

Physikalische Chemie

Skript ~~mit~~ da
PW: pc

"Lehrbuch physikalische Chemie" Gerold Wedler

Newton

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung}$$
$$= \text{Impulsänderung} / \text{Zeit}$$

Gravitationsgesetz

$$\text{Arbeit} = \text{Kraft} \times \text{Weg} = \int \text{Kraft} \, d\text{Weg}$$

Was wollen wir verstehen?

- Warum Vorgänge irreversibel sein können?

Energie: wird von einer Form in eine andere Form umgewandelt, wenn wir arbeiten

Was wollen wir auch verstehen?

- Bedeutung der Temperatur
- Wege Temperatur zu verändern
- den Zusammenhang zw. Arbeit und Temperaturveränderung
- den Zusammenhang zw. Temp.änderung bzw. Wärmeübertragung und der Irreversibilität eines Vorgangs
- spontane Vorgänge die ohne Wärmeübertragung statt finden
- Wärme-Kraft-Maschinen

System: ein Stück des Universums mit Innenraum und definierten Grenzen.

offenes Sys.
Material
Kann rein- und raus

geschlossenes Sys.
kein Materialaustausch
mit der Umgebung

abgeschl. Sys.
weder Material-
noch Wärme-
austausch möglich

Was ist Temperatur?

- wir haben ein Sinnesempfinden dafür, Kalt, warm, heiß, lau, ...

- Fahrenheit: Temp. kann über die Dichte von Quecksilber

- Gay-Lussac, Boyle-Mariotte \rightarrow ideale Gasgesetz

$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$$

Tafelzahl
Stoffmenge

$$= n \cdot R \cdot T$$

Boltzmann-Konstante

\Rightarrow Wir haben ein Maßprotokoll für die Temp. man nehme eine bestimmte Menge eines Gases und messe dessen Druck und dessen Volumen

$$T = \frac{P \cdot V}{n \cdot R} = \frac{P \cdot V}{N \cdot k_B}$$

- Temperatur lässt sich über das ideale Gasges. def.

$$p \cdot V = N k_B T = n \cdot R \cdot T$$

$$\text{bzw. } T = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{p \cdot V}{n \cdot R}$$

Wir definieren: ein System hat einen Zustand
 dieser Zustand ist eindeutig beschreibbar durch
 Zustandsgrößen (Bei einem idealen Gas
 sind dies p, V, T, N). Diese Zustandsgrößen
 hängen von einander ab. Die Beziehung zw.
 Zustandsgrößen nennen wir Zustandsfunktion.
 Der Zustand hängt nicht von dem Weg ab, den man geht
 um ihn zu erreichen

→ Man kann eine Veränderung des Zustandes beschreiben,
 in dem man einen hypothetischen, experimentell nicht
 realisierbaren Weg mathematisch beschreibt und erhält das
 gleiche Resultat wie der experimentell begehbare aber
 mathematisch schwer beschreibbare Weg ergibt - vorausgesetzt
 Anfangs- und Endzustand sind in beiden Fälle identisch.

→ führen wir mehrere Schritte in Serie aus, so ist der
 der Unterschied zw. Anfangs- & Endzustand unabhängig
 von der Reihenfolge der Schritte
 (vorausgesetzt Anfang & Ende identisch)

→ am Ende eines 'Kreisprozesses', d.h. eines Prozesses,
 der zum Ausgangszustand zurückführt haben alle
 Zustandsgrößen den gleichen Wert wie zum Anfang.

Keine Zustandsgrößen sind: Boltzmann konst.

- Naturkonstanten (z.B. R, k_B)
- Größen die Vorgänge beschreiben
 - Bewegung, Geschwindigkeit, Wegstrecke
 - Aufnahme, Abgabe von irgendwas (Energieänderung)
 - Farbe, Lichtabschwächung, ...
- Zeit

Der wichtigste Vorgang in der Newtonschen Mechanik ist Arbeit:

$$\text{Arbeit} = \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} \text{Kraft} \cdot d\text{Weg}$$

(Symbol W)

Es gibt auch andere Formen von Arbeit:

$$\text{Arbeit einer Welle} = \int \text{Drehmoment} \frac{d\text{Winkel}}{2\pi}$$

$$\text{Volumenarbeit} = - \int \text{Druck} d \text{Volumen}$$

$$\text{Elektrische Arbeit} = \int \text{Spannung} d \text{Ladungsverchiebung}$$

Arbeit ist ein Vorgang, bei dem eine Energieform in eine andere umgewandelt wird.

Eine kleine Veränderung einer Zustandsgröße bezeichnen wir durch Voranstellen des Buchstaben d
z.B. dT , dP , dV , dN ...

Bei Größen die per Definition Veränderungen beschreiben ist eine Kennzeichnung dieser Veränderung durch das Symbol d nicht notwendig, so sogar dx für dx .

Def. kleine Veränderungen durch Arbeit (und Wärmeübertrag.) werden, entweder durch Verwendung des entsprechenden kleiner Buchstaben (w , q) oder durch voranstellen eines kleinen griechischen Delta δ , bezeichnet: δw , δq

Eine Zustandfunktion ist nach den Zustandsgrößen differenzierbar, da diese Funktion i.d.R. von mehreren Zustandsgrößen abhängt können wir verschiedene partielle Ableitungen bilden

$$P = \frac{N k_B T}{V} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{N k_B}{V} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,N} = \frac{k_B T}{V}$$

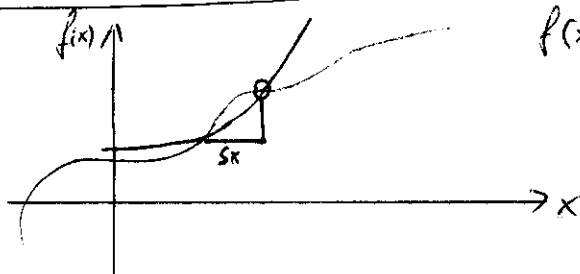
partielle Ableitung

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{N k_B T}{V^2}$$

Die Darstellung der Abhängigkeiten zwischen verschiedenen Zustandsgrößen in der Nähe eines Bezugspunktes nennen wir das totale Differenzial

$$dp = \frac{N k_B}{V} dT + \frac{k_B T}{V} dN - \frac{N k_B T}{V^2} dV$$

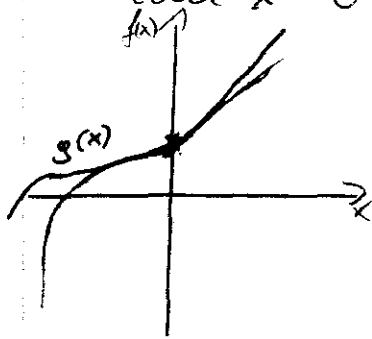
Das totale Differenzial kann betrachtet werden, als eine Taylorreihenentwicklung, die nach dem ersten Glied abgebrochen wurde.



$$f(x+\delta x) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} \delta x + \frac{1}{2!} \cdot \frac{d^2}{dx^2} f(x) (\delta x)^2 + \frac{1}{3!} \cdot \frac{d^3}{dx^3} f(x) (\delta x)^3 + \dots$$

Sei einer Taylorreihenentwicklung ersetzen wir eine uns bekannte aber komplexe Funktion durch ein Polynom, welches in der Nähe des Arbeitspunktes unsere Funktion hinreichend gut beschreibt.

Motivation: Wir entwickeln unsere Taylorreihe um $x=0$ und erwarten, dass es ein Polynom



gibt, das diese Funktion beschreibt.

$$g(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots$$

$$a_1 = \frac{\partial}{\partial x} g(0) \quad 2a_2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} g(0)$$

$$2 \cdot 3 \cdot a_3 = \frac{\partial^3}{\partial x^3} g(0)$$

Eine Taylorreihenentwicklung ist auch möglich, wenn die betrachtete Funktion von mehreren Variablen abhängt.

Temperatur ist eine Zustandsgröße

Die Temperatur lässt sich verändern
 Bringen wir zwei Objekte unterschiedlicher Temperatur mit einander in Kontakt, so gleichen sich ihre Temperaturen an.

Am Ende dieses Prozesses sind die beiden Objekte im thermischen Gleichgewicht.

Auch Objekte die einander nicht berühren, erreichen das thermische Gleichgewicht, wenn sie über ein drittes Objekt mit einander verbunden sind.

0. Hauptsatz der Thermodynamik

Stehen zwei Körper mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht, so stehen Sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

Das Angleichen der Temperaturen ist ein Vorgang
 (Die Temperatur hingegen eine Zustandsgröße)
 Diesen Vorgang nennen wir Wärmeübertragung.

Dafür benutzen wir das Symbol $Q, q, \delta q, \Delta Q$

Bringen wir unterschiedliche Körper mit einander in Kontakt, so ergibt sich im thermischen Gleichgewicht eine Temperatur, die zwischen den Ausgangstemperaturen liegt, aber nicht notwendigerweise genau in der Mitte

⇒ wir definieren eine Wärmekapazität

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

dem Wärmeübertrag und der Wärmekapazität können wir zunächst einmal eine beliebige neue, geschaffene Einheit zuordnen.

In Ermangelung einer besseren Definition definieren wir die "Kalorie" als den Wärmeübertrag, der notwendig ist um 1 ml Wasser um 1°C zu erwärmen.

Das mechanische Wärmeäquivalent.

(Thompson, Joule)

Durch Arbeit können wir ebenfalls die Temperatur erhöhen.

⇒ mechanische Arbeit (N·m) entspricht einem Wärmeübertrag (cal) und ergibt die gleiche Temperaturerhöhung.

⇒ Wir definieren eine neue Zustandsgröße, die innere Energie, U

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die innere Energie ändert sich in dem Maße, in dem wir unserem System Wärme zufügen oder an ihm Arbeit leisten.

$$dU = \delta q + \delta w$$

⇒ Der Wärmeübertrag hat die Dimension einer Energie und sollte besser in Nm = J angegeben werden.

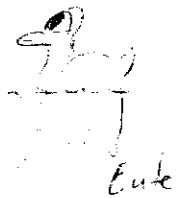
Die veraltete Einheit "Kalorie" läßt sich durch einen dumm-sinnlosen Faktor in die Einheit J umrechnen.

$$1 \text{ cal} = 4,182 \text{ J}$$

• Wir können nur Änderungen der inneren Energie beschreiben, nicht ihren Absolutwert.

• In unserem System hat die Wärmekapazität die Dimension $\frac{\delta \text{Energie}}{\Delta \text{Temperatur}}$ und die Einheit $\frac{\text{J}}{\text{K}}$.

• Wir können die innere Energie eines Systems ändern, auch ohne dass sich seine Temperatur ändert.



Eute



Vampir
Tute

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik definiert eine Änderung der inneren Energie als Funktion von Wärmeaustausch und Arbeit.

Wenn unser System nicht arbeitet ist die Änderung der inneren Energie gleich dem Wärmeaustausch - und zwar unabhängig davon, ob wir einen isothermen Prozess haben oder einen der mit einer Temperaturänderung einhergeht und unabhängig davon, ob der Prozess reversibel oder irreversibel ist.

Wenn wir ein System haben, das nicht arbeitet und keine Wärme austauscht, so ändert sich seine innere Energie nicht, selbst wenn darin ein Prozess stattfindet, der eine Temperaturerhöhung bewirkt.

Da die innere Energie eine Zustandsgröße ist, läßt sich somit bei Systemen die nicht arbeiten die Wärmetönung eines Vorganges alleine aus dem Unterschied zw. Anfang und Ende bestimmen. U.U. ist es sogar von Vorteil bei der Berechnung einen hypothetischen, experimentell nicht begehbaren Weg zu gehen, bzw. einzelne Schritte experimentell in einer anderen Richtung durchzuführen.

Weil es so wichtig ist, die Wärmetönungen von Reaktionen zu kennen, bzw. abzuschätzen, führen wir Tabellenwerke mit Wärmetönungen, die unter standardisierten Bedingungen gemessen wurden ein:
Standardreaktionsenergie

Reine Edukte (Vorgangsvolumen, 25°C) → reine Produkte (Vorgangsvolumen, 25°C)

Standardbildungsenergie

In der Chemie werden viele Prozesse unter isobaren Bedingungen durchgeführt. In diesem Fall leistet unser System Volumenarbeit $-p dV$ und die Wärmetönung ist eine andere, als in dem Fall, in dem das Volumen konstant gehalten wird. Um diese Bedingung zu fassen definieren wir eine neue Zustandsgröße **die Enthalpie, H**

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp + \underbrace{dVdp}_{\neq 0} \text{ wird ignoriert}$$

$$= \delta q + \delta w + pdV + Vdp$$

$$= \delta q - pdV + \text{andere Arbeit} + pdV + V \cdot dp$$

$$dH = \delta q + Vdp + \delta w \text{ (außer Volumenarbeit)}$$

dH ist die Wärmetönung eines jeden Vorganges, der in einem System, isobar durchgeführt wird, ohne, dass weitere Arbeit als die Volumenarbeit geleistet wird.

