

1 Thermodynamische Grundlagen

Wie in den Vorbemerkungen erwähnt wurde, ist die Thermodynamik eine phänomenologische bzw. auf der Erfahrung aufbauende Theorie, die sich aus Postulaten, den so genannten Hauptsätzen, entwickeln lässt. Dabei sollte der Anfänger insbesondere auf das Resultat der Kombination des ersten mit dem zweiten Hauptsatz achten. Dieses Resultat besteht im Wesentlichen in zwei Ungleichungen. Diese wiederum besagen, dass bei einem spontan ablaufenden Vorgang oder Prozess die so genannte freie Energie bzw. freie Enthalpie erniedrigt werden. Wenn keine Erniedrigung mehr erfolgt, dann ist das Gleichgewicht erreicht, und aus den beiden Ungleichungen sind Gleichungen geworden. Es sind die Konsequenzen dieser beiden Gleichungen, die in diesem Kapitel in erster Linie betrachtet werden. Besonderes Augenmerk verdient auch der letzte Abschnitt des Kapitels. Dort wird die Thermodynamik, die als makroskopische Theorie keine Atome oder Moleküle bzw. andere elementare Bausteine der Materie kennt, mit der Statistischen Mechanik verknüpft.

1.1 Einige Variablen und Begriffe

In diesem Text kommt es vor, wenn auch selten, dass der gleiche Buchstabe mehrfache Bedeutungen hat. Die jeweilige Bedeutung ist allerdings leicht im entsprechenden Kontext erkennbar.

System und Subsystem: Ein „großer Behälter“, der gleichförmig mit Materie ausgefüllt ist. Groß bedeutet, dass Randeffekte durch die Behälterwände vernachlässigbar sind (siehe auch thermodynamischer Limes). Subsysteme sind kleinere Teile eines Systems, die aber jedes für sich immer noch die Kriterien eines Systems erfüllen.

Systeme werden häufig danach unterschieden, ob sie isoliert (keinerlei Wechselwirkung mit der Umgebung findet statt), geschlossen (nur Energieaustausch ist möglich) oder offen (Energie und Teilchenaustausch sind möglich) sind.

Phase: Ein Zustand der Materie, in dem sie bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihres physikalischen Zustands vollständig gleichförmig ist.

Komponenten: Die Anzahl der unabhängigen Substanzen im System (die Einfluss auf seinen Makrozustand haben).

Einige häufig vorkommende Größen:

E: Gesamtenergie des Systems (innere Energie)

N: Gesamtteilchenzahl (Edelgasatome, Moleküle, Photonen,...) im System

V: Volumen des Systems

ρ : Teilchenzahldichte im System ($\rho = N/V$)

T: Temperatur

P: Druck

S: Entropie

H: Enthalpie

F: (Helmholtz) freie Energie

n: Anzahl der Mole einer Substanz ($n = N/N_A$; N_A : Avogadro-Konstante)

x_i : Molenbruch ($x_i \equiv n_i/n$; n_i : Mole der Komponente i ; $\sum_i n_i = n$)

μ_i : chemisches Potenzial der Komponente i

Makrozustand: Die Größen E , N und V definieren den Makrozustand des isolierten Systems.

Mikrozustand: Auf der Ebene der Teilchen lässt sich ein Makrozustand durch eine große Zahl von Mikrozuständen $\Omega(E, N, V)$ realisieren.

Im Kontext des klassischen N -Teilchensystems ist ein Mikrozustand definiert durch die Angabe des Phasenraumpunktes ($\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t); \vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)$) zum Zeitpunkt t . Hier sind die $\vec{r}_i$ die Orts- und die $\vec{p}_i$ die Impulsvektoren der Teilchen. D.h. zum Zeitpunkt $t + \delta t$ liegt in der Regel ein anderer Mikrozustand mit der gleichen Gesamtenergie E vor. Beide sind aber gleich wahrscheinlich. Dies ist die Annahme der Gleichheit der *a priori* Wahrscheinlichkeiten. Das quantenmechanische Analogon ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung dieses N -Teilchensystems zum Energieeigenwert E . Anders gesagt ist in der Quantenmechanik ein Mikrozustand durch die vollständige Liste der mit $E = \text{konstant}$ konsistenten Quantenzustände der Einteilchenwellenfunktionen festgelegt.

Gleichgewicht: Ein System strebt die Maximierung der Anzahl seiner Mikrozustände an und erreicht dieses Maximum im Gleichgewicht.

Thermodynamischer Limes: $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \rho \rightarrow \text{Konstante}$ (unendlich ausgedehntes System).

Thermodynamische Variablen: Thermodynamische Variablen sind messbare makroskopische Größen, die ein System charakterisieren. Beispiele sind Druck, Temperatur, Magnetisierung, elektrische und magnetische Feldstärken etc.

Thermodynamische Potenziale: Ist beispielsweise F als Funktion ihrer Veränderlichen bekannt, d.h. $F = F(T, V, n_1, n_2, \dots)$, so lassen sich alle anderen thermodynamischen Größen mittels Differenziation (bzw. ohne Integration) bestimmen:

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_1, n_2, \dots} \\
E &= F + TS \\
P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} \\
\mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, (\neq n_i)},
\end{aligned}$$

wie wir noch zeigen werden. In Analogie zum Potenzial aus der Mechanik wird F als thermodynamisches Potenzial bezeichnet. Andere thermodynamische Potenziale sind möglich. Zum Beispiel lassen sich auch aus S mittels Differenziation alle anderen thermodynamischen Größen bestimmen.

Extensive und intensive Größen: Werden zwei identische Systeme zu einem System zusammengefasst, so ändern sich die extensiven Größen ($E, N, V, n_i, \dots$) während die intensiven Größen ($\rho, T, x_i, \dots$) unverändert bleiben.

Adiabatisch: kein Wärmeaustausch.

Isochor: keine Volumenänderung.

Isobar: keine Druckänderung.

Isotherm: keine Temperaturänderung.

Zustandsfunktion: Eine Größe, die nur vom gegenwärtigen (Makro-)Zustand des Systems abhängt (z.B. die innere Energie oder die Entropie). D.h. die Größe hängt nicht vom Weg ab, auf dem der Zustand erreicht wurde.

Mathematisch ist eine Zustandsfunktion A ein vollständiges (bzw. totales oder exaktes) Differenzial ihrer Variablen. Dies bedeutet die Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen bzw. das Verschwinden des Integrals von dA über einen geschlossenen Weg. Letzteres kann im Kontext des Stokesschen Satzes (Formulierung in drei Dimensionen: $\oint_K dA \equiv \oint_K \vec{\nabla} A \cdot d\vec{s} = \int_F \int (\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} A) \cdot d\vec{F}$; geht in zwei Dimensionen in Integralformel von Gauß über: $\oint_K dA \equiv \oint_K (\partial A / \partial x) dx + (\partial A / \partial y) dy = \int_F (\partial^2 A / \partial y \partial x - \partial^2 A / \partial x \partial y) dx dy$) gezeigt werden (z.B. [14]).

Irreversibler Prozess: Z.B. die Abkühlung oder die freie Expansion eines Gases sind spontane irreversible Prozesse. Irreversible Prozesse erzeugen Entropie.

Man kann auch sagen, dass der Anfangszustand nicht ohne Arbeit (bzw. Kompensation) vom Endzustand aus erreicht werden kann.

Reversibler Prozess: Reversible Prozesse sind fein ausbalancierte Prozesse, die in praktisch unendlich vielen und kleinen Schritten verlaufen, wobei das System ständig mit seiner Umgebung im Gleichgewicht ist. Reversible Prozesse erzeugen keine Entropie.

1.2 Konstanten, Einheiten, Konventionen und Tabellen

k_B	$= 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
N_A	$= 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Zahl
R	$= N_A k_B = 8.3145112 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Gaskonstante
m_{amu}	$= 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	atomare Masseneinheit
$\hbar$	$= h/(2\pi) = 1.054573 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	h : Plancksches Wirkungsquantum

1 bar	$= 10^5 \text{ Pa}$
1 atm	$= 101325 \text{ Pa}$
1 cal	$= 4.1855 \text{ J}$
0 °C	$= 273.15 \text{ K}$

Standardzustand einer reinen Substanz: stabiler Zustand bei $P = 1 \text{ bar}$ und $T = 298.15 \text{ K}$

Einige nützliche Tabellenwerke:

HCP: D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York.

D'Ans-Lax: M. D. Lechner (Hrsg.), *D'Ans-Lax - Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Bände 1 bis 3; Springer Verlag, New York, 1992 bis 1998.

HTTD: D. R. Lide, H. V. Kehiaian, *Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. CRC Press, New York, 1994.

LB: Der LANDOLT-BÖRNSTEIN ist eine umfassende Datensammlung in den Bereichen Physik, Chemie, Biophysik bzw. Biochemie. Die meisten Bibliotheken haben eine gewisse Anzahl der sehr teuren Bände. Zur Zeit gibt es auch einen Internet-Zugang auf den LB (<http://link.springer.de/series/lb/>).

1.3 Erster Hauptsatz

Die innere Energie E eines Systems beinhaltet die verschiedenen kinetischen und potenziellen Beiträge. Dazu zählen Translations-, Rotations-, Vibrations-, elektronische, Kern-, Orts- (Lage-) oder Massebeiträge. Der Absolutwert für E ist schwer zu bestimmen. Daher betrachten die meisten Rechnungen oder Experimente die Änderung von E : $\Delta E = E_{\text{nachher}} - E_{\text{vorher}}$.

Verschiedene Formulierungen des 1. Hauptsatzes:

- (a) Die (innere) Energie eines isolierten Systems ist konstant.
- (b) Verändert sich ein System von einem (Makro-)Zustand in einen anderen auf einem beliebigen adiabatischen Weg, so ist die geleistete Arbeit immer die gleiche, unabhängig von der angewandten Methode.

(c) Mathematische Formulierung:

$$dE = dq + dw . \quad (1.1)$$

Dabei ist dE die differenzielle Änderung der inneren Energie, dq die dem System zugeführte Wärme und dw die am System geleistete Arbeit. Vorzeichenkonvention: „+“ für in das System hinein und „-“ für aus dem System heraus bei positiver Änderung der Variablen. Insbesondere gilt $dw = dw_e - P_{ext}dV$, wobei dw_e irgendeine andere Form der Arbeit außer der Volumenarbeit $-P_{ext}dV$ gegen den externen Druck P_{ext} ist.

Formen der (an dem System geleisteten) Arbeit:

Volumenänderung	$-P_{ext}dV$	äußerer Druck P_{ext} , Volumenänderung dV
Oberflächenänderung	$\gamma d\sigma$	Oberflächenspannung γ , Flächenänderung $d\sigma$
Längenänderung	$f dl$	Spannung f , Dehnung dl
elektrische Arbeit	$q_e d\phi$	elektrische Ladung q_e , Potenzialdifferenz $d\phi$
magnetische Arbeit	$-\vec{M} \cdot d\vec{B}$	Magnetisierung $\vec{M}$, Änderung der magnetischen Feldstärke $d\vec{B}$ (*)

(*) Achtung: Wir verwenden den Buchstaben B für die Feldstärke, die üblicherweise mit H bezeichnet wird, während B sonst die magnetische Induktion bezeichnet!

Anwendungen des 1. Hauptsatzes:

Perpetuum Mobile und 1. Hauptsatz:

Angenommen E ist keine Zustandsfunktion, dann wäre folgendes Experiment möglich. In Abbildung 1.1 durchlaufen wir den Weg 1 von E_A nach E_E und anschließend den Weg 2 von E_E nach E'_A . Dadurch würden wir δE an innerer Energie pro Runde gewinnen – und hätten ein Perpetuum Mobile gebaut!

Innere Energie E und Enthalpie H :

Wir schreiben die innere Energie E als Funktion der Temperatur T und des Volumens V , d.h. $E = E(T, V)$. Daher gilt

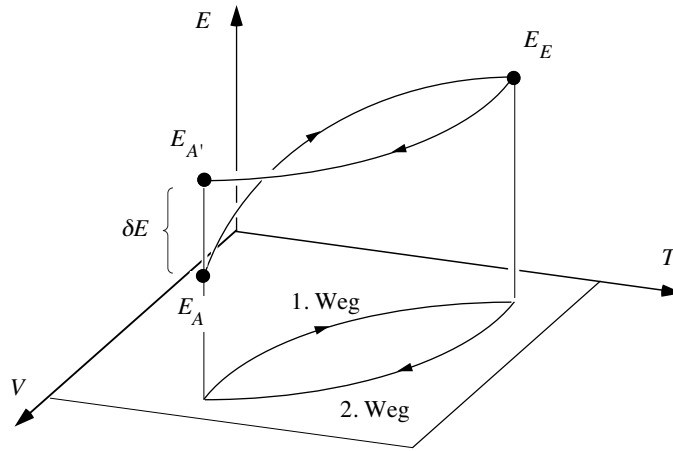


Abbildung 1.1: Mögliches Perpetuum Mobile (aus Referenz [1]).

$$\begin{aligned}
 dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \\
 &\equiv C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV .
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Neben der inneren Energie definieren wir eine zweite nützliche Zustandsfunktion, die Enthalpie $H = H(T, P)$, die statt der thermodynamischen Variable V die thermodynamische Variable P verwendet. Für die Mehrzahl der chemischen Experimente, die bei konstantem Druck ablaufen, sind die Variablen T und P besser geeignet als T und V . Jetzt gilt

$$\begin{aligned}
 dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \\
 &\equiv C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP .
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

C_V bzw. C_P sind die Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen (isochor) bzw. bei konstantem Druck (isobar). Mit einfachen mathematischen Hilfsmitteln¹ lässt sich zeigen:

¹ Mathematische Hilfsmittel: Wir betrachten die Zustandsfunktion $A = A(x, y)$ mit $z = z(x, y)$. Es gilt

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x dy .$$

$$H = E + PV . \quad (1.7)$$

Aufgabe 1: Enthalpie

Leiten Sie von $H = E + PV$ ausgehend die Gl. (1.3) her.

Lösung:

Wir beginnen mit

$$\begin{aligned} dH &= dE + d(PV) \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + PdV + VdP . \end{aligned}$$

Mit

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.8)$$

folgt

$$\begin{aligned} dH &= \left[\underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}_{(\partial E / \partial T)_P - (\partial E / \partial T)_V} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \right] dT \\ &\quad + \left[\underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}_{(\partial E / \partial P)_T} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V \right] dP , \end{aligned}$$

Daher ist

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \quad (1.4)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial z} \right)_y = \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y . \quad (1.5)$$

Und durch Ersetzen von A durch z in Gl. (1.4) folgt

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x . \quad (1.6)$$

wobei $(\partial A/\partial x)_z(\partial x/\partial y)_z = (\partial A/\partial y)_x + (\partial A/\partial x)_y(\partial x/\partial y)_z$ (vgl. (1.4)) verwendet wurde. D.h.

$$\begin{aligned} dH &= \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} [E + PV] \right)_P dT + \left(\frac{\partial}{\partial P} [E + PV] \right)_T dP. \end{aligned}$$

Und dies war zu zeigen.

Aufgabe 2: Elektrische Arbeit

Durch einen Tauchsieder fließt ein Strom I bei einer Spannung ϕ für eine Zeit t . Geben Sie ΔE und ΔH für diesen Prozess an, wenn (a) die Flüssigkeit nicht in Dampf verwandelt wird bzw. (b) die Flüssigkeit vollständig in Dampf (ideales Gas) umgewandelt wird.

Lösung:

(a) $\Delta V = 0$ daher $\Delta E = \Delta q = I\phi t$ und $\Delta H = I\phi t$

(b) $\Delta E = \Delta q - P\Delta V = I\phi t - nRT$ und $\Delta H = I\phi t$

Der Joule-Thompson-Effekt:

Wir betrachten folgendes adiabatisch ablaufende Experiment (vgl. Abbildung 1.2). Zwei Kolben seien durch eine Drossel verbunden. Nun wird Gas aus dem Kolben 1 durch die Drossel in den Kolben 2 „geschoben“. Die Änderung der inneren Energie ist $\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta w$. Δw ist die Summe der Volumenarbeiten $P_1 V_1$ (am System geleistet) und $-P_2 V_2$ (vom System geleistet). Folglich gilt $E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2$ bzw. $\Delta H = 0$, d.h. das Experiment verläuft isenthalpisch.

Interessant bei diesem Experiment ist der Joule-Thompson-Koeffizient

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H. \quad (1.9)$$

Für $\mu_{JT} > 0$ würde das Gas beim Expandieren aus einem leckenden Container abkühlen – gewöhnlich keine Gefahr. $\mu_{JT} < 0$ bedeutet jedoch ansteigende Gastemperatur – und somit ggf. Explosionsgefahr (vgl. Abbildung 1.3)!

Bemerkung: Thermodynamik im eigentlichen Sinn liefert Relationen zwischen den thermodynamischen Zustandsfunktionen, deren Variablen und den entsprechenden abgeleiteten Größen. Systembezogene konkrete Berechnungen erfordern darüber hinaus zusätzliche Informationen wie plausible Entwicklungen (Virialentwicklung) oder mikroskopische Modelle (z.B. van der Waals-Gleichung).

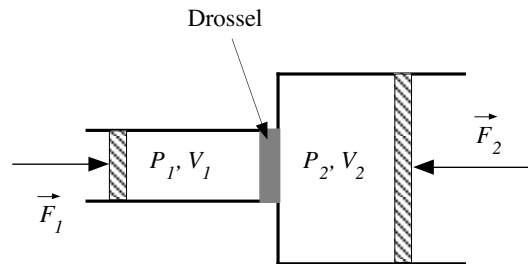


Abbildung 1.2: Schematisches Joule-Thompson-Experiment.

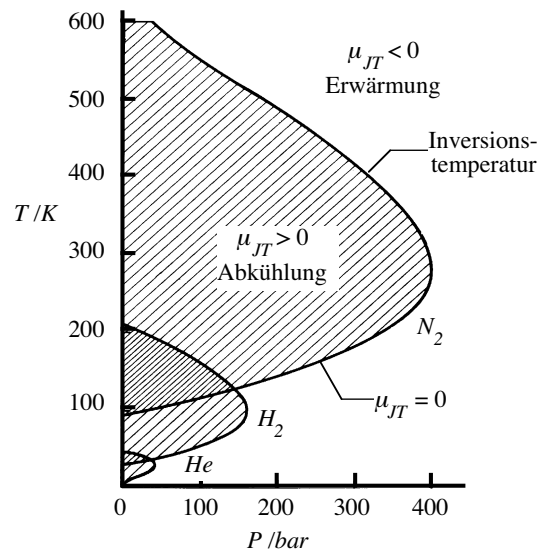


Abbildung 1.3: Joule-Thomson-Koeffizient in der P - T -Ebene für Stickstoff, Wasserstoff und Helium. Inversionstemperatur bedeutet, dass für diese Temperatur $\mu_{JT} = 0$ gilt (Abbildung aus Referenz [1]). Anwendungsbeispiel: Kältemaschine.

Aufgabe 3: Joule-Thompson-Koeffizient

(a) Leiten Sie die folgende Beziehung her:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \mu_{JT}\right) C_P. \quad (1.10)$$

Hierbei sind

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{und} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1.11)$$

der (isobare) thermische Ausdehnungskoeffizient bzw. die (isotherme) Kompressibilität.

(b) Zeigen Sie ausgehend von der Zustandsgleichung ²

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + B_2(T)\rho, \quad (1.12)$$

die die niedrigste Korrektur zum Idealen-Gas-Gesetz ($PV = nRT$) beschreibt, wobei die Größe $B_2(T)$ der zweite Virialkoeffizient ist, dass in führender Ordnung folgende Beziehung gilt:

$$\mu_{JT} = \frac{T^2}{c_P} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{B_2(T)}{T}\right)_P. \quad (1.13)$$

Hier ist $c_P \equiv C_P/N$. Hinweis: Verwenden Sie die Beziehung

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (1.14)$$

die in Aufgabe 5 noch bewiesen wird, um zunächst

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (1.15)$$

herzuleiten.

(c) Mittels Gl. (1.13), den Daten aus Tabelle 1.1 und der Vorabinformation $c_P/R \approx 5/2$ ³ tragen Sie μ_{JT} für Argon graphisch auf, und bestimmen Sie die Inversionstemperatur. Noch

²Unter Zustandsgleichung versteht man den mathematischen Zusammenhang der Größen P , ρ und T bzw. $P = P(\rho, T)$.

³Weiter unten werden wir eine Formel für C_P herleiten. Insbesondere gilt für ein ideales Gas $C_{P,mol} - C_{V,mol} = R$ und $E = (3/2)RT$. Man beachte, dass unter Bedingungen, bei denen C_P stark von der Idealität abweicht, d.h. wenn der 2. Virialkoeffizient zur Beschreibung von C_P nicht mehr ausreicht, die Näherung (1.13) ihre Gültigkeit verliert.

Tabelle 1.1: In Tabellenwerken werden experimentelle Daten oft nicht als „Rohdaten“ angegeben, sondern in Form empirischer Anpassfunktionen wie hier für B_2 ($B_2(T) = \sum_{i=1}^n A(i)[T_o/T - 1]^{i-1}$ mit $T_o = 298.15 \text{ K}$ sowie $A(1) = -0.1598 \cdot 10^2$, $A(2) = -0.5983 \cdot 10^2$, $A(3) = -0.9729 \cdot 10^1$ und $A(4) = -0.1512 \cdot 10^1$). Dazu müssen die Autoren dieser Tabellenwerke die experimentelle Literatur sichten und die Qualität der Daten beurteilen. Die „guten“ Datensätze verschiedener Veröffentlichungen werden dann auf diese Weise zusammengefasst. Solche empirischen Anpassfunktionen sollten allerdings nicht außerhalb ihres getesteten Gültigkeitsbereichs – hier 100 K bis 1000 K – verwendet werden.

T/K	$B_2/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
100	-184
280	-19
460	3
640	13
820	18
1000	21

eine Verständnisfrage: Gl. (1.13) bezieht sich auf konstanten Druck. Bezogen auf unser schematisches Experiment in Abbildung 1.2 – welcher der Drücke P_1 oder P_2 wäre dies?

Lösung:

(a) Mit Gl. (1.3) folgt

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V &= C_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
 &= C_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(V \frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\
 &= C_P + \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T .
 \end{aligned}$$

Außerdem gilt

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -C_P \mu_{JT} , \quad (1.16)$$

sodass

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P - \frac{\alpha_P}{\kappa_T} C_P \mu_{JT} .$$

(b) Aufbauend auf der Lösung zu Aufgabe 1 folgt zunächst

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\
 &= \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V \\
 &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V .
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Mit Gl. (1.12) finden wir in führender Ordnung

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= \frac{V}{T} + \frac{nRT}{P} \left[\rho \left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)_P - B_2 \rho \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \dots \right] \\
 &= \frac{V}{T} + V \rho \left[\left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)_P - B_2 \frac{1}{T} + \dots \right] = \frac{V}{T} + V \rho T \left(\frac{\partial B_2/T}{\partial T}\right)_P .
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

Einsetzen in Gl. (1.17) liefert zusammen mit Gl. (1.16) das gesuchte Resultat. Man beachte, dass für ein ideales Gas $\mu_{JT} = 0$ gilt. D.h. der Joule-Thompson-Effekt ist eine Konsequenz der Wechselwirkung der Gasteilchen.

(c) Die Abbildung 1.4 zeigt die verlangte Auftragung. Wir erhalten eine Inversionstemperatur von ca. 800 K. Die Symbole sind experimentelle Daten zum Vergleich. Zur Verständnisfrage: μ_{JT} ist eine differenzielle Größe und bezieht sich auf eine infinitesimale Druckänderung bei einem von uns gewählten Druck! Hier ist dies ein niedriger Druck, bei dem sich Argon fast ideal verhält (z.B. 1 bar).

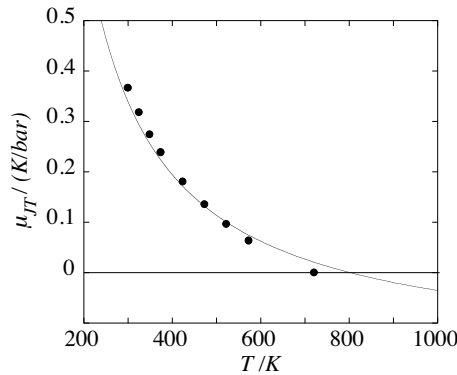


Abbildung 1.4: Auftragung des Joule-Thompson-Koeffizienten im Fall von Argon gegen die Temperatur. Die Inversionstemperatur beträgt ca. 800 K. Die Symbole sind experimentelle Daten bei Normaldruck (1 bar).

Aufgabe 4: Wirkungsgrad des Otto-Zyklus

Für den Kreisprozess in Abbildung 1.5 berechnen Sie den Wirkungsgrad, definiert als (geleistete Arbeit)/(investierte Wärmemenge). Das Gas soll ideal sein.

Lösung:

Die verschiedenen Teilprozesse im Otto-Zyklus sind

$$\begin{aligned}
 1 \rightarrow 2 & : q_{21} = 0 \quad w_{21} = \Delta E_{21} = C_V(T_2 - T_1) \\
 2 \rightarrow 3 & : w_{32} = 0 \quad q_{32} = \Delta E_{32} = C_V(T_3 - T_2) \\
 3 \rightarrow 4 & : q_{43} = 0 \quad w_{43} = \Delta E_{43} = C_V(T_4 - T_3) \\
 4 \rightarrow 1 & : w_{14} = 0 \quad q_{14} = \Delta E_{14} = C_V(T_1 - T_4) .
 \end{aligned}$$

Der Wirkungsgrad ist

$$\frac{w}{q} = \frac{-(\Delta E_{21} + \Delta E_{43})}{q_{32}} = \frac{-C_V(T_2 - T_1) - C_V(T_4 - T_3)}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} .$$

Für die Adiabaten gilt (s. u.)

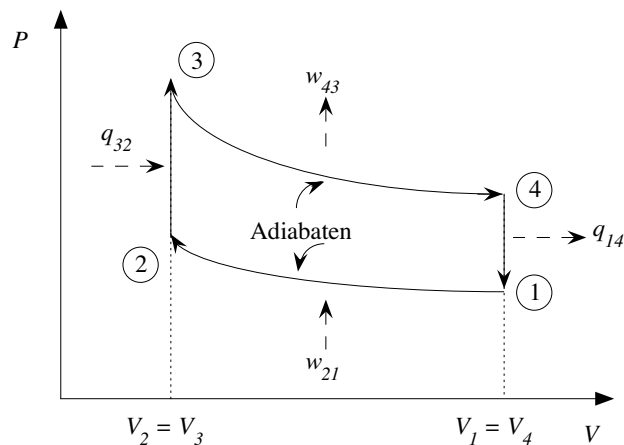


Abbildung 1.5: Der Zyklus des Ottomotors.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R/C_{V,mol}} \quad \text{sowie} \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{R/C_{V,mol}}.$$

Mit $V_2 = V_3$ und $V_1 = V_4$ folgt daraus

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \quad \text{bzw.} \quad T_4 = \frac{T_1 T_3}{T_2}$$

und somit

$$\frac{w}{q} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.19)$$

Je größer dieses Temperaturverhältnis wird, desto näher liegt der Wirkungsgrad bei eins!

Nebenrechnung: Adiabatische Expansion ($V \rightarrow V'$)

$$C_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}_{=0 \text{ (id. Gas)}} dV = \underbrace{-P dV}_{-\frac{nRT}{V} dV}$$

und somit

$$\frac{T'}{T} = \left(\frac{V}{V'}\right)^{R/C_{V,mol}}.$$

1.4 Zweiter Hauptsatz

Die Folgerungen aus dem ersten Hauptsatz machen vom Prinzip der Erhaltung der Energie Gebrauch. Der zweite Hauptsatz integriert die Erfahrungstatsache in die Thermodynamik, dass spontan ablaufende Prozesse immer eine bestimmte Richtung auszeichnen.

Verschiedene Formulierungen des 2. Hauptsatzes:

- (a) Ein Prozess, bei dem nur Wärme einem Reservoir entnommen und vollständig in Arbeit umgewandelt wird, ist nicht möglich.
- (b) Die Entropie eines isolierten Systems nimmt bei einem spontanen Vorgang zu.

(c) Mathematische Formulierung: Für eine Zustandsänderung gilt die Clausiussche Ungleichung

$$dS^{\text{Syst}} \geq \frac{dq^{\text{Syst}}}{T^{\text{Syst}}} , \quad (1.20)$$

wobei das =-Zeichen im Gleichgewicht bzw. für reversible Prozesse gilt. Dann ist die Gl. (1.20) gleichzeitig die Definition der Entropie. Für in isolierten Systemen ($dq^{\text{Syst}} = 0$) spontan ablaufende Prozesse gilt $dS^{\text{Syst}} \geq 0$.

Anwendungen des 2. Hauptsatzes:

Ein nützlicher Kreisprozess:

Wir wollen das Integral von dq/T entlang dem in Abbildung 1.6 gezeigten allgemeinen Kreisprozess betrachten:

$$\begin{aligned} \oint \frac{dq}{T} &= \int_A^E \frac{dq}{T} + \int_E^A \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \\ &= \int_A^E \frac{dq}{T} - \int_A^E \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \\ &= \int_A^E \left(\frac{dq}{T} - dS \right) \stackrel{(1.20)}{\leq} 0 . \end{aligned} \quad (1.21)$$

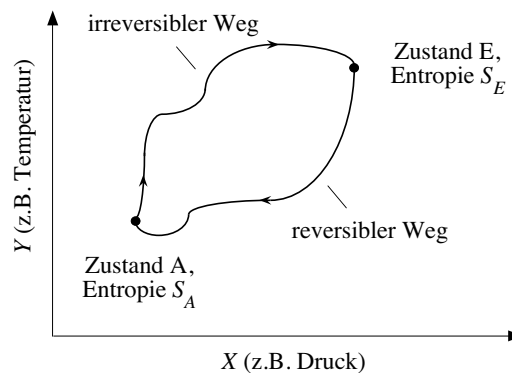


Abbildung 1.6: Integration von dq/T bei einem Kreisprozess. Der Prozess AE ist irreversibel, der Prozess EA ist reversibel.

Insbesondere gilt im Gleichgewicht $\oint dq/T = 0$ und damit ist S eine Zustandsfunktion. Die Größe $1/T$ ist hier ein integrierender Faktor ⁴, da dq selbst kein vollständiges Differenzial ist.

Der Carnotsche Wirkungsgrad:

Abbildung 1.7 illustriert die thermodynamischen Grundlagen von Wärmekraftmaschinen. Wird einem wärmeren Reservoir die Wärmemenge q entzogen, so nimmt seine Entropie um q/T_w ab. Umgekehrt nimmt bei Zufuhr von q' zum kälteren Reservoir dessen Entropie um q'/T_k zu. Solange $T_k < T_w$, ist $\Delta S_{\text{gesamt}} = q'/T_k - q/T_w > 0$. Die Differenz $q - q'$ kann als Arbeit entnommen werden, da der Prozess spontan abläuft, d.h.

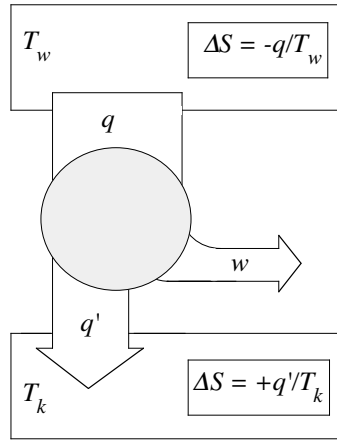


Abbildung 1.7: Die thermodynamischen Grundlagen von Wärmekraftmaschinen.

$$w_{\text{maximal}} = q - q' = q \left(1 - \frac{T_k}{T_w} \right).$$

Der Carnotsche Wirkungsgrad ist definiert durch

$$\frac{w_{\text{maximal}}}{q} = 1 - \frac{T_k}{T_w} \quad (1.22)$$

(vgl. Gl. (1.19) für den Wirkungsgrad des Otto-Zyklus).

⁴Durch Multiplikation mit einem integrierenden Faktor wird aus einem unvollständigen Differenzial ein vollständiges [14]. So wird die betreffende Größe zur Zustandsfunktion.

Kombination des 1. HS und 2. HS – Fundamentalgleichung:

Mit der Clausiusschen Ungleichung gilt für einen reversiblen Prozess ohne Nicht-Volumenarbeit

$$dE = TdS - PdV . \quad (1.23)$$

Da E jedoch eine Zustandsfunktion ist, muss Gl. (1.23) ebenfalls für irreversible Prozesse gelten (im isolierten System). Die Kombination der Gln. (1.23) und (1.7) liefert

$$dH = TdS + VdP . \quad (1.24)$$

Freie Energie E und freie Enthalpie G :

Für ein System bei konstantem Volumen und ohne Nicht-Volumenarbeit gilt nach der Clausiusschen Ungleichung

$$dE - TdS \leq 0 . \quad (1.25)$$

Ebenso gilt bei konstantem Druck und ohne Nicht-Volumenarbeit

$$dH - TdS \leq 0 . \quad (1.26)$$

Dies legt unmittelbar die Definitionen

$$F \equiv E - TS \quad (1.27)$$

und

$$G \equiv H - TS \quad (1.28)$$

nahe, wobei F als Helmholtzsche freie Energie und G als Gibbsche freie Energie oder freie Enthalpie bezeichnet werden⁵. Damit lauten die Gln. (1.25) und (1.26)

$$(dF)_{T,V,\dots} = (dE - TdS)_{T,V,\dots} \leq 0 \quad (1.29)$$

sowie

$$(dG)_{T,P,\dots} = (dH - TdS)_{T,P,\dots} \leq 0 , \quad (1.30)$$

⁵Im Folgenden werden wir F als freie Energie bezeichnen. Ebenso werden wir G lediglich freie Enthalpie nennen.

wobei .. an die ausgeschlossene Nicht-Volumenarbeit erinnern soll. Diese beiden Ungleichungen stellen das wichtigste Resultat der Thermodynamik dar!

Die Maxwell-Relationen:

Für vollständige Differenziale bzw. Zustandsfunktionen gilt die Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen. D.h.

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_y \right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x \right)_y .$$

Angewandt auf die Gln. (1.23) und (1.24) erhalten wir die zwei Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (1.31)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P . \quad (1.32)$$

Die Kombination der Gln. (1.27) und (1.23) liefert

$$dF = -SdT - PdV . \quad (1.33)$$

Entsprechend liefert die Kombination der Gln. (1.28) und (1.24)

$$dG = -SdT + VdP . \quad (1.34)$$

Daraus ergeben sich die zwei weiteren Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (1.35)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T . \quad (1.36)$$

Aufgabe 5: Maxwell-Relationen: $(\partial E / \partial V)_T$, $C_P - C_V$ und κ_s / κ_T

Zeigen Sie

(a)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P ,$$

und geben Sie $(\partial E / \partial V)_T$ für das ideale Gas an.

(b)

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T},$$

und geben Sie $C_P - C_V$ für das ideale Gas an.

(c)

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_P},$$

wobei

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (1.37)$$

die isentropische oder adiabatische Kompressibilität ist.

Lösung:

(a) Aus Gl. (1.23) folgt direkt

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \stackrel{(1.32)}{=} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P.$$

Und für das ideale Gas gilt damit

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial nRT/V}{\partial T} \right)_V - \frac{nRT}{V} = 0.$$

(b)

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_V \stackrel{(1.23)(1.24)}{=} T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \\ &\stackrel{(1.5)}{=} T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \\ &\stackrel{(1.31)(1.36)(1.6)}{=} TV \alpha_P \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \frac{1}{V \kappa_T} \right]. \end{aligned}$$

Zusammen mit Gl. (1.8) bzw.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

folgt

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= TV\alpha_P \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S + \frac{1}{V\kappa_T} \left[\frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \right] \right] \\ &= TV \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T} . \end{aligned}$$

Für das ideale Gas gilt

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{P} \right)_P = \frac{1}{T} \quad \text{sowie} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{nRT}{P} \right)_T = \frac{1}{P}$$

und somit

$$C_P - C_V = \frac{TV}{T^2} P = nR . \quad (1.38)$$

(c)

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \stackrel{(1.8)}{=} -\frac{1}{V} \left[\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}_{V\alpha_P} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}_{-V\kappa_T} \right] .$$

Mit

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &\stackrel{(1.6)}{=} - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \stackrel{(1.24),(1.36)}{=} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right)^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= VT \frac{\alpha_P}{C_P} \end{aligned}$$

und dem Resultat aus Teil (a) folgt

$$\kappa_S - \kappa_T = -TV \frac{\alpha_P^2}{C_P} = -\frac{C_P - C_V}{C_P} \kappa_T .$$

Einfaches Auflösen liefert die Behauptung!

Aufgabe 6: Schallgeschwindigkeit in Gasen und Flüssigkeiten

Eine Schallwelle verursacht kleine orts- und zeitabhängige Druck- und Dichteschwankungen, $\delta P(\vec{r}, t) \ll P$ und $\delta \rho(\vec{r}, t) \ll \rho$, in einem isotropen Medium, d.h.

$$P(\vec{r}, t) = P + \delta P(\vec{r}, t) \quad \text{sowie} \quad \rho(\vec{r}, t) = \rho + \delta \rho(\vec{r}, t) ,$$

wobei P und ρ zeit- und ortsunabhängige Mittelwerte sind. In dieser Aufgabe ist $\rho = mN/V$, wobei m die Masse der Teilchen ist, aus denen das Medium besteht.

Diese Druck- und Dichteschwankungen sind über die adiabatische Kompressibilität gekoppelt, da sie schnell genug ablaufen, sodass kein Wärmeaustausch mit ihnen verbunden ist. Ferner gelten die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot [\rho(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t)] = 0 ,$$

wobei $\vec{u}(\vec{r}, t)$ die Geschwindigkeit eines Massenelements im Medium ist (auch $u(\vec{r}, t)$ soll eine kleine Größe sein), sowie die näherungsweise gültige Bewegungsgleichung

$$\rho(\vec{r}, t) dV \dot{\vec{u}}(\vec{r}, t) \approx -\vec{\nabla} P(\vec{r}, t) dV .$$

Die rechte Seite der letzten Gleichung beschreibt die Kraft auf das Volumenelement dV aufgrund der Druckschwankungen. Man beachte, $\dot{\rho}(\vec{r}, t)$ ist die lokale zeitliche Änderung am Ort $\vec{r}$.

(a) Leiten Sie eine Bewegungsgleichung für $\delta \rho(\vec{r}, t)$ her, wobei Sie nur den führenden Beitrag berücksichtigen sollen. D.h. Produkte kleiner Größen werden gegenüber dem Produkt einer kleinen mit einer großen Größe vernachlässigt.

(b) Bestimmen Sie daraus einen Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit c_s . Wie sieht dieser Ausdruck für ein atomares ideales Gas mit der inneren Energie $E = (3/2)RT$ aus. Vergleichen Sie diesen Ausdruck graphisch mit experimentellen Daten aus Tabelle 1.2.

Lösung:

(a) Die Kontinuitätsgleichung ergibt

$$\dot{\rho}(\vec{r}, t) + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) \approx 0 \quad \text{bzw.} \quad \delta \dot{\rho}(\vec{r}, t) + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) \approx 0 .$$

Aus der Bewegungsgleichung folgt

$$\delta \ddot{\rho}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla}^2 \delta P(\vec{r}, t) \approx 0 .$$

Tabelle 1.2: Schallgeschwindigkeit in Helium (^4He) bei 1 bar bzw. 0.1 MPa aus HTTD (Seite 434).

T/K	c_s/ms^{-1}
3	222
4	185
5	120
10	185
20	264
50	417
100	589
200	833
300	1020
400	1177
500	1316
600	1441
700	1557
800	1664
900	1765
1000	1861
1500	2279

Jetzt kommt $\kappa_S = -(1/V)(\partial V/\partial P)_S$ ins Spiel. D.h.

$$\kappa_S = -\rho \left(\frac{\partial}{\partial P} \rho^{-1} \right)_S \approx \frac{1}{\rho} \frac{\delta \rho(\vec{r}, t)}{\delta P(\vec{r}, t)} .$$

Und damit folgt das gewünschte Resultat:

$$\delta \ddot{\rho}(\vec{r}, t) - \frac{1}{\kappa_S \rho} \vec{\nabla}^2 \delta \rho(\vec{r}, t) \approx 0 .$$

(b) Einsetzen des Lösungsansatzes

$$\delta \rho(\vec{r}, t) = \delta \rho_o \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

in die Bewegungsgleichung liefert die Schallgeschwindigkeit $c_s \equiv \omega/k$:

$$-\omega^2 + k^2 \frac{1}{\kappa_S \rho} = 0$$

bzw.

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{\kappa_S \rho}} . \quad (1.39)$$

Für das atomare ideale Gas gilt

$$\rho \kappa_S = \frac{1}{P} \frac{3/2}{5/2} \frac{mN}{V} = \frac{3}{5} \frac{mN_A}{RT}$$

und damit

$$c_s = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{RT}{mN_A}}. \quad (1.40)$$

Die Abbildung 1.8 zeigt den Vergleich von Gl. (1.40) mit den experimentellen Werten für ^4He bei einem Druck von 1 bar aus HTTD. Oberhalb von ca. 10 K ist die Übereinstimmung nahezu perfekt. Darunter weicht die einfache Theorie ab. Was passiert dort?

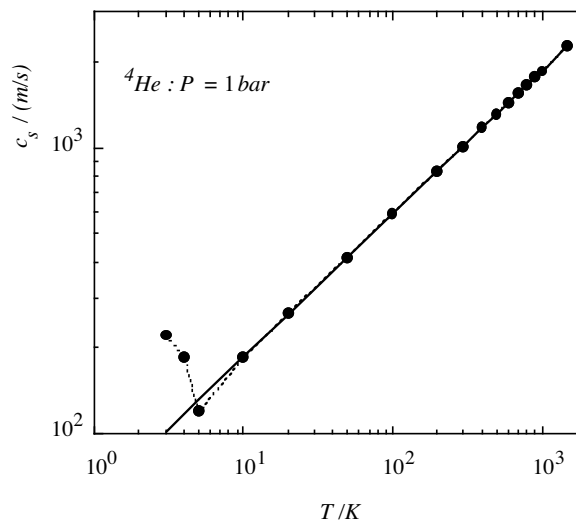


Abbildung 1.8: Schallgeschwindigkeit in Helium. Symbole: Experimentelle Daten; durchgezogene Linie: Gl. (1.40).

Mehrkomponentensysteme und chemisches Potenzial:

Betrachten wir die freie Enthalpie als Funktion nicht nur von T und P , sondern auch als Funktion der stofflichen Zusammensetzung. D.h. $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$, wobei die n_i die Anzahl der Mole des Stoffes i im System sein sollen. Es gilt dann

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, (\neq n_i)} dn_i.$$

Mit der Definition

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,n_2,\dots(\neq n_i)} , \quad (1.41)$$

wobei μ_i das (molare) chemische Potenzial der Komponente i genannt wird, folgt

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_1,n_2,\dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_1,n_2,\dots} dP + \sum_i \mu_i dn_i . \quad (1.42)$$

Insbesondere ist für ein reines System (d.h. eine Komponente) $\mu \equiv \mu_1$ die molare freie Enthalpie. Die Kombination der Gln. (1.27), (1.28), (1.33) und (1.34) zusammen mit Gl. (1.42) liefert

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n_1,n_2,\dots} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n_1,n_2,\dots} dV + \sum_i \mu_i dn_i , \quad (1.43)$$

und damit

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_1,n_2,\dots(\neq n_i)} . \quad (1.44)$$

Bemerkung: Analog zur Herleitung der Maxwell-Relationen (1.35) und (1.36) aus (1.33) und (1.34), können aus (1.42) und (1.43) weitere Maxwell-Relationen hergeleitet werden:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (1.45)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (1.46)$$

und

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,n} = - \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_{T,V} \quad (1.47)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V} \quad (\text{hier lediglich für ein } n) . \quad (1.48)$$

Thermodynamische Größen als homogene Funktionen:

• Euler-Theorem – Sei A eine homogene Funktion vom Grade m , d.h.

$$A(kx_1, \dots, kx_i, \dots) = k^m A(x_1, \dots, x_i, \dots) \quad (1.49)$$

(intensiv: $m = 0$; extensiv: $m = 1$), dann gilt

$$\frac{dA}{dk} = \sum_i \frac{\partial A}{\partial k x_i} \frac{\partial k x_i}{\partial k} = \sum_i \frac{1}{k} \frac{\partial A}{\partial x_i} x_i = m k^{m-1} A(x_1, \dots, x_i, \dots) . \quad (1.50)$$

Für $A = G$ und $x_i = n_i$ folgt mit $m = 1$

$$G = \sum_i n_i \mu_i . \quad (1.51)$$

Insbesondere folgt daraus

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + dn_i \mu_i) .$$

Vergleich mit Gl. (1.42) liefert die Gibbs-Duhem-Gleichung

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 . \quad (1.52)$$

Chemisches Potenzial konkret:

- Chemisches Potenzial einer reinen Substanz (Gas) – Die Abbildung 1.9 zeigt eine reine Flüssigkeit $A(l)$ im Gleichgewicht mit ihrem Dampf $A(g)$. In der Gasphase gilt

$$\begin{aligned} \mu_A(T, P_A^*) &= \mu_A^\circ(T, P_A^\circ) + \frac{1}{n} \int_{P_A^\circ}^{P_A^*} V dP \\ &\stackrel{\text{ideal}}{=} \mu_A^\circ(T, P_A^\circ) + RT \ln \frac{P_A^*}{P_A^\circ} . \end{aligned} \quad (1.53)$$

Der Index $*$ zeigt an, dass es sich um eine reine Substanz handelt. Der Index $^\circ$ zeigt einen Bezugsstandard an.

- Chemisches Potenzial einer reinen Substanz (Flüssigkeit) – Sind Dampf und Flüssigkeit miteinander im Gleichgewicht, so sind ihre chemischen Potenziale gleich:

$$\mu_A^*(l) \stackrel{!}{=} \mu_A^*(g) \stackrel{\text{ideal}}{=} \mu_A^\circ(T, P_A^\circ) + RT \ln \frac{P_A^*}{P_A^\circ} . \quad (1.54)$$

Begründung:

$$\mu_A(g) = \frac{\partial G}{\partial n_A(g)} = \frac{\partial n_A}{\partial n_A(g)} \frac{\partial G}{\partial n_A}$$

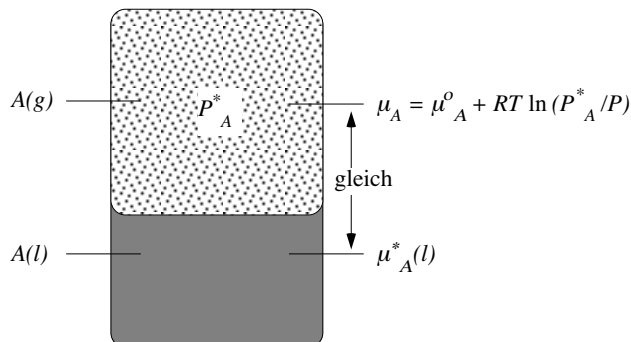


Abbildung 1.9: Eine reine Flüssigkeit $A(l)$ im Gleichgewicht mit ihrem Dampf $A(g)$.

bzw.

$$\mu_A(l) = \frac{\partial G}{\partial n_A(l)} = \frac{\partial n_A}{\partial n_A(l)} \frac{\partial G}{\partial n_A}.$$

Es gilt aber $\partial n_A / \partial n_A(g) = \partial n_A / \partial n_A(l) = 1$. Somit erhalten wir das wichtige Resultat $\mu_A(g) = \mu_A(l)$ bzw. $\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l)$. Man spricht auch vom chemischen Gleichgewicht. Die verallgemeinerte Form lautet

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}. \quad (1.55)$$

Hier bedeuten I und II zwei unterschiedliche Phasen (z.B. Flüssigkeit im Kontakt mit Gas) oder auch Regionen ⁶ (z.B. Gas in Kontakt mit Oberfläche) in einem zusammenhängenden System, das die Komponente i enthält.

• Chemisches Potenzial eines Lösungsmittels – Abbildung 1.10 zeigt eine verdünnte Lösung des Stoffes B im Lösungsmittel A im Gleichgewicht mit ihrem wiederum als ideal angenommenen Dampf. Für diese Situation gibt es zwei nützliche Gesetze:

Dalton'sches Gesetz: Der Gesamtgasdruck P eines idealen Gemisches ist gleich der Summe der Partialdrücke der Komponenten P_i ; $P = \sum_i P_i$ und $P_i = n_i RT/V$.

Raoult'sches Gesetz: $P_A = P_A^* x_A^{(l)}$. D.h. der Partialdruck P_A ist gleich dem Produkt des Dampfdrucks des reinen Lösungsmittels (bei der gleichen Temperatur) multipliziert mit dem Molenbruch des Lösungsmittels der Lösung $x_A^{(l)} = n_A(l)/n(l)$.

⁶Man kann auch so argumentieren: Wäre das chemische Potenzial von i an zwei Orten verschieden, $\mu_i^I \neq \mu_i^{II}$, dann würde aufgrund von $dG = (\mu_i^I - \mu_i^{II})dn \neq 0$ ein Stofftransport stattfinden, bis die Gleichheit und damit $dG = 0$ erreicht ist.

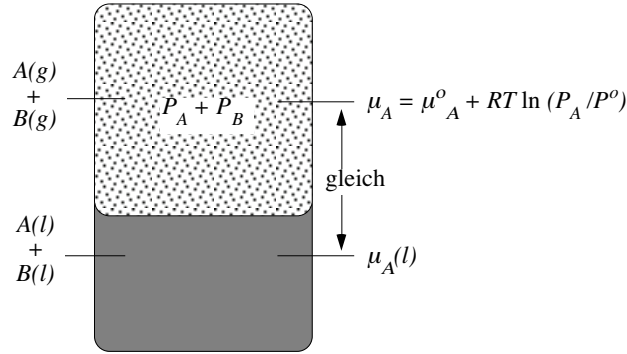


Abbildung 1.10: Eine binäre Mischung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf.

In der Gasphase gilt analog zu Gl. (1.53)

$$\begin{aligned} \mu_A(g) &= \mu_A^o(g) + \frac{1}{n_A} \int_{P_A^o}^{P_A} V dP \\ &\stackrel{\text{Dalton}/dP=dP_A}{=} \mu_A^o(g) + RT \ln \frac{P_A}{P_A^o}. \end{aligned} \quad (1.56)$$

Der Vergleich mit Gl. (1.54) liefert

$$\begin{aligned} \mu_A(g) &= \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} \\ &\stackrel{\text{Raoult}}{=} \mu_A^*(l) + RT \ln x_A^{(l)} = \mu_A(l) \end{aligned} \quad (1.57)$$

mit $x_A^{(l)} + x_B^{(l)} = (n_A(l) + n_B(l))/n(l) = 1$.

Exzessgrößen:

Gl. (1.57) erlaubt sofort die Änderung der freien Enthalpie zu berechnen, wenn zwei ursprünglich ideale, reine, flüssige Substanzen *A* und *B* gemischt werden. Diese freie Mischungsenthalpie ist

$$\begin{aligned} \Delta_M G^{ideal} &= G_{nachher}^{ideal} - G_{vorher}^{ideal} \\ &= n_A(l) \left[\mu_A^*(l) + RT \ln x_A^{(l)} \right] + n_B(l) \left[\mu_B^*(l) + RT \ln x_B^{(l)} \right] \\ &\quad - n_A(l) \mu_A^*(l) - n_B(l) \mu_B^*(l) \\ &= n(l) RT \left[x_A^{(l)} \ln x_A^{(l)} + x_B^{(l)} \ln x_B^{(l)} \right]. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Die entsprechende ideale Mischungsentropie und ideale Mischungsenthalpie sind

$$\Delta_M S^{ideal} = -n(l)R \left[x_A^{(l)} \ln x_A^{(l)} + x_B^{(l)} \ln x_B^{(l)} \right] \quad (1.59)$$

$$\Delta_M H^{ideal} = 0 . \quad (1.60)$$

Zur Beschreibung realer Lösungen verwendet man Exzess-Funktionen G^E bzw. S^E , definiert als

$$G^E = \Delta_M G^{real} - \Delta_M G^{ideal} \quad (1.61)$$

$$S^E = \Delta_M S^{real} - \Delta_M S^{ideal} . \quad (1.62)$$

Nichtideale Systeme – Fugazität und Aktivität:

Für reine nichtideale bzw. reale Gase lautet Gl. (1.53)

$$\mu_A(T, P_A^*) = \mu_A^\circ(T, P_A^\circ) + RT \ln \frac{\gamma'_A P_A^*}{P_A^\circ} . \quad (1.63)$$

Die Größe γ'_A ist der Fugazitätskoeffizient von A zu diesem Standard (d.h. $\gamma'_A = 1$ für das ideale Gas bei der gegebenen Temperatur). Allgemein definiert man die Fugazität f als

$$f = \gamma' P . \quad (1.64)$$

In der Lösung gilt weiterhin Gl. (1.57) in der Form

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} \equiv \mu_A^*(l) + RT \ln a_A^{(l)} .$$

Die Größe $a_A^{(l)}$ ist die Aktivität, und in Analogie mit der Fugazität wird auch hier ein Aktivitätskoeffizient definiert:

$$a_A^{(l)} = \gamma_A x_A^{(l)} . \quad (1.65)$$

Für ein ideales System gilt wieder $\gamma_A = 1$.

Betrachten wir nun den gelösten Stoff B . Es gilt wieder

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{P_B}{P_B^*}$$

(der reine Zustand von B muss nicht unbedingt flüssig sein!). Bei kleinen Konzentrationen verwenden wir das Gesetz von Henry ⁷ und schreiben

$$\mu_B = \underbrace{\mu_B^* + RT \ln(K_B/P_B^*)}_{\equiv \bar{\mu}_B} + RT \ln x_B^{(l)}.$$

Erhöhte Konzentrationen behandeln wir mit der Gleichung

$$\mu_B = \bar{\mu}_B + RT \ln a_B, \quad (1.66)$$

wobei im Grenzfall unendlicher Verdünnung, $x_B^{(l)} \rightarrow 0$, der Aktivitätskoeffizient gegen eins strebt. Gl. (1.66) ist allerdings nicht auf Lösungen beschränkt, sondern kann allgemein verwendet werden. Man sollte nur den korrekten Bezugszustand im Auge behalten.

Aufgabe 7: Bestimmung des Fugazitätskoeffizienten

Wir betrachten ein Gas, dessen Druck durch die Virialentwicklung

$$PV = nRT \left(1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i(T) \rho^{i-1} \right)$$

gegeben ist. Der Fugazitätskoeffizient dieses Gases kann als

$$\gamma' = \exp \left[c_1(P_A - P_A^\circ) + c_2(P_A^2 - P_A^{\circ 2}) + \dots \right]$$

dargestellt werden. Zeigen Sie dies, und drücken Sie dabei die Koeffizienten c_1 und c_2 durch die B_i aus. Hinweis: $(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - \dots$ für $-1 < x < 1$.

Lösung:

Wir gehen von Gl. (1.53) aus und berechnen zuerst $V = V(P)$ durch Umkehrung der obigen Virialreihe. D.h. wir setzen die Entwicklung

$$\rho = z + A_2 z^2 + A_3 z^3 + A_4 z^4 + \dots$$

in

$$z \equiv \frac{P}{k_B T} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots$$

⁷Henry'sches Gesetz: $P_B = K_B x_B^{(l)}$. D.h. der Partialdruck P_B ist proportional dem gelösten Molenbruch $x_B^{(l)} = n_B(l)/n(l)$, wobei K_B die so genannte Henry-Konstante für B (in A) ist.

ein und vergleichen die Koeffizienten. Also

$$z = z + A_2 z^2 + A_3 z^3 + \dots + B_2 (z + A_2 z^2 + \dots)^2 + B_3 (z + \dots)^3 + \dots$$

und damit

$$\begin{aligned} A_2 &= -B_2 \\ A_3 &= 2B_2^2 - B_3 \\ &\vdots \end{aligned}$$

Das Integral in Gl. (1.53) lautet jetzt

$$\begin{aligned} \int_{P^\circ}^P V dP &= N \int_{P^\circ}^P \rho^{-1} dP = nRT \int_{P^\circ}^P \frac{dz}{z + A_2 z^2 + A_3 z^3 + \dots} \\ &= nRT \int_{P^\circ}^P \frac{dz}{z} (1 - A_2 z + (A_2^2 - A_3) z^2 + \dots) \\ &= nRT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \exp \left[-A_2 (P - P^\circ) + \frac{A_2^2 - A_3}{2} (P^2 - P^{\circ 2}) + \dots \right] \right). \end{aligned}$$

Damit erhalten wir schließlich

$$\gamma' = \exp \left[B_2 (P - P^\circ) + \frac{B_3 - B_2^2}{2} (P^2 - P^{\circ 2}) + \dots \right]. \quad (1.67)$$

Anwendungen von $\mu_A^I = \mu_A^{II}$:

Die Systeme in den folgenden Anwendungsbeispielen sind ideal. Die Verallgemeinerung zu realen Systemen sollte aber klar sein.

- Siedepunktserhöhung – Wir betrachten eine Lösung mit $x_A^{(l)} \gg x_B^{(l)}$ bei konstantem Druck. Umformen der Gl. (1.57) ergibt

$$x_B^{(l)} \approx -\frac{\mu_A(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta G_{\text{Verd.,mol}}}{RT},$$

wobei $\Delta G_{\text{Verd.,mol}}$ eine molare freie Verdampfungsenthalpie ist, bzw.

$$\delta x_B^{(l)} \approx -\delta \frac{\Delta G_{\text{Verd.,mol}}}{RT} = \frac{\Delta H_{\text{Verd.,mol}}}{RT_{\text{Siede}}^2} \delta T.$$

Die letzte Gleichung verwendet die Gibbs-Helmholtz-Gleichung⁸, d.h.

$$\delta T \approx \frac{RT_{Siede}^2}{\Delta H_{Verd.,mol}} \delta x_B^{(l)} . \quad (1.69)$$

Dies bedeutet, dass am Siedepunkt T_{Siede} der reinen Substanz A (d.h. $\delta x_B^{(l)} = 0$) die Zugabe einer geringen Stoffmenge $\delta x_B^{(l)}$ den Siedepunkt erhöht, $\delta T = T - T_{Siede} > 0$, weil $\Delta H_{Verd.,mol} > 0$.

• Gefrierpunktniedrigung – Wir betrachten ein Festkörper mit $x_A^{(l)} \gg x_B^{(l)}$ bei konstantem Druck. Umformen der Gl. (1.57) ergibt jetzt

$$x_B^{(l)} \approx -\frac{\mu_A(f) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta G_{Schmelz,mol}}{RT} ,$$

und daher

$$\delta T = T - T_{Schmelz} \approx -\frac{RT_{Schmelz}^2}{\Delta H_{Schmelz,mol}} \delta x_B^{(l)} . \quad (1.70)$$

Hier ist $T_{Schmelz}$ die Schmelztemperatur des reinen Festkörpers, und es gilt $\Delta H_{Schmelz,mol} > 0$.

• Osmotischer Druck – Die Messung des osmotischen Drucks Π ist in Abbildung 1.11 illustriert. Ansatzpunkt ist die Gleichheit der chemischen Potenziale des Lösungsmittels A bei konstanter Temperatur, d.h.

$$\begin{aligned} \mu_A^*(l; P) &= \mu_A(l; P + \Pi, x_A^{(l)}) \\ &= \mu_A^*(l; P + \Pi) + RT \ln x_A^{(l)} \\ &= \mu_A^*(l; P) + \int_P^{P+\Pi} \underbrace{\frac{\partial V^*}{\partial n_A}}_{=V_{A,mol}^*} dP + RT \ln x_A^{(l)} \\ V_{A,mol}^* &\approx \text{unabh. v. } P \\ &\mu_A^*(l; P) + V_{A,mol}^* \Pi + RT \ln x_A^{(l)} . \end{aligned} \quad (1.71)$$

Mit $V = n_A(l)V_{A,mol}^*$ (Wie kommt man darauf?) ergibt sich die van't Hoffsche Gleichung:

$$\Pi V \approx n_B(l)RT . \quad (1.72)$$

⁸Gibbs-Helmholtz-Gleichung: Kombination der Gln. (1.28) und (1.34) ergibt $G = H + T(\partial G/\partial T)_P$ und damit $(\partial[G/T]/\partial T)_P = -H/T^2$ bzw.

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} . \quad (1.68)$$

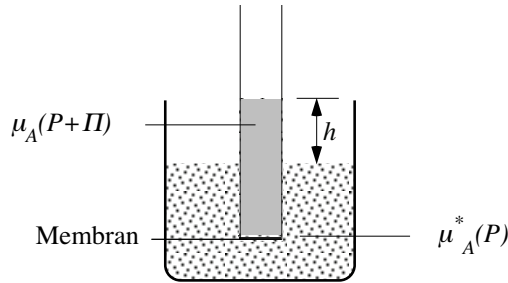


Abbildung 1.11: Schematik zum osmotischen Druck und ein einfaches Messprinzip – Osmotischer Druck Π = Gewichtskraft der Flüssigkeitssäule der Höhe h pro Querschnitt des Rohres. Die Membran ist lediglich für das Lösungsmittel durchlässig, d.h. sie ist semipermeabel. Im Rohr befindet sich somit Lösung, während außerhalb nur das reine Lösungsmittel vorhanden ist.

Die Abbildung 1.12 zeigt den osmotischen Druck einer wässrigen Rohrzuckerlösung (Saccharose) bei 273 K. In dieser besonderen Auftragung ist der Schnittpunkt (der durchgezogene Linie) mit der y-Achse gleich der inversen Molmasse M_B von Saccharose in kg. Hier erhalten wir $M_B \approx 0.33 \text{ kgmol}^{-1}$ (tatsächlicher Wert: $M_B \approx 0.34 \text{ kgmol}^{-1}$). Mithilfe der Osmose lässt sich die mittlere Masse der gelösten Teilchen bestimmen. Die Abweichung vom van't Hoff'schen Gesetz tritt auf, wenn die Saccharosemoleküle miteinander wechselwirken. Diese Wechselwirkung haben wir bisher nicht berücksichtigt, d.h. wir verwenden einen Aktivitätskoeffizienten von Eins. Eine Konzentration von 100 g/l entspricht aber einem mittleren Molekülabstand von ca. 18 Å; bei 200 g/l sind es noch ca. 14 Å. Saccharose selbst hat eine Ausdehnung von ca. 8-10 Å. D.h. die Abweichung ist nicht verwunderlich. Ähnlich wie wir es schon bei Gasen gesehen haben, lässt sich die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Drucks als Virialentwicklung ausdrücken. Der erste Koeffizient dieser Entwicklung liefert beispielsweise Informationen bzgl. des molekularen Volumens des gelösten Stoffes in Lösung.

- Löslichkeit – Die Lösung von B in A soll gesättigt sein. Es gilt daher

$$\mu_B^*(f) = \mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B^{(l)} . \quad (1.73)$$

D.h.

$$\ln x_B^{(l)} = - \frac{\mu_B^*(l) - \mu_B^*(f)}{RT} \quad (1.74)$$

Gibbs-Helmholtz $\approx - \frac{\Delta H_{\text{Schmelz}, \text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{Schmelz}}} \right) .$

$x_B^{(l)}$ ist der gelöste Molenbruch der Substanz B im Gleichgewicht mit ihrem Festkörper (f).

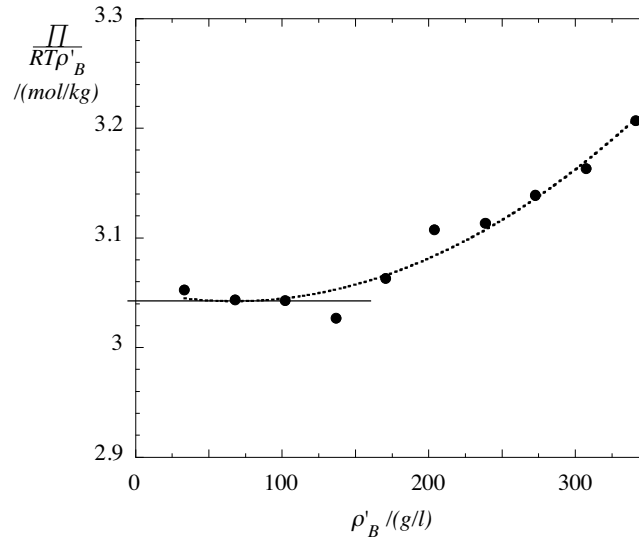


Abbildung 1.12: Osmotischer Druck einer wässrigen Rohrzuckerlösung bei 273 K. Man beachte $n_B/V = \rho'_B/M_B$, wobei M_B die Molmasse des gelösten Stoffes und ρ'_B seine (Massen-)Dichte sind. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung nach van't Hoff, während die gestrichelte Linie eine Anpassung durch ein Polynom darstellt.

• Nernstscher Verteilungssatz – Wir betrachten das Verteilungsgleichgewicht eines Stoffes B in zwei nur wenig mischbaren Lösungsmitteln A und C (etwa Benzin und Wasser). Es gilt wieder

$$\mu_B(l_A) = \mu_B(l_C) = \mu_B(g) \stackrel{(1.56)}{=} \mu_B^\circ(g) + RT \ln \frac{P_B}{P_B^\circ}. \quad (1.75)$$

Nach dem Gesetz von Henry ist $P_B = K_B(A)x_B^{(l)}(A) = K_B(C)x_B^{(l)}(C)$ und daher

$$\frac{x_B^{(l)}(A)}{x_B^{(l)}(C)} = \frac{K_B(C)}{K_B(A)} = \text{konstant} \quad (1.76)$$

für T und P konstant. Dies ist ein spezieller Fall des Nernstschen Verteilungssatzes.

Aufgabe 8: Korrekturen zur van't Hoff'schen Gleichung

In einer Referenz⁹ stieß ich auf folgende Gleichung für den osmotischen Druck einer realen Lösung:

$$RT \ln a_A^{(l)} = -\Pi V_{A,mol}^* + \Pi^2 V_{A,mol}^* \kappa_T .$$

Wie kommt der Autor auf diese Gleichung, und ist sie korrekt?

Lösung:

Wir nehmen hier an, dass $V_{A,mol}^*$ nicht unabhängig vom Druck ist, sondern der linearen Entwicklung

$$V_{A,mol}^*(P) = V_{A,mol}^*(P_o) + \left(\frac{\partial V_{A,mol}^*(P)}{\partial P} \right)_{P=P_o} (P - P_o)$$

genügt, wobei P_o irgendein geeigneter Referenzdruck ist. Die Ableitung kann umgeschrieben werden gemäß

$$\frac{\partial V_{A,mol}^*(P)}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial V_A^*(P)}{\partial n_A} = \frac{\partial}{\partial n_A} \frac{\partial V_A^*(P)}{\partial P} = -\kappa_T V_{A,mol}^* .$$

κ_T ist hier die Kompressibilität des reinen Lösungsmittels. Integration von

$$V_{A,mol}^*(P) = V_{A,mol}^*(P_o) - \kappa_T(P_o) V_{A,mol}^*(P_o) (P - P_o)$$

liefert

$$\begin{aligned} \int_{P_o}^{P_o+\Pi} dP \quad & [V_{A,mol}^*(P_o) - \kappa_T(P_o) V_{A,mol}^*(P_o) (P - P_o)] \\ &= V_{A,mol}^*(P_o) \Pi - \kappa_T(P_o) V_{A,mol}^*(P_o) \left[\Pi P + \frac{1}{2} \Pi^2 - P_o \Pi \right] \\ \stackrel{P_o=P}{=} & V_{A,mol}^*(P) \Pi - \frac{1}{2} \kappa_T(P) V_{A,mol}^*(P) \Pi^2 \end{aligned}$$

und somit

$$RT \ln a_A^{(l)} = -\Pi V_{A,mol}^*(P) + \frac{1}{2} \Pi^2 V_{A,mol}^*(P) \kappa_T(P) .$$

⁹K. Kubo (1981) *Thermodynamic properties of Poly(γ -benzyl-L-glutamate) solutions over the entire concentration range*. Molecular Crystals Liquid Crystals **74**, 71

Bis auf den Faktor 1/2 können wir so das Ergebnis aus der Literatur nachvollziehen. Zu beachten ist allerdings, dass für Flüssigkeiten die Kompressibilität klein ist (ca. einige 10^{-5} bar^{-1}), sodass in solchen Fällen diese Korrektur bei osmotischen Drücken der Größenordnung 10 bar keine Rolle spielt. In Abbildung 1.12 entspricht die höchste Konzentration ca. 25 bar.

Massenwirkungsgesetz:

Wir betrachten die folgende mathematische Form einer chemischen Reaktionsgleichung:

$$\sum_j \nu_j S_j = 0 .$$

Dabei läuft j über alle beteiligten Edukte und Produkte S_j mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_j (positiv für Produkte; negativ für Edukte). Im Gleichgewicht gilt

$$0 = dG = \sum_j \nu_j \mu_j d\xi .$$

$\nu_j d\xi$ ist die jeweilige umgesetzte differenzielle Stoffmenge. Mit Gl. (1.66) für die chemischen Potenziale folgt unmittelbar

$$\Delta_r G \equiv \sum_j \nu_j (\bar{\mu}_j + RT \ln a_j) = \Delta_r \bar{G} + RT \ln \prod_j a_j^{\nu_j} = 0$$

bzw. das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_j a_j^{\nu_j} = \exp \left[-\frac{\Delta_r \bar{G}(T, P)}{RT} \right] \equiv K . \quad (1.77)$$

K ist hier die Gleichgewichtskonstante und

$$\Delta_r \bar{G}(T, P) = \bar{G}_{r, \text{Produkte}}(T, P) - \bar{G}_{r, \text{Edukte}}(T, P) .$$

Aufgabe 9: Mizellenbildung und CMC

Die Wirkung von Seifen beruht auf ihrer amphiphilen Molekularstruktur. D.h. ein Teil eines Seifenmoleküls ist sehr gut wasserlöslich (durch polare Gruppen). Der andere Teil löst sich gut in Schmutz bzw. Fett (durch unpolare Gruppen bzw. Kohlenwasserstoffketten). Insgesamt bilden Seifen oder Tenside auf diese Weise eine vermittelnde Grenzschicht zwischen diesen

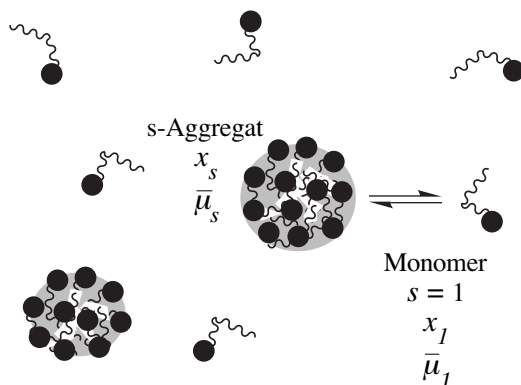


Abbildung 1.13: Gleichgewicht zwischen Monomeren und mizