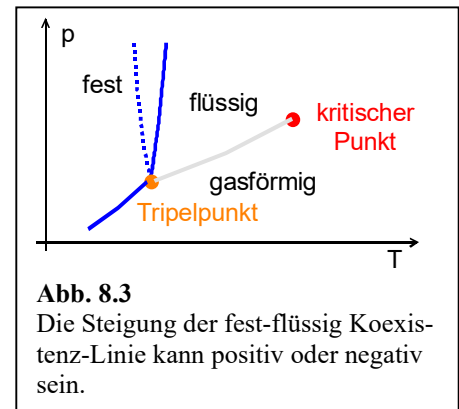
$$-(\bar{S}_\alpha - \bar{S}_\beta)dT = (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha)dp$$

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.



Glg. 8.3.3

Betrachte zunächst die Koexistenz zwischen Kristall und Flüssigkeit. Für diesen Phasenübergang sind $\Delta_{fus}\bar{S}$ und $\Delta_{fus}\bar{V}$ in etwa konstant.¹⁷⁹ 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 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 Kontaktfläche. 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 meist unter -0.07°C und der Druck reicht dann 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“.¹⁸⁰ 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 die Relation

Glg. 8.3.9

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta_{vap}\bar{H}}{T \Delta_{vap}\bar{V}} = \frac{p \Delta_{vap}\bar{H}}{T^2 R}$$

¹⁷⁹ Das Subskript *fus* (von englisch „fusion“) steht für den Schmelzvorgang.

¹⁸⁰ 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 $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ als Temperatur-unabhängig. ($\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ 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

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Wir integrieren auf beiden Seiten

Glg. 8.3.11

$$\int_{p_{\text{ref}}}^p \frac{d\tilde{p}}{\tilde{p}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R} \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}^2}$$

Die Stammfunktion sind $\ln p$ und $-1/T$:

Glg. 8.3.12

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)$$

Dies ist die Gleichung von Clausius und Clapeyron. Man kann noch einmal umformen zu

Glg. 8.3.13

$$p = p_{\text{ref}} \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right)$$

Man kann als Referenzdruck 1 bar wählen und als Referenz-Temperatur den Siedepunkt T_B . Am Siedepunkt ist $\Delta_{\text{vap}}\bar{G} = 0$ und deshalb $\Delta_{\text{vap}}\bar{H} = T_B \Delta_{\text{vap}}\bar{S}$. Man erhält aus Glg. 8.3.12:

Glg. 8.3.14

$$\ln \frac{p}{p^\ominus} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{S}^\ominus}{R}$$

Dies ist die „integrierte Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung“. Man kann umschreiben zu

Glg. 8.3.15

$$\frac{p}{p^\ominus} = \exp \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{S}^\ominus}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}^\ominus}{RT} \right)$$

Wir schreiben nochmals um zu

Glg. 8.3.16

$$\frac{p}{p^\ominus} = \frac{\Omega_{\text{vap,molecule}}^\ominus}{\Omega_{\text{liq,molecule}}^\ominus} \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon_{\text{vap,molecule}}}{k_B T} \right)$$

Das Subskript *molecule* besagt, dass sich die Größe auf einzelne Moleküle bezieht. Sie erkennen den Zusammenhang mit dem Boltzmann-Gesetz (Abschnitt 5.13). 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 $\Delta_{vap}\bar{H} \approx \text{const}$ nicht ansetzen $\Delta_{vap}\bar{S} \approx \text{const}$?

Unterhalb von Glg. 8.3.9 wurde $\Delta_{vap}\bar{H}$ als konstant approximiert. In der Clapeyron-Gleichung wurde dann $\Delta_{vap}\bar{S}$ ersetzt durch $\Delta_{vap}\bar{H}/T$. In Abschnitt 7.9.3 (Trouton-Regel) wurde aber behauptet, es sei $\Delta_{vap}\bar{S} \approx \text{const} = 10.5 R$. Hier liegt eine gewisse Inkonsistenz vor.

Kann man auch mit $\Delta_{vap}\bar{S} \approx 10.5 R$ rechnen? Natürlich kann man das. Aus Glg. 8.3.9 wird dann

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta_{vap}\bar{S}}{\Delta_{vap}\bar{V}} = \Delta_{vap}\bar{S} \frac{p}{RT} = 10.5 \frac{p}{T}$$

Trennung der Variablen führt zu

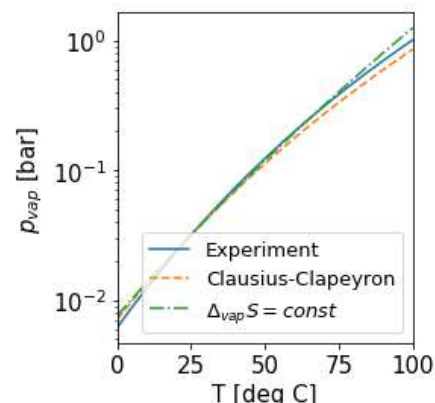
$$\frac{dp}{p} = 10.5 \frac{dT}{T}$$

Integration ergibt

$$\int_{p_{ref}}^p \frac{d\tilde{p}}{\tilde{p}} = 10.5 \int_{T_{ref}}^T \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}}, \quad \ln \frac{p}{p_{ref}} = 10.5 \ln \frac{T}{T_{ref}}, \quad p(T) = p_{ref} \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{10.5}$$

Wenn man den Dampfdruck ausgehend von $\Delta_{vap}\bar{S} \approx \text{const}$ berechnet, stimmt das Ergebnis für Wasser nicht viel besser mit dem Experiment überein als die Gleichung von Clausius und Clapeyron (siehe die Abbildung rechts).

Es wäre auch keine Hexerei, die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{vap}\bar{H}$ gemäß Kirchhoff-Gesetz (Glg. 7.9.2) bei der Rechnung über $\Delta_{vap}\bar{H}$ zu berücksichtigen. Das würde die Übereinstimmung von Modell und Experiment in der Abbildung rechts ebenfalls verbessern.



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 Annahmen gemacht. Der Dampfdruck über Flüssigkeiten ist von erheblicher praktischer Bedeutung und die Clausius-Clapeyron-Gleichung ist es auch.

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung ist die Praxis meist *nicht* gut genug. Man ersetzt sie aber nicht durch irgendeine empirische Formel (z.B. $p \approx p_{ref} + A(T - T_{ref}) + B(T - T_{ref})^2$), sondern man geht von Clausius-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.¹⁸¹ 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

¹⁸¹ Das NIST benutzt die Einheit bar, siehe die Schlussbemerkung zu diesem Abschnitt. 1 bar entspricht 750 Torr.

dem Torr. Wenn der Parameter C gleich null ist, entspricht die Antoine-Gleichung der Clausius-Clapeyron-Gleichung.¹⁸²

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. Die Parameter A und B sind in etwa proportional zu den Größen $\Delta_{vap}\bar{S}^\ominus$ und $\Delta_{vap}\bar{H}^\ominus$ aus Glg. 8.3.14. Man ging von Clausius-Clapeyron aus und hat nur an 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. Meist geht man von Glg. 8.3.14 aus und schreibt sie um als

Glg. 8.3.18

$$\Delta_{vap}\bar{H} = -R \frac{d \ln(p / p_{ref})}{d(1/T)}$$

Dies ist eine recht allgemeine Weisheit. Bestimmte Energien kann man bestimmen über – erstens – eine direkte Messung (z.B. über Kalorimetrie) und – zweitens – aus der Steilheit der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichten, in welche diese Energien eingehen. Ein weiteres Beispiel für eine solche Situation ist Glg. 10.6.1, angewandt in Kasten 10.1.

- 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,¹⁸³ 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 $\Delta_{tr}\bar{S}/\Delta_{tr}\bar{V} = \Delta_{tr}\bar{H}/(T_{tr}\Delta_{tr}\bar{V})$

¹⁸² Das wäre strikt richtig, wenn die Temperaturen in Grad Kelvin ausgedrückt wären. Weil sie aber in °C ausgedrückt sind, ist es nur ungefähr richtig. Wenn sie in Grad Kelvin ausgedrückt wären, würde gelten $A = -\ln(1 \text{ Torr} / 1 \text{ bar}) + \Delta_{vap}\bar{H}/(R T_{boil})$ und $B = \Delta_{vap}\bar{H}/R$. Dabei wurde als Referenzzustand das siedende Gas bei Atmosphärendruck gewählt.

¹⁸³ webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7429905&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on#ANTOINE

- 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, werden Kristalle normalerweise nicht überhitzt. Die „Schmelztemperatur“ kann man deshalb einfacher messen als die Kristallisations-Temperatur (beide sind gleich).
- Gemäß Clausius-Clapeyron steigt der Siedepunkt von Flüssigkeiten mit steigendem Druck.
- Aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung kann man die Verdampfungs-Enthalpie erschließen.
- Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Clausius-Clapeyron-Gleichung und der Boltzmann-Verteilung.

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 erweitert werden. 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 der Komponenten. Jede Komponente hat ihr eigenes chemisches Potential. n' steht für alle Komponenten außer der Komponenten 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.)

Wer es sich anschaulich wünscht, darf sich das chemische Potential als den „Ich will hier weg-Parameter“ denken. Je höher das chemische Potential einer Komponente J ist, desto größer ist deren Tendenz, den betreffenden räumlichen Bereich oder die betreffende Phase zu verlassen. Der „Ich will hier weg-Parameter“ könnte hoch sein, weil es hier so voll ist (er könnte Entropie-dominiert sein), oder er könnte hoch sein, weil es repulsive Wechselwirkungen zu Persönlichkeiten in der näheren Umgebung gibt (er könnte Enthalpie-dominiert sein).

Nachdem das chemische Potential eingeführt ist, erweitern wir die Fundamental-Gleichungen zu

Glg. 8.4.2

$$dU = TdS - pdV + \sum_J \mu_J dn_J$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_J \mu_J dn_J$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_J \mu_J dn_J$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_J \mu_J dn_J$$

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

$$\mu_J = \left(\frac{dG}{dn_J} \right)_{p,T} = \left(\frac{dH}{dn_J} \right)_{p,S} = \left(\frac{dU}{dn_J} \right)_{V,S} = \left(\frac{dA}{dn_J} \right)_{V,T}$$

Eine Randbemerkung: Wenn eine Umgebung für eine bestimmte Komponente ein konstantes chemisches Potential erzwingt (z.B. einen pH oder eine Luftfeuchte) 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 $d\Phi = 0$ bei konstantem p , T und μ . In diesem Skript bleiben großkanonische Potentiale außen vor, 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

$$0 = \left(\frac{dG_\alpha}{dn_{J,\alpha}} \right)_{p,T} + \left(\frac{dG_\beta}{dn_{J,\beta}} \right)_{p,T} = \left(\frac{dG_\alpha}{dn_{J,\alpha}} \right)_{p,T} - \left(\frac{dG_\beta}{dn_{J,\alpha}} \right)_{p,T} = \mu_{J,\alpha} - \mu_{J,\beta}$$

und deshalb

$$\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta}$$

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: Auch wenn sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen zwei Komponenten einstellt, dann haben diese beiden Komponenten das gleiche chemische Potential.

Merke

- Das chemische Potential ist gegeben als $\mu_J = (dG/dn_J)_{p,T}$.
- Wenn für eine Komponente ein stoffliches Gleichgewicht besteht, ist das chemischen Potential dieser Komponente überall gleich groß.

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.

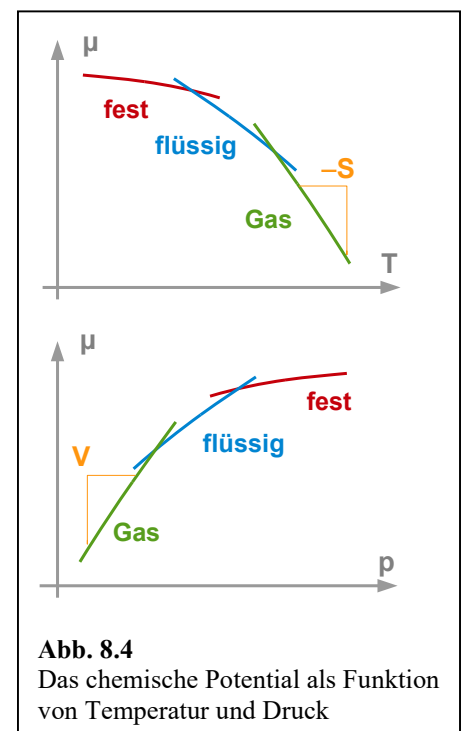


Abb. 8.4
Das chemische Potential als Funktion von Temperatur und Druck

Die Ableitung von μ nach der Temperatur ist gegeben als

Glg. 8.5.1

$$\frac{d\mu}{dT} = \left(\frac{d\bar{G}}{dT} \right)_p = -\bar{S}$$

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. 8.4 oben). Bei den Koexistenz-Temperaturen schneiden sich die betreffenden Linien, denn 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 (gleich $-\bar{S}$) ist nicht konstant und die Linien sind deshalb leicht nach unten gekrümmt.

Die Ableitung von μ nach dem Volumen ist gegeben als

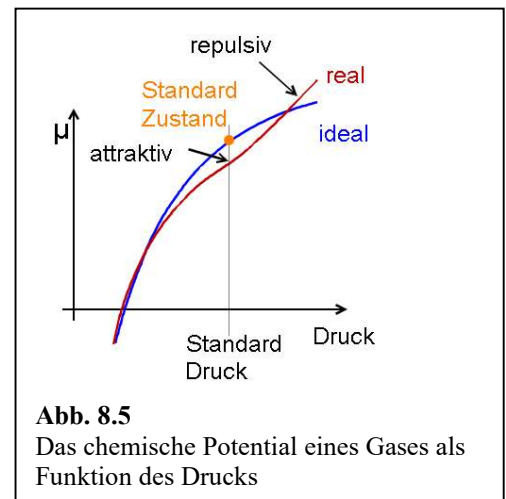
Glg. 8.5.2

$$\frac{d\mu}{dp} = \left(\frac{d\bar{G}}{dp} \right)_T = \bar{V}$$

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. 8.4 unten). Die Situation hat Analogien zu $\mu(T)$ aus Abb. 8.4 oben.

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 experimentellen 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 in der Flüssigkeit auf eine Messung des Partialdrucks in der Dampfphase zurückführen. Wir behandeln deshalb zunächst 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. 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 umbenannt. 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 dieser Komponente in einer anderen Phase bekannt, sobald eine stoffliches Gleichgewicht mit einem nahezu idealen Gas besteht. Dies ist der zentrale Trick.

Wenn man so will, geht der Logarithmus in Glg. 8.6.2 auf den Logarithmus in der Definition der Entropie zurück, den $\ln(p) = -\ln(V/(nRT))$ und der $\ln(V)$ findet sich auch in der Sackur-Tetrode-Gleichung (Glg. 5.6.1). $RT \ln(p/p^\ominus)$ ist der entropische Beitrag zum chemischen Potential.

Wenn es sich bei dem Gas um ein reales Gas handelt, ersetzt man den Druck durch die Fugazität f . Die Fugazität hat die Einheit eines Drucks, ist aber nicht identisch mit dem Druck. Man schreibt

Glg. 8.6.3

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}$$

Achtung: Dies ist nichts weiter als eine Definition der Fugazität. Besser wäre

Glg. 8.6.4

$$f := p^\ominus \exp\left(\frac{\mu - \mu^\ominus}{RT}\right)$$

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 „Potential“ 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 Dichte 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 läuft auf eine Messvorschrift für den Fugazitätskoeffizienten hinaus.¹⁸⁴ Wir beweisen sie 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

$$\frac{1}{RT} \int_{p'}^p \bar{V}^0 (Z-1) d\tilde{p} = \int_{p'}^p \frac{Z-1}{\tilde{p}} d\tilde{p} = \ln \gamma - \ln \gamma'$$

¹⁸⁴ Ein Vorgriff: Für Mischungen von Gasen wird der Fugazitätskoeffizient einer Komponente J bestimmt, indem man den Realgasfaktor Z als Funktion des Drucks bestimmt, in Glg. 8.6.7 dann aber \tilde{p} durch den Partialdruck $x_J \tilde{p}$ ersetzt. Der Fugazitätskoeffizient hängt dann von der Zusammensetzung des Gas-Gemisches ab.

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 des chemischen Potentials.

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

$$A_J = \left(\frac{dA}{dn_J} \right)_{p,T,n'}$$

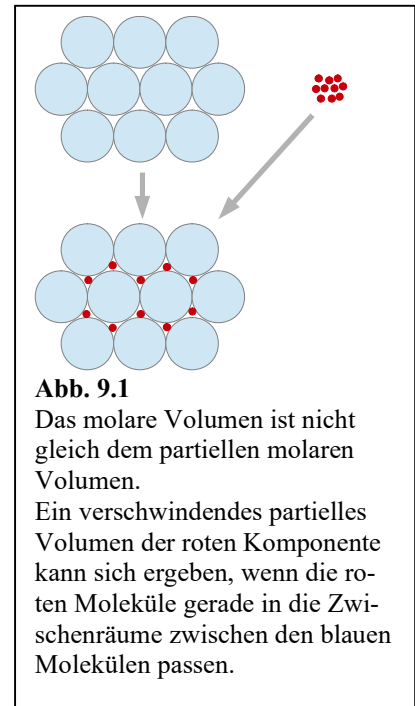
Glg. 9.1.1

n' sind die Stoffmengen aller anderen Komponenten.

Nochmals: 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 Zwischenräume 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.

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 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 in Abschnitt 9.2 behandeln.

Merke

- Partielle molare Größen sind definiert als $A_J = (dA/dn_J)_{p,T,n'}$.
- Für Mischungen ist $A_J \neq \bar{A}$. 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 Volumens einer Mischung bei Änderung der Zusammensetzung gemäß

Glg. 9.2.1

$$dV = \frac{dV}{dn_A} dn_A + \frac{dV}{dn_B} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B$$

An dieser Stelle

benutzen wir die *Homogenität*. Eine Funktion $f(x,y,...)$ ist „homogen“¹⁸⁵ 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. 9.2.2

Glg. 9.2.3

Glg. 9.2.4

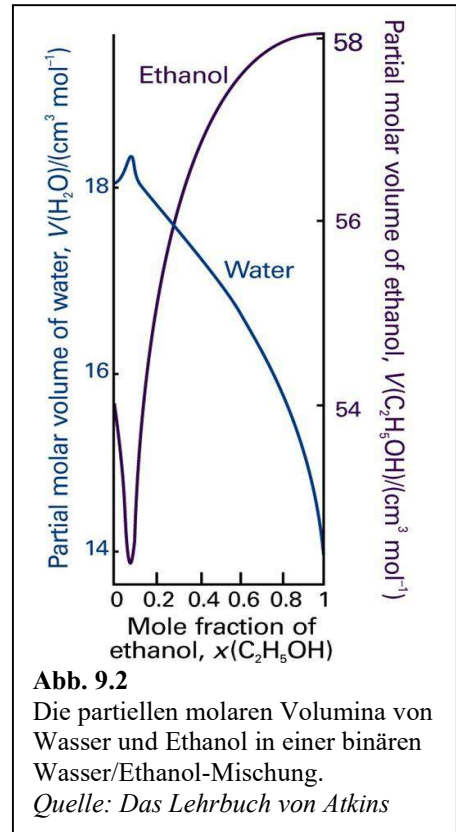


Abb. 9.2
Die partiellen molaren Volumina von Wasser und Ethanol in einer binären Wasser/Ethanol-Mischung.
Quelle: Das Lehrbuch von Atkins

¹⁸⁵ Man sagt auch „homogen vom Grade 1“, weil α auf der rechten Seite von Glg. 9.2.3 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 auf das chemische Potential anwenden 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 ?

Antwort: $d\mu$ ist zu verstehen als $(d\mu)_{p,T}$ denn es gilt $\mu = (dG/dn)_{p,T}$. In dem Gedanken-Experiment oben ist der Druck nicht konstant. Deshalb greift die Gibbs-Duhem-Relation nicht. Das chemische Potential von N_2 bleibt gleich. Man kann auch schreiben $\mu = (dU/dn)_{S,V}$, aber die Entropie ist ebenfalls nicht konstant.

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-Relation wird uns bei der Interpretation des osmotischen Drucks erneut begegnen (Glg. 9.10.13).

Merke

- Die Gibbs-Duhem-Relation geht aus von der Homogenität.
- Wenn sich die 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

In Vorbereitung zur Diskussion der idealen Mischung betrachte zunächst eine Mischung zweier idealer Gase. Der 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 (Subskript *ini*) ist

Glg. 9.3.1

$$G_{ini} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left(\mu_A^\emptyset + RT \ln \left(\frac{p}{p^\emptyset} \right) \right) + n_B \left(\mu_B^\emptyset + RT \ln \left(\frac{p}{p^\emptyset} \right) \right)$$

Die Freie Enthalpie nach der Mischung (Subskript *fin*) ist

Glg. 9.3.2

$$G_{fin} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left(\mu_A^\emptyset + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\emptyset} \right) \right) + n_B \left(\mu_B^\emptyset + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\emptyset} \right) \right)$$

Zwischen dem Ausgangs- und dem 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

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G &= n_A RT \left(\ln \left(\frac{p_A}{p^\emptyset} \right) - \ln \left(\frac{p}{p^\emptyset} \right) \right) + n_B RT \left(\ln \left(\frac{p_B}{p^\emptyset} \right) - \ln \left(\frac{p}{p^\emptyset} \right) \right) \\ &= n_A RT \left(\ln \left(\frac{p_A}{p} \right) \right) + n_B RT \left(\ln \left(\frac{p_B}{p} \right) \right) \end{aligned}$$

Gemäß dem Daltonschen Gesetz ist p_A/p gleich dem Molenbruch x_A . Es ergibt sich

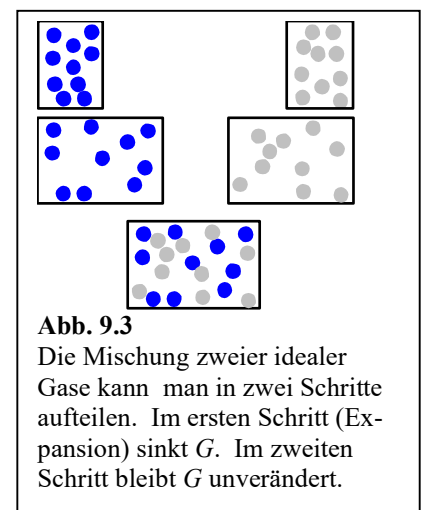
Glg. 9.3.4

$$\Delta_{mix} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Die Mischungsentropie erhalten wir gemäß den 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 x_A und x_B kleiner sind als 1, die Logarithmen also negativ sind.

Eine zu Glg. 9.3.5 ähnliche Formel (die Formel $S = -k_B \sum p_i \ln(p_i)$) wurde in Abschnitt 5.4 allgemein und abstrakt begründet, während man Glg. 9.3.5 ausgehend von Gasgesetzen begründen kann, ohne die mikroskopische Definition der Entropie ($S = k_B \ln \Omega$) überhaupt zu kennen.¹⁸⁶ Um die Äquivalenz noch etwas deutlicher zu machen, kann man eine Entropie pro Partikel definieren. Das Partikel kann in zwei Zuständen vorliegen, nämlich A und B. Die Molenbrüche x_A und x_B gehen dann über in die Wahrscheinlichkeiten p_A und $p_B = 1 - p_A$. Wann man p_A durch p ersetzt, ist die Entropie pro Partikel $S_{\text{Partikel}} = -k_B(p \ln(p) + (1-p) \ln(1-p))$. Die Mischungsentropie ist dann die Anzahl der Partikel mal S_{Partikel} . Man darf vermuten, dass Gibbs, als er die abstrakte Formel $S = -k_B \sum p_i \ln(p_i)$ postulierte, die Mischungsentropie der Gase im Hinterkopf hatte. $S = -k_B \sum p_i \ln(p_i)$ ist ein Axiom, dass von der Mischungsentropie der Gase motiviert ist.

Für die Mischungsenthalpie findet man

Glg. 9.3.6

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} H &= \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S \\ &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - TnR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Nachdem $\Delta_{\text{mix}} H$ verschwindet, wird der Mischprozess (bei idealen Gasen) allein durch den Entropie-Zuwachs getrieben.

Ausgehend von der idealen Mischung definiert man für reale Mischungen die Exzess-Größen als

Glg. 9.3.7

$$S^E = \Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix,ideal}} S, \quad H^E = \Delta_{\text{mix}} H, \quad V^E = \Delta_{\text{mix}} V$$

Für ideale Mischungen sind die Exzess-Größen alle gleich Null.

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. Man schreibt $w_{AA} \approx w_{BB} \approx w_{AB}$. Diese Aussage klingt plausibel, ist aber nicht einfach experimentell zu prüfen. Diese Parameter müssten ja Zeit-Mittelwerte sein und es nicht trivial, solche Zeit-Mittelwerte zu bestimmen oder auch nur zu errechnen, weil es in Flüssigkeiten vielfach 3-Körper-Wechselwirkungen gibt. Die Aussage „Exzess-Größen alle gleich Null“ ist präziser. Sie kann geprüft werden.

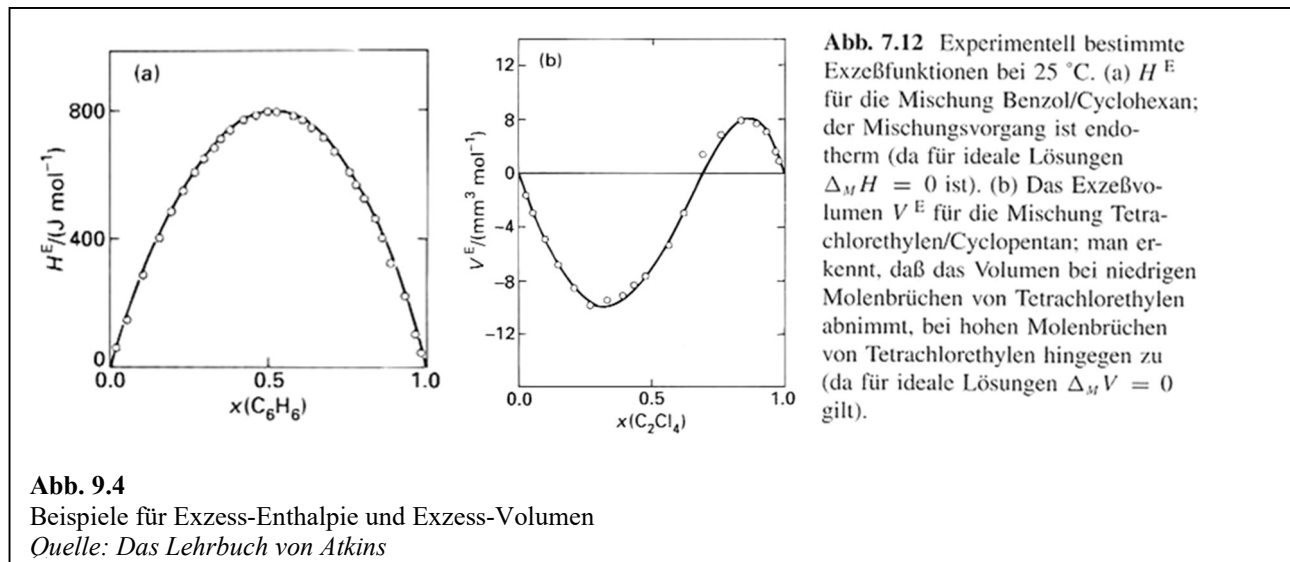
Achtung: Weiter unten wird für Flüssigkeiten die Idealität über die Gültigkeit des Raoult-Gesetzes (Glg. 9.5.4) definiert. Diese letztere Definition ist zu „Exzess-Größen alle gleich Null“ nicht strikt identisch.

¹⁸⁶ Eine ähnliche Situation ist beim Vergleich von Glg. 5.6.4 mit Glg. 5.4.1 aufgetreten. Den Anstieg der Entropie eines Gases bei isothermer Expansion kann man aus den Gasgesetzen ableiten. Zu demselben Ergebnis kommt man ausgehend von der Sackur-Tetrode-Gleichung, die auf einer mikroskopischen Betrachtung beruht.

Abb. 9.4 zeigt Beispiele. Die betrachteten Molekül-Paare sind einander recht ähnlich und sind deshalb unbegrenzt mischbar (will sagen: ohne Mischungslücke mischbar, die letztere in Abb. 9.23 gezeigt). Noch idealere Verhältnisse kann man mit Mischungen verschiedener Isotope erzielen.¹⁸⁷

Merke

- 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 für echte Mischprozesse gelten. Wenn man sie auf eine „Mischung“ von identischen Molekülen anwendet, gelangt man zum „Gibbs-Paradox“.¹⁸⁸ Die Sackur-Tetrode-Gleichung (Glg. 5.6.1) 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.

Die Ununterscheidbarkeit kann man quantenmechanisch begründen. Betrachte einen leeren Raum, in den von links und rechts Atome einströmen. Diese Atome könnte man benennen nach der Tür, durch die sie in das Volumen eingeströmt sind („links“ bzw. „rechts“). Trotzdem gehen diese Namen nach dem ersten Stoß fast immer verloren. Wenn ein Stoß unbeobachtet (unbeobachtet im quantenmechanischen Sinn, ein Stoß ohne „Dekohärenz“) verläuft,

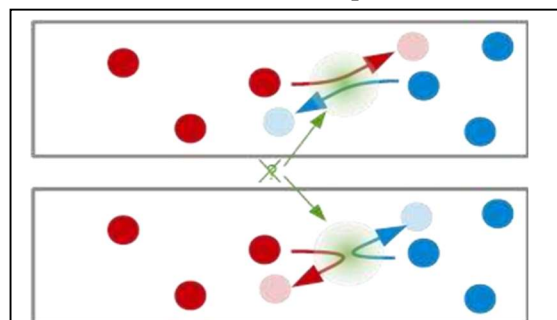


Abb. 9.5 Die Unterscheidbarkeit von Molekülen im Gas geht bei Stoßprozessen verloren. Die Frage, ob der Stoß gemäß dem oberen oder dem unteren Diagramm stattgefunden habe, kann niemals beantwortet werden. Wenn man zu Beginn alle Partikel links „rot“ nennt und alle Partikel rechts „blau“ nennt, dann ist gleichwohl die Farbe der Partikel nach den Stößen unbestimmt (blass gezeichnet).

¹⁸⁷ Interessanterweise hat die CH-Bindung eine ganz leicht höhere Polarisierbarkeit als die CD-Bindung. Wenn man Polymere deutert, erkennt man bei hohen Molekulargewichten eine Nicht-Idealität ($w_{AA} \neq w_{BB} \neq w_{AB}$). Die Nicht-Idealität ist nur bei hohen Molekulargewichten bedeutsam, weil dann die Mischungsentropie aufgrund der geringen Anzahl der Ketten klein wird und die Mischungs-Enthalpie relativ zur Mischungs-Entropie stärker ins Gewicht fällt. Dieser Effekt ist gut studiert für Polystyrol.

¹⁸⁸ de.wikipedia.org/wiki/Gibbssches_Paradoxon

sind die beiden Szenarien aus Abb. 9.5 im Nachhinein nicht mehr zu unterscheiden. Die Frage, welche Variante des Stoßes stattgefunden habe, ist dann nicht beantwortbar. Die blass gezeichneten Partikel haben ihre Namen verloren. Dies kann auch experimentell gezeigt werden. Ununterscheidbarkeit hat in der Quantenmechanik nachprüfbar Konsequenzen. Nur ununterscheidbare Teilchen können bei tiefen Temperaturen die Bose-Einstein-Kondensation durchlaufen. Für die Bose-Einstein-Kondensation verweisen wir auf Wikipedia.

9.5 Dampfdruck über flüssigen Mischungen, die Aktivität

Nachdem – erstens – das chemische Potentials eines idealen Gases gut bekannt ist und nachdem – zweitens – bei stofflichem Gleichgewicht zwischen einer Dampfphase und einer Flüssigphase die chemischen Potentiale aller Komponenten in beiden Phasen gleich sind, gibt es einen einfachen Weg, die chemischen Potentiale in der Flüssigkeit zu bestimmen: Man misst den Partialdruck der betreffenden Komponente in dem Dampf über der Flüssigkeit.¹⁸⁹

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 sogenannte „ideale“ Mischungen ist die Größe p_A/p_A^* per Definition gleich dem Molenbruch in der Flüssigkeit.¹⁹⁰ Die Konzentrationsverhältnisse in der Flüssigkeit und im Dampf (bezogen auf die Stoffmengen) sind deshalb gleich. Dies wird durch das *Raoult-Gesetz* zum Ausdruck gebracht:

¹⁸⁹ Wenn hohe Genauigkeit gefordert ist, muss p_A in Glg. 9.5.1 mit einem Fugazitätskoeffizienten γ_A multipliziert werden. Der Fugazitätskoeffizient wird über eine Messung der Druckabhängigkeit des Realgasfaktors Z und nachfolgende Integration gemäß Glg. 8.6.7 bestimmt. In Glg. 8.6.7 wird dann der Druck durch den Partialdruck ersetzt. γ_A hängt von der Zusammensetzung der Gas-Mischung ab.

„Ideal“ im engeren Sinne sind Gase nur bei kleinem Druck. Der Partialdruck p_A in Glg. 9.5.1 ist nicht zwingend klein in diesem Sinn. Solche detaillierten Betrachtungen werden z.B. nötig, wenn man Rektifikationskolonnen auslegen will. Näheres wird in dem Wikipedia-Artikel zur Fugazität berichtet.

Die meisten Lehrbücher gehen über diese Komplikation hinweg. Das Raoult-Gesetz (Glg. 9.5.4) enthält dann den Partialdruck p_A statt der Fugazität $\gamma_A p_A$. Den Dampf als ideal zu betrachten, gilt weithin als eine gute Approximation.

¹⁹⁰ Am Ende von Abschnitt 9.3 wurde gesagt, dass für ideale Mischungen per Definition alle Exzess-Größen alle null sind. Diese Definition ist nicht strikt äquivalent zur Gültigkeit des Raoult-Gesetzes.

Glg. 9.5.4

$$\frac{P_A}{p_A^*} = x_A(liq) \quad \text{für die ideale Mischung}$$

Einsetzen von Glg. 9.5.4 in Glg. 9.5.3 führt zu einer Formel, die der Formel für das chemische Potential des idealen Gases sehr ähnlich ist:

Glg. 9.5.5

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

Wir erklären nun die reine Substanz A zum Standard Zustand. Das chemische Potential der reinen Flüssigkeit nennen wir „Standard-Potential“ und geben ihm die Bezeichnung $\mu_A^\ominus(l)$. Den Molenbruch bezeichnen wir als einen Quotienten der Konzentration durch die Standard-Konzentration c^\ominus . Man erreicht die Formulierung:

Glg. 9.5.6

$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus(l) + RT \ln \frac{c_A}{c^\ominus}$$

Soweit die ideale Mischung. Für reale Mischungen ist aufgrund der Wechselwirkungen in der Flüssigkeit der Dampfdruck verschieden von dem $x_A p_A^*$. 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. Besser wäre

Glg. 9.5.8

$$a_A := \exp\left(\frac{\mu_A - \mu_A^\ominus}{RT}\right)$$

Die Aktivität ist eine dimensionslose Größe, so wie c/c^\ominus . a ist aber für nicht-ideale Mischungen verschieden von c/c^\ominus . Es wird ein Korrekturfaktor benötigt, der sogenannte *Aktivitätskoeffizient*, γ_A .

Glg. 9.5.9

$$a_A = \gamma_A \frac{c_A}{c^\ominus}$$

Achtung: γ_A ist konzentrationsabhängig und hängt in Mischungen von der Zusammensetzung ab. γ_A kann nahe bei 1 liegen, muss es aber nicht. γ ist das Analogon zum Fugazitätskoeffizienten des realen Gases, welcher in Abschnitt 8.6 eingeführt wurde. (Dieser hatte auch das Symbol γ , ist aber verschieden vom Aktivitätskoeffizienten.) Zuverlässige Werte für Aktivitätskoeffizienten (und auch für Fugazitätskoeffizienten) werden in der Verfahrenstechnik benötigt, wann immer Dampf-Flüssig-Gleichgewichte im Spiel sind. Zur ihrer Abschätzung kann zum Beispiel das UNIFAC Verfahren verwendet werden. UNIFAC steht für Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients.

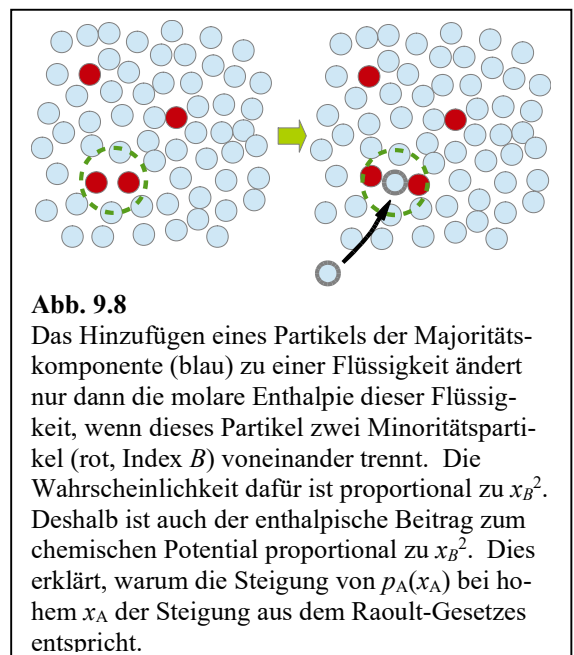
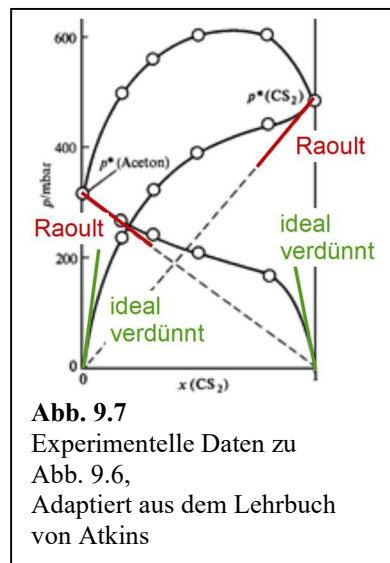
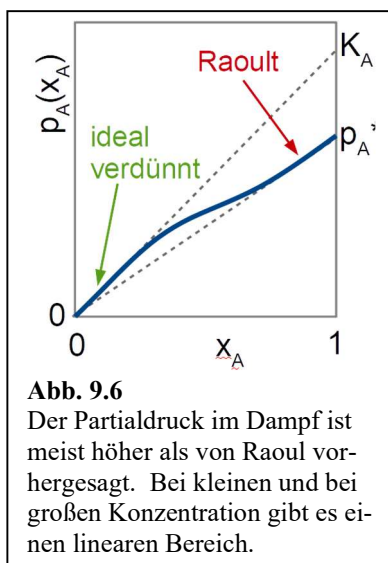
Wir setzen Glg. 9.5.9 in Glg. 9.5.7 ein:

Glg. 9.5.10

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{c_A}{c^\ominus} + RT \ln \gamma_A$$

Die Terme $RT \ln c/c^\ominus$ und $RT \ln \gamma_A$ sind der entropische und der enthalpische Beitrag zum chemischen Potential (analog zu Glg. 8.6.6).

Wann immer stoffliche Gleichgewichte im Spiel sind, muss man in die betreffenden Gleichungen die Aktivitäten einsetzen, nicht die Konzentrationen. Andernfalls approximiert man die Aktivitätskoeffizienten als eins. Wir machen an dieser Stelle einen Vorgriff zu den chemischen Gleichgewichten. Sei gegeben eine Gleichgewichts-Reaktion $A \rightleftharpoons B$. Die Gleichgewichtskonstante K (Abschnitt 8) wird oft geschrieben als $K = c_B/c_A$, aber genauer ist die Relation $K = a_B/a_A$.



Aus der Regel „Gleiches löst Gleiches“ (Abschnitt 9.8) folgt, dass der Dampfdruck von realen Mischungen oft oberhalb der Vorhersage des Raoult-Gesetzes liegt (Abb. 9.6). Abb. 9.7 zeigt ein experimentelles Beispiel. An Abb. 9.6 sind zwei weitere Sachverhalte bemerkenswert:

- Bei hoher Verdünnung ist $p_A(x_A)$ proportional zu x_A , aber die Steigung ist nicht p_A^* (Abschnitt 9.6).
- Bei der nahezu reinen Flüssigkeit nähert sich der Partial-Druck p_A dem Wert p_A^* an in der Weise, dass auch die *Steigung* dem Raoult-Gesetz folgt. Wir begründen diesen Sachverhalt in Abb. 9.8.¹⁹¹ Füge der nahezu reinen Mischung 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

¹⁹¹ Man kann die Quasi-Idealität für $x_A \approx 1$ auch algebraisch anhand der Theorie der regulären Lösung begründen (Abschnitt 9.8). Die Abweichung von der Idealität wird durch die Mischungs-Enthalpie hervorgerufen. Diese ist von der Form $\Delta_{\text{mix}}\bar{H} \approx \chi RT x_A x_B$. Für die Definition des χ -Parameters siehe Abschnitt 9.8. Für den enthalpischen Anteil des chemischen Potentials, $\mu_{A,\text{enth}}$ gilt

$$\mu_{A,\text{enth}} = \frac{\partial(nRT\chi x_A x_B)}{\partial n_A} = RT\chi \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{n n_A n_B}{n^2} \right) = RT\chi \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{n_A n_B}{n} \right) = RT\chi \frac{n_B n - n_A n_B}{n^2} = RT\chi x_B^2$$

Der enthalpische Anteil von μ_A skaliert also wie x_B^2 . Wegen dieses quadratischen Zusammenhangs entspricht die Steigung der Funktion $p_A(x_A)$ bei $x_A \approx 1$ der Steigung aus dem Raoult-Gesetz.

Zustand. Wenn das neu hinzugekommene Partikel nur Nachbarn des Typs A hat, ändert das an der Mischungsenthalpie nichts, denn die Mischungsenthalpie wird von der Energie in den Kontakten zwischen A und B hervorgerufen. Wenn ein Kontakt mit einem *vereinzelt* B Molekül entsteht, ändert sich die Mischungsenthalpie ebenfalls nicht, denn das neu hinzugekommene Molekül verdrängt ein A-Molekül, welches sich vorher an dieser Stelle befand. Nur wenn das neue Molekül zwischen zwei B Molekülen eingefügt wird, ändert sich die Summe der AB-Wechselwirkungs-Energie (siehe den Pfeil rechts in Abb. 9.8). Die Konzentration solcher Paare von B-Partikeln ist aber proportional zu x_B^2 , nicht zu x_B . Dieser Sachverhalt liegt allen „kolligativen Eigenschaften“ zugrunde (Abschnitt 9.9), unter ihnen der osmotische Druck.

Merke

- Für die ideale Mischung gilt für den Dampfdruck der Komponente A über der Flüssigkeit das *Raoult-Gesetz* $p_A = x_A p_A^*$.
- 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. γ hängt von der Wahl des Standard-Zustands ab.
- Auch für die nicht-ideale Mischung nähert sich $p_A(x_A)$ bei der nahezu reinen Flüssigkeit dem Wert p_A^* an. Die Steigung ist dieselbe wie die Steigung im Raoult-Gesetz.

9.6 Die ideal verdünnte Lösung

Die Situation $\gamma > 1$ für die hochverdünnte Lösung gilt bisweilen als unbefriedigend. Man würde gerne eine Situation herstellen, in welcher der Aktivitätskoeffizient gleich eins ist für starke Verdünnung und sich von der Eins entfernt, in dem Maße, in dem die gelösten Moleküle bei steigender Konzentration miteinander wechselwirken. So ist es in Abb. 9.6 nicht. Dort ist $\gamma \approx 1$, wenn alle Moleküle von gleichartigen Nachbarn umgeben sind.

Die Situation $\gamma \approx 1$ bei hoher Verdünnung erreicht man, indem man das Standard-Potential und die Standard-Konzentration wechselt. Im Falle der *ideal verdünnten Lösung* wird das Raoult-Gesetz ersetzt durch das Henry-Gesetz¹⁹²

Glg. 9.6.1

$$p_A \approx x_A K_A$$

Die Rolle des Dampfdrucks der reinen Flüssigkeit wird von der Henry-Konstanten K_A übernommen. Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale in der Flüssigkeit und im Dampf ergibt sich

Glg. 9.6.2

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{K_A}{p_A^*} + RT \ln x_A$$

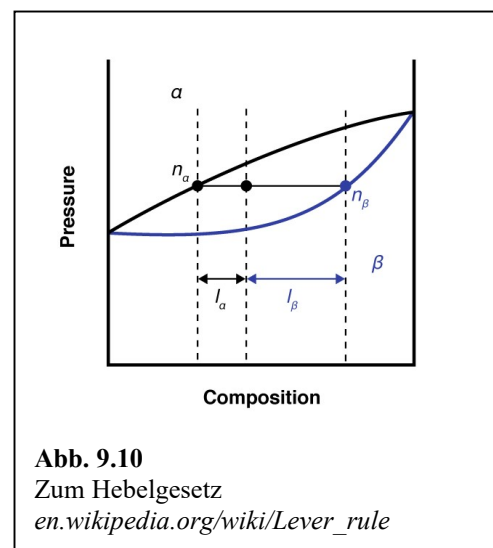
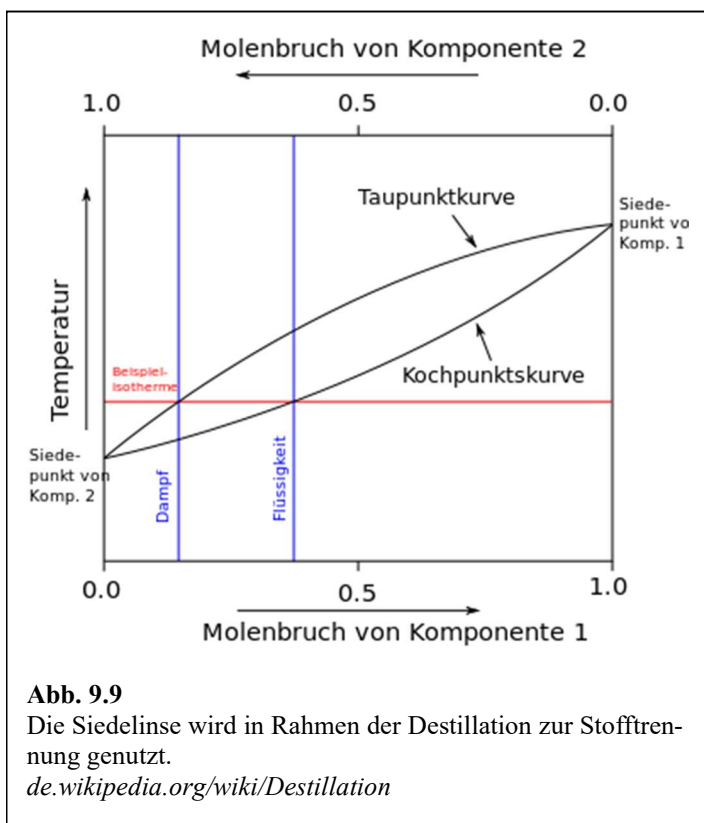
¹⁹² Bisweilen wird an dieser Stelle vom Index A zum Index B gewechselt, weil die Minoritäts-Komponente (der gelöste Stoff) meistens „B“ (oder „2“) heißt. Das Lösungsmittel heißt meistens „A“ (oder „1“).

Man fasst die ersten beiden Terme zu einem neuen Standard-Potential zusammen und schreibt

Glg. 9.6.3

$$\mu_A = \mu_A^\dagger + RT \ln \frac{c_A}{c^\ominus} = \left(\mu_A^* + RT \ln \frac{K_A}{p_A^*} \right) + RT \ln x_A$$

Dieser Standard-Zustand ist ein wenig eigentümlich 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) errechnet wird. 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.



Wenn das Standard-Potential wie in Glg. 9.6.3 definiert ist, gilt $\gamma \approx 1$ bei hoher Verdünnung:

Glg. 9.6.4

$$\lim_{c \rightarrow 0} \gamma = 1 \quad \text{für die ideal verdünnte Lösung mit } \mu_A^\dagger(l) = \mu_A^*(g) + RT \ln \frac{K_A}{p_A^*}$$

Mit dieser Definition entfernt sich γ von der Eins, wenn die Konzentration steigt und es zu Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen kommt. Meist gilt $\gamma \lesssim 1$.

Wir erwähnen am Rand das Debyesche Grenzgesetz. In Elektrolyten sind die Aktivitätskoeffizienten der Ionen oft deutlich kleiner als 1. Das liegt an den starken interionischen Wechselwirkungen. Für Einzelheiten verweisen wir auf Wikipedia. Die Formel ist $\log_{10}(\gamma_{\pm}) = -A |z_+z_-| (I[\text{mol/L}])^{1/2}$. Das \pm entsteht, weil man den Aktivitätskoeffizienten immer nur für ein Paar von Ionen definieren kann. A ist etwa $0.5 (\text{L/mol})^{1/2}$. z sind die Ladungszahlen. I ist die „Ionenstärke“ (verwandt mit der Salzkonzentration).

Merke

- Man ist frei, einen Standard-Zustand so zu definieren, dass γ 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*. Hier gilt $p_A(x_A) = x_A K_A$ mit K_A der *Henry-Konstanten*.

9.7 Destillation, azeotrope Gemische

In Abb. 9.6 und Abb. 9.7 war die x-Achse der Molenbruch in der Flüssigkeit. Die Algebra wird deutlich komplizierter, wenn man stattdessen die Brutto-Mengen-Verhältnisse in der Flüssigkeit und im Dampf als die x-Achse wählt. Diese Größe heißt bisweilen z_A . Wir verzichten auf Gleichungen und berichten die Ergebnisse qualitativ.

Wenn in einer flüssigen Mischung die beiden Komponenten verschieden flüchtig sind (so ist es oft), ist die flüchtigere Komponente im Dampf angereichert. Es entsteht eine *Siedelinse* (Abb. 9.9). Die Siedelinse wird in der *Destillation* zur Stofftrennung genutzt.

Die Mengenteile in den 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 an der Gesamt-Menge. Seien x und y die Molenbrüche in der Flüssigkeit und dem Dampf. Sei z der Gesamt-Molenbruch in Flüssigkeit und Dampf. Dann gelten die Relationen

$$\begin{aligned} \text{I:} \quad n_{\text{tot}} z_A &= n_{\text{liq}} z_A + n_{\text{vap}} z_A && \text{Glg. 9.7.1} \\ \text{II:} \quad n_{\text{tot}} z_A &= n_{\text{liq}} x_A + n_{\text{vap}} y_A \end{aligned}$$

Subtraktion ergibt

$$\text{I} - \text{II}: n_{\text{liq}} (z_A - x_A) + n_{\text{vap}} (z_A - y_A) = 0 \quad \text{Glg. 9.7.2}$$

Wir stellen um zu

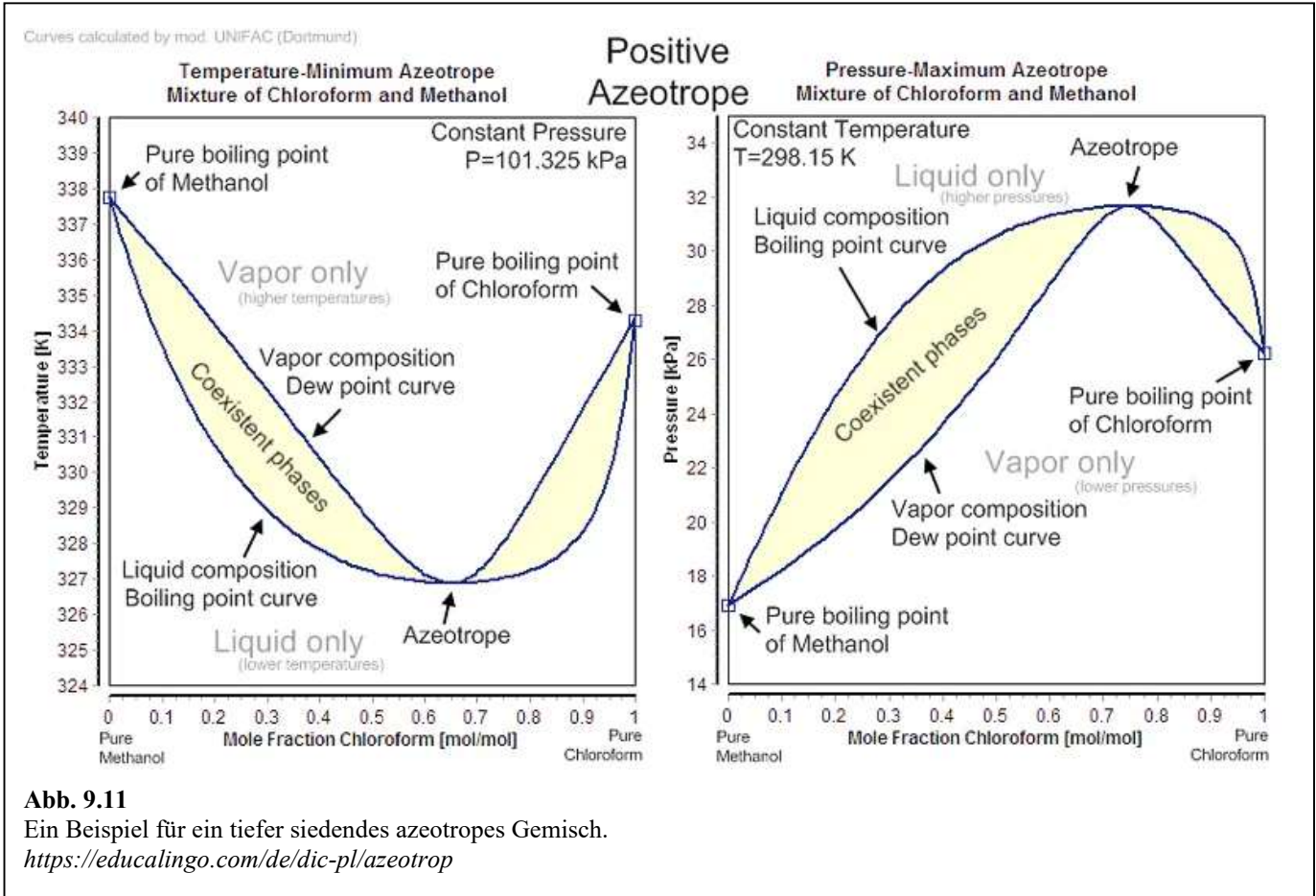
$$\frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{|z_A - y_A|}{|z_A - x_A|} = \frac{l_{\text{vap}}}{l_{\text{liq}}} \quad \text{Glg. 9.7.3}$$

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

$$n_{\text{vap}} l_{\text{vap}} = n_{\text{liq}} l_{\text{liq}} \quad \text{Glg. 9.7.4}$$

Die Form dieser Gleichung motiviert den Namen „Hebelgesetz“ („Kraft \times Kraftarm = Last \times Lastarm“).

Bisweilen liegt die Dampfdruck-Kurve auch unter der Vorhersage des Raoult-Gesetz. Dies tritt ein, wenn es günstige Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten gibt. Dann (aber nicht nur dann) können die beiden Flüssigkeiten ein *azeotropes Gemisch* bilden. Es kommt zu zwei separaten Koexistenz-Bereichen (Abb. 9.11). Zu zwei separaten Koexistenzbereichen kann es auch kommen, wenn die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten besonders *ungünstig* sind. Im ersten Fall



entsteht ein höher-siedendes Azeotrop, im andern Fall ein tiefer-siedendes. Die Einzelheiten sind durchaus kompliziert.

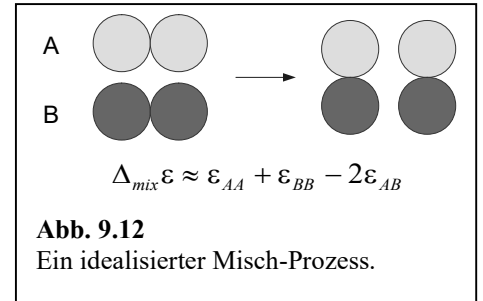
Merke

- Wenn in einer flüssigen Mischung eine Komponente flüchtiger ist als die andere, haben Flüssigkeit und Dampf verschiedene Zusammensetzung. Dies nutzt man in der *Destillation* zur Stofftrennung.
- Im Koexistenz-Bereich werden die relativen Mengen-Anteile der beiden Phasen durch das *Hebel-Gesetz* vorhergesagt.
- Azeotrope Gemische zeigen zwei separate Koexistenz-Bereiche.

9.8 Die reguläre Lösung

Flüssigkeiten sind in größerem Ausmaß miteinander mischbar als Festkörper. Es gibt aber – im Unterschied zu den Gasen – Mischungslücken. Mischbar sind meist Flüssigkeiten, die einander ähnlich sind. Dabei gilt die Regel „Gleiches löst Gleiches“. Wenn man eine Nicht-Idealität von flüssigen Mischungen modellieren möchte, aber dennoch der vollen Komplexität ausweichen will, betrachtet man gerne die sogenannte reguläre Lösung. Für diese sind S^E und V^E aus Glg. 9.3.7 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 stark sind. Bei einer moderaten 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, betrachtet man den in Abb. 9.12 skizzierten idealisierten Mischprozess. Sei $\Delta\varepsilon$ die mit der Mischung verbundene Energie.¹⁹³ Es gilt



Glg. 9.8.1

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}$$

Faktorisiere nun die Wechselwirkungs-Energie in dem folgenden Sinn.¹⁹⁴

Glg. 9.8.2

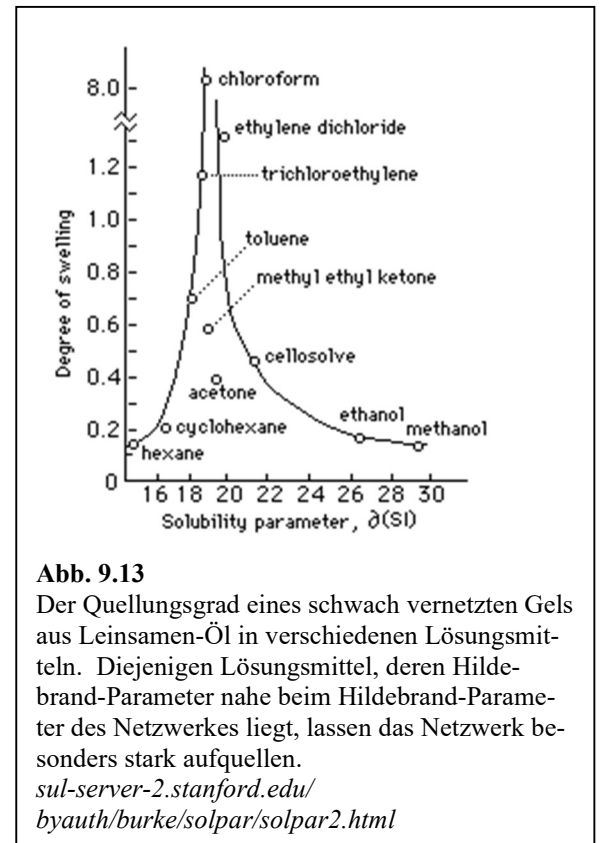
$$\varepsilon_{ij} \approx \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} = \gamma_i\gamma_j$$

Die Parameter γ_i und γ_j sind Eigenschaften der betreffenden Materialien *allein*.^{195,196} Deshalb vereinfacht die Faktorisierung die Beschreibung enorm. Wenn diese Faktorisierung greift, schreibt sich die Mischungsenergie als:

Glg. 9.8.3

$$\Delta\varepsilon = \gamma_A^2 + \gamma_B^2 - 2\gamma_{AB} = (\gamma_A - \gamma_B)^2$$

Im zweiten Schritt wurde die Zweite Binomische Formel angewandt.



¹⁹³ So wie hier geschrieben, bezieht sich $\Delta\varepsilon$ auf insgesamt vier Moleküle.

¹⁹⁴ Glg. 9.8.2 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.

¹⁹⁵ Die Faktorisierung ist zunächst eine vereinfachende Annahme, die vom Ende her gedacht und gewünscht ist. Sie lässt sich auch aus den mikroskopischen Wechselwirkungspotentialen motivieren. So ist z.B. die Londonsche Dispersions-Wechselwirkung (einer der drei Beiträge zur vdW-Anziehung) proportional zum Produkt der Polarisierbarkeiten der beiden Partner. Die Keesom-Wechselwirkung (einer weiterer Beitrag zur vdW-Anziehung) ist proportional zum Produkt der Dipolmomente.

¹⁹⁶ Das Problem, dass Parameter zur Quantifizierung von Wechselwirkungen grundsätzlich von der Zusammensetzung abhängen, durchzieht die ganze Physikalische Chemie. Z.B. ist auch der Aktivitätskoeffizient γ_j der Komponente J, welcher in die Berechnung des chemischen Potentials μ_j eingeht, nicht eine Eigenschaft nur dieser einen Komponente. Er hängt von der Zusammensetzung der Mischung ab.

Für diese Situation ist also die Mischungsenergie¹⁹⁷ stets positiv. Einer Mischung von ungleichen Partnern steht diese positive Mischungsenergie stets entgegen. (Der Term $-T\Delta_{\text{mix}}S$ in der Freien Enthalpie der Mischung kann die Mischungsenergie überkompensieren.) Nur bei hinreichend ähnlichen Partnern ist die Mischungsenergie so klein, dass die Mischungsentropie für alle relativen Mengenverhältnisse die Mischung herbei führen kann.¹⁹⁸

Um dieses Argument etwas näher an das Experiment heranzuführen, argumentiert man, dass γ proportional zur inneren Kohäsion des betreffenden Materials sein sollte. Eine hohe innere Kohäsion spiegelt sich in einer hohen Verdampfungsenergie wider. Diesem Argument folgend definiert man den „Hildebrand-Parameter“ als

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{U}}{\bar{V}}} = \sqrt{\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H} - RT}{\bar{V}}}$$

Der Hildebrand-Parameter ist proportional zu dem Parameter γ oben, hat aber die Dimension (Energie pro Volumen)^{1/2}. Der Hildebrand-Parameter quantifiziert Ähnlichkeit anhand der kohäsiven Energiedichte pro Volumen, zu unterscheiden von der kohäsiven Energie pro mol. Der Hildebrand-Parameter wird gewöhnlich in Einheiten von MPa^{1/2} angegeben. Tabellierte Werte finden sich z.B. im Wikipedia-Eintrag zum Hildebrand-Parameter. Eine Anwendung des Hildebrand-Parameters ist in Abb. 9.13 gezeigt.

Nicht alle Wechselwirkungen lassen sich auf Differenzen zwischen Ähnlichkeitsparametern zurückführen. Insbesondere beruht die spezifische Erkennung gemäß dem Schlüssel-Schloss-Prinzip (z.B. in der DNA, zwischen Antikörper und Antigen oder zwischen Enzym und Substrat, siehe Abb. 9.14) auf eine Wechselwirkung zwischen ungleichen (komplementären) Partnern.

Dieses Konzept kann in zwei Richtungen erweitert werden:

- Man kann einen quantitativen Zusammenhang herstellen zwischen dem Hildebrand-Parameter und der Mischungsenthalpie. Man definiert einen χ -Parameter („chi-Parameter“) gemäß¹⁹⁹

$$\chi = \frac{z\Delta\epsilon}{k_B T} = \frac{\bar{V}}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2$$

Glg. 9.8.5

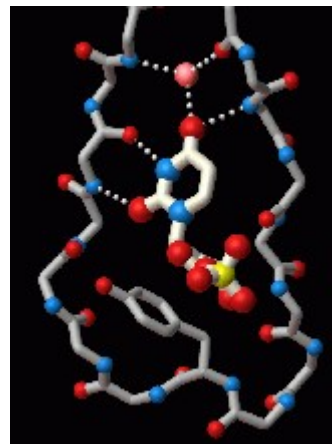


Abb. 9.14
Ein Beispiel für eine Wechselwirkung, wo das Prinzip „Gleiches löst Gleiches“ nicht zur Wirkung kommt. Man spricht von spezifischer Erkennung gemäß dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“. www.scripps.edu/~cliff/snap/pix.html

Glg. 9.8.4

¹⁹⁷ Hier ist von Flüssigkeiten die Rede. Weil diese weitgehend inkompressibel sind, sind alle Volumenänderungsarbeiten unbedeutend. Energie und Enthalpie haben dann ähnliche Werte.

¹⁹⁸ 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.

¹⁹⁹ en.wikipedia.org/wiki/Flory-Huggins_solution_theory

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 Mischungs-Enthalpie wird dann zu

$$\Delta_{mix}H = nRT\chi x_A x_B$$

Glg. 9.8.6

Abb. 9.15 zeigt in blau die Freie Mischungsenthalpie der regulären Lösung als Funktion der Zusammensetzung. Wenn der χ -Parameter genügend groß ist, hat die Funktion $\Delta_{mix}G(x_B)$ zwei Minima.

- Man kann – auf einer vor allem empirischen Basis – die Regel „Gleiches löst Gleiches“ verfeinern, indem man die Ähnlichkeit zweier Substanzen nicht anhand eines einzelnen Parameters δ , sondern anhand dreier separater Parameter (anhand der „Hansen-Solubility-Parameter“, HSBs) quantifiziert.²⁰⁰ Man ersetzt Glg. 9.8.5 durch

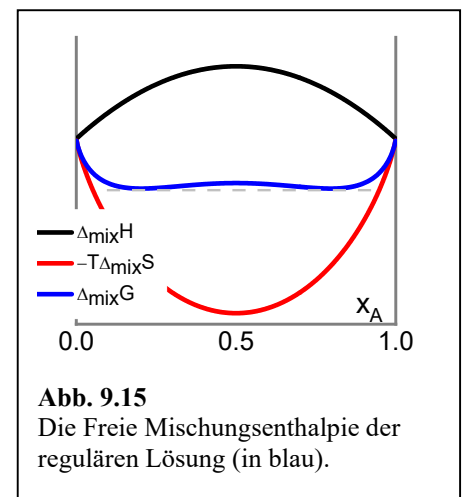
$$\chi_{AB} = \frac{\bar{V}}{RT} \left((\delta_{vdW,A} - \delta_{vdW,B})^2 + (\delta_{pol,A} - \delta_{pol,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2 \right)$$

Glg. 9.8.7

δ_{vdW} , δ_{pol} und δ_H quantifizieren unpolare Wechselwirkungen, polare Wechselwirkungen und Wechselwirkungen über H-Brücken.²⁰¹ Es gibt verschiedene Vorgehensweisen, die HSPs abzuschätzen. Der Praktiker argumentiert vom Ergebnis her. Es ist das Ziel, die Mischbarkeit (die Benetzbarkeit, die Adhäsion, ...) von Substanzaaren anhand weniger Parameter vorherzusagen. 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.

Merke

- Die Regel „Gleiches löst Gleiches“ kann man mit den Mischungsregeln verstehen. Zentral ist die Frage, ob man die Wechselwirkungs-Energie approximativ als ein 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 Mischungs-Enthalpie schreiben als $\Delta_{mix}H = nRT\chi x_A x_B$.
- Den Hildebrand-Parameters kann man durch mehrere Parameter ersetzen, welche verschiedene Aspekte der Ähnlichkeit erfassen. Solche Parameter sind die „Hansen-Solubility-Parameter“.
- Wechselwirkungen zwischen komplementären Partnern sowie weiterhin das Schlüssel-Schloss-Prinzip werden von den Mischungsregeln nicht erfasst.



²⁰⁰ In der Chromatographie wird Ähnlichkeit mit fünf Parametern quantifiziert. Diese sind Teil der „linear solvation energy relationships“, (LSERs).

²⁰¹ Hier liegt genau genommen 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.

9.9 Kolligative Eigenschaften

Als „kolligativ“ werden Eigenschaften bezeichnet, die Anzahl-abhängig sind. Die wichtigste dieser Eigenschaften ist der osmotische Druck (Abschnitt 9.10). Weitere Beispiele sind die Siedepunkt-Erhöhung und die Gefrierpunkt-Erniedrigung (Abschnitt 9.12). „Anzahl“ meint dabei eine Stoffmenge in Einheiten von mol.²⁰² Den kolligativen Eigenschaften liegt alleine das Streben nach Entropie zugrunde. Nachdem das ideale Gas keine intermolekularen Wechselwirkungen kennt, spielt die Entropie für die Eigenschaften von Gasen die entscheidende Rolle.²⁰³ Es zeigt sich aber, dass es solche kolligativen 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 für die Eigenschaften von Flüssigkeiten die alles entscheidende Rolle spielen würde. Die Enthalpie ist in etwa so wichtig wie die Entropie. Trotzdem wird das chemische Potential der Majoritätskomponente einer Mischung in Grenzfall der fast reinen Flüssigkeit allein von der Entropie bestimmt. Wie in Abb. 9.8 begründet wurde, gilt in diesem Grenzfall das Raoult-Gesetz:

Glg. 9.9.1

$$p_A - p_A^* \approx -x_B p_A^*$$

Die rechte Seite in Glg. 9.9.1 ist als das erste Glied einer Taylor-Entwicklung in x_B aufzufassen. Dieses erste Glied hängt nur vom Molenbruch der Komponente x_B ab. Die Wechselwirkungen gehen nicht ein. Aus Glg. 9.9.1 folgt auch für reale Mischungen die Relation

Glg. 9.9.2

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad \text{für } x_A \rightarrow 1$$

9.10 Der osmotische Druck, das van't-Hoff-Gesetz

Neben dem idealen Gasgesetz ist das van't-Hoff-Gesetz für den osmotischen Druck ein zweites universelles Gesetz mit starker Vorhersagekraft. Der osmotische Druck ist gut messbar. Glg. 9.10.1 und Glg. 9.10.2 fassen die Analogien zusammen:

$$p = - \left(\frac{dU}{dV} \right)_s, \quad p = \frac{nRT}{V}$$

Glg. 9.10.1

$$\Pi = - \left(\frac{d\Delta G_{mix}}{dV} \right)_{n_{\text{Solvent}}}, \quad \Pi = \frac{n_B RT}{V}$$

Glg. 9.10.2

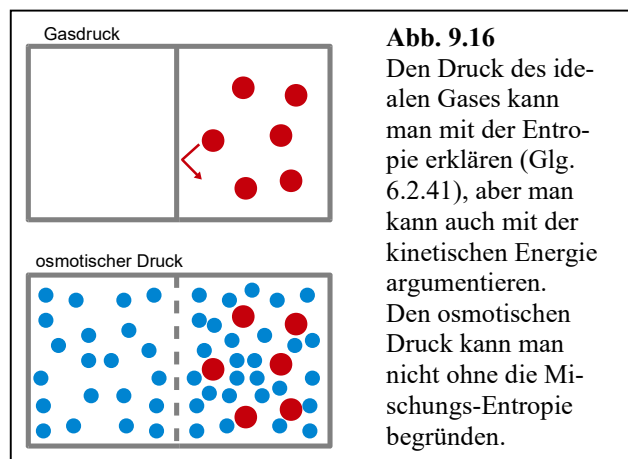


Abb. 9.16
Den Druck des idealen Gases kann man mit der Entropie erklären (Glg. 6.2.41), aber man kann auch mit der kinetischen Energie argumentieren. Den osmotischen Druck kann man nicht ohne die Mischungs-Entropie begründen.

²⁰² Kolligative Eigenschaften sind in der Regel nicht Anzahl-abhängig im 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 ungenau bekannt.

²⁰³ Auch der Druck des idealen Gases zählt zu den Anzahl-abhängigen Eigenschaften, obwohl er normalerweise nicht zu den kolligativen Eigenschaften gezählt wird. In Glg. 6.2.41 wurde gezeigt, dass man den Druck des idealen Gases aus der Entropie des idealen Gases herleiten kann.

Konzeptionell liegt ein Unterschied vor. Den idealen Gasdruck *kann* man mit der Entropie erklären, aber man kann ihn auch mit dem Impulsübertrag beim Aufprall der Moleküle auf die Wand erklären. Den osmotischen Druck ohne die Mischungsentropie zu erklären, ist mühsam. Man kann den osmotischen Druck als eine entropische Kraft pro Fläche auffassen. Abb. 9.16 stellt den Unterschied diagrammatisch dar.

Wir leiten die van't-Hoff-Formel (Glg. 9.10.2 rechts) nicht aus der linken Hälfte von Glg. 9.10.2 her, sondern folgen den Üblichkeiten und gehen von Abb. 9.17 aus. Ein osmotischer Druck entsteht, wenn zwei Kompartimente durch eine semipermeable Membran verbunden sind. Ein solche Membran ist nur durchlässig für das Lösungsmittel, nicht für den gelösten Stoff.²⁰⁴ 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 aufnehmen und transportieren, nicht mehr aber in Wasser gelöste Ionen. Die Biomembran ist von dem letzteren Typ.

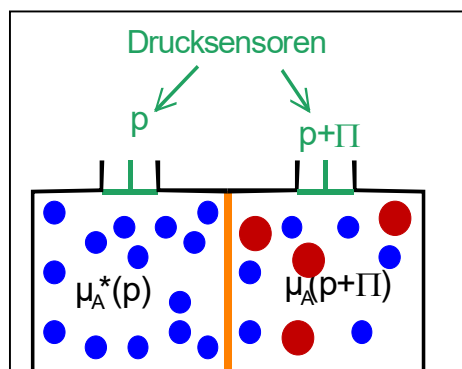


Abb. 9.17
Ein idealisierter Messaufbau für den osmotischen Druck. Das Volumen auf beiden Seiten der Membran ist konstant. Auf der Seite, die die Minoritätskomponente enthält, baut sich ein Überdruck auf.

Abb. 9.17 zeigt einen Versuchsaufbau, der idealisiert ist insofern, als das Volumen des rechten Kompartiments konstant ist. Das ist in den meisten praktischen Situationen anders, weil die Membran eine endliche Steifigkeit hat und sich unter Druck biegt. Dabei würde sie eine Volumenänderungsarbeit leisten. Diese Komplikation umgehen wir. Das Kompartiment zur Rechten enthält einen gelösten Stoff B, das Kompartiment zur Linken enthält das reine Lösungsmittel. Die Entropie würde grundsätzlich eine Mischung von A und B überall begünstigen. Weil aber die Membran nur für die Komponente A permeabel ist, strömt nur die Komponente A nach rechts, solange bis der aufgebaute Überdruck dem weiteren Einstromen 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. 9.10.3

Auf der rechten Seite ist das chemische Potential des Lösungsmittels gegeben durch

$$\mu_{A,rechts} = \mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

Glg. 9.10.4

Im zweiten Schritt wurde Glg. 9.9.2 benutzt. Es gilt Quasi-Idealität bei $x_A \rightarrow 1$. Es gilt weiterhin

²⁰⁴ 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.

Glg. 9.10.5

$$\begin{aligned}\mu_{A,rechts} &= \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} \frac{d\mu_A^*}{d\tilde{p}} d\tilde{p} + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} \bar{V}_A d\tilde{p} + RT \ln x_A \\ &\approx \mu_A^*(p) + \Pi \bar{V}_A + RT \ln x_A\end{aligned}$$

Im zweiten Schritt wurde eine Fundamental-Gleichungen zum Ansatz gebracht (Glg. 6.2.31). Es gilt $\mu_A^* = \bar{G}_A$ mit \bar{G}_A der molaren Freien Enthalpie des reinen Lösungsmittels. Weiterhin ist $\partial \bar{G}_A / \partial p = \bar{V}_A$. Es wurde konstantes Mol-Volumen des Lösungsmittels angenommen. Stoffliches Gleichgewicht ($\mu_{A,links} = \mu_{A,rechts}$) führt zu

Glg. 9.10.6

$$\Pi \bar{V}_A = -RT \ln x_A$$

Wir benutzen $x_A = 1 - x_B$, Taylor-entwickeln den Logarithmus gemäß $\ln(1 - \varepsilon) \approx -\varepsilon$, und gelangen zu

Glg. 9.10.7

$$\Pi \bar{V}_A = RT x_B$$

Wir rechnen um vom Molenbruch zur Konzentration

Glg. 9.10.8

$$\frac{x_B}{\bar{V}_A} = \frac{n_B}{(n_A + n_B)\bar{V}_A} \approx \frac{n_B}{n_A \bar{V}_A} = \frac{n_B}{V} = [B]$$

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*

Glg. 9.10.9

$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT = [B] RT$$

Der osmotische Druck ist also proportional zur Stoffmenge (ist eine kolligative Eigenschaft). Deshalb erzeugen große Objekte (Latex-Partikel, langkettige Polymere) bei einer gegebenen Konzentration in Einheiten von g/L einen kleineren osmotischen Druck als kleine Moleküle. „Osmogene“ sind stets kleine Moleküle.

Einige Bemerkungen zur physikalischen Interpretation: 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 ist nicht auf beiden Seiten der Membran gleich, weil die Membran eine Mischung verhindert.

Wir stellen noch Verbindung zwischen Glg. 9.10.6 und Glg. 9.10.2 links her. Wenn Lösungsmittel der Menge dn_A von außen in den Raum mit der Mischung einfließt, ändert sich das Gesamtvolumen um $\bar{V}_A dn_A$. (Diese Volumenänderung tritt im Außenraum ein, nicht in dem Kompartiment mit der Mischung, denn die Membran war als starr approximiert worden.) Es ist also

Glg. 9.10.10

$$\Pi = - \left(\frac{d\Delta G_{mix}}{dV} \right)_{n_{\text{Solvent}}} = - \frac{1}{\bar{V}_A} \frac{d\Delta G_{mix}}{dn_A} = - \frac{1}{\bar{V}_A} (\mu_A - \mu_A^*) = - \frac{RT \ln x_A}{\bar{V}_A}$$

Der osmotische Druck ist zunächst die Konsequenz eines verminderten chemischen Potentials der Komponente A (des Lösungsmittels). Man kann schreiben

Glg. 9.10.11

$$\Pi = \frac{1}{\bar{V}_A} (\mu_A^*(p) - \mu_A(x_A, p))$$

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 habe. So ist es in der Tat. Gehe aus von Glg. 9.10.11 und verändere den Molenbruch der Komponente B. Damit verändert sich auch der Molenbruch der Komponente A. Wir gehen zur differentiellen Schreibweise über und formulieren

Glg. 9.10.12

$$(d\Pi)_{V,T} = - \frac{1}{\bar{V}_A} (d\mu_A)_{V,T}$$

An dieser Stelle greift die Gibbs-Duhem-Relation. Die Gibbs-Duhem-Relation wird normalerweise wie folgt notiert:

Glg. 9.10.13

$$n_A (d\mu_A)_{p,T} + n_B (d\mu_B)_{p,T} = 0$$

Dies ist die Üblichkeit, weil das chemische Potential meistens als $\mu_A = (dG/dn_A)_{p,T}$ aufgefasst wird. Man kann aber auch schreiben $\mu_A = (dA/dn_A)_{V,T}$ (siehe Glg. 8.4.3). Deshalb kann man die Gibbs-Duhem-Relation auch schreiben als

Glg. 9.10.14

$$n_A (d\mu_A)_{V,T} + n_B (d\mu_B)_{V,T} = 0$$

Eingesetzt in Glg. 9.10.12 ergibt sich

Glg. 9.10.15

$$(d\Pi)_{V,T} = \frac{1}{\bar{V}_A} \frac{n_B}{n_A} (d\mu_B)_{V,T}$$

Damit ist gezeigt, dass der osmotische Druck eng mit dem chemischen Potential des gelösten Stoffs zusammenhängt, so wie man dies intuitiv vermutet.

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. (Man benutzt die

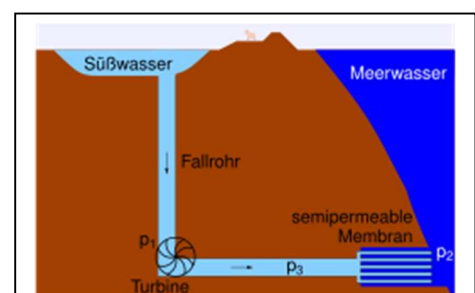


Abb. 9.18

Eine Osmose-Kraftwerk wandelt Mischungsentropie in Arbeit.
de.wikipedia.org/wiki/Osmosekraftwerk

Relation $[B] = \Pi/(RT)$). Diese Methode wird im Bereich der Polymer-Charakterisierung angewandt. Sie funktioniert vor allem für nicht zu große Molekulargewichte, denn für hohe Molekulargewichte wird die Anzahl der Ketten pro Einheitsvolumen klein (und damit der osmotische Druck klein).

- Es wird diskutiert, aus der Mischung von Süßwasser und Salzwasser an der Mündung von Flüssen Energie zu gewinnen (Abb. 9.18). Der osmotische Druck des Salzwassers ist in der Größenordnung von 30 bar. Das Verfahren ist derzeit nicht wirtschaftlich.
- Die semipermeable Membran kann durch die Forderung nach Elektroneutralität ersetzt werden. In Abb. 9.19 können die Gegenionen das Netzwerk aus geladenen Polymerketten nicht verlassen, weil dann das Netzwerk eine Netto-Ladung hätte. Der Rand des Netzwerks ist nur für Wasser permeabel, nicht für Gegenionen. Der osmotische Druck von Gegenionen spielt für alle Polyelektrolyte eine große Rolle.
- Der osmotische Druck verhindert, dass die diffuse Doppelschicht aus Gegenionen, welche sich in wässrigen Lösungen über einer geladenen Oberfläche ausbildet, auf diese geladene Oberfläche kollabiert.
- Ein wesentlicher Energieträger in der Biologie ist der osmotische Druck von H^+ im Intermembranraum der Mitochondrien und Chloroplasten (Abb. 9.20). H^+ ist ein günstiges „Osmogen“, weil es klein ist. Der osmotische Druck ist Anzahl-gesteuert. Weil H^+ klein ist, kann die Natur sehr viele H^+ -Ionen in ein kleines Kompartiment einschließen. Ein Teil der gespeicherten Energie ist hier allerdings elektrischer Natur, denn H^+ ist geladen und es gibt ein Membran-Potential. Der osmotische Druck treibt in diesem Fall keine Turbine sondern eine molekulare Maschine, die aus ADP und anorganischem Phosphat ATP erzeugt.

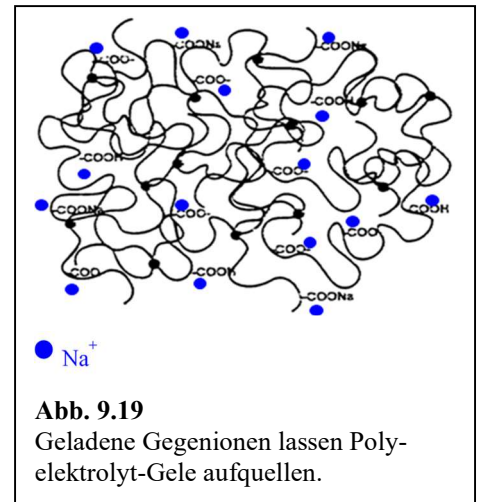


Abb. 9.19
Geladene Gegenionen lassen Polyelektrolyt-Gele aufquellen.

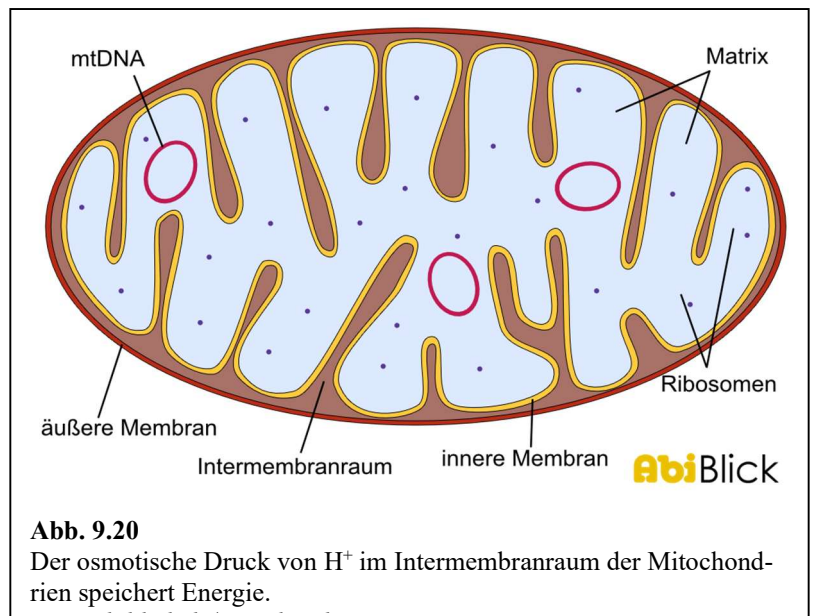


Abb. 9.20
Der osmotische Druck von H^+ im Intermembranraum der Mitochondrien speichert Energie.

Merke

- Im Grenzfall hoher Verdünnung ist der osmotische Druck proportional zur molaren Konzentration der verdünnten Komponente $[B]$ (Einheit mol/L). Der osmotische Druck ist Anzahl-gesteuert.

9.11 Die Virial-Entwicklung des osmotischen Drucks

Die van't-Hoff-Gleichung gilt nur für verdünnte Systeme. Wie beim realen Gas auch, nähert man sich der Komplexität von konzentrierten Lösungen mit einer Virial-Entwicklung. Die Bemerkungen aus Abschnitt 3.3.2 lassen sich auf Lösungen übertragen. Die Virial-Entwicklung schreibt sich als

$$\Pi = [B]RT(1 + B[B] + \dots)$$

Glg. 9.11.1

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 auch „ausgeschlossenes Volumen“. Wenn die gelösten Moleküle sich wechselseitig abstoßen, ist der 2. Virialkoeffizient von derselben Größenordnung wie das Mol-Volumen der reinen Flüssigkeit B. Beim Vorliegen von attraktiven Wechselwirkungen ist er kleiner und kann durchaus auch negativ werden.

Wenn der 2. Virialkoeffizient null ist, bezeichnet man die Lösung als pseudo-ideal (zu unterscheiden von ideal). Diese sogenannte „ θ -Bedingung“ wird in der Physik der Polymere vielfach diskutiert.

Lösungen spielen sowohl in der Technik als auch in den Lebenswissenschaften eine große Rolle. Deshalb wird der 2. Virialkoeffizient häufig gemessen. Leider ist die Osmose als Messmethode etwas umständlich, denn man braucht eine Membran. Es gibt andere Methoden.²⁰⁵ Der 2. Virialkoeffizient wird meist im Rahmen von Paar-Wechselwirkungen interpretiert. Wenn die Lösungen konzentriert sind (so ist es in der Biologie und der Pharmazie), ist der 2. Virialkoeffizient nur ein erster Schritt auf dem Weg zum Verständnis. Rationale Strategien zur Optimierung von konzentrierten Lösungen sind eine große Herausforderung.

Merke

- Bei höherer Konzentration entwickelt man den osmotischen Druck Π nach [B] (*Virial-Entwicklung*). Der 2. Virialkoeffizient beschreibt die Paar-Wechselwirkungen. Für das Verständnis der weitverbreiteten konzentrierten Lösungen reicht der 2. Virialkoeffizient nicht aus.

9.12 Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung

Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung sind zwei weitere Beispiele für kolligative Eigenschaften. Der Mechanismus ist in Abb. 9.21 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. Über die Rechnung gehen wir hinweg. Die Rechnung macht an einer wichtigen Stelle Gebrauch von der Relation $\mu_{A,liq} \approx \mu_A^* + RT \ln(x_A)$.

9.13 Entmischung und Tangentenkonstruktion

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

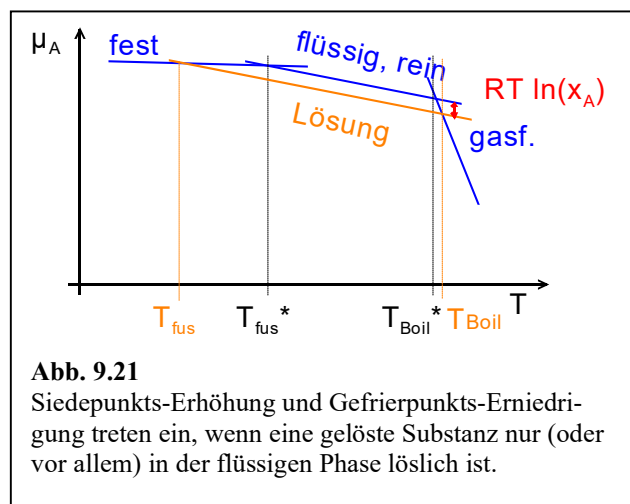


Abb. 9.21
Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung treten ein, wenn eine gelöste Substanz nur (oder vor allem) in der flüssigen Phase löslich ist.

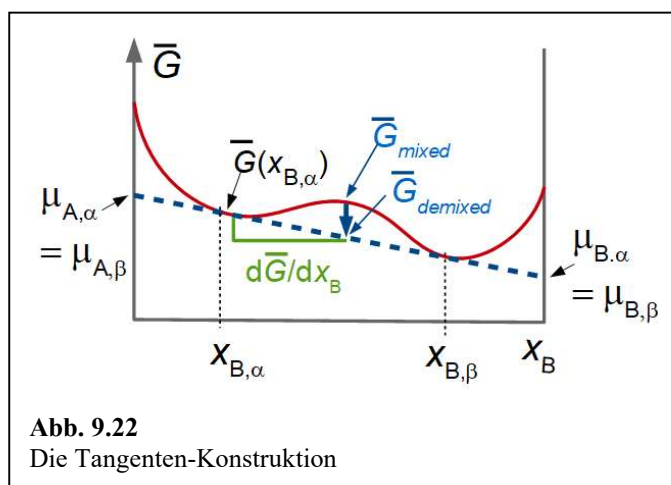


Abb. 9.22
Die Tangenten-Konstruktion

²⁰⁵ Zu den anderen Methoden: Ein stark positiver 2. Virialkoeffizient zieht kleine Konzentrationsfluktuationen nach sich. Die letzteren kann man z.B. mit der Lichtstreuung sichtbar machen und quantifizieren.

Phase entsprechen aber *nicht* den Zusammensetzungen an den betreffenden Minima. Es kommt vielmehr die *Tangenten-Konstruktion* zur Anwendung (Abb. 9.22). Abweichend von in Abb. 9.15 liegen in Abb. 9.22 die Endpunkte der Kurve $\bar{G}(x_B)$ nicht auf gleicher Höhe. Gezeichnet ist die gesamte molare Freie Enthalpie, nicht die Freie Mischungs-Enthalpie. Die reinen Substanzen haben verschiedene absolute Werte der freien Enthalpie. Es gilt $\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$. \bar{H} und \bar{S} können kalorimetrisch bestimmt werden (Abb. 7.2). Achtung: Verwechseln Sie die Differenz $\bar{G}_B - \bar{G}_A$ nicht mit der Freien Reaktions-Enthalpie (ΔG^\ominus in Glg. 10.2.5 und Glg. 10.3.5, siehe auch Abb. 10.2 und Abb. 10.3). \bar{G}_B und \bar{G}_A sind definiert relativ zu den Werten dieser Substanzen am absoluten Nullpunkt. \bar{G}_B und \bar{G}_A hängen von den *intermolekularen Wechselwirkungen* ab. ΔG^\ominus wäre die Triebkraft der chemischen Umwandlung von A nach B, wenn diese erlaubt wäre.

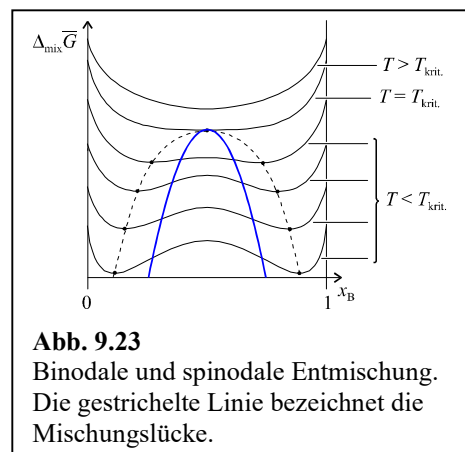


Abb. 9.23
Binodale und spinodale Entmischung. Die gestrichelte Linie bezeichnet die Mischungslücke.

Gehe aus von einer gemischten Flüssigkeit mit der Freien Enthalpie \bar{G}_{mixed} . 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 Freie Enthalpie \bar{G}_{demixed} . \bar{G}_{demixed} ist das gewichtete arithmetische Mittel zwischen den Freien Enthalpien $\bar{G}(x_{B,\alpha})$ und $\bar{G}(x_{B,\beta})$. α und β stehen für die A-reiche und die B-reiche Phase:

Glg. 9.13.1

$$\bar{G}_{\text{demixed}} = \frac{n_\alpha \bar{G}(x_{B,\alpha}) + n_\beta \bar{G}(x_{B,\beta})}{n_\alpha + n_\beta}$$

Die beiden Mengen n_α und n_β ergeben sich aus dem Hebelgesetz (Abb. 9.10). Wie in Abb. 9.22 zeigt, wird \bar{G}_{demixed} minimal, wenn die entmischten Zustände auf einer gemeinsamen Tangente an die Kurve $\bar{G}(x_B)$ liegen. Die chemischen Potentiale μ_A und μ_B liest man *nicht* aus der Steigung dieser Tangente ab. Diese Steigung ist $d\bar{G}/dx_B$, zu unterscheiden von dG/dn_A und dG/dn_B (letztere die chemischen Potentiale). Gehe aus von der Definition des chemischen Potentials:

Glg. 9.13.2

$$\mu_A \equiv \left(\frac{dG}{dn_A} \right)_{n_B} = \frac{d}{dn_A} \left((n_A + n_B) \bar{G} \right)_{n_B} = (n_A + n_B) \left(\frac{d\bar{G}}{dn_A} \right)_{n_B} + \bar{G}(x_{B,\alpha})$$

$d\bar{G}/dn_A$ hängt mit der Steigung $d\bar{G}/dx_B$ wie folgt zusammen.

Glg. 9.13.3

$$\frac{d\bar{G}}{dn_A} = \frac{d\bar{G}}{dx_B} \frac{dx_B}{dn_A} = \frac{d\bar{G}}{dx_B} \frac{d}{dn_A} \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) = \frac{d\bar{G}}{dx_B} \left(- \frac{n_B}{(n_A + n_B)^2} \right) = \frac{d\bar{G}}{dx_B} \frac{-x_B}{n_A + n_B}$$

Einsetzen in Glg. 9.13.2 führt zu

Glg. 9.13.4

$$\mu_A = -x_B \left(\frac{d\bar{G}}{dx_B} \right) + \bar{G}(x_B)$$

Dies beweist, dass die chemischen Potentiale an den 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. 9.23).

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 Tropfen, bei der spinodalen Entmischung dagegen bikontinuierliche Strukturen. Die spinodale Entmischung führt nicht zu Tropfen, weil es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Das sieht man daran, dass das System den kritischen Punkt durchläuft. Tropfen werden durch eine Oberflächenspannung hervorgerufen, welche eine Kugelform der dispersen Phase bewirkt. Eine Oberflächenspannung tritt aber nur für Phasenübergänge erster Ordnung auf, also nur für die binodale Entmischung.

Zwei Randbemerkungen:

- In Abb. 9.23 kommt es bei *tiefen* Temperaturen zur Entmischung, weil dort der Einfluss der Mischungsentropie klein ist. In wässrigen Lösungen von Polymeren kommt es oft zur Entmischung beim Aufheizen. Dies ist in einer lokalen Negentropie von eisartigem Wasser an hydrophoben Oberflächen begründet. Die betreffenden Polymere (Kohlenstoffketten) sind oft leicht hydrophob. Die hydrophobe Wechselwirkung hat eine entropische Ursache. Ihr Einfluss steigt mit steigender Temperatur.
- Entmischung führt stets zu einer Stofftrennung. Stofftrennung ist in Natur und Technik von übergreifender Bedeutung.

Abb. 9.24 skizziert ein Beispiel für einen technischen Prozess, nämlich der Herstellung von Filterpapier. 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. 9.24 zeigt ein Phasendiagramm einer ternären Mischung (Abschnitt 9.16).

Ein anderes Beispiel ist Vycor Glas (Abb. 9.25). Reines Quarzglas zu erschmelzen, erfordert hohe Temperaturen ($\sim 2000^\circ\text{C}$). Man erschmilzt 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. (Man kann den porösen Schwamm, den man nach dem Auslaugen erhält, auch als Schwamm nutzen, aber dieses Produkt ist nicht sehr bedeutend.)

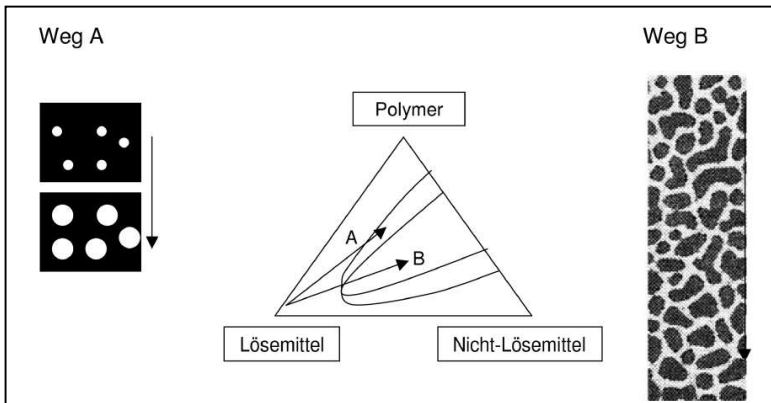


Abb. 1.3 Mechanismus der Phasentrennung während der Membranbildung.

Abb. 9.24

Filterpapier wird über eine spinodale Entmischung hergestellt. A und B bezeichnen den binodalen und den spinodalen Bereich.
Peinemann, Nunes in: Ohlrogge, Ebert: Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, Wiley 2006

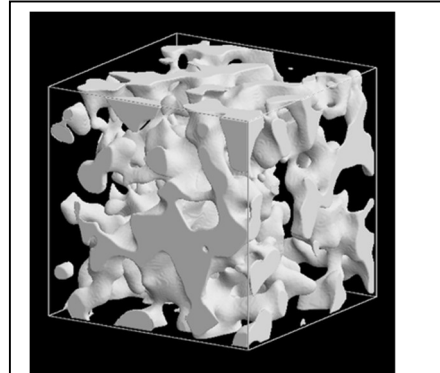


Abb. 9.25

Der mesoporöse Vorläufer von Vycor-Glas
pubs.rsc.org/EN/content/articlehtml/2001/cp/b008961n

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 gibt es Metastabilität und die Entmischung ist nukleiert.
- Wenn das Material durch den kritischen Punkt läuft, entsteht eine bikontinuierliche Struktur („spinodale Entmischung“). Andernfalls handelt es sich um eine „binodale Entmischung“, bei der sich aufgrund der nicht-verschwindenden Grenzflächenspannung Tropfen bilden.

9.14 Eutektische Mischungen

Häufig schmelzen Mischungen bei etwas tieferen Temperaturen als die reinen Komponenten, weil die die verschieden geformten Moleküle der kristallinen Ordnung entgegenstehen (blau in Abb. 9.26 oben). Das kann man als eine Analogie zu dem tief-siedenden Gemisch aus Abb. 9.11 auffassen. Die Analogie ist unvollkommen, weil der Kristall eine andere Symmetrie hat als die Flüssigkeit. Einen solcher Symmetriebruch tritt beim Sieden nicht auf. Flüssigkeit und Dampf sind beide isotrop, auch wenn die Flüssigkeit eine Nahordnung aufweist.

Es kann nun vorkommen, dass es in der festen Phase eine Mischungslücke gibt (rot in Abb. 9.26 oben). Weiterhin kann es vorkommen, dass die fest/fest-entmischte Phase mit der flüssigen Phase überlappt. Dann möchte man versucht sein, das Phasendiagramm zu zeichnen, wie in Abb. 9.26 Mitte gezeigt. Überzeugen Sie sich davon, dass ein solches Phasendiagramm nicht mit der Gibbs'schen Phasenregel verträglich ist (Abschnitt 8.2). Das Phasendiagramm muss stattdessen aussehen, wie in Abb. 9.26 unten gezeigt. Die Einzelheiten kann man sich anhand der Tangenten-Konstruktion klar machen (Abb. 9.27).

Flüssiges Verhalten kann man bisweilen herbeiführen, indem man Stoffe mischt, die sich wechselseitig in der Ausbildung einer Kristallstruktur stören. (Achtung: Auch wenn die Mischung amorph ist, mag deren 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 liegen in der Regel nur in einem schmalen Temperaturbereich nematisch vor. Oft liegt dieser Bereich oberhalb der Raumtemperatur. Durch Mischen von verschiedenen „Nematogenen“ wird die Kristallisation unterbunden und der Temperaturbereich der nematischen Phase ausgedehnt.
- Die Elektrolytbäder für die galvanische Beschichtung („electroplating“)
Die Salz-Konzentration in diesen Bädern ist so hoch, dass man Salze und Liganden geschickt wählen muss, um das Auskristallisieren zu verhindern. Das ist möglich.
- Bei den „bulk metallic glasses“ (BMGs) ist die Kristallisation durch eine geeignete Zusammensetzung der Legierung (in der Regel drei oder mehr Komponenten) unterbunden. BMGs sind amorph aber nicht flüssig. Unter den Anwendungen sind Hochfrequenz-Transformatoren. BMGs haben geringe Verluste bei der Ummagnetisierung.

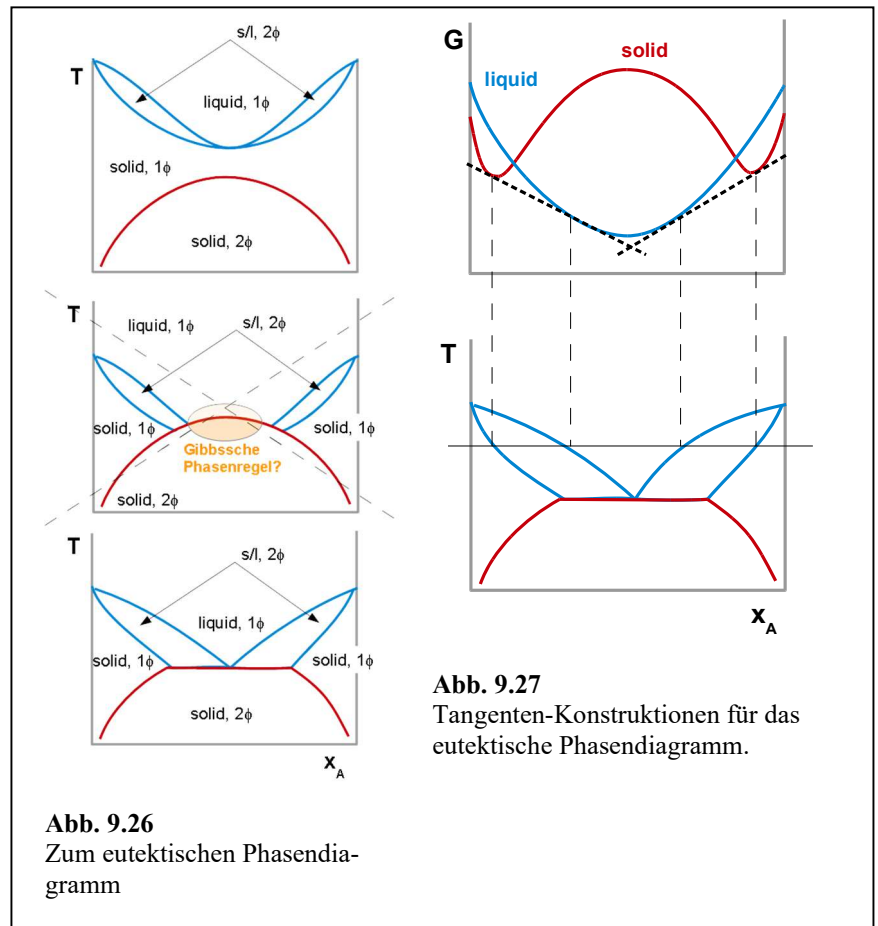


Abb. 9.26
Zum eutektischen Phasendiagramm

Abb. 9.27
Tangenten-Konstruktionen für das eutektische Phasendiagramm.

9.15 Thermodynamische Aspekte von Reinigung und Stofftrennung

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). Vollständige Reinheit ist deshalb im thermodynamischen Grenzfall unerreichbar, weil die Freie Enthalpie als Funktion des Molenbruchs der Minoritätskomponente x_B im Grenzfall von kleinem x_B unendliche Steigung hat (Abb. 9.28).

Zu den reinsten Substanzen, die technisch hergestellt werden, gehören die Silizium-Kristalle für die Halbleiter-Industrie. Diese haben nur 10^{11} Fremdatome pro Kubikzentimeter. Nachdem ein Kubikzentimeter Silizium 0.08 Mol Atome enthält, entsprechen 10^{11} Fremdatome einem relativen Verunreinigungsgrad von 2×10^{-12} .

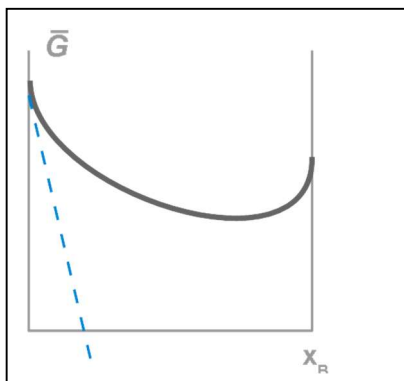


Abb. 9.28
Im thermodynamischen Grenzfall ($N \rightarrow \infty$) kann man eine Substanz B aus einer Mischung niemals vollständig entfernen, weil die Steigung der Funktion $\bar{G}(x_B)$ bei $x_B \rightarrow 0$ unendlich wird.

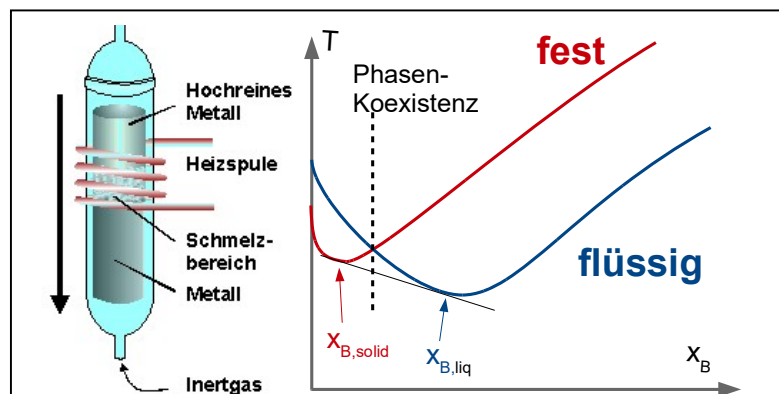


Abb. 9.29
Monokristallines Silizium wird durch Zonenschmelzen aufgereinigt.
www.fbv.fh-frankfurt.de/mhwww/ach-vorlesung/Bilder/Si-hochrein.htm

Silizium wird mit dem sogenannten Zonenschmelzen gereinigt (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 herausgeschleppt.

Der zentrale Schritt ist ein Verteilungsgleichgewicht der Verunreinigungen zwischen fester und flüssiger Phase. Solche asymmetrischen Verteilungsgleichgewichte sind typisch für viele Reinigungsprozesse. Die rechte Seite in Abb. 9.29 zeigt die zugehörige Tangenten-Konstruktion.

Merke

- Hohe Reinheit ist schwer zu erreichen, weil die Freie Enthalpie als Funktion des Restgehalts der Verunreinigungen bei nahezu perfekter Reinheit steil ansteigt.

9.16 Ternäre Mischungen

Die meisten Bemerkungen dieses Kapitels lassen sich auf Mischungen mit mehr als zwei Komponenten übertragen. Die Phasendiagramme ternärer Systeme (ohne Temperatur und Druck) werden meist als Dreiecke aufgetragen, wie in Abb. 9.30 gezeigt. Diese Diagramme sollen an dieser Stelle genügen. Machen Sie sich klar, warum ein Punkt in diesem Dreieck alle drei Konzentrationen festlegt.

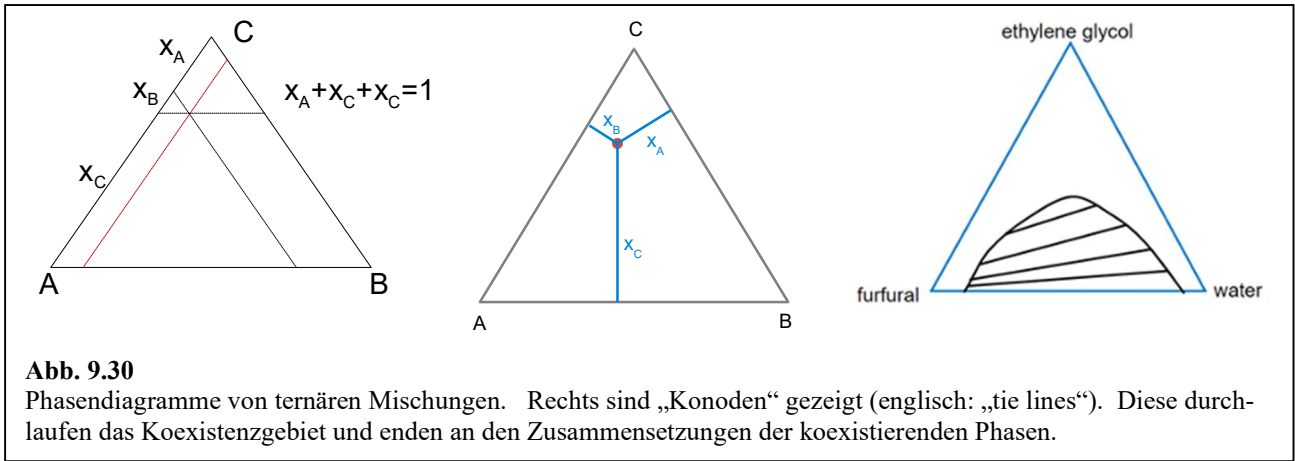


Abb. 9.30

Phasendiagramme von ternären Mischungen. Rechts sind „Konoden“ gezeigt (englisch: „tie lines“). Diese durchlaufen das Koexistenzgebiet und enden an den Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen.

10 Chemische Gleichgewichte

10.1 Chemisches Gleichgewicht ist nicht immer gegeben

Zunächst ist festzuhalten, dass das chemische Gleichgewicht eher die Ausnahme als die Regel ist. Abb. 10.1 zeigt die zu einer Reaktion gehörige Energie-Landschaft. Die Abbildung ist in vielerlei Hinsicht vereinfachend. Insbesondere ist die „Reaktionskoordinate“ meist ein Vektor-Raum mit vielen Dimensionen. Es gibt viele Pfade vom Anfangszustand zum Endzustand. Zentral für das folgenden Kapitel ist die Differenz der Freien Enthalpien zwischen End- und Ausgangszustand ΔG^\ominus . Für viele Reaktionen

- ist diese Differenz negativ und vom Betrag her viel größer als RT
- befindet sich auf dem Reaktionsweg eine Barriere mit der Freien Enthalpie ΔG^\ddagger , die viel höher ist als RT .

Solche Konfigurationen sind metastabil. Weite Teile der organischen Chemie befassen sich mit metastabilen Substanzen. Weite Teile der belebten Welt bestehen aus metastabilen Substanzen. An diesen Stellen ist die Freie Standard-Reaktions-Enthalpie ΔG^\ominus sicherlich von einer gewissen Bedeutung, aber das Zentrum des Interesses liegt auf der Kinetik und den Zwischenschritten der Reaktionen.

Natürlich *gibt* es Gleichgewichts-Reaktionen. Zu diesen gehören bestimmte Gasphasen-Reaktionen bei hohen Temperaturen. Die hohe Temperatur und möglicherweise die Gegenwart von Katalysatoren an den Gefäßwänden (wie im Haber-Bosch-Prozess, Abschnitt 10.6) erleichtern das Überwinden der Energie-Barriere. Auch die Säure-Base-Reaktionen in Wasser sind stets im Gleichgewicht. Der Protonen-Übertrag in Wasser ist eine der schnellsten Reaktionen überhaupt.

Die gestrichelte Linie in Abb. 10.1 zeigt eine Energie-Landschaft, die zu einem Gleichgewicht führt. Zunächst ist die Aktivierungsbarriere flach. Zweitens ist der Energie-Unterschied zwischen Ausgangs- und Endzustand so klein, dass auch die Rückreaktion stattfinden kann.

Eine kleine Aktivierungsbarriere kann man durch Katalyse erreichen. Dabei senken die Katalysatoren in der Regel nicht eine vorhandene Energie-Barriere, sondern sie eröffnen neue Reaktions-Pfade mit kleinerer Barriere. Achtung: Die Katalysatoren nehmen normalerweise keinen Einfluss auf ΔG^\ominus . Sie führen lediglich dazu, dass das Gleichgewicht auch erreicht wird. Man kann das Gleichgewicht über die Temperatur, den Druck, und durch die Wahl des Lösungsmittels verschieben. Eine Randbemerkung: Die Katalysatoren katalysieren in aller Regel auch die Rückreaktion.²⁰⁶

Wenn eine Triebkraft für eine bestimmte Reaktion besteht (wenn $\Delta G^\ominus < 0$), mag die Reaktion stattfinden oder auch nicht. Wenn eine solche Triebkraft aber nicht besteht (wenn $\Delta G^\ominus > 0$), dann 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 keine Aussage. Die Thermodynamik besagt lediglich, dass sich ein System niemals spontan aus dem Gleichgewicht entfernen wird. Die ebenso gealterte Anwendung dieser Weisheit ist die Reduktion von Erzen zu Metallen. Bei Raumtemperatur ist das Erz (ein Metalloxyd) thermodynamisch stabil. Es gibt keine Katalysatoren, mit denen man bei Raumtemperatur aus Erzen Metalle machen könnte. Man muss das Gleichgewicht verschieben. Im Hochofen erreicht man das, indem man –

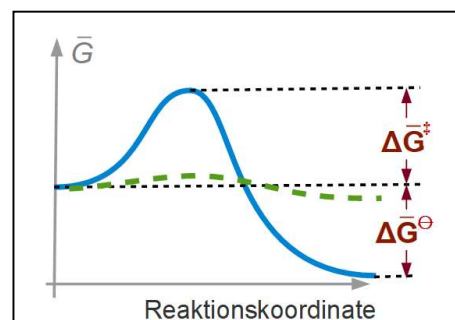


Abb. 10.1

Eine zu einer Reaktion gehörige Energie-Landschaft.

Eine chemisches Gleichgewicht bildet sich aus, wenn die Differenz der Freien Enthalpien von Produkten und Edukten von der Größen Ordnung RT ist, und wenn die Aktivierungsbarriere hinreichen flach ist (gestrichelt).

²⁰⁶ Ein katalytisch herbeigeführtes Gleichgewicht ist ein *detailliertes Gleichgewicht*. Näheres in Wikipedia.

erstens – die Temperatur erhöht und – zweitens – die Reduktion des Metalls an die Oxidation von Kohlenstoff koppelt (Abschnitt 10.9).

Merke

- Metastabilität, Aktivierungsbarrieren und Katalyse spielen in der Chemie eine große Rolle.
- Wenn eine Triebkraft für eine Reaktion besteht (wenn G während der Reaktion sinkt), mag die Reaktion stattfinden oder auch nicht. Wenn keine Triebkraft besteht, kann die Reaktion auch über Katalysatoren nicht herbei geführt werden.

10.2 Gasgleichgewichte, unimolekulare Reaktionen

Der Weg von der der Freien Enthalpie zu den Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen in der Gas-Phase ist in Abb. 10.2 skizziert. Wir starten mit einer Reaktion von der Form $A \rightleftharpoons B$.²⁰⁷ Die Tangenten-Konstruktion aus Abb. 9.22 (welche in dieser Flüssigkeit eine Mischungslücke beschreibt) hatte zur Voraussetzung, dass sich die Brutto-Zusammensetzung nicht ändert. Wenn diese Voraussetzung entfällt, 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. 9.22, was eine Entmischung voraussetzen würde), nimmt das System das globale Minimum ein. Wie vormals liest man die chemischen Potentiale an den Endpunkten der Tangente ab. Die Tangente liegt hier aber horizontal und die chemischen Potentiale sind deshalb gleich. So muss es sein, denn es besteht ein chemisches Gleichgewicht.

Beachten Sie eine Feinheit. In Abb. 9.22 ist die Kurve $\bar{G}(x_B)$ asymmetrisch wegen der Wechselwirkungen ($w_{AA} \neq w_{BB}$). Abb. 10.2 hat ein Gas zur Grundlage. Im Gas sind die Wechselwirkungen vernachlässigbar. Die Kurve ist gleichwohl asymmetrisch, weil die Komponenten A und B verschiedene Freie Standard-Bildungs-Enthalpien haben. Die Gestalt der Funktion $\bar{G}(x_B)$ resultiert hier nicht in erster Linie aus dem Wechselspiel von Mischungs-Entropie und Mischungs-Enthalpie. (Die Mischungs-Entropie geht ein, aber die Mischungs-Enthalpie ist für Gase gleich Null.)

Für eine unimolekularen Reaktion ($A \rightleftharpoons B$) gilt

Glg. 10.2.1

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_B - \mu_A) dn_B$$

Die treibende Kraft für die Reaktion ist die Ableitung von G nach n_B .

Glg. 10.2.2

$$\Delta_r G := \left(\frac{dG}{dn_B} \right)_{p,T}$$

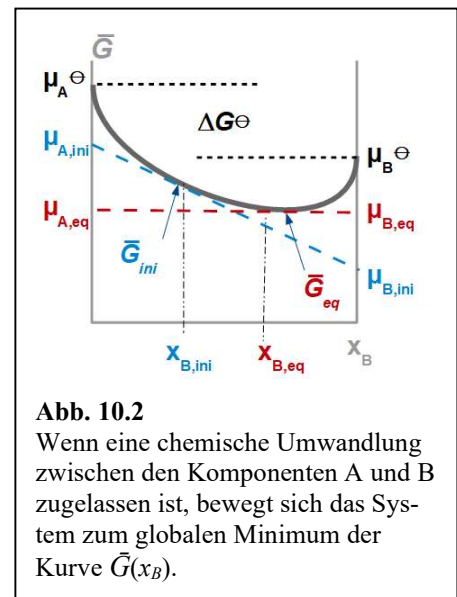


Abb. 10.2
Wenn eine chemische Umwandlung zwischen den Komponenten A und B zugelassen ist, bewegt sich das System zum globalen Minimum der Kurve $\bar{G}(x_B)$.

Beachten Sie: Es ist $\Delta_r G \neq \Delta G^\ominus$, denn $\Delta G^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus$. Weiterhin ist $\Delta_r G \neq (dG/dx_B)_{p,T}$. Einsetzen der Formel für das chemische Potential im Gas führt zu:

²⁰⁷ Unimolekulare Reaktionen der Form $A \rightleftharpoons B$ sind nicht sehr häufig. Ein Beispiel ist die Isomerisierung von Methylisonitril (CH_3NC) zu Methylcyanid (CH_3CN).

Glg. 10.2.3

$$\Delta_r \bar{G} = \mu_B - \mu_A = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} - \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right)$$

$$= \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A} = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$$

Im Gleichgewicht ist $\Delta_r G = 0$:

Glg. 10.2.4

$$0 = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A} := \Delta G^\ominus + RT \ln K$$

Den Üblichkeiten folgend wurden die Balken über $\Delta \bar{G}^\ominus$ und $\Delta \bar{H}^\ominus$ weggelassen. Im letzten Schritt wurde die Gleichgewichtskonstante K eingeführt.²⁰⁸ K ist p_B/p_A im Gleichgewicht.²⁰⁹

Für den allgemeinen Fall verwendet man die Variable $Q = p_B/p_A$. Achtung: Glg. 10.2.4 enthält nur die Partialdrücke. Der Gesamtdruck geht nicht ein.

Umstellen von Glg. 10.2.4 führt zur *van't-Hoff'schen Reaktionsisotherme*:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$

Glg. 10.2.5

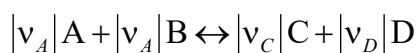
Merke

- Die Gleichgewichtskonstante und die Freie Reaktionsenthalpie sind verknüpft über die Relation $K = \exp(-\Delta G^\ominus/(RT))$.
- K ist definiert über die Brüche p_j/p^\ominus . K hängt nur von den Partialdrücken ab, nicht von Gesamt-Druck p .

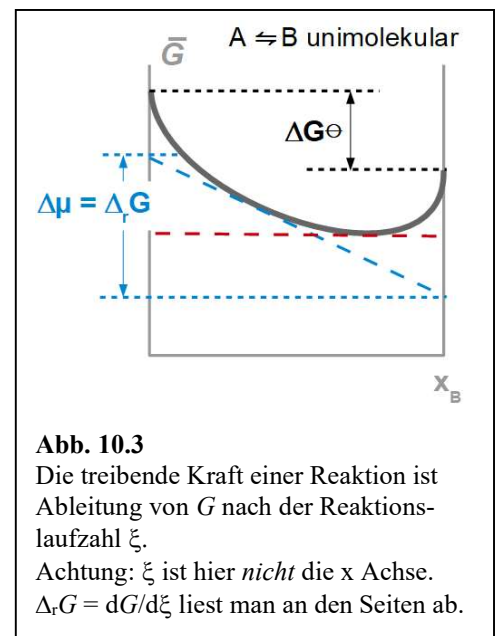
10.3 Nicht-triviale stöchiometrische Koeffizienten

Eine Komplikation ergibt sich, wenn in der Reaktion stöchiometrische Koeffizienten auftreten. Sei die Reaktion von der Form

Glg. 10.3.1



Die stöchiometrischen Koeffizienten sind als Beträge geschrieben, weil später die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte negativ sein werden.



²⁰⁸ Dem IUPAC green book folgend, ist K stets dimensionslos und 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).

²⁰⁹ Manche Hörer kennen die Gleichgewichtskonstante möglicherweise aus dem Massenwirkungsgesetz. Dort wird die Gleichgewichtskonstante errechnet aus den kinetischen Koeffizienten für die Hin- und die Rück-Reaktion. Die kinetischen Koeffizienten werden oft als k bezeichnet, nicht zu verwechseln mit dem großen K . Das wäre an dieser Stelle ein Vorgriff, weil die kinetischen Koeffizienten noch nicht eingeführt sind.

Man kann \bar{G} grundsätzlich als Funktion von irgendeiner der Stoffmengen auftragen. Günstiger ist, es als die unabhängige Variable die *Reaktionslaufzahl* ξ zu wählen. ξ ist differentiell definiert über

$$d\xi = \frac{dn_J}{\nu_J}$$

Glg. 10.3.2

Wegen der stöchiometrischen Gesetze ist diese Definition eindeutig. Nochmals: Die Edukte haben negative stöchiometrische Koeffizienten. Achtung: Die stöchiometrischen Koeffizienten hängen 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 stöchiometrische Koeffizienten einzuführen oder auch nicht (siehe z.B. Glg. 10.7.1). Die Reaktionslaufzahl verändert sich entsprechend. Man muss die angepassten Reaktions-Enthalpien (korrektes Vorzeichen, eventuelle Vorfaktoren) verwenden, um konsistent zu bleiben.

Unter Verwendung von ξ wird Glg. 10.2.1 zu

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

Glg. 10.3.3

Glg. 10.2.2 wird zu

$$\Delta_r G := \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T}$$

Glg. 10.3.4

Die Freie Standard-Reaktions-Enthalpie ΔG^\ominus zu der Reaktion aus Glg. 10.3.1 ist

$$\Delta G^\ominus = (|\nu_C| \mu_C^\ominus + |\nu_D| \mu_D^\ominus) - (|\nu_A| \mu_A^\ominus + |\nu_B| \mu_B^\ominus) = \sum_J \nu_J \mu_J^\ominus$$

Glg. 10.3.5

Die Gleichgewichtskonstante K wird zu

$$K = \frac{\prod_{\text{Produkte}} \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{|\nu_j|}}{\prod_{\text{Edukte}} \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{|\nu_j|}} = \prod_{\text{alle}} \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{\nu_j}$$

Glg. 10.3.6

K in Glg. 10.2.5 bezieht sich auf Quotienten von Drücken, nicht auf Molenbrüche. Man definiert eine Gleichgewichtskonstante K_x , welche sich auf die Molenbrüche bezieht, gemäß

Glg. 10.3.7

$$K_x = \prod x_j^{\nu_j} = \prod \left(\frac{p_j}{p} \right)^{\nu_j} = \prod \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \frac{p^\ominus}{p} \right)^{\nu_j} = \prod \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{\nu_j} \prod \left(\frac{p^\ominus}{p} \right)^{\nu_j} = K \left(\frac{p^\ominus}{p} \right)^{\sum \nu_j}$$

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.

Merke

- Die Reaktionslaufzahl ist differentiell definiert über die Relation $d\xi = dn_j/\nu_j$.
- Es gilt $\Delta G^\ominus = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus$.
- Es gilt $K = \prod_j (p_j/p^\ominus)^{\nu_j}$.
- Es gilt $K_x = K(p^\ominus/p)^{\sum \nu_j}$. K_x hängt vom Druck ab.

10.4 Chemische Gleichgewichte in Lösung

In Lösungen sind die Gleichgewichtskonstanten über die Aktivitäten definiert. Es gilt

Glg. 10.4.1

$$K = \prod a_j^{\nu_j} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$

Wenn man den Zusammenhang zwischen Aktivität und Molenbruch benutzt ($a_j = \gamma_j x_j$)²¹⁰, findet man

Glg. 10.4.2

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right) = K = \prod x_j^{\nu_j} \gamma_j^{\nu_j} = \left(\prod x_j^{\nu_j}\right) \left(\prod \gamma_j^{\nu_j}\right) = K_x K_\gamma$$

In dieser Formulierung wurden als die Standard-Konzentration die Konzentration der reinen Substanzen gewählt.

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).

Effekte der Aktivitätskoeffizienten sind besonders stark für Ionen in Lösung, weil die Wechselwirkungen zwischen Ionen besonders stark sind. Reaktionsgleichgewichte zwischen Ionen in Elektrolyten können durch die Salzkonzentration verschoben werden. Man spricht von „Fremdsalz-Effekten“, weil die Ionen, die nur die Aktivitätskoeffizienten verändern, nicht direkt an der Reaktion teilnehmen. Der Zusammenhang zwischen der Fremdsalzkonzentration und den Aktivitätskoeffizienten wird durch das Debyesche Grenzgesetz abgeschätzt, letzteres kurz angesprochen am Ende von Abschnitt 9.6.

Ein Beispiel ist das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}(\text{aq})$. Ohne Zusatz von Fremdsalz liegt wegen der Anziehung zwischen Anion und Kation das Gleichgewicht rechts, erkennbar an einer Färbung der Lösung. Wenn man KNO_3 zugibt, wird die Färbung schwächer, denn das Fremdsalz schirmt die attraktive Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen ab.

Merke

- Durch Zusatz von Fremdsalz kann man in Elektrolyten die Konstante K_x verschieben (nicht jedoch K).

²¹⁰ Hier gibt es einen Einfluss der Aktivitätskoeffizienten auf K_x . Einen ähnlichen Einfluss haben auch die Fugazitätskoeffizienten in Gas-Gleichgewichten. Darüber sind wir hinweggegangen.

10.5 Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und dem Umsatz, Dissoziation

Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und Umsatz (letzterer hier in Einheiten von mol) hängt von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung ab. Wir betrachten als Beispiel die Wassergas-Shift-Reaktion:²¹¹

Glg. 10.5.1



Das Gleichgewicht sollte eigentlich durch ein \rightleftharpoons angezeigt werden. Es wird ein \leftrightarrow verwendet, weil der Formel-Editor das \rightleftharpoons nicht kennt. Einsetzen der Zahlenwerte aus Tabelle 10.1 ergibt für die Freie Standard-Reaktionsenthalpie den Wert $\Delta G^\ominus = 28.6 \text{ kJ/mol}$. Mit einer Temperatur von 298.15 K wird die Gleichgewichtskonstante zu $K = \exp(-\Delta G^\ominus/RT) = 9.7 \times 10^{-6}$. Der Zusammenhang mit dem Umsatz ist gemäß Tabelle 10.1 gegeben als

Glg. 10.5.2

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}} \approx \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{CO}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{CO}_2}} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

Dies ist grundsätzlich eine quadratische Gleichung in x . Weil aber das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt, kann man nähern $x \ll a$ sowie $x \ll b$. Es folgt

$$K \approx \frac{x^2}{ab} \quad x \approx \sqrt{Kab}$$

Der Umsatz hängt also von der Anfangs-Zusammensetzung ab.

Wir kommen zu den – sehr häufigen – Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichten. Ein solches Gleichgewicht ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}(\text{aq})$) wurde schon oben im Zusammenhang mit dem Fremdsalz-Effekt genannt. Auch schwache Säuren (allgemeiner: schwache Elektrolyte) unterliegen einem solchen Gleichgewicht.²¹² Ein weiteres Beispiel sind die Enzym-Substrat-Komplexe. Unten wird die Diskussion anhand Dissoziations-Konstanten geführt. Die Bindungskonstante (ebenfalls häufig genannt) ist das inverse der Dissoziations-Konstanten.

$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	
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

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.

Glg. 10.5.3

²¹¹ Das sogenannte Synthesegas oder auch „Syngas“ entsteht im Hochofen und enthält viel CO. Durch Zugabe von Wasser erhält man H_2 . Bei tiefen Temperaturen liegt das Gleichgewicht bei CO_2 und H_2 . Dort läuft aber die Reaktion langsam ab.

²¹² Abb. 10.4 zeigt, dass für schwache Elektrolyte bei hoher Konzentration die Leitfähigkeit sinkt, weil der Dissoziationsgrad sinkt. Auch für starke Elektrolyte nimmt die Leitfähigkeit bei hoher Konzentration ab, aber der Grund ist ein anderer. Grundsätzlich ist die Leitfähigkeit in etwa das Produkt aus Ladungsträger-Konzentration und Mobilität. Bei den starken Elektrolyten kommt eine Abnahme der Mobilität zum Tragen. Dieser Effekt wird durch das Kohlrauschsche Quadratwurzelgesetz beschrieben. (Die Abnahme des Dissoziationsgrad wird durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz beschrieben.)

Der Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad und der Dissoziations-Konstanten ist nicht trivial. Betrachte die Reaktion

Glg. 10.5.4



K und x gemäß Tabelle 10.2 hängen wie folgt zusammen:

Glg. 10.5.5

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\ominus}} = \frac{\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^2 (x_{\text{NO}_2})^2}{\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) (x_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

$$= \left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \frac{4x^2}{(a+x)^2 (a-x)} = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \frac{4x^2}{a^2 - x^2}$$

Beachten Sie: K ist unabhängig von p . (Gemäß Glg. 10.3.7 hängt K_x vom Druck ab, nicht jedoch K .) Es ist also gemäß Glg. 10.5.5 die Variable x abhängig vom Druck. Man definiert den Dissoziationsgrad als

Glg. 10.5.6

$$\alpha := \frac{x}{a}$$

Einsetzen in Glg. 10.5.5 führt zu

Glg. 10.5.7

$$K = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

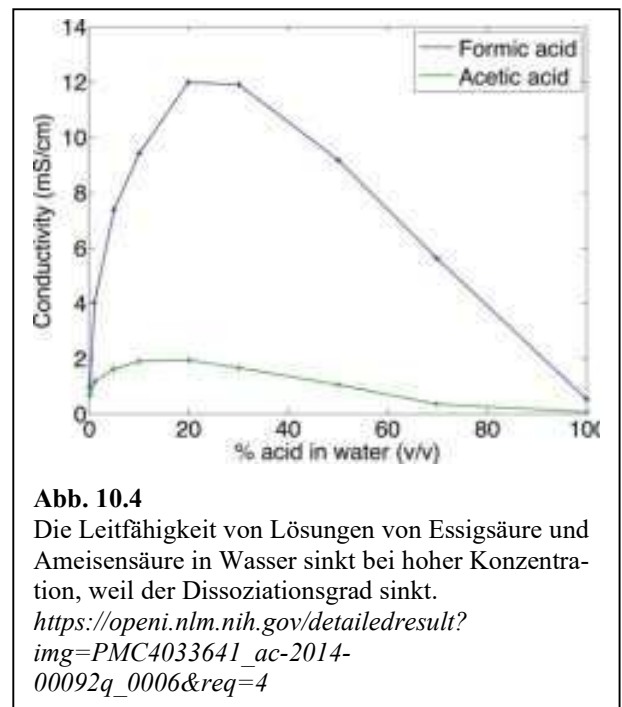
und

Glg. 10.5.8

$$\frac{Kp^\ominus}{4p} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}, \quad \frac{Kp^\ominus}{4p} - \frac{Kp^\ominus}{4p} \alpha^2 = \alpha^2, \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4p}{Kp^\ominus}}}$$

Wenn der Druck steigt, sinkt also der Dissoziationsgrad. Dies ist plausibel und gilt als eine Konsequenz des Prinzips von Le Chatelier (auch: „Prinzip des kleinsten Zwang“). Dieses besagt „Übt man auf ein System im Gleichgewicht einen Zwang aus, dann reagiert es so, dass die Wirkung des Zwanges sinkt.“

Analoges gilt für den Dissoziationsgrad einer schwachen Säure, wobei dann der Druck durch die Konzentration ersetzt wird. Deshalb nimmt die Leitfähigkeit von schwachen Säuren (allgemeiner: von schwachen Elektrolyten, also Elektrolyten, welche nicht stets vollständig dissoziiert sind) 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.



Merke

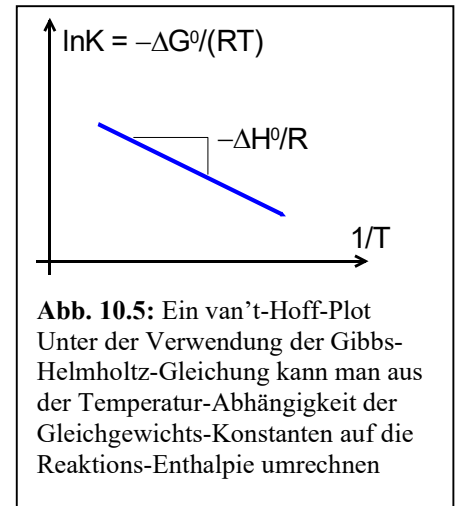
- Um von K oder K_x auf den Umsatz umzurechnen, muss man die Mengen der Edukte kennen.
- Für Dissoziations-Gleichgewichte ist die Dissoziationskonstante druckabhängig bzw. konzentrationsabhängig (in Gasen bzw. Flüssigkeiten). Diese ist eine Konsequenz des *Prinzips vom kleinsten Zwang*.

10.6 Bestimmung von ΔH^\ominus aus $d(\ln(K))/d(1/T)$

Für die Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichts-Konstanten findet man die Relation:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{d}{d(1/T)} \left(\frac{-\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus}{RT} \right) = \frac{-\Delta H^\ominus}{R}$$

Glg. 10.6.1



Diese Relation führt den Namen *van't-Hoffsche Reaktions-Isobare*. Zur graphischen Auswertung trägt man den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen die inverse Temperatur auf (Abb. 10.5, ein „van't-Hoff-Plot“). Falls man eine Gerade findet (das ist für komplizierte Reaktionen nicht immer der Fall), ist die Steigung gleich der Größe $-\Delta H^\ominus/R$. Man kann also ΔG^\ominus und ΔH^\ominus (und damit auch $\Delta S^\ominus = (\Delta H^\ominus - \Delta G^\ominus)/T$) separat bestimmen.

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 und errechnet aus der Steigung die Aktivierungs-Enthalpie (ΔH^\ddagger statt ΔH^\ominus).

Kasten 10.1: Zur Kooperativität im Helix-Knäuel-Übergang von Proteinen

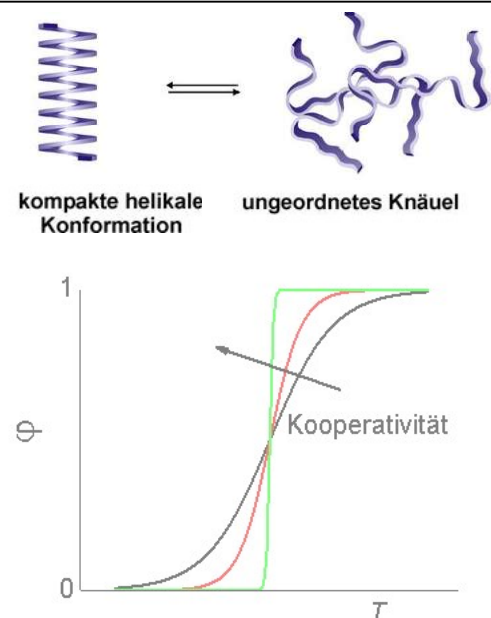
Gemäß Glg. 10.6.1 kann man Reaktionsenthalpien nicht nur über die Kalorimetrie bestimmen, sondern auch über die Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Bisweilen führt der letztere Weg zu einem größeren Wert (sei er $\Delta_{CR,vHoff}\bar{H}$ genannt) als die Kalorimetrie (sei dieser Wert $\Delta_{CR,calor}\bar{H}$ genannt, also $\Delta_{CR,vHoff}\bar{H} > \Delta_{CR,calor}\bar{H}$).

Die Helix-Knäuel Übergänge von Proteinen sind ein Beispiel. Die Abbildung rechts zeigt den Anteil der Knäuels als Funktion der Temperatur, $\varphi(T)$. Je steiler diese Funktion bei $\varphi = 1/2$ verläuft, desto steiler verläuft auch $\ln(K)$ als Funktion von $1/T$. Ein wenig Algebra führt zu der Relation

$$\left. \frac{d\varphi}{dT} \right|_{\varphi=1/2} = \frac{1}{4T^2} \frac{-d(\ln K)}{d(1/T)} = \frac{\Delta_{CR,vHoff}\bar{H}}{4RT^2}$$

Dieser Unterschied zwischen $\Delta_{CR,vHoff}\bar{H}$ und $\Delta_{CR,calor}\bar{H}$ geht darauf zurück, dass sich die kalorische Reaktionsenthalpie auf je eine Wiederholeinheit der Kette (auf eine Aminosäure) bezieht, während sich die Reaktionsenthalpie nach van't Hoff sich auf die kooperativ agierenden Gruppen bezieht. Der Übergang ist also kooperativ. Es gehen stets mehrere Segmente gemeinsam von der Helix-Konformation in die Knäuel-Konformation und zurück.

Bei unendlicher Kooperativität wäre der Übergang scharf. Dies würde einem Phasenübergang in makroskopischer Materie entsprechen. Phasenübergänge sind hoch-kooperativ.



Die über die van't-Hoffsche Reaktions-Isobare bestimmte Reaktionsenthalpie kann von der kalorimetrisch bestimmten Enthalpie abweichen, wenn Kooperativität vorliegt. Auf die Kooperativität geht Kasten 10.1 ein.

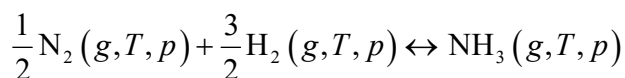
Merke

- Anhand einer Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ kann man die Reaktions-Enthalpie aus der Steigung erschließen.
- Diese Bestimmungsmethode steht separat von der kalorimetrischen Bestimmung.
- Wenn die beiden Verfahren nicht denselben Wert liefern, schließt man auf Kooperativität.

10.7 Der Haber-Bosch-Prozess

Der Haber-Bosch-Prozess erzeugt Ammoniak gemäß

Glg. 10.7.1



Die Reaktions-Enthalpie, die Reaktions-Entropie und die 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 letztere Wert bei Raumtemperatur errechnet). Daraus ergibt sich bei Raumtemperatur und $p = 1 \text{ bar}$ eine Gleichgewichtskonstante von $K = 860$. Das Reaktionsgleichgewicht liegt also auf der rechten Seite. Das Problem ist an dieser Stelle nicht die Lage des Gleichgewichts, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Katalysatoren sind nur bei hohen Temperaturen hinreichend aktiv. Günstig ist $T \approx 800 \text{ K}$. Bei hohen Temperaturen verschiebt sich aber gemäß Glg. 10.6.1 das Gleichgewicht nach links:

Glg. 10.7.2

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Die Gleichgewichtskonstante bei $T = 800 \text{ K}$ ist nur $K = 7 \times 10^{-3}$. Man hilft sich, in dem man den Druck erhöht. Dies verschiebt das Gleichgewicht wieder nach rechts. Das kann man sich anhand von Glg. 10.3.7 klarmachen. Man kann dies aber auch 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.

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. Dieser Beitrag war so bedeutsam, dass man den Namen Bosch in den Namen des Verfahrens mit aufnahm.

10.8 Heterogene chemische Gleichgewichte

„Heterogene“ Gleichgewichte sind Gleichgewichte, bei denen Edukte und Produkte in verschiedenen Phasen vorliegen. Z.B. mag sich auf einer Seite einer Brutto-Reaktions-Gleichung ein Gas befinden, auf anderen ein Feststoff. Ein Beispiel ist das Brennen von Kalk:



Für solche Gleichgewichte erscheint nur die gasförmige Komponente in K . Es gilt

$$\ln K = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)_{eq} = \frac{-\Delta G^\ominus}{RT}$$

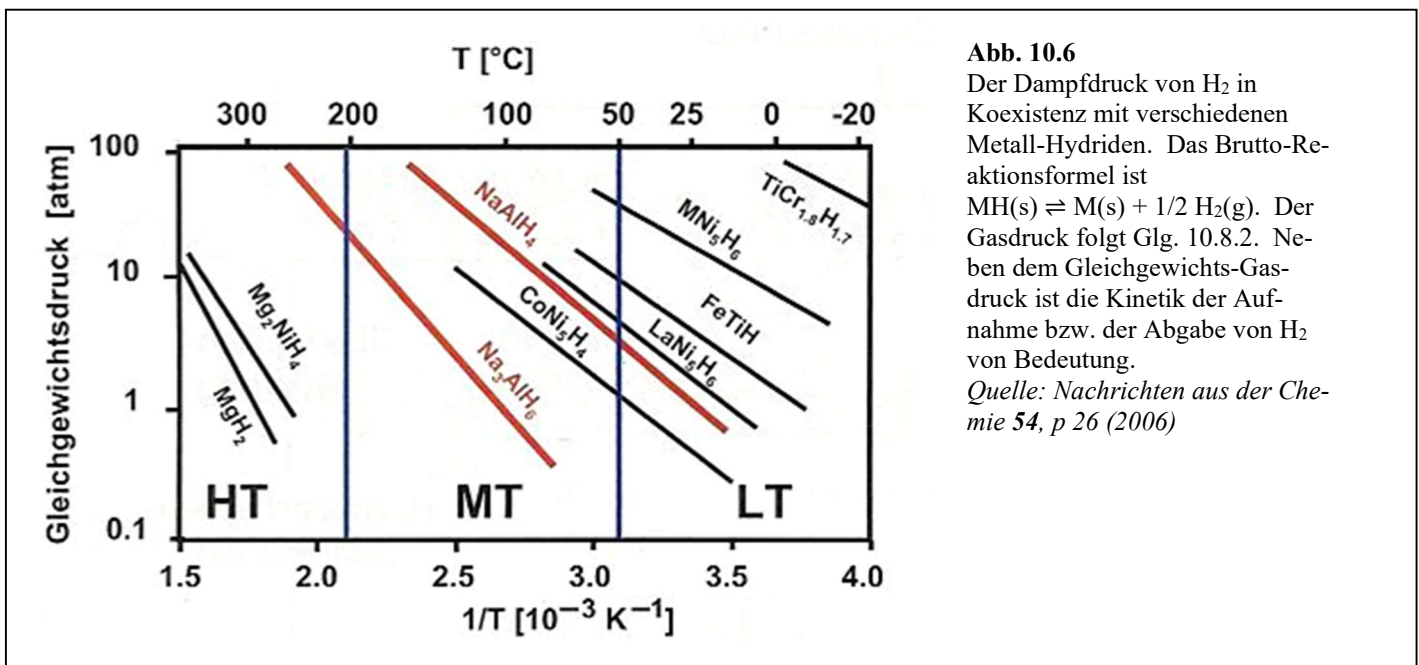
Glg. 10.8.2

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 $T = 1100 \text{ K}$.

$\text{CaCO}_3(s)$	\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	$\Delta_f G^\ominus [\text{kJ/mol}]$
-1206.9		-635.09		-393.51	$\Delta_f H^\ominus [\text{kJ/mol}]$

Tabelle 10.3

Die Ausgangsgrößen zur Berechnung von ΔG^\ominus für das Brennen von Kalk

**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 Gasdruck folgt Glg. 10.8.2. Neben dem Gleichgewichts-Gasdruck ist die Kinetik der Aufnahme bzw. der Abgabe von H_2 von Bedeutung.

Quelle: Nachrichten aus der Chemie 54, p 26 (2006)

Ein weiteres Beispiel sind die Metall-Hydrid-Speicher. Man kann Wasserstoff in Metallen speichern gemäß der Reaktion

Glg. 10.8.3

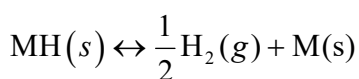


Abb. 10.6 zeigt den Wasserstoff-Partialdruck für verschiedene Speicher-Materialien. Aus der Steigung liest man die Reaktions-Enthalpie ab. (Warum ist es die Reaktions-Enthalpie und nicht die Freie Reaktions-Enthalpie, wie von Glg. 10.8.2 suggeriert?)

Merke

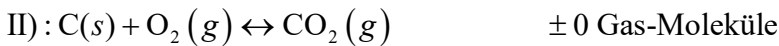
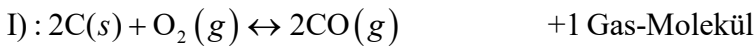
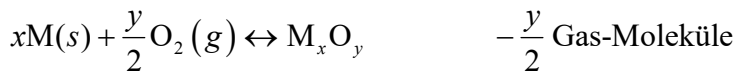
- In Reaktionen, welche ein Gas im Gleichgewicht mit einem Festkörper involvieren, kann man die Gleichgewichtskonstante oft am Druck ablesen.
- Beispiele sind das Brennen von Kalk und die Metall-Hydrid-Speicher.

10.9 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 Reaktion-Entropie negativ ist. Das Oxid ist geordneter als das reduzierte Metall und der gasförmige Sauerstoff gemeinsam. Man kann die Linien aus Abb. 10.7 zu $\Delta_f G = 0$ extrapolieren und so die Temperatur finden, bei der das betreffende Oxid zerfallen würde. Man kann – zumindest im Prinzip – Erze thermisch zu Metall und Sauerstoff 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. 10.9.1



Die Steigung der zugehörigen Linien in Abb. 10.7 (einem „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 Gas-Moleküle bei der Oxidation um 1 zu. Diese Reaktion hat im Ellingham Diagramm eine negative Steigung. Deshalb entsteht im Hochofen viel Kohlenstoff-Monoxid. Auch deshalb ist die Wassergas-Shift-Reaktion (Glg. 10.5.1) so wichtig.

Merke

- Im Hochofen-Prozess wird die Reduktion von Metallen an die Oxidation von Kohlenstoff gekoppelt.
- CO (statt CO_2) entsteht in großen Mengen, weil die Anzahl von CO-Molekülen im Vergleich zur Anzahl von CO_2 -Molekülen größer ist und die Erzeugung von CO daher zu einer höheren Entropie führt.

10.10 Säure-Base Gleichgewichte, die Puffer-Gleichung

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-Austausch-Reaktionen sind schnell,

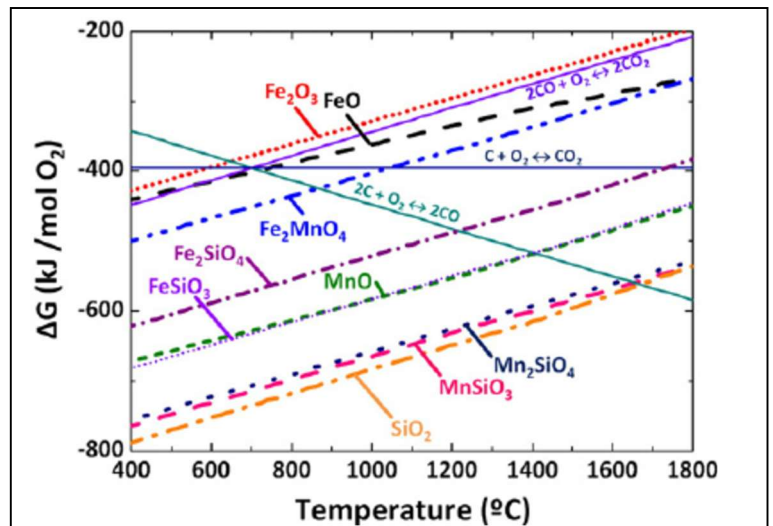


Abb. 10.7

Ein Ellingham-Diagramm

www.researchgate.net/figure/259339056_fig17_Fig-17-Equilibrium-conditions-of-temperature-and-oxygen-partial-pressure-between-a

weil das Proton so klein ist.²¹³ Eine 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. 10.10.1

$$K_a = \frac{a(A^-)a(H^+)}{a(HA)} \approx \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

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 der Komplex im Zähler steht; dann handelt es sich um eine „Bindungskonstante“ statt einer „Dissoziationskonstante“).

Wir logarithmieren Glg. 10.10.1 und drehen das Vorzeichen:

Glg. 10.10.2

$$-\log_{10} K_a \approx -\log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} - \log_{10} [H^+]$$

Einsetzen der Definitionen des pH und des $pK_a = -\log_{10}(K_a)$ führt zu

Glg. 10.10.3

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

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 [AH] zu und [A⁻] nimmt gleichzeitig ab. Man kann schreiben $[A^-]/[AH] = ([A^-]/[A_{\text{tot}}]) / ([AH]/[A_{\text{tot}}]) = x/(1-x)$. Der letzte Term in Glg. 10.10.3 ist deshalb von der Form $\log_{10}(x/(1-x))$. Diese Funktion ist in Abb. 10.9 gezeigt. Eine ähnliche Funktion findet sich auch in der Säure-Base-Titration (Abb. 10.8).

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.

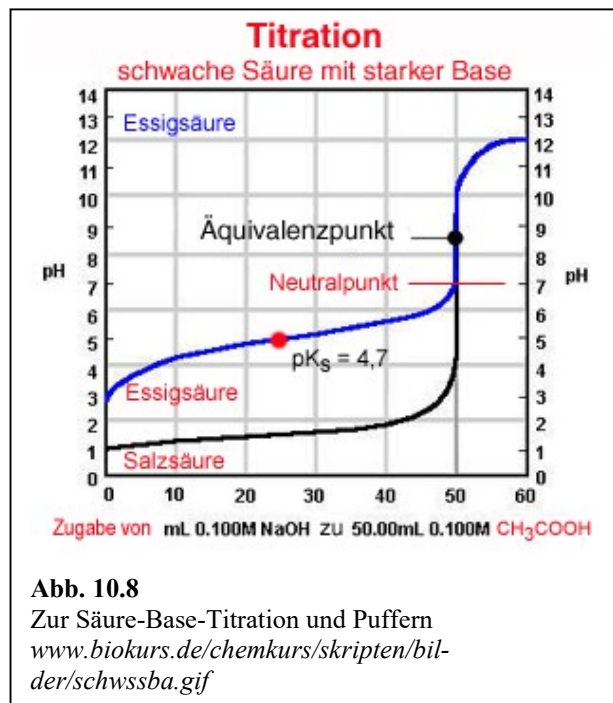


Abb. 10.8

Zur Säure-Base-Titration und Puffern
www.biokurs.de/chemkurs/skripten/bilder/schwssba.gif

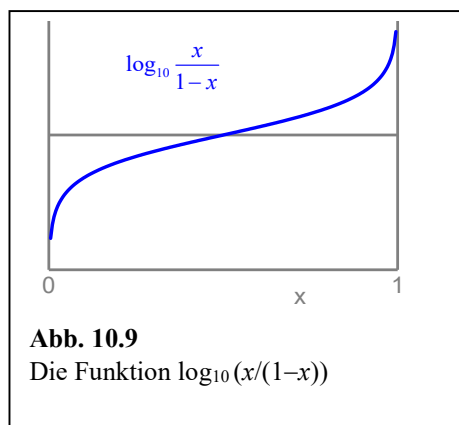
²¹³ Das Proton ist es kleiner als ein Elektron, weil seine Ortsunschärfe kleiner ist. Gemäß der Heisenbergschen Unschärfe-Relation ($\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$) ist die Ortsunschärfe Δx größer als $\hbar/(2\Delta p)$ mit $\hbar = h/(2\pi)$ dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum und Δp der Impulsunschärfe. Die Impulsunschärfe des Protons ist größer als die des Elektrons, weil seine Masse größer ist.

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.²¹⁴ (Beachten Sie an dieser Stelle die logarithmische Empfindlichkeitsskala der pH-Sonde, siehe dazu Abschnitt 5.14.)

Wenn die zugegebene Menge der *Halfte* 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. Die Natur setzt Puffer umfangreich ein, um den pH in biologischen Systemen konstant zu halten. Neben dem in Abb. 10.8 gezeigten Acetat-Puffer kommen auch Phosphat-Puffer in der biologischen Forschung umfangreich zum Einsatz. Diese stabilisieren den pH bei etwa 7.

Merke

- Protonen-Austausch-Reaktionen kommen schnell ins Gleichgewicht. Der pH ist stets einem Gleichgewicht zugeordnet.
- Die Titration ist eine Kompensationsmethode. Es wird – z.B. – einer schwachen Säure so viel starke Lauge zugesetzt, bis die Detektionsmethode (das pH-Meter) den günstigen Punkt erreicht hat (hier: den Umschlagspunkt erreicht hat). Die Messgröße ist die zugesetzte Menge bis zum Umschlagspunkt.
- Auf dem halben Weg zum Äquivalenzpunkt erhält man ein Puffer-System.



²¹⁴ In der elektrischen Messtechnik wendet man mit der Wheatstoneschen Brücke ein ähnliches Kompensationsverfahren an. Man verschaltet den zu messenden Widerstand so, dass ein Strom sehr nahe der Null fließt falls ein Kompensationswiderstand die korrekte Größe hat. Wenn der Strom klein ist, führen kleine Änderungen des Stroms zu großen prozentualen Änderungen. Den Unterschied zwischen 0.1 μA und 0.2 μA kann man gut messen, weil man ihn verstärken kann ohne in den Overload zu laufen. Für den Unterschied zwischen 0.9999 mA und 1 mA müsste man mehr Aufwand treiben.

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.

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 schnell 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 Fluoropolymeren (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.

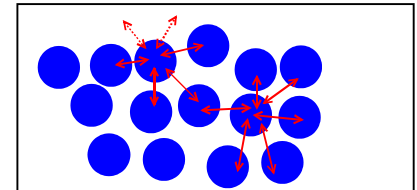


Abb. 11.1

In einfachen Modellen entsteht die Grenzflächen-Energie primär daraus, dass die Moleküle an der Oberfläche weniger Nachbarn haben als die Moleküle im Bulk.

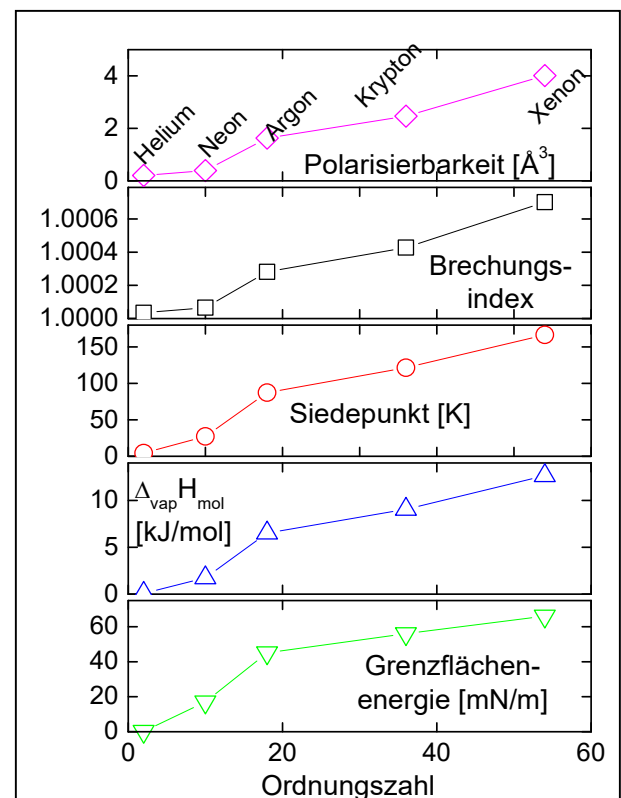


Abb. 11.2

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 („Gibbsche 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 $\{\mu_J, n_J\}$.²¹⁵

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 Meter, dem Kilogramm und der Sekunde aufbaut. Das SI-System heißt auch MKS-System, „MKS“ für Meter, Kilogramm und Sekunde.)

Tabelle 11.1

Werte der Grenzflächen-Energie für ausgewählte Stoffe bei 20°C

	γ [mN/m]
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

²¹⁵ 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 γA die Rede ist, gibt man ihr den Namen Oberflächen-Energie. Die Oberflächen-Energie ist extensiv.

ein Blase) und nutzen aus, dass die Freie Enthalpie G im Gleichgewicht minimal ist.²¹⁶ 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 Volumenänderungsarbeit, 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 Kapillardruck für makroskopische Tropfen deutlich kleiner ist als der Atmosphärendruck. Das ändert sich aber, wenn es sich um Nanotropfen handelt. Für diese kann der Kapillardruck auch größer werden als 1 bar. Es gibt hier eine Skalen-Abhängigkeit. *Der Kapillardruck ist besonders auf kleinen Skalen bedeutsam.*

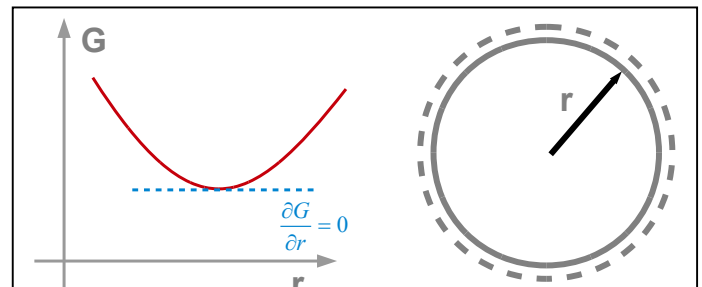


Abb. 11.3

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

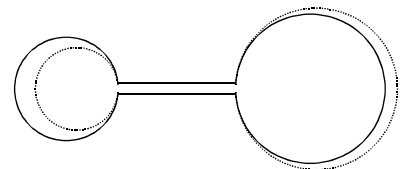


Abb. 11.4

Wenn zwei ungleich-große Seifenblasen im Kontakt miteinander stehen, strömt das Gas 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

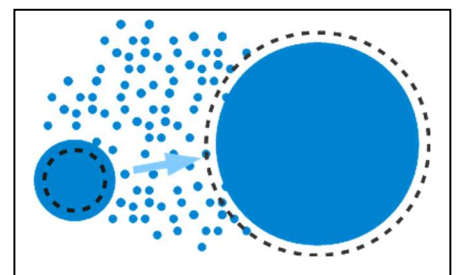


Abb. 11.5

Zur Ostwald-Reifung Der Transport durch eine Röhre wird hier ersetzt durch den Transport durch die umgebende Phase. In der Konsequenz „fressen die Großen die Kleinen“.

²¹⁶ Wir minimieren die freie Enthalpie G aus Gewohnheit. Weil mit einer Änderung von r in Abb. 11.3 weder eine Änderung der Entropie noch eine Änderung des Volumens der gesamten Versuchsanordnung verbunden ist (V zu unterscheiden von V_{drop}), würde eine Minimierung der Energie zu demselben Ergebnis führen.

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 Strohhalmes) ist die bekanntere. Wenn die beiden Blasen 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.
- Kapillardrucke sind auf kleinen Skalen groß.
- Der Kapillardruck zieht 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 die 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

$$\Omega_1 = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

Glg. 12.1.1

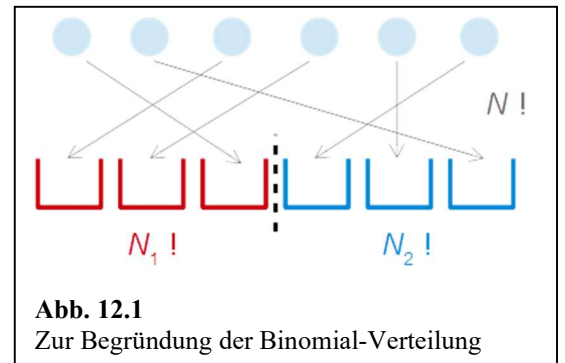


Abb. 12.1
Zur Begründung der Binomial-Verteilung

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 (Abb. 12.1). 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 solle 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 für die Situation $N_1/N \approx 50\%$ (also $N_1 \approx N/2$) und schreiben deshalb

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.²¹⁷ Wir sortieren um, benutzen $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon - \varepsilon^2/2$, und gelangen zu der Relation

Glg. 12.1.4

$$\begin{aligned} \ln \Omega_s &\approx N \ln N - N \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \left(\frac{N+s}{2} \right) \ln \left(1 + \frac{s}{N} \right) - \left(\frac{N-s}{2} \right) \ln \left(1 - \frac{s}{N} \right) \\ &\approx N \ln(2) - \left(\frac{N+s}{2} \right) \left(\frac{s}{N} - \frac{1}{2} \frac{s^2}{N^2} \right) - \left(\frac{N-s}{2} \right) \left(\frac{-s}{N} - \frac{1}{2} \frac{s^2}{N^2} \right) \\ &\approx N \ln(2) - \frac{N}{2} \left(\frac{s}{N} + \frac{s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{s^3}{N^3} - \frac{s}{N} + \frac{s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{s^3}{N^3} \right) \\ &\approx N \ln(2) - \frac{s^2}{2N} \end{aligned}$$

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

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

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.

12.2 Beweis des Gleichverteilungssatzes

Die folgende Behandlung lehnt sich an Kapitel 2.6.4.1 aus der Quelle aus Fußnote 6 an. Ein klassisches dynamisches System aus N Partikeln wird beschrieben durch N Ortskoordinaten, q_i , und N Impulse, p_i . Diese $6N$ Koordinaten spannen den „Phasenraum“ auf. Das infinitesimale Phasenraum-Volumen führt den Namen $d\Gamma$. Es gibt eine Energie-Funktion – die Hamilton-Funktion – mit dem Namen $H(q_i, p_i)$. Gemäß Boltzmann ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, das System bei den Koordinaten q_i, p_i vorzufinden, gegeben als $\exp(-H(q_i, p_i))$. Wir bezeichnen im Folgenden q_i und p_i beide als x_i . (Es gibt also $6N$ Koordinaten x_i .) Es gilt die folgende Relation

Glg. 12.2.1

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{th} = k_B T \delta_{ij}$$

²¹⁷ Beachten Sie, dass der Logarithmus bis zur zweiten Ordnung entwickelt wird. Man benutzt auch oft $\ln(1+\varepsilon) \approx \varepsilon$, aber diese Näherung reicht hier nicht aus.

$\langle \dots \rangle_{th}$ bezeichnet den Boltzmann-gewichteten Mittelwert. Zum Beweis von Glg. 12.2.1 schreiben wir zunächst den Mittelwert aus:

Glg. 12.2.2

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{th} = \frac{\int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma} = \frac{1}{Z} \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma$$

Im zweiten Schritt wurde Nenner umbenannt zu Z . Es heißt auch „Zustands-Integral“.

Wer sich die Mühen der Integration sparen will, kann sich an dieser Stelle auf ein Dimensions-Argument zurückziehen. Der Mittelwert muss die Dimension einer Energie haben. Die einzige Energie, die in Glg. 12.2.2 vorkommt, ist $k_B T$. Deshalb muss $\langle x_j dH/dx_j \rangle_{th}$ proportional zu $k_B T$ sein. Dass der Proportionalitätsfaktor 1 ist falls $i=j$ und Null sonst, sieht man nur, wenn man die Integration durchführt.

Für die Integration benutzen wir die Relation

Glg. 12.2.3

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

Es folgt

Glg. 12.2.4

$$\frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) = (-k_B T) \frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)$$

Einsetzen in Glg. 12.2.2 ergibt

Glg. 12.2.5

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) d\Gamma$$

Wir nehmen nun an, dass die Funktion $\exp(-H(q_i, p_i))$ im Unendlichen gegen null strebt. Das ist z.B. für Parabel-Potentiale der Fall. Dabei soll es keine Wände geben. Wenn $\exp(-H(q_i, p_i))$ im Unendlichen zu null wird, können wir Glg. 12.2.5 partiell integrieren gemäß

Glg. 12.2.6

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \left[\int x_i \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) \right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{1}{Z} \int \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) d\Gamma$$

Mit den eckigen Klammern ist die Auswertung auf dem Rand des Integrationsvolumens (also im Unendlichen) gemeint. Dieser Term fällt gemäß Annahme weg. Es gilt nun $\partial x_i / \partial x_j = \delta_{ij}$ mit δ_{ij} dem Kronecker- δ . Wir ziehen die konstanten Terme vor das Integral und erhalten

Glg. 12.2.7

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij} \frac{1}{Z} \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma = k_B T \delta_{ij}$$

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass das Integral rechts gerade das Zustands-Integral ist. Dies beweist Glg. 12.2.1.

Betrachte nun einen harmonischen Oszillator mit dem Potential

Glg. 12.2.8

$$V = \frac{1}{2} \kappa q^2$$

κ ist die Federkonstante. Wir nehmen an, dass der Oszillator an ein thermisches Wärmebad angekoppelt ist. Er stößt dann häufig und die Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten eines bestimmten Wertes von q unterliegt der Boltzmann-Verteilung. Trotzdem betrachten wir den einzelnen Oszillator.²¹⁸ Wir ersetzen in Glg. 12.2.1 H durch V . Das dürfen wir tun, denn die Mathematik ist unabhängig davon, ob wir die Gesamt-Energie betrachten oder nur die potentielle Energie. Dann erhalten wir

Glg. 12.2.9

$$\left\langle q \frac{\partial V}{\partial q} \right\rangle = \langle \kappa q^2 \rangle = \langle 2V \rangle = k_B T$$

Die mittlere potentielle Energie des Oszillators ist also $1/2 k_B T$.

Wir betrachten die kinetische Energie eines Partikels in 1D gegeben als

Glg. 12.2.10

$$E_{kin} = \frac{m}{2} p_x^2$$

Wir ersetzen in Glg. 12.2.1 H durch E_{kin} und gelangen zu

Glg. 12.2.11

$$\left\langle p_x \frac{\partial E_{kin,1D}}{\partial p_x} \right\rangle = \langle m p_x^2 \rangle = \langle 2E_{kin,1D} \rangle = k_B T$$

und

Glg. 12.2.12

$$\langle E_{kin,1D} \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

²¹⁸ Hier liegt eine kleine Inkonsistenz vor. Genau genommen müsste man die Stöße in die Behandlung mit einbeziehen.

Man kann schnell einsehen, dass in 3D gilt

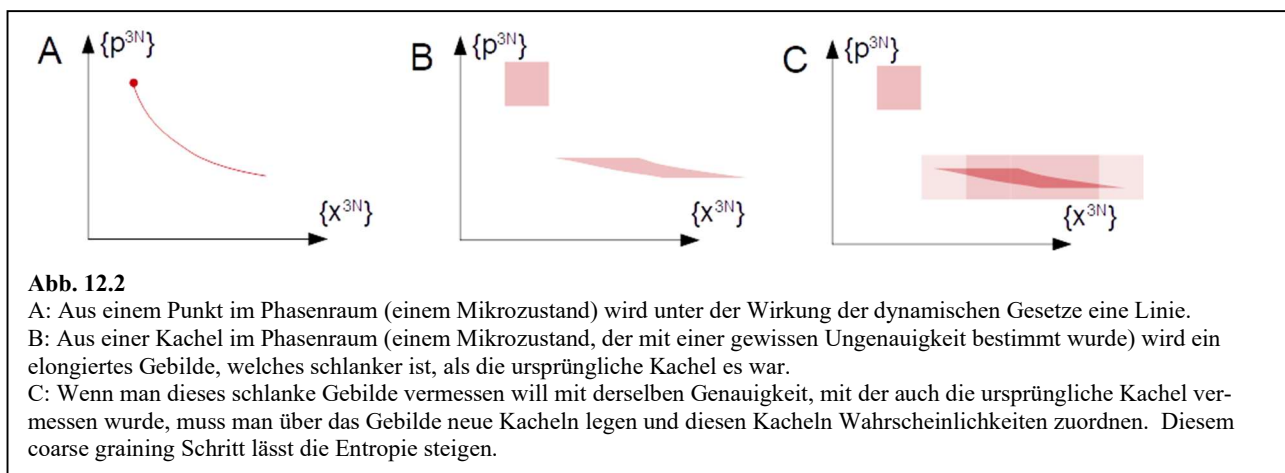
Glg. 12.2.13

$$\langle E_{kin,3D} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Diese Argumente können wir für alle quadratischen Beiträge zur Hamilton-Funktion wiederholen. (Wir können Sie insbesondere für die Rotations-Energie wiederholen, gegeben als $1/2 I \Omega^2$ mit I dem Trägheitsmoment und Ω der Drehgeschwindigkeit.) Die mittlere Energie, welche mit solchen quadratischen Beiträgen verknüpft ist, ist in allen Fällen $1/2 k_B T$. (Sie ist $3/2 k_B T$ für die kinetische Energie wegen der drei Dimensionen des Raums.) Wenn die Hamilton-Funktion nur quadratische Beiträge hat, nennt man die Anzahl dieser quadratischen Beiträge f und bezeichnet die Beiträge als „Freiheitsgrade“. Das CO_2 Molekül hat 13 solche Freiheitsgrade: 3 für die Translation, 2 für die Rotation, 4 für die potentielle Energie in den 4 Schwingungsmoden und 4 für die kinetische Energie in den 4 Schwingungsmoden. Es gibt nur 2 Freiheitsgrade für die Rotation, weil die Rotation um die Molekülachse eine elektronische Anregung ist, die aus quantenmechanischen Gründen bei Raumtemperatur eingefroren ist (Abschnitt 12.5). Auch für die Schwingungen ist aufgrund der Quantisierung die Anwendbarkeit des Gleichverteilungssatzes fraglich.

12.3 Anwachsen der Entropie beim Coarse Graining

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} Partikel 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.²¹⁹ 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

²¹⁹ 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 5.7 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 Einfluss auf Entropie-Differenzen nimmt, sind Entropie-Differenzen auch klassisch wohldefiniert.* Die Triebkräfte für Prozesse sind die Entropie-Differenzen, nicht die Entropien selbst.

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. 12.2 B befinde. Sei die Wahrscheinlichkeit überall innerhalb des Quadrats gleich groß und sei sie außerhalb des Quadrats null.²²⁰ Dem Messknecht gewähren wir jetzt für einen Augenblick unendliche Messgenauigkeit. (Deshalb benötigen wir für den Augenblick zwei Knechte.) In Anlehnung an Glg. 5.4.10 bestimmt der Messknecht die Entropie des Systems als

Glg. 12.3.1

$$S = -k_B \int_{\text{Phasenraum}} \rho(\{x, p\}) \ln \rho(\{x, p\}) d\{x\} d\{p\}$$

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.

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, nämlich 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 nur seine Gestalt, nicht seine Fläche. Es wird im Laufe der Zeit ein filigranes Gebilde. Dies wäre kein Problem für einen Messknecht, der unendlich genau messen könnte. Solche Messknechte gibt es aber nicht. Erdlinge parzellieren den Phasenraum erneut 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. 12.3.1 wird in der Quantenmechanik ersetzt durch die „von-Neumann-Entropie“. Auch die von-Neumann-Entropie bleibt für einen unendlich-genau messenden Messknecht zeitlich konstant. Es gibt in der Quantenmechanik einen weiteren, anderen coarse graining Mechanismus. In der Quantenmechanik steigt die Entropie auch dann an, wenn Verschränkungen ignoriert werden. Wenn eine Messung in der Quantenmechanik ein Zufalls-bestimmtes Ergebnis hat, wurden die Verschränkungen des „Zeigers“ mit dem Rest des „Apparats“ ignoriert.

²²⁰ Mit dieser Festlegung und mit der Festlegung auf quadratische Parzellen umschiffen wir erhebliche mögliche Komplikationen, aber das tut dem Argument keinen Abbruch.

12.4 Zeitpfeile

Die mikroskopischen dynamischen Gleichungen der klassischen Mechanik, der Elektrodynamik, der Quantenmechanik und der Gravitation (der Allgemeine Relativitätstheorie) sind alle Zeitumkehr-invariant.²²¹ Viele der unten berichteten Zeitpfeile begründen sich in einem speziellen Anfangszustand des Universums.

Es folgt eine Liste:

- Der Strahlungszeitpfeil, eng verwandt mit dem Kausalitäts-Zeitpfeil:
Es stürzen nie konzentrische Radiowellen auf eine Antenne ein und verschwinden dort, obwohl diese Lösung mit den Gleichungen der Elektrodynamik ebenso verträglich ist wie die Ausbreitung der Radiowellen. „Quellen“ für Radiowellen, 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 viele 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 5.10). Ob der dunkle Nachthimmel der Master-Zeitpfeil ist, der alle anderen Zeitpfeile begründet, wird kontrovers diskutiert.
- Der psychologische Zeitpfeil, verwandt mit dem Kausalitäts-Zeitpfeil
- Die Evolution:
Das spontane Entstehen von lokaler Negentropie und von 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. Solche Bedingungen bestehen auf der Erde. Bald nachdem die Erde erkaltet war, begann das Leben. Das Leben ist nicht nur geordnet, es ist auch komplex im Sinne der Komplexizitäts-Theorie.

12.5 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. 12.5.1

$$\frac{p_1}{p_0} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

²²¹ 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.

Sei die Energie des Grundzustands zu Null gesetzt. Dann ist die Innere Energie U gegeben als

Glg. 12.5.2

$$U = N\Delta\varepsilon \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)} \approx N\Delta\varepsilon \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

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. 12.5.3

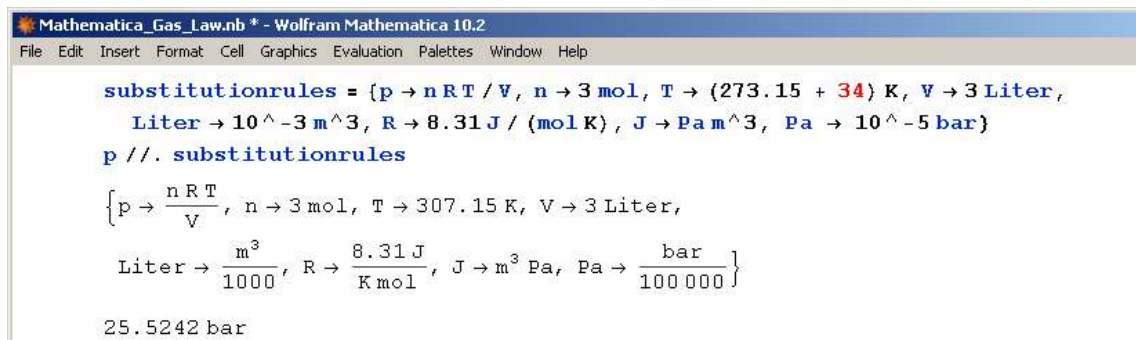
$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d(1/T)} \frac{d(1/T)}{dT} = N\Delta\varepsilon \frac{-\Delta\varepsilon}{k_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \left(-\frac{1}{T^2}\right) = N \frac{(\Delta\varepsilon)^2}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Bei kleinen Temperaturen geht die spezifische Wärme gegen Null, denn $\exp(-\Delta\varepsilon/(k_B T))$ strebt schneller gegen Null, als $1/T^2$ gegen unendlich strebt. Dann ist der betreffende Freiheitsgrad „eingefroren“. Die Anregung findet nicht mehr statt, weil das erste angeregte Niveau unerreichbar hoch liegt. Für Systeme mit endlicher räumlicher Ausdehnung sind alle Anregungen in dieser Weise quantisiert.

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 Python ans Herz legen.²²² 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 -> m^3 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 Einheiten mit und prüfen Sie bei Gelegenheit. Hier hat uns die Natur ein Hilfsmittel an die Hand gegeben, das wir nicht ohne Not verwerfen sollten.

Mathematica beherrscht ungefähr das, was Sie brauchen können, 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:

Glg. 13.1.1

$$p(h) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

²²² Es gibt ein on-line Programm namens „Mathics“, das Mathematica nachahmt.

$g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ist die Erdbeschleunigungskonstante. Man merkt sich den Boltzmann-Faktor (den Exponential-Term). Wie für jede Wahrscheinlichkeitsverteilung muss auch für die Maxwell-Verteilung das Integral über die Verteilung den Wert 1 ergeben. 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 geben diese Arbeit an Mathematica ab:

```
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 $(mg/k_B T)$ 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

$$p(|v|) \approx \frac{k_B T}{mg} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

Die allgegenwärtigen Software-Pakete haben Wissenschaft und Technik grundlegend verändert. In der Darstellung der Physikalischen Chemie kann man heute etwas flexibler mit mathematischen Werkzeugen umgehen als früher. Es gibt für nahezu jede Rechnung auch eine Software. „Wissenschaftliches Rechnen“ heißt heutzutage, entweder Software zu schreiben oder Software zu nutzen. Die harte Arbeit ist den Nutzern abgenommen. Umso wichtiger ist es, dass Sie mit den Begriffen, den Konzepten, den Annahmen und den 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 Ausgangs-Funktion. 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 eine kleine Zahl.

13.3 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 berühmtes Problem dieser Art ist die sogenannte „Ultraviolett-Katastrophe“.

Der Mittelwert einer Verteilung (bezeichnet durch gewinkelte Klammern, $\langle \dots \rangle$) wird errechnet als

Glg. 13.3.1

$$\langle x \rangle = \frac{\int xp(x) dx}{\int p(x) dx}$$

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. 13.3.1 heißt auch „gewichteter Mittelwert“. $p(x)$ heißt dann „Gewichtsfunktion“ oder „statistisches Gewicht“. Ein Beispiel für einen gewichteten Mittelwert ist die mittlere Energie, die sich ergibt, wenn die Energien Boltzmann-verteilt sind (Glg. 5.15.1).

13.4 Standardabweichung, Gauß-Verteilung, mittlerer Fehler des Mittelwerts

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 Standardabweichung σ quantifiziert, letztere gegeben als

Glg. 13.4.1

$$\sigma = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int (x - \langle x \rangle)^2 p(x) dx}{\int p(x) dx}}$$

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. 13.4.2

$$\begin{aligned} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle 2x\langle x \rangle \rangle + \langle \langle x \rangle^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

Grundsätzlich können Verteilungen jede beliebige Gestalt annehmen. Eine besonders wichtige Verteilung ist die Gauß-Verteilung, gegeben als

Glg. 13.4.3

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$\langle x \rangle$ und σ in Glg. 13.4.3 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. 13.4.1) mit dem Parameter σ in der Gauß-Funktion.

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.

13.5 Vertauschbarkeit der gemischten zweiten Ableitungen (Satz von Schwarz)

Wir kommen nachmals zurück zu der Unterscheidung zwischen Zustandsvariablen und Prozess-Variablen. Betrachte das Rechteck in Abb. 13.1. 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 der beiden Wege 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. 13.5.1

$$\left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0} dp + \left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0+dp} dV = \left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0+dV} dp + \left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0} dV$$

Wir können weiterhin schreiben

Glg. 13.5.2

$$\left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0+dp} = \left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0} + \left(\frac{d}{dp}\left(\frac{df}{dV}\right)_{p=p_0}\right)_{V=V_0} dp$$

$$\left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0+dV} = \left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0} + \left(\frac{d}{dV}\left(\frac{df}{dp}\right)_{V=V_0}\right)_{p=p_0} dV$$

Glg. 13.5.2 eingesetzt in Glg. 6.3.6 ergibt

Glg. 13.5.3

$$\left(\frac{d^2 f}{dpdV}\right)_{p=p_0, V=V_0} = \left(\frac{d^2 f}{dVdp}\right)_{p=p_0, V=V_0}$$

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 Volumenänderungsarbeit $\delta W = -pdV$. Wir finden auf beiden Seiten ein Differential vor. Formal ist die Gleichung korrekt. Wenn wir das System von Abb. 13.1 einmal im Kreis laufen lassen, addieren sich die verschiedenen Differentiale δW 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 würde suggerieren, dass es sich um eine Differenz zwischen zwei Werten einer Zustandsgröße handele. Genau das ist aber nicht der Fall.