Als Chemiker interessieren wir uns sehr häufig für die Wärmetönung von Vorgängen unter isobaren Bedingungen. Deshalb führen wir Tabellenwerke von Enthalpieänderungen unter standardisierten Bedingungen (1013 bar, 25°C).

Reaktionsenthalpie:

reine Edukte \longrightarrow reine Produkte

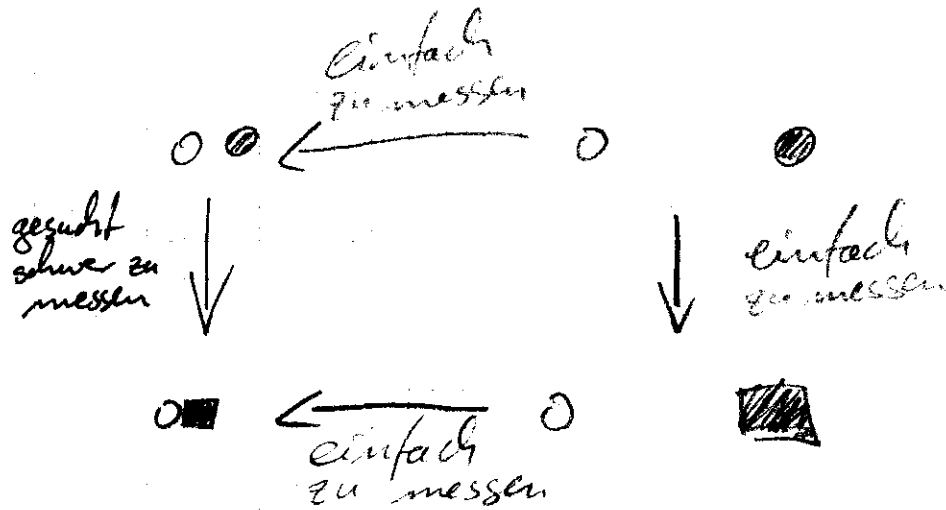
Bildungsenthalpie

reine Elemente \rightarrow reine Verbindungen

Verbrennungsenthalpie

reine Verbindung + Sauerstoff \rightarrow reine Verbrennungsprodukte

Da die Enthalpie eine Zustandsgröße ist, können wir die Enthalpieänderung experimentell unzugänglicher Vorgänge aus einem sogenannten Bornsche Kreisprozeß ermitteln.



Wenn wir uns schon bei chemischen Reaktionen Gedanken darüber machen, ob wir diese unter isochoren oder isobaren Bedingungen durchführen, so müssen wir diese Überlegungen auch auf simple Erwärmungen ausdehnen.

Bei konstanten Phasen ist isochores Erwärmen / Abkühlen nicht praktikabel. Jedoch bei Gasen können wir Druck und Volumen verändern. Daher definieren wir zwei Werte der Wärmekapazität

C_p = Wärmekapazität unter konstantem Druck

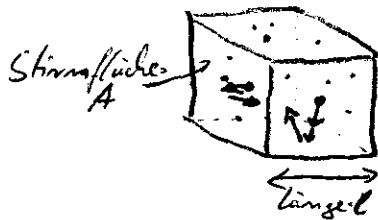
C_v = Wärmekapazität unter konst. Volumen

Die "Bedeutung" der Temperatur

Kinetische Gastheorie

wir nehmen an:

1. ein Gas besteht aus Teilchen (Atome, Moleküle) die gleichmäßig im Raum verteilt sind
2. diese Teilchen bewegen sich



Zahl der Teilchen = N

Geschwindigkeit vertikal zur Stirnwand = v_x

Masse der Teilchen = m

$$\text{Druck} = p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Impulsänderung} / \text{Zeiteinheit}}{\text{Fläche}}$$

$$= \frac{2m \cdot v_x}{A \cdot \text{Zeiteinheit}}$$

$$= \frac{2m \cdot v_x}{A \cdot \text{Zeiteinheit}}$$

$$= \frac{2m \cdot v_x \cdot N \cdot v_x}{A \cdot 2l}$$

$$p = \frac{m v_x^2 \cdot N}{A \cdot l} = \frac{m v_x^2 \cdot N}{V}$$

$$\Leftrightarrow \frac{p \cdot V}{N} = m v_x^2 = k_B T$$

↑
ideales
Gasgesetz

kinetische Energie
des Teilchens
vertikal zur Stirnfl.

$$\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} m v_y^2 = \frac{1}{2} m v_z^2$$

wenn unsere Teilchen keine einheitliche Geschwindigkeit haben, so trägt eine jede Fraktion einen additiven Beitrag zur Kraft auf die Stirnfläche bei, die ihrer Teilchenzahl und kinetischer Energie entspricht

$$\frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} \langle m v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle m v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle m v_z^2 \rangle$$

$$\langle m v_x^2 \rangle = \frac{\sum_i N_i m v_{xi}^2}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i m v_{xi}^2}{N}$$

⇒ Die Temperatur ist ein Maß für die mittlere Energie pro Freiheitsgrad.

⇒ Die Wärmekapazität eines idealen Gases bei konstantem Volumen ist $C_v = \frac{3}{2} k_B N$

Bei mehratomigen Moleküle kommen noch die Freiheitsgrade der Rotation und der Schwingung hinzu und die Wärmekapazität ist entsprechend höher.

! Achtung! an dieser Stelle kommt die Quantenmechanik zum Zuge, ein Atom/Molekül kann nur Energiezustände annehmen, die in definierten Abständen übereinander liegen.

→ das naive Bild: "jede Bewegungs mode ist angeregt" muss modifiziert werden. Wir müssen uns Gedanken machen auf welche Weise die zur Verfügung stehende Energie auf die erlaubten Zustände verteilt wird (Boltzmann-Verteilung).

Je nach Temperatur gibt es dann Freiheitsgrade, die "nicht angeregt sind."

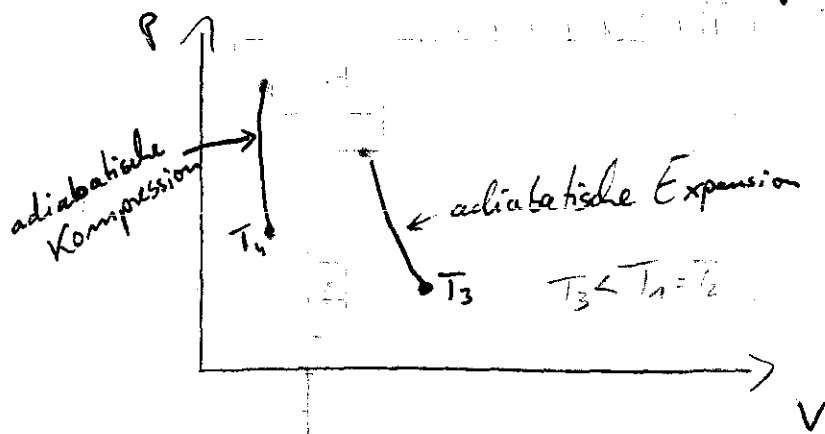
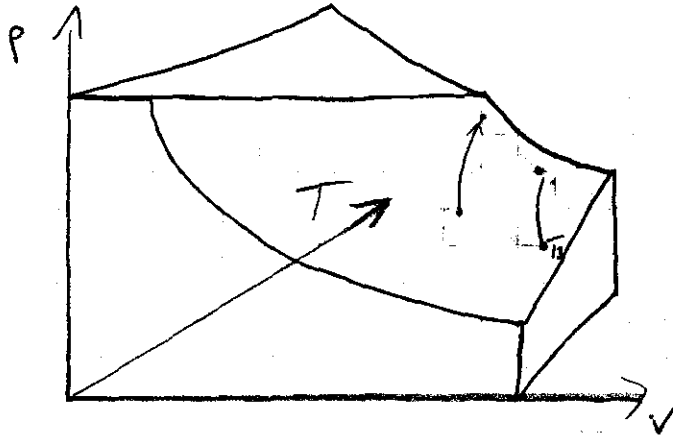
Die Abstände zw. erlaubten energetischen Zuständen nehmen von Translation → Rotation → Schwingung → elektronische Anregung zu.

⇒ die innere Energie eines idealen Gases ist nur eine Funktion der Temperatur.

⇒ bei isothermer Volumenänderung eines idealen Gases wird Wärme übertragen, vollständig in Arbeit umgewandelt, bzw. umgekehrt.

Carnot - Prozeß

- Wärmekraftmaschinen sind ein wichtiger Beitrag zu unserem Lebensstandard
- Das Verständnis von Wärmekraftmaschinen ist nicht ganz so einfach, wenn diese offene Systeme sind, oder mit Phasenumwandlung arbeiten.
- Deshalb konstruieren wir eine hypothetische Maschine, die mit sehr einfach beschreibbaren Vorgängen arbeitet.
 ↳ ein ideales Gas wird reversibel expandiert und komprimiert



Unser erstes Ziel: Beschreibung des Wirkungsgrades

$$\eta = \frac{\text{gelieferte Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}}$$

Arbeit

1. Schritt $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

$$W = N k_B T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$W_1 = N k_B T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Wärme

$Q_1 = W$ (isothermer Prozess, innere Energie eines Gases ist nur Funktion der Temp.)
 $\Rightarrow \Delta U = Q + W = 0$

$$Q_1 = -N k_B T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

	<u>Arbeit</u>	<u>Wärme</u>
2. Schritt	$W_2 = C_v \cdot (T_1 - T_3)$ $= \frac{3}{2} N k_B (T_1 - T_3)$	$Q_2 = 0$ (adiabatischer Prozess)
3. Schritt	$W_3 = N k_B T_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$	$Q_3 = -W_3$
4. Schritt	$W_4 = \frac{3}{2} N k_B (T_3 - T_1)$	$Q_4 = 0$

Summe: $N k_B \left[T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_3 \ln \frac{V_4}{V_3} \right] = W_{\text{ges}}$

Excurs: adiabatische Expansion/Kompression

$$dU = \delta W + \underbrace{\delta \dot{q}}_{=0}$$

ideales Gas:

$$\Rightarrow \frac{3}{2} N k_B dT = -p dV = -\frac{N k_B T}{V} dV$$

$$\Leftrightarrow \frac{3}{2} N k_B \frac{dT}{T} = -N k_B \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow \frac{3}{2} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} = -\int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V}$$

$$\frac{3}{2} \ln \frac{T_3}{T_2} = -\ln \frac{V_3}{V_2} \Rightarrow \frac{3}{2} \ln \frac{T_3}{T_2} = \ln \frac{V_2}{V_3}$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} \ln \frac{T_4}{T_1} = -\ln \frac{V_4}{V_1} = \ln \frac{V_1}{V_4}$$

$\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

$$W_{\text{ges}} = N k_B (T_1 - T_3) \ln \frac{V_2}{V_4}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{W_{\text{ges}}}{Q_1} = \frac{T_1 - T_3}{T_1}$$

Erkenntnisse aus dem Carnot-Prozess

1. Es ist nicht möglich, in einem Prozess lediglich Wärme aus der Umgebung zu nehmen, diese vollständig in Arbeit umzuwandeln und zum Ausgangspunkt zurück zukehren.

= 2. Hauptsatz der Thermodynamik = 'Verbot' eines perpetuum mobile der 2. Art.

2. Der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

$$\eta = \frac{T_{\text{Quelle}} - T_{\text{Senke}}}{T_{\text{Quelle}}}$$

3. Das Kreisintegral über $\oint \frac{\delta q}{T} = 0$ bei allen reversibel geführten Prozessen

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Es ist nicht möglich, eine Maschine zu konstruieren, die Wärme aus der Umgebung entzieht, vollständig in Arbeit umsetzt und zum Ausgangspunkt zurückkehrt.

("Verbot" eines perpetuum mobile der 2. Art)

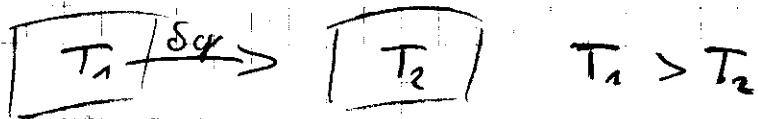
⇒ Es gibt eine weitere Zustandsgröße, die nennen wir 'Entropie' S .
Deren Änderung beträgt bei reversibel geführten Prozessen

$$ds = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

bei irreversiblen Prozessen ist die Summe der Entropieänderung im System + außerhalb > 0

= Clausius'sche Ungleichung

Beispiel: Zwei Objekte unterschiedlicher Temperatur tauschen Wärme aus.

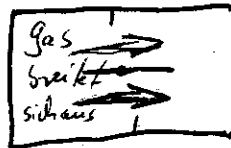
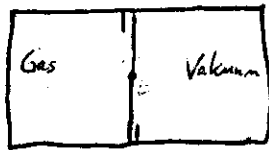


$$dS = \frac{-\delta q}{T_1} + \frac{\delta q}{T_2} = \delta q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

⇒ mit der Entropie haben wir ein quantitatives Maß für die Triebkraft eines Vorganges.

- Es gibt irreversible Prozesse, die in uns geschlossen System ablaufen, ohne dass wir Wärme mit der Umgebung austauschen.

Beispiel: irreversible Expansion eines idealen Gases.



der Vorgang ist
irreversibel
Wärme fluß = 0

Da wir behaupten, dass die Entropie eine Zustandsgröße ist, können wir dennoch die Entropieänderung irreversibler Prozesse erfassen, wenn wir diese durch einen reversiblen Weg ersetzen.

d.h. in diesem Falle durch eine reversible isotherme Expansion, bei der wir einen Kolben benutzen, der Arbeit leistet.

Irreversible Prozesse bedeuten, die Summe der Entropieänderung im System + außerhalb ist > 0 .

Wenn wir einen Prozess in einem System durchführen, dass nicht arbeitet (konstantes Volumen) und stets auf Umgebungstemperatur gehalten wird, so kann dieser Prozess im System zu einer Entropieänderung ΔS_{innen} und außerhalb zu $\Delta S_{\text{außen}}$ führen = $-\frac{Q}{T} = \frac{-\Delta U_{\text{innen}}}{T}$

ΔS_{innen} habe einen bestimmten Wert, der von $\frac{Q}{T}$ verschieden ist, der Prozess dann irreversibel sein.

Dann ist die Summe der Entropieänderungen

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = -\frac{\Delta U_{\text{innen}}}{T} + \Delta S_{\text{innen}}$$

aus historischen Gründen betrachten wir stattdessen

$$\Delta F = -T \Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta U_{\text{innen}} - T \Delta S_{\text{innen}}$$

$$F = U - TS$$

F = Freie Energie

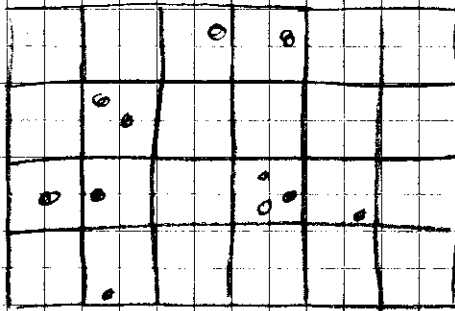
$\Rightarrow \Delta F$ ist ein Maß dafür, ob ein isotherm & isoliertes Prozess freiwillig in die betrachtete Richtung verläuft ist.
 ΔF negativ, so bedeutet dies, dass der Prozess spontan in die betrachtete Richtung verläuft ist.
 ΔF positiv so ist die natürliche Richtung dieses Prozesses umgekehrt.
ist $\Delta F = 0$ sind wir im Gleichgewicht.

Die Bedeutung der Entropie

Entropie = $k_B \ln(\text{Zahl der Möglichkeiten, den betrachteten Zustand zu realisieren})$

$$S = k_B \ln \omega \quad \text{Boltzmann-Beziehung}$$

Beispiel: isotherme Expansion eines idealen Gases



ein ideales Gas besteht aus N Molekülen, die auf V kleinen Kästchen verteilt werden; Mehrfachbelegung erlaubt.

$$\rightarrow S = k_B \cdot \ln V^N$$

jedes Molekül hat V Plätze zur Auswahl, die Gesamtzahl der Möglichkeiten ergibt sich aus dem Produkt der Möglichkeiten die ein jedes der Moleküle hat.

Allerdings: hier ist ein Schönheitsfehler. Welches Volumen geben wir denn einem, jedem Kästchen.

Dieses Problem stellt sich nicht mehr, wenn wir lediglich die Entropieänderung bei Veränderung eines Volumens betrachten.

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(V_1) - S(V_0) = k_B \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^N \\ &= k_B \cdot N \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \end{aligned}$$

ENTROPIEÄNDERUNG EINES IDEALEN GASES BEI REVERSIBLER ISOTHERMER EXPANSION

$$\begin{aligned} &= \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = - \frac{\int_{V_0}^{V_1} p \, dV}{T} && \left\{ \begin{array}{l} p \cdot V = T \cdot \text{konst} \\ p = \frac{T \cdot \text{konst}}{V} \end{array} \right. \downarrow \\ &= \frac{k_B \cdot N \cdot T}{T} \int_{V_0}^{V_1} \frac{1}{V} \, dV = k_B \cdot N \cdot \ln \frac{V_1}{V_0} \end{aligned}$$

⇒ aka, das Erreichen des Minimums von F oder G bedeutet, dass wir den Zustand erreichen, der auf die meisten Arten realisiert werden kann.

= hat unser System die Freiheit unterschiedliche Zustände einzunehmen, so sehen wir im Mittelwert den Zustand der die höchste Wahrscheinlichkeit hat.

⇒ Die Entropie ist ein Maß dafür, wie wahrscheinlich ein Zustand im Vergleich zu anderen ist.

Die Entropie = "Maß aller Vorgänge"

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

bei reversiblen Vorgängen

$$\Delta S_{\text{innen}} + \Delta S_{\text{außen}} = 0$$

bei irreversiblen Vorgängen

$$\Delta S_{\text{innen}} + \Delta S_{\text{außen}} > 0$$

→ Für uns Chemiker ist es somit wichtig

$\Delta S_{\text{innen}} + \Delta S_{\text{außen}}$ zu betrachten

bei isothermen, isochoren Vorgängen ist $\Delta S_{\text{außen}} = -\frac{\Delta U_{\text{innen}}}{T}$

aus historischen Gründen betrachten wir anstelle

von $\Delta S_{\text{außen}} + \Delta S_{\text{innen}}$ die sogenannte freie Energie (Helmholtz free energy)

$$\Delta F = \Delta U_{\text{innen}} - T \Delta S_{\text{innen}} = -T (\Delta S_{\text{außen}} + \Delta S_{\text{innen}})$$

→ ist ΔF eines isochoren, isothermen Prozesses negativ, so ist es im Prinzip spontan möglich.
Wir definieren auch

$$F = U - TS$$

Bei isobaren, isothermen Prozessen ist

$$\Delta S_{\text{außen}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Folglich definieren wir eine weitere Zustandsgröße: die freie Enthalpie (Gibbs free energy)

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

bei isobaren, isothermen Prozessen ist

$$\Delta G = \Delta H_{\text{innen}} - T \Delta S_{\text{innen}} = -T (\Delta S_{\text{außen}} + \Delta S_{\text{innen}})$$

PCI (V)
03.05.11

Ist ΔG eines isobaren, isothermen Prozesses negativ, so ist er im Prinzip spontan möglich.

Ein chemisches Gleichgewicht finden wir in dem wir nach den Bedingungen suchen, die zu einem Minimum von G (isobare Bedingungen) bzw. F (isochore Bedingungen) führen.

Aus den Überlegungen zum Carnot-Prozess geht auch hervor, dass wir endotherme Prozesse antreiben können um Arbeit zu verrichten.

$\Rightarrow \Delta F$ und ΔG haben eine weitere Bedeutung: sie sind ein Maß für die Maximal mögliche Arbeit, die ein Prozess unter isochoren bzw. isobaren Bedingungen leisten kann (Volumenarbeit nicht mitgezählt).

Aus dem Verständnis des vorhergehenden folgt:
für die Entropie können wir Absolutwerte angeben
(nicht nur - wie bei der inneren Energie - Veränderungen)

⇒ 3. Hauptsatz der Thermodynamik

ein ideales Kristall bei einer Temperatur
von 0 K hat die Entropie $S=0$

17.05.11

REALE GASE

Es gibt kein ideales Gas.

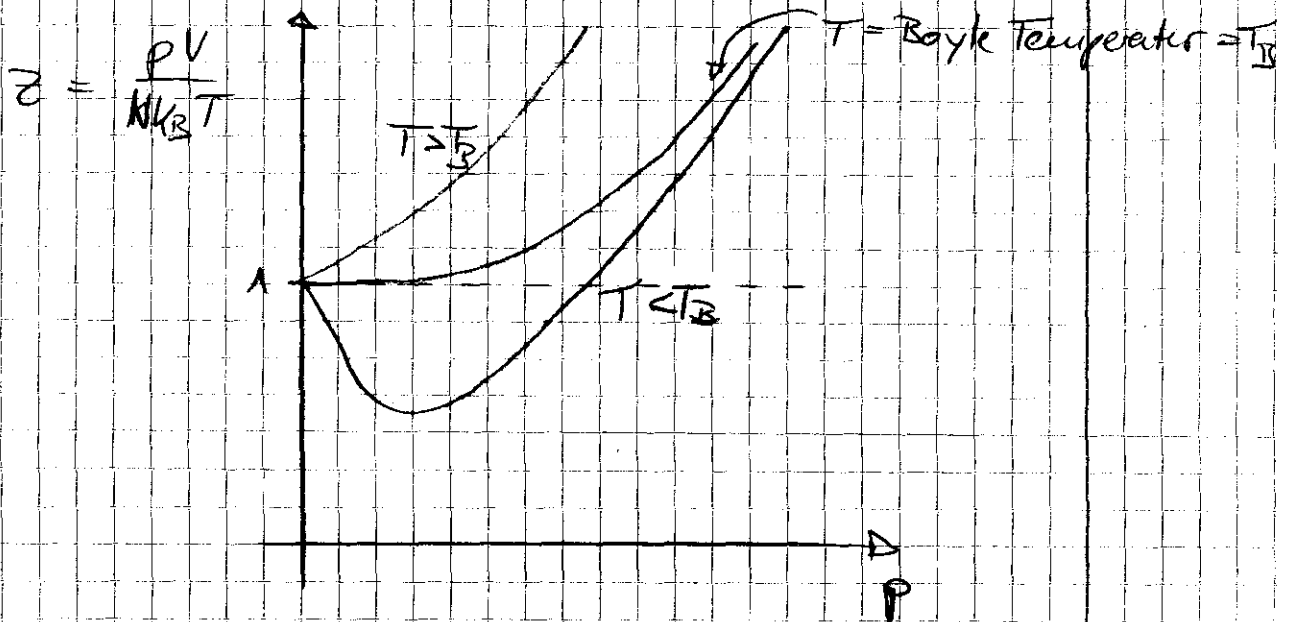
Das ideale Gas beschreibt den Grenzfall sehr
niedrigen Druckes eines realen Gases.

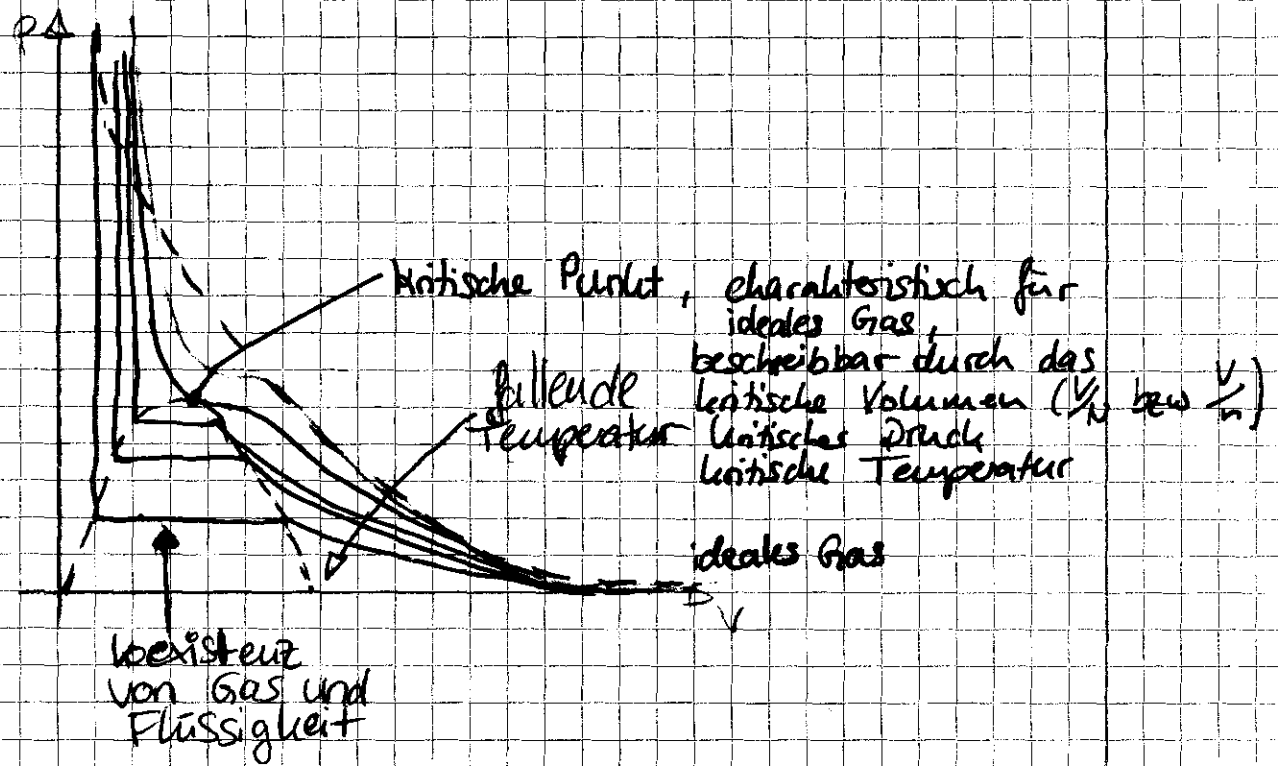
$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = Nk_B T = nRT$$

Es gibt für kein Gas, wenn das Volumen nur
klein genug gewählt wird.

Definieren wir einen Kompressionsfaktor $z = \frac{pV}{Nk_B T}$

so ergibt die Auftragung von z versus p
bei allen Gasen recht ähnliches Verhalten





Die Abweichung vom idealen Gasgesetz sind bei allen realen Gasen sehr ähnlich, wenn wir diese als Funktion der reduzierten Variablen (T/T_{kr} , V/V_{kr} , p/p_{kr}) darstellen.

Mit dem Wort "kritisch" bezeichnet man in der Physik das Phänomen, dass eine Größe, die von einer anderen Größe abhängt nur in einem Teil des Wertebereiches dieser zweiten Größe existiert. (also in diesem Fall hier würde die Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und Gas mit steigender Temperatur abnehmen, am kritischen Punkt gegen null gehen und oberhalb der kritischen Temperatur nicht mehr existieren)

Oberhalb der kritischen Temperatur nennen wir unser Gas entweder überkritisches Gas oder überkritisches Fluid.

Bei einem überkritischen Fluid ist "jede Dichte" einstellbar (sofern das Gefäß den Druck aushält)

Die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur eines idealen Gases können wir empirisch beschreiben
z.B. durch die sogenannte Virialkoeffizienten-Darstellung

$$z = \frac{pV}{Nk_B T} = 1 + B \cdot \frac{N}{V} + C \left(\frac{N}{V}\right)^2 + D \left(\frac{N}{V}\right)^3 \dots$$

hilft, das Gas zu beschreiben ist jedoch etwas unbefriedigend, weil die Virialkoeffizienten B, C, D, \dots keine Bedeutung haben.

Deshalb suchen wir ein Modell, dass im Einklang mit unseren bisherigen Erkenntnissen steht und die oben genannten Phänomene einigermaßen gut reproduziert.

→ das van der Waals - Gasmodell

Wir benötigen einen Ausdruck für den Druck
 $p = f(V, T, N)$

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$= TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$\Rightarrow p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

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

van der Waals Gas

19.05.11

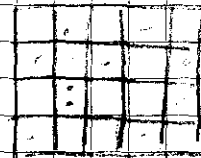
$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

bei einem idealen Gas nehmen wir an:

$$1) \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$2) S = k_B \ln \Omega$$

$$\text{Annahme } \Omega = V^N$$



Wir wissen jedoch nicht, wie groß unser Gitterplatz ist

dieses Problem erledigt sich, wenn wir Entropie-differenzen betrachten

$$\Delta S = k_B \ln \frac{V_2^N}{V_1^N} = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad | \quad S \text{ eingesetzt}$$

$$= T \frac{\partial}{\partial V} N k_B \ln V$$

$$= \frac{N T k_B}{V} \quad \hat{=} \text{ideales Gasgesetz}$$

————— 0 —————

Im van der Waals Modell ist U eine Funktion des Volumens

die Wechselwirkungsenergie eines Moleküls mit der Umgebung

$$U_1 = \int_{r=r_0}^{\infty} \frac{N}{V} f(r) \frac{1}{r^2} dr$$

Annahme: die Dichte des Gases sei keine Funktion des Ortes

$$u_A = \frac{N}{V} \int_{r=r_0}^{\infty} f(r) 4\pi r^2 dr$$

ein endlicher Wert, wenn $f(r)$ schneller abfällt als r^{-2}

Wechselwirkungsenergie aller Moleküle untereinander

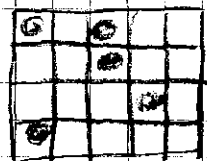
$$U = N \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{V} \int_{r=r_0}^{\infty} f(r) 4\pi r^2 dr$$

$$= \frac{N^2}{V} (-a)$$

$$-\frac{\partial}{\partial V} U = -\frac{N^2}{V^2} a$$

Entropie

$$\omega = \frac{\left(\frac{V}{b}\right)!}{N! \left[\frac{V}{b} - N\right]!}$$



$$\ln \omega = \frac{V}{b} \ln \frac{V}{b} - \frac{V}{b} - N \ln N + \left[\frac{V}{b} - N\right] \ln \left[\frac{V}{b} - N\right] + \left[\frac{V}{b} - N\right]$$

$$\ln \omega = \frac{V}{b} \ln \frac{V}{b} - N \ln N - \left[\frac{V}{b} - N\right] \ln \left[\frac{V}{b} - N\right]$$

$$S = k_B \ln \omega = k_B \left[\frac{V}{b} \ln \frac{V}{b} - N \ln N - \left[\frac{V}{b} - N\right] \ln \left[\frac{V}{b} - N\right] \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = k_B \left(\frac{1}{b} \ln \frac{V}{b} + \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{\frac{V}{b}} - 0 + \ln N - N \cdot 0 - \frac{1}{b} \cdot \ln \left[\frac{V}{b} - N\right] - \left[\frac{V}{b} - N\right] \cdot \frac{1}{\left[\frac{V}{b} - N\right]} \cdot \left(-\frac{1}{b}\right) \right)$$

PI (V)

0.05.11

$$= \frac{k_B}{b} \left(\ln \frac{V}{b} - \ln \left[\frac{V}{b} - N \right] \right)$$

$$= \frac{k_B}{b} \ln \frac{\frac{V}{b}}{\frac{V}{b} - N}$$

$$= \frac{k_B}{b} \ln \frac{V}{V - bN}$$

$$\Rightarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{k_B T}{b} \ln \frac{V}{V - bN}$$

für große Volumina ist das Argument des logarithmischen Terms ≈ 1

$$\lim_{x \rightarrow 1} (\ln x) \approx x - 1$$

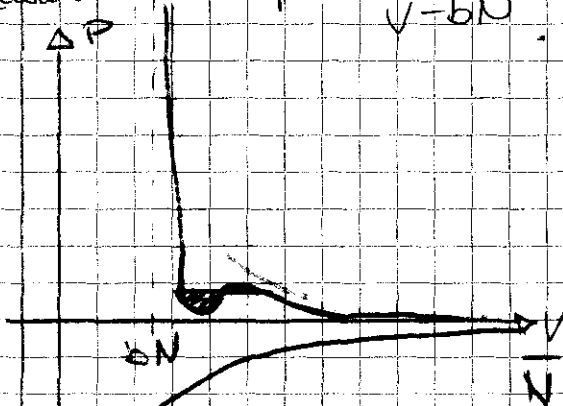


$$\Rightarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{k_B T}{b} \left(\frac{V}{V - bN} - 1 \right)$$

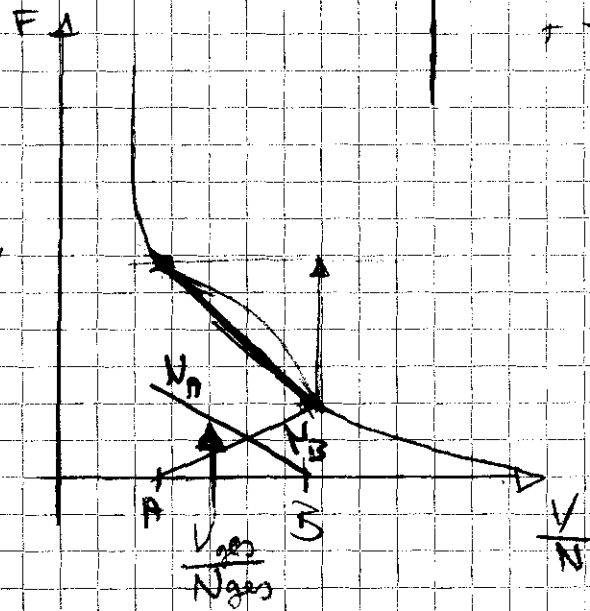
$$= \frac{k_B T}{b} \left(\frac{bN}{V - bN} \right)$$

$$= \frac{k_B T N}{V - bN}$$

alles
zusammen
 ΔP



$$P = \frac{k_B T N}{V - bN} - a \left(\frac{V}{V} \right)^2$$



mit

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

PCF (V)

19.05.11

$$V = N_A \begin{pmatrix} V \\ N_A \end{pmatrix} + N_B \begin{pmatrix} V \\ N_B \end{pmatrix}$$

$$N_A \begin{pmatrix} V \\ N_A \end{pmatrix} + (N - N_A) \begin{pmatrix} V \\ N_B \end{pmatrix} = N \begin{pmatrix} V \\ N \end{pmatrix} \quad \Big| - \frac{N_V}{N_B}$$

$$N_A \begin{bmatrix} V \\ N_A \\ N_B \end{bmatrix} = N \begin{bmatrix} V \\ N \end{bmatrix} \quad \Big| - \frac{N_V}{N_B}$$

$$\frac{N}{N} = \begin{pmatrix} N \\ N_B \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} N \\ N \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} N \\ N_B \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} N \\ N \end{pmatrix}$$

ausgeg.

$$\frac{N}{N} = \begin{pmatrix} N \\ N_B \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} N \\ N \end{pmatrix} \quad \Big| - \frac{N_V}{N_B}$$

Warum interessiert uns die Boltzmann-Verteilung?
 a) Randbemerkung, sie hilft uns das Arrhenius-Gesetz zu verstehen.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} \sim \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\}$$

Dieses ergibt sich aus der Boltzmann-Verteilung durch Integration über den Energiebereich von

$$E = E_A \text{ bis } \infty \int \exp\left\{-\frac{E}{k_B T}\right\} \sim -\left[\exp(-x) - \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)\right] \\ c = E_A \sim \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

Dieses Integral ist proportional zum Anteil der Moleküle in der Reaktionsmischung, deren Energie überhalb der mindestens notwendigen Energie liegt.

b) Um uns vor Augen zu führen, dass die Boltzmann-Beziehung ($S = k \ln \Omega$) auch dann gültig ist, wenn wir ein System isochore erwärmen. Denn bisher haben wir uns die Äquivalenz zwischen Boltzmann-Beziehung und klassische Definition der Entropie anhand einer isothermen Expansion eines idealen Gases abgeleitet.

$$\text{klassisch: } dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{pdV}{T} = \frac{\nu k_B T / V}{T} dV = \nu k_B \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \nu k_B \ln \frac{V_e}{V_a}$$

$$\text{statistisch: } S = k_B \ln \Omega = k_B \ln V^\nu = \nu k_B \ln V$$

$$\Delta S = \nu k_B \ln \frac{V_e}{V_a}$$

Jetzt wollen wir zeigen, dass die Boltzmann-Beziehung auch bei einer isochoren Temperaturänderung mit der klassischen Definition der Entropie in Einklang steht. Dazu betrachten wir ein sehr einfaches System aus ν Molekülen, die jeweils von zwei zur Verfügung stehenden Zuständen einen annehmen können, d.h. sie können die Energie E_1 oder E_2 haben.

Es gilt für die Gesamtenergie des Systems

$$U = E_1 N_1 + E_2 N_2$$

Wenn wir dieses System isochore erwärmen, übertragen wir die Wärmemenge dQ und es gilt:

$$1. \quad \underline{\delta Q = dU = (E_2 - E_1) dN_1}$$

statistische Definition der Entropie

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \left(\frac{\nu!}{N_1! N_2!} \right)$$

$$\approx k_B (\nu \ln \nu - \nu - (N_1 \ln N_1 - N_1) - (N_2 \ln N_2 - N_2))$$

$$= k_B (N_1 (\ln \nu - \ln N_1) + N_2 (\ln \nu - \ln N_2))$$

$$= k_B \left(-N_1 \ln \frac{N_1}{\nu} - N_2 \ln \frac{N_2}{\nu} \right)$$

$$= \exp\left\{-\frac{E_1}{k_B T}\right\} \exp\left\{-\frac{E_2}{k_B T}\right\}$$

$$= k_B \left(-\omega_1 \left(\frac{-\epsilon_1}{k_B T} \right) - \omega_2 \left(\frac{-\epsilon_2}{k_B T} \right) \right)$$

$$= \frac{1}{T} (U_1 \epsilon_1 + U_2 \epsilon_2)$$

$$v. \quad \underline{\bar{E}_q = T dS = (\epsilon_2 - \epsilon_1) \cdot dU_1}$$

Aus dem Verständnis des vorhergehenden folgt ein idealer Kristall bei einer Temperatur von 0K hat die Entropie $S = 0$.

Diese Multiplikation dürfen wir nicht nur durchführen, sondern wir müssen es, da wir uns ansonsten zu früh auf Zahlenwerte für $\alpha, \beta, \chi = 1$ festgelegt haben. Diese Verfahren nennt man das Verfahren von Lagrange oder Multiplikatoren. Wir benötigen genau einen Multiplikator weniger als wir Gleichungen in unserem Gleichungssystem haben. Den Zahlenwert dieser Multiplikatoren können wir zunächst nicht, müssen ihn somit später durch Zusatzbedingungen finden.

$$\Rightarrow \sum_i \frac{\partial}{\partial N_i} \ln \Omega \cdot dN_i + \alpha \sum_i dN_i - \beta \sum_i \epsilon_i dN_i = 0$$

$$\sum_i \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \ln \Omega + \alpha - \beta \epsilon_i \right) dN_i = 0 \quad \begin{array}{l} \alpha \text{ gilt auch,} \\ \text{sonst geht das} \end{array}$$

6) Wenn das $\left(\frac{\partial}{\partial N_i} \ln \Omega + \alpha - \beta \epsilon_i \right) = 0$, ist Gleichung 5 erfüllt.

$$7) \Omega = \frac{N!}{\prod_j N_j!} \quad \ln \Omega = \ln N! - \sum_j \ln N_j!$$

8)

Stirling'sche Näherung

$$\ln N \approx N \ln N - N - \sum_j (N_j \ln N_j - N_j)$$

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \ln \Omega = \frac{\partial}{\partial N_i} (N \ln N - \sum_j N_j \ln N_j)$$

$$= \frac{\partial}{\partial N_i} N \ln N$$

$$- \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_j N_j \ln N_j$$

$$= \frac{\partial}{\partial N_i} N \ln N$$

$$- \sum_j \frac{\partial}{\partial N_i} N_j \ln N_j$$

$$= \frac{\partial N}{\partial N_i} \ln N + N \frac{\partial}{\partial N_i} \ln N$$

$$- \sum_j \left(\frac{\partial N_j}{\partial N_i} \ln N_j + N_j \frac{\partial}{\partial N_i} \ln N_j \right)$$

$$9) = \frac{\partial N}{\partial N_i} \ln N + N \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial N_i} = 1 + 1 = 2$$

$$- \sum_j \left(\frac{\partial N_j}{\partial N_i} \ln N_j + N_j \frac{1}{N_j} \frac{\partial N_j}{\partial N_i} \right) = 0 \text{ für } j \neq i = 1 \text{ für } j = i$$

$$10) = \ln N + \chi - \ln N_i - \chi = -\ln \frac{N_i}{N} = \ln \frac{N}{N_i}$$

aus 10 und 6 folgt:

$$-\ln \frac{N_i}{N} + \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

$$\ln \frac{N}{N_i} = \alpha - \beta \epsilon_i$$

$$11) \frac{N_i}{N} = \exp\{\alpha\} \cdot \exp\{-\beta \epsilon_i\}$$

= Boltzmann Verteilung

Welche Zahlenwerte haben α und β

$$\sum_i \frac{N_i}{N} = \sum (\exp(\alpha) \cdot \exp(-\beta \epsilon_i))$$

$$\frac{N}{N} = \exp(\alpha) \cdot \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i)$$

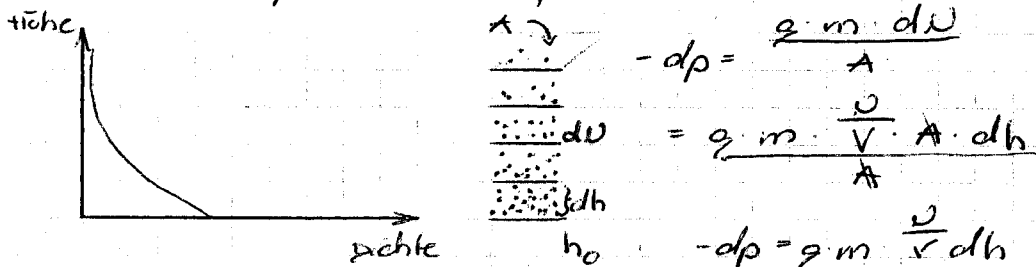
$$12) \exp(\alpha) = \frac{1}{\sum \exp(-\beta \epsilon_i)} \quad \text{Zustandssumme}$$

aus 11 folgt auch

$$13) \frac{N_i}{N_j} = \frac{\exp(-\beta \epsilon_i)}{\exp(-\beta \epsilon_j)} = \exp(-\beta(\epsilon_i - \epsilon_j))$$

β erhalten wir aus dem Vergleich mit einer unabhängig beschreibbaren Verteilung z.B. mit der barometrischen Höhenformel

Exkurs: Atmosphäre im Schwerefeld



$$-dp = \frac{g \cdot m \cdot \rho}{k_B T} \cdot dh$$

$$-\frac{dp}{p} = \frac{g \cdot m}{k_B T} \cdot dh$$

$$-\int_{p^0}^{p^*} \frac{dp}{p} = \frac{g \cdot m}{k_B T} \cdot \int_{h=h_0}^{h^*} dh$$

$$-\ln \frac{p^*}{p^0} = \frac{g \cdot m}{k_B T} (h^* - h_0) \quad \text{Barometrische Höhenformel}$$

$$\frac{p^*}{p^0} = \exp\left(\frac{-g \cdot m (h^* - h_0)}{k_B T}\right)$$

↓ ideales Gasgesetz $p = \frac{N}{V} \cdot k_B T$

$$\frac{N^*}{N_0} = \exp\left(-\frac{(g \cdot m \cdot h^*) - (g \cdot m \cdot h_0)}{k_B T}\right)$$

$$14) \frac{N^*}{N_0} = \exp\left(-\frac{\epsilon^* - \epsilon^0}{k_B T}\right)$$

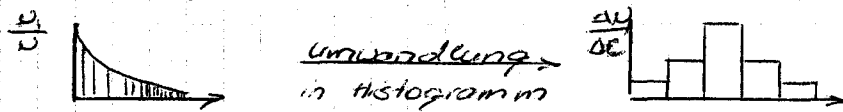
14 entspricht 13 wenn $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Wir können die Boltzmann-Verteilung zeichnen



Die in dieser Darstellung gezeichnete unkontinuierliche fallende e -Funktion ist stets richtig, unabhängig davon, wie dicht die Zustände nebeneinanderliegen. Zwei angeblich gleichwertige Zustände ergeben in dieser Darstellung zwei aufeinanderliegende senkrechte Striche gleicher Höhe. In der Statistik geben wir jedoch Verteilungsfunktionen häufig als Histogramme wieder d.h. als Diagramme in denen die Abszisse in Segmente geteilt wird und an der Position dieses Segmentes ein Balken gezeichnet wird, dessen Breite der Segmentbreite und dessen Fläche der Gesamtzahl der Ereignisse in diesem Segment entspricht.

Diese Darstellung betont, dass die Boltzmannverteilung unter



Ist unsere Statistik entsprechend abgesichert (hohe Zahl an Ereignissen) oder haben wir eine analytische Vorhersage, so können wir die „Schubensbreite“ des Histogrammes unendlich schmal wählen und gelangen so zu einer kontinuierlichen Funktion

$$\frac{dN}{dE}$$

Diese muss nicht notwendigerweise die fallende e -Funktion sein, denn sie stellt das Produkt aus Boltzmann-Term ($\exp(-\frac{E}{k_B T})$) und Zustandsdichte ($g(E)$) dar. In solchen Darstellungen können wir auch andere Größen, als die Energie als Abszisse wählen. Allerdings ändert sich dadurch i. d. R. auch die Zustandsdichte.

Van-der-Waals-Gas

24.05.11

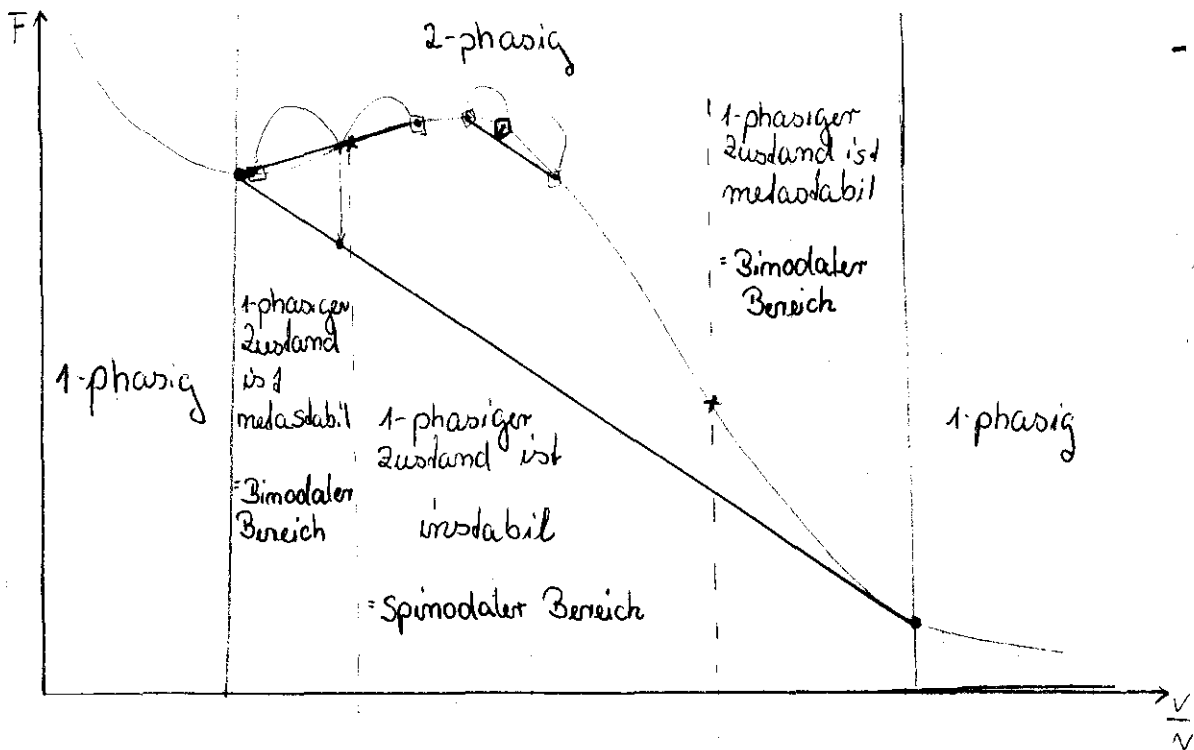
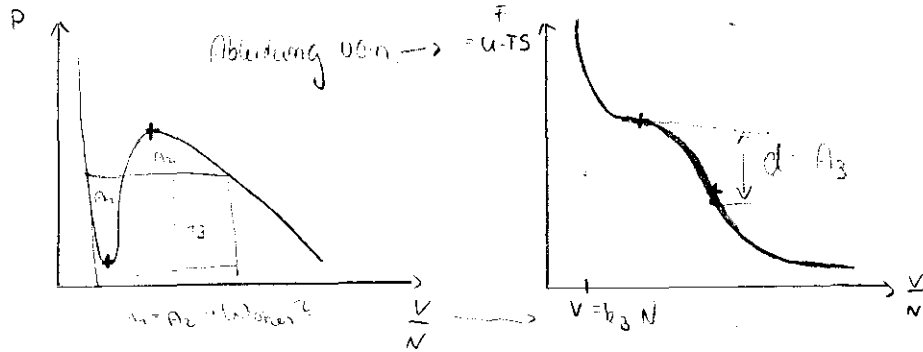
$$U = - w \left(\frac{N}{V} \right) \cdot a$$

$$S = w k_B \left(\frac{V}{bN} \ln \left[\frac{V}{V-bN} \right] + \ln \left[\frac{bN}{V-bN} \right] \right)$$

$$- \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{w}{V} \right)^2 a$$

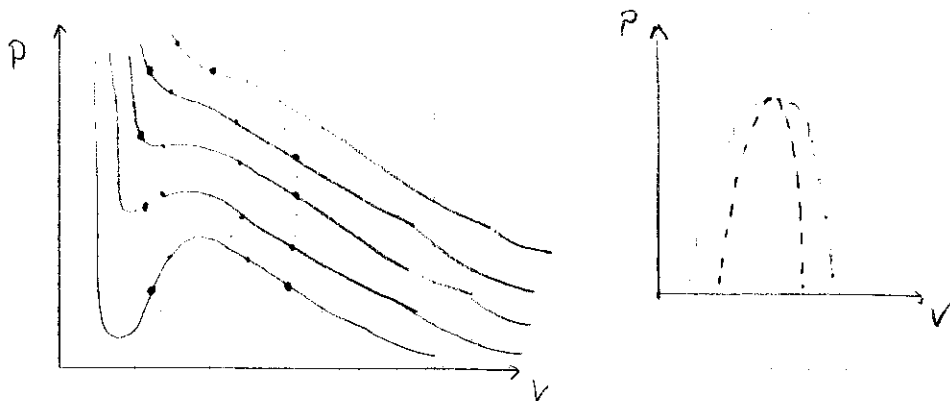
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{k_B}{b} \ln \left(\frac{V}{V-bN} \right) \approx \frac{k_B \cdot N}{V-bN}$$

$$\Rightarrow p = \frac{k_B \cdot T \cdot N}{V-bN} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2$$



1-phasier Zustand ist metastabil
 = Bimodaler Bereich
 = Spinodaler Bereich

- Im bimodalen Bereich bedarf die Entmischung einer hinreichend großen Störung (= Keim) \Rightarrow Die Entmischung geschieht über zwei Schritte, Keimbildung u. Wachstum u. kann unter Umständen stark verzögert eintreten.
- Im spinodalen Bereich wird jegliche Störung verstärkt, es ist nicht möglich, die Phasentrennung zu verzögern.
- \Rightarrow Im übertragenen Sinn werden häufig Veränderungen, die mit Stofftransport verbunden sind u. keine Ableitung bedürfe, ^{als} „spinodale“ Prozesse bezeichnet.



- Bei welcher Temperatur haben wir den kritischen Punkt?
Lösungsweg: Bei kritischen Bedingungen hat $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ nur eine Nullstelle.

$$\frac{p \cdot b}{k_B T} = \ln \left(\frac{\frac{V}{Nb}}{\frac{V}{Nb} - 1} \right) - \left(\frac{V}{Nb} \right)^{-2} \cdot \frac{a}{b k_B T}$$

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \frac{p b}{k_B T} \right)_T = \frac{\frac{V}{Nb} \cdot 1}{\frac{V}{Nb}} \cdot \frac{1}{Nb} \frac{\left(\frac{V}{Nb} - 1 \right)}{\left(\frac{V}{Nb} - 1 \right)^2} - \frac{\frac{V}{Nb} \cdot \frac{1}{Nb}}{\left(\frac{V}{Nb} - 1 \right)^2} +$$

$$2 \cdot \frac{1}{V} \left(\frac{V}{Nb} \right)^{-2} \cdot \frac{a}{b k_B T}$$

$$= -\frac{1}{V} \left(\frac{V}{Nb - 1} \right)^{-1} + \frac{2}{V} \left(\frac{V}{Nb} \right)^{-2} \frac{a}{b k_B T} = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{V} \left(\frac{V}{Nb-1} \right)^{-1} + \frac{2}{V} \left(\frac{V}{Nb} \right)^{-2} \frac{a}{k_B b T} = 0$$

$$\left(\frac{V}{Nb} - 1 \right) \cdot \frac{2a}{b k_B T} = \left(\frac{V}{Nb} \right)^2$$

$$\left(\frac{V}{Nb} \right)^2 - \frac{2a}{b k_B T} \frac{V}{Nb} + \frac{2a}{b k_B T} = 0 \quad \hat{=} \quad x^2 + px + q = 0$$
$$x = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

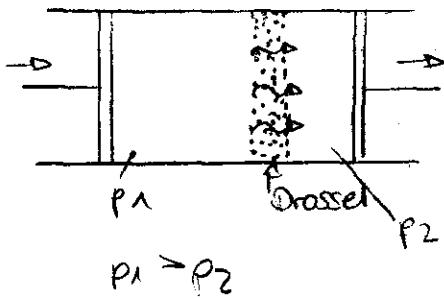
hat dann nur eine Lösung, wenn $\left(\frac{p}{2} \right)^2 = q$

$$\Rightarrow \left(\frac{a}{b k_B T} \right)^2 = 2 \frac{a}{b k_B T}$$

$$\frac{a}{b k_B T} = 2$$

Der Joule Thomson-Effekt

26.05.11



thermisch isoliert
⇒ adiabatische
Prozessänderung

$$\Delta U = Q + W \quad | \quad Q = 0$$

$$\Delta U = W = -p \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\underbrace{U_1 + p_1 V_1}_{H_1} = U_2 + p_2 V_2$$

$$H_1 = H_2$$

isenthalper Vorgang

$$dH = 0$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = \mu_{JT} \quad \text{Joule-Thomson-Koeffizient}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = c_p ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \epsilon \quad \text{isothermer Drosseloeffekt}$$

$$\mu_{JT} = - \frac{\epsilon}{c_p}$$

Herleitung $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \varepsilon$

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dQ = dU + p dV$$

$$dH = dU + V dp + p dV$$

$$dQ = dH - V dp$$

$$dS = \frac{dH - V dp}{T}$$

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - V dp \right] \quad \left| \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = c_p \right.$$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp$$

Ausdrücke vor dT und dp stellen partielle Differentialquotienten dar.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right]$$

Satz von Schwarz

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right]$$

mit $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p$

$$\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad | \cdot T^2 + V$$

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

ideales Gas: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} \quad \varepsilon = 0$

$$\mu_{JT} = -\frac{\varepsilon}{c_p} = \frac{T \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_P - U_m}{c_{p,m}}$$

μ_{JT} wird für ideale Gase = 0

Berechnung von μ_{JT} mit dem Theorem zu den realen Gasen

1. Virialgleichung

$$V = \frac{RT}{P} + B$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P$$

$$\mu_{JT} = \frac{T \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P - B}{c_p}$$

2. Van-des-Waals-Gas

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P = \frac{a}{RT^2}$$

$$\mu_{JT} = \frac{T \frac{a}{RT^2} + \frac{a}{RT} - b}{c_p}$$

$$= \frac{2 \frac{a}{RT} - b}{c_p}$$

Je nach Temperatur kann μ_{JT} positiv oder negativ sein. Bei kleinen Temperaturen wird μ_{JT} positiv.

Ein positives μ_{JT} bedeutet eine Abkühlung bei Entspannung

Das μ_{JT} wechselt bei der Inversionstemperatur sein Vorzeichen und wird bei T_i (Inversionstemperatur) 0

$$\mu_{JT}(T_i) = 0$$

$$0 = \frac{2a}{RT} - b \quad T_i = \frac{2a}{Rb}$$

Beispiele für T_i

He 35 K

H₂ 224 K

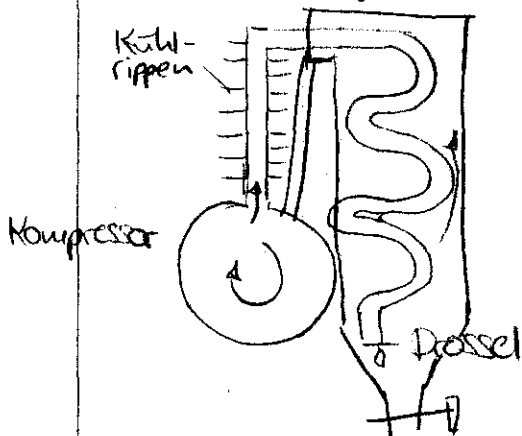
N₂ 866 K

O₂ 1061 K

μ_{JT} N₂ bei Raumtemp.

$$\mu_{JT} = 0,3 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

Linde-Verfahren zur Verflüssigung von Luft



entspanntes, gekühltes Gas wird zur Vor Kühlung des komprimierten Gases verwendet.

Das genügt um einen Teil des Gases zu verflüssigen

Annahme: erzwungene isotherme Prozessführung
 beim Joule-Thomson-Versuch, realisierbar über eine geheizte oder gekühlte Drossel

$$W = -p_2 V_2 - (-p_1 V_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\Delta U = -\frac{N^2}{V_2} a - \left(-\frac{N^2}{V_1}\right) a = \left(-\frac{N^2}{V_2} + \frac{N^2}{V_1}\right) a$$

Van-der-Waals-Gleichung für Arbeit:

$$W = \frac{Nk_B T V_1}{V_1 - Nb} - \frac{N^2}{V_1} a - \frac{Nk_B T V_2}{V_2 - Nb} + \frac{N^2}{V_2} a$$

$$= Nk_B T \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 - Nb} - \frac{V_2}{V_2 - Nb} \right) + \left(\frac{N^2}{V_2} - \frac{N^2}{V_1} \right) a$$

$$\Delta U = Q + W$$

bei der Inversionstemperatur muss $Q = 0$ sein

$$\underbrace{-\left(\frac{N^2}{V_2} - \frac{N^2}{V_1}\right) a}_{\Delta U} = \underbrace{Nk_B T \left(\frac{V_1}{V_1 - Nb} - \frac{V_2}{V_2 - Nb} \right) + \left(\frac{N^2}{V_2} - \frac{N^2}{V_1} \right) a}_{W} + Q$$

wenn $a = 0 \rightarrow$ keine Wechselwirkungen

$$0 = \underbrace{\frac{N^2}{V_2} - \frac{N^2}{V_1}}_{> 0} + 0 + Q$$

Q negativ \rightarrow exotherm

T_i bei $Q = 0$

$$Nk_B T \left(\frac{V_1}{V_1 - Nb} - \frac{V_2}{V_2 - Nb} \right) = \left(\frac{N^2}{V_1} - \frac{N^2}{V_2} \right) \cdot 2a$$

$$T = \frac{2aN}{k_B} \cdot \frac{\frac{N^2}{V_1} - \frac{N^2}{V_2}}{\frac{1}{1 - \frac{Nb}{V_1}} - \frac{1}{1 - \frac{Nb}{V_2}}}$$

$$\text{mit } \frac{1}{1-x} \approx 1+x$$

$$\frac{1}{1 - \frac{N_b}{V_1}} \approx 1 + \frac{N_b}{V_2}$$

$$T = \frac{Za}{bV_B}$$

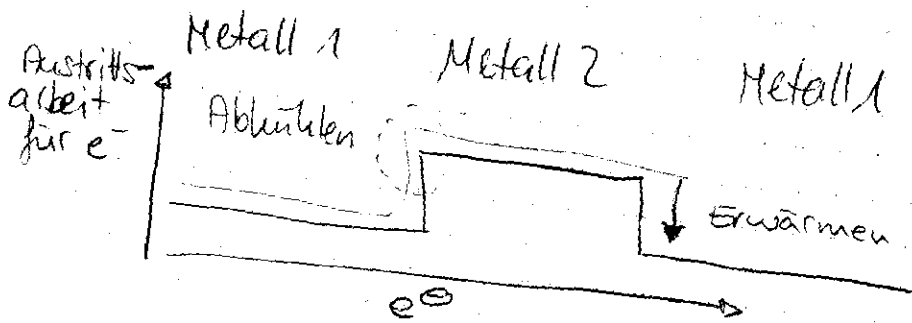
KÄLTENASCHINEN

- Maschinen, die an einer Stelle kühlen, können dies nur indem sie an einer anderen Stelle erwärmen.
- Um Wärme zu "pumpen" muss man an der zu kühlenden Seite die Entropie erhöhen und an der Seite, die Wärme abgibt erniedrigen. Derartige gekoppelte Prozesse können sein:

- Expansion / Kompression
- Verdampfung / Kondensation
- Verdampfung / Adsorption
- Desorption / Kondensation

- Demagnetisierung / Magnetisierung

- Peltier Effekt



PC (F) V
31.05.11

Wärme abfuhr
Wärme zufuhr

PHASENGLEICHGEWICHT

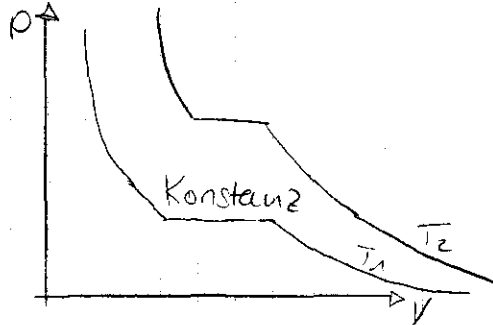
PHASENDIAGRAMME

- Je nach thermodynamischen Randbedingungen liegt unser System ein- oder mehrphasig vor, d.h. es ist entweder weitgehend homogen oder es lässt sich in Bereiche, die sogenannten Phasen, unterteilen, welche in sich weitgehend homogen sind, sich voneinander jedoch unterscheiden.

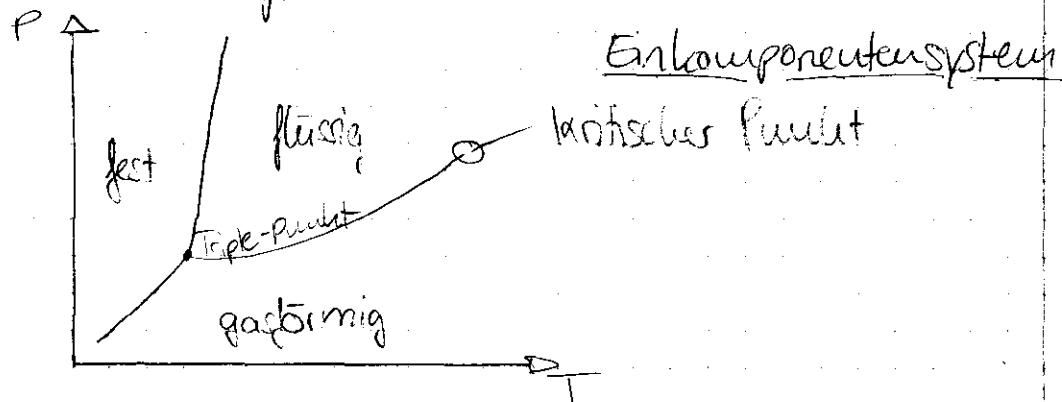
Hierbei bilden sich im thermodynamischen Gleichgewicht Phaseengrenzen an denen ^{sich} die Eigenschaften des Systems "sprunghaft" ändern.

- Ein System kann mehrere Phasen haben und es kann mehrere Komponenten beinhalten.
- Die einfachsten Fälle von Phasenoperation sind der flüssig/gas, der fest/flüssig und der fest/gas Übergang in Einkomponenten System

z.B. reales Gas

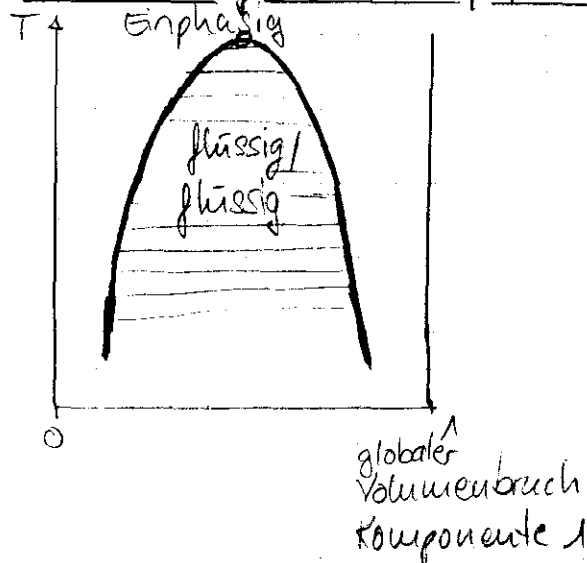


- Die Bedingungen, unter denen in unserem System verschiedene Phasen koexistieren können wir am Besten in sogenannten Phasendiagrammen darstellen



- In diesen Diagrammen werden Koexistenzlinien durchgezogen dargestellt. Bereiche innerhalb der Koexistenzlinien ^{würden} mit der Art und Zahl der koexistierenden Phasen beschriftet.
- Kritische Punkte werden mit offenen Kreisen markiert.
- "Verbotene Bereiche" durch Konoden, bzw. Schraffuren bezeichnet.

Zweikomponentensystem

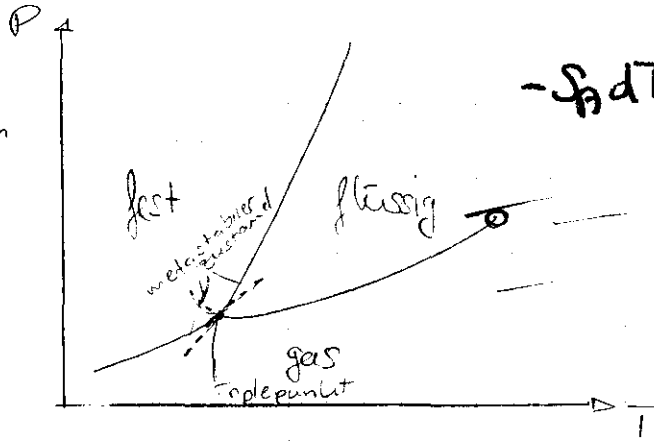


31.05.11

PHASEN GLEICHGEWICHTE

= Phasenzübergang

+trans $\hat{=}$ transition
 vop $\hat{=}$ voponisation
 melt
 sublimation $\hat{=}$ sol
 reac



$$-S_f dT + V_f dp_f = -S_g dT + V_g dp_g$$

$$\Delta_{\text{trans}} S dT = \Delta_{\text{trans}} V dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trans}} S}{\Delta_{\text{trans}} V}$$

Clapeyron-
Beziehung

$$dp = \frac{\Delta_{\text{trans}} H}{T \Delta_{\text{trans}} V} dT$$

$$\rightarrow p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{trans}} H}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Wenn eine der beiden Phasen ein ideales Gas ist

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T} \cdot \frac{1}{\Delta V}$$

$$\approx \frac{\Delta \bar{H}}{T} \cdot \frac{p}{RT} = \frac{\Delta \bar{H} p}{RT^2}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} dT$$

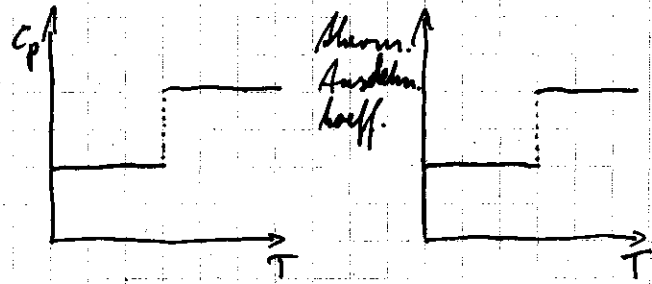
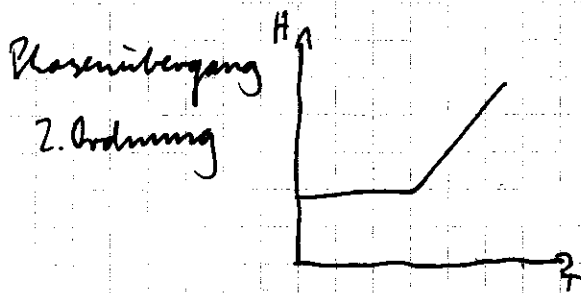
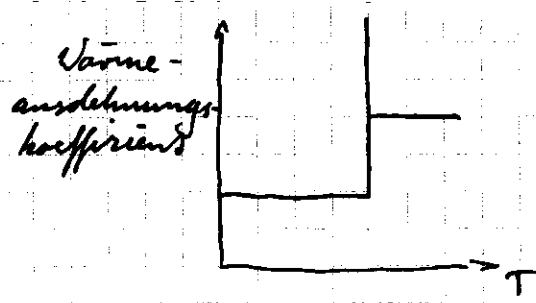
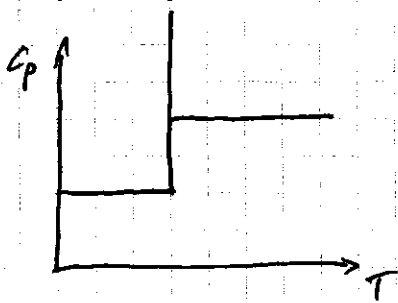
$$\rightarrow \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

$$p_2 = p_1 \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}$$

Clausius-
Clapeyron-
Beziehung

Mit der Forderung, dass eine bestimmte Zahl von Phasen koexistieren, schränken wir die Zahl der Thermodynamischen Größen die frei wählbar sind ein \Rightarrow Gibbsche Phasenregel

11.06.11



14.06

Neben den klassischen Phasenübergängen:

Teerhöpfen-
experiment

fest \leftrightarrow flüssig, flüssig \leftrightarrow gasförmig, fest \leftrightarrow gasförmig
gibt es weitere Phasenübergänge.

Glasübergang (2. Ordnung): Beweglichkeiten von Molekülen oder
Molekülsegmenten werden eingefroren:

Glasübergang!

\rightarrow unterhalb der Glasstemperatur fällt es den Molekülen schwer,
Lücken zu finden, um sich dichter zu packen

\rightarrow $\frac{V_{\text{Moleküle}}}{\text{Temperatur}}$ \rightarrow das sogenannte "freie Volumen"
wird bei weiterem Abkühlen
Temperatur kaum verändert.

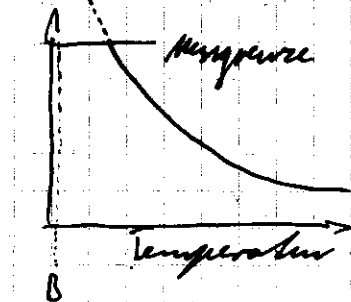
Unterhalb der Glasstemperatur werden Freiheitsgrade der
Bewegung eingeschränkt (Translation, Rotation)

\rightarrow Die Wärmekapazität verändert sich an der Glasstemp.

\rightarrow es verändert sich ebenfalls die Dielektrizitätskonstante

\rightarrow die Viskosität / mech. Eigenschaften

Viskosität



$$\eta = \frac{A}{T - B}$$

wenn $\Delta \bar{H}$ und $\Delta \bar{V}$ Druck- und Temperaturunabhängig sind
(z.B. bei flüssig-fest Übergang in einem kleinen Bereich)

$$\Rightarrow p_2 - p_1 = \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{V}} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Dies gilt jedoch in der Regel nur für

einen begrenzten Temperaturbereich, selbst wenn die Schmelzwärme keine Funktion der Temp. ist, so sind dies dennoch die Wärmekapazitäten der beteiligten Phasen und es ergibt sich

$$\frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial T} = \text{Differenz der mol. Wärmekapazitäten d. koexistierenden Phasen}$$

Kirchhoffscher Satz

$$-S_A dT + V dP_A = -S_B dT + V dP_B$$

$$\Delta_{\text{trans}} S dT = \Delta_{\text{trans}} V dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trans}} S}{\Delta_{\text{trans}} V}$$

$$dp = \frac{\Delta_{\text{trans}} H}{T \cdot \Delta V} dT \xrightarrow{\text{Int.}} p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{trans}} H}{\Delta V} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Wenn eine der beiden Phasen ein ideales Gas ist, dann ist

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T} \cdot \frac{1}{\Delta V} \approx \frac{\Delta \bar{H}}{T} \cdot \frac{p}{RT} = \frac{\Delta \bar{H} p}{RT^2}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

$$p_2 = p_1 \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}$$

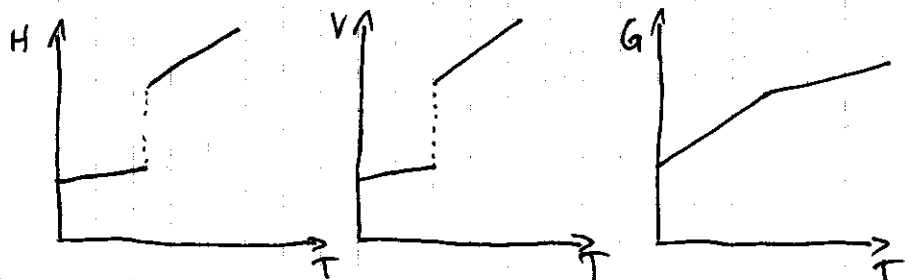
Clausius-Clapeyron-Bez.

Mit der Forderung, dass eine bestimmte Zahl von Phasen koexistieren, schränken wir die Zahl der thermodynamischen Größen, die frei wählbar sind ein. \Rightarrow Gibbssche Phasenregel

Zahl der Freiheitsgrade = Zahl der Komponenten + 2 - Phasen
Zahl der Phasen

Klassifikation von Phasenübergängen (nach Ehrenstein)

Phasenübergang
1. Ordnung



Weitere Phasenübergänge sind die sogenannten Mesophasen

(Flüssigkristalle, 'kristalline Flüssigkeiten')

- Kristall: langreichweitige Ordnung der Positionen und der Orientierungen von Molekülen.

- Flüssigkristall: langreichweitige Ordnung der Orientierung.

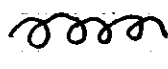
keine oder in best. Richtungen aufgehobene Ordnung der Positionen. (Nematiker bzw. smektischer Fl. Kristall)

- Flüssigkeiten: keine langreichweitige Ordnung

'kristalline Flüssigkeiten', Polysophasen: langreichweitige Ordnung der Positionen, aufgehobene Ordnung der Orientierung z.B.: Fullerene

kristallines Polyethylen und Polytetrafluoro-ethylen (Teflon, PTFE)

Merken: Teflon hat einen verflügigen therm. Ausdehnungskoeff.

CF_2 bildet Zäunle: 

Das Auftreten von Mesophasen ist eng mit der Form der Moleküle verbunden.



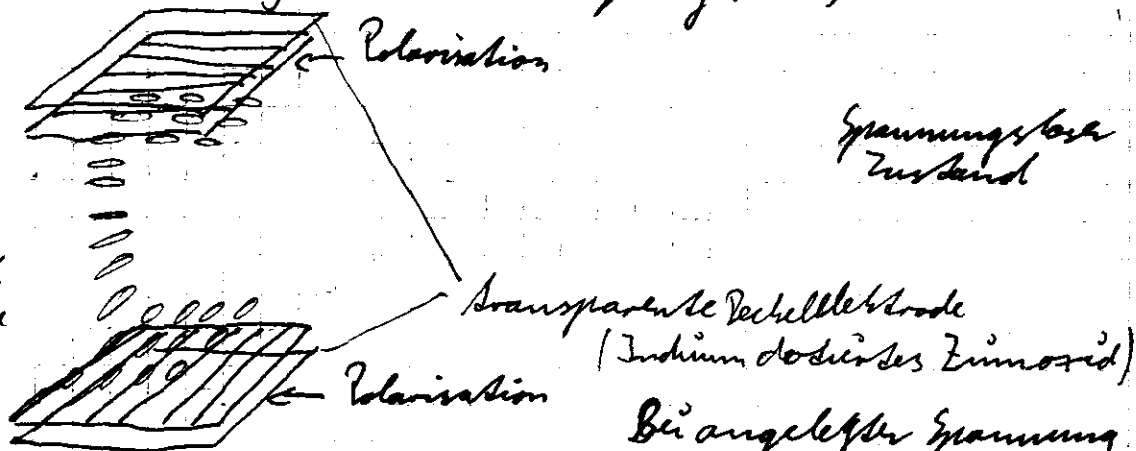
Stäbchen = Nematiken



Scheiben = Diskotiken

Hauptanwendung von Flüssigkristallen:

→ Flüssigkristallines Display (LCD)



1/4
Drehung
d. Lichts
in Ruhe

Bei angelegter Spannung werden die Moleküle des Flüssigkristalls

senkrecht orientiert. → die Polarisationsebene wird nicht

gedreht \rightarrow Display blockiert.

\rightarrow ohne angelegte Spannung: Der Flüssigkristall zwischen den gekreuzten Polarisatoren dreht die Pol.-Ebene um 90°
 \hookrightarrow die Zelle läßt die Hälfte des Lichtes durch

EXPERIMENTELLE ERFASSUNG 16.06.11

VON PHASENÜBERGÄNGEN

(insbesondere Phasenübergangstemperatur)

Bei Phasenübergängen 1. Ordnung gilt an der Übergangstemperatur $\Delta G = 0 = \Delta H - T \Delta S$

$$\Delta S \neq 0 \Rightarrow \Delta H \neq 0$$

Wenn ΔS positiv ist, ist ΔH ebenfalls positiv

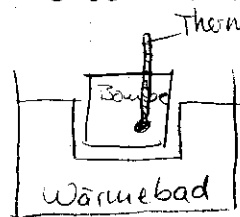
→ Prinzip von Le Chatelier (Flucht vor dem Zwang)

Temperaturerhöhung begünstigt endotherme Vorgänge

→ Phasenübergänge ^{Wärme} lassen sich durch Erfassen ihrer Wärmetönung feststellen

Erfassung von Wärmetönung

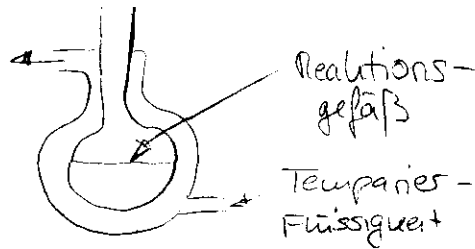
- Bombenkalorimetrie: in einer "Bombe"



Wird ein Vorgang ausgetöst und die Temperaturänderung bestimmt.

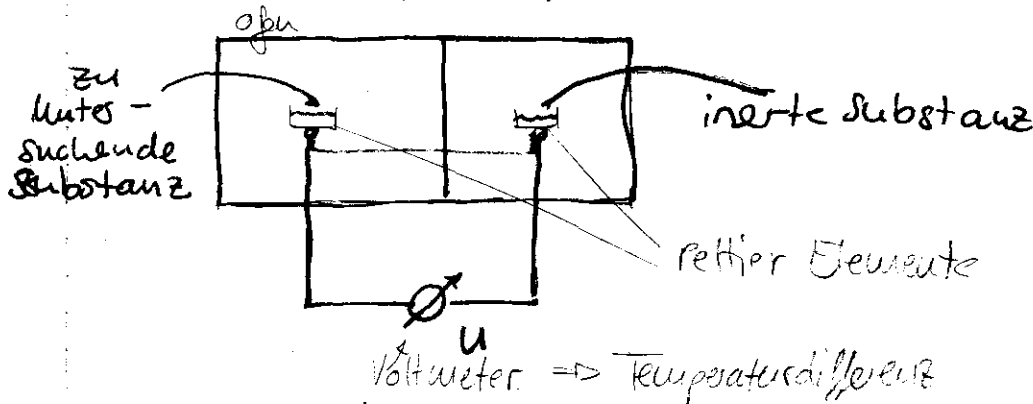
Unter Erkenntnis der Wärmekapazität der Bombe erhält man die Wärmetönung (nur bedingt geeignet, da man ^{die} Temperatur nur langsam ändern kann und somit Übergangstemperaturen sich schlecht bestimmen lassen.)

- Reaktionskalorimetrie: Über ein Wärmebad, welches recht gut an den Reaktionskolben angehängt ist, wird der Inhalt auf konstanter Temperatur gehalten und der Wärmefluss ermittelt. (Schon besser geeignet, da dieses Verfahren ein Verändern der Temperatur zulässt, aber immer noch zu aufwändig und zu träge)

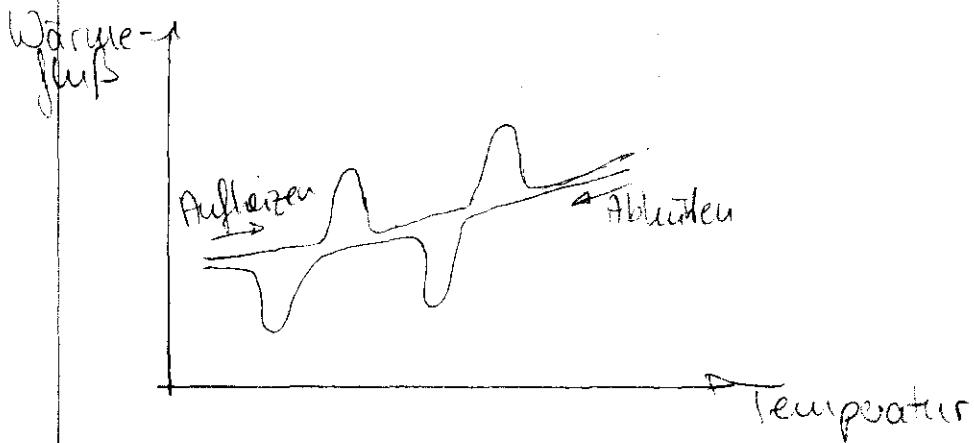
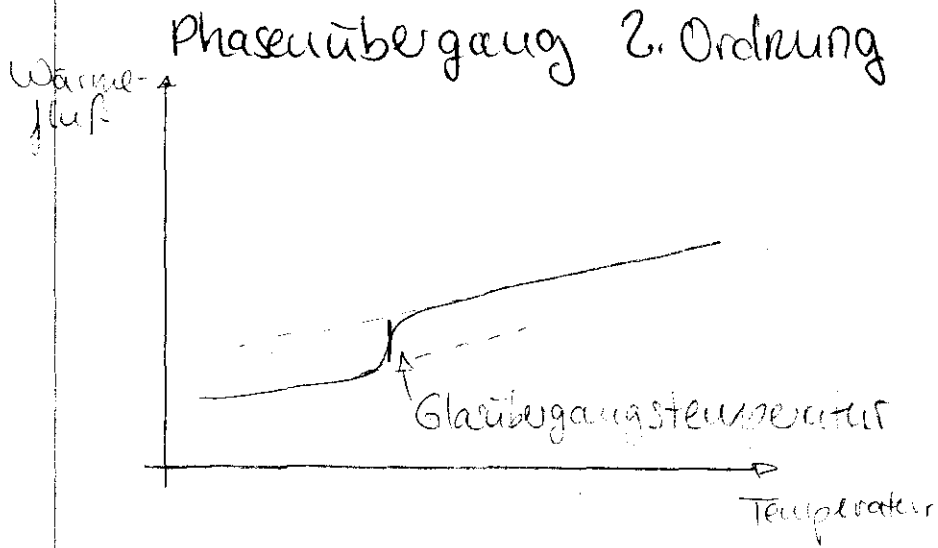
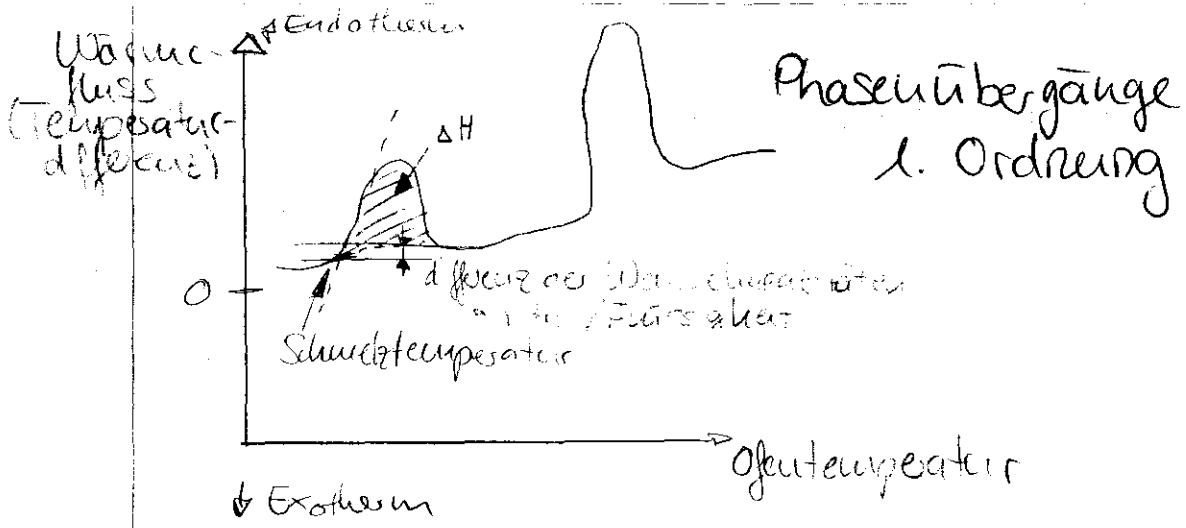


- Differenzialkalorimetrie (differential scanning calorimetry, dsc bzw. differentielle Thermanalyse, dta)

16.06.11



Zwei kleine Tiegelchen, eines davon gefüllt mit der zu untersuchenden Substanz werden in einem Ofen, gemeinsam mit einer vorgegebenen Temperatur-Programm erwärmt, bzw. abgekühlt. Die Temperaturdifferenz zwischen diesen Tiegelchen wird erfasst und gegen die Temperatur des Ofens aufgetragen (dta) bzw. vor dem Auftragen in einen Wärmefluss umgerechnet (dsc)



- Bestimmung von Phasenübergängen durch Betrachten z.B. durch ein Mikroskop oder Polarisationsmikroskop, verbunden mit einer gezielten Temperierung der Probe. Den Unterschied kristallin/flüssig erkennt man in der Regel mit dem bloßen Auge. Man kann den Unterschied deutlich machen, wenn man die Probe im Durchlicht betrachtet und zwischen geschicht gewählten Polarisierungen platziert. Besonders von Vorteil ist die Polarisationsmikroskopie zur Identifizierung flüssig-kristalliner Phasen. (Konoskopie)

16.06.11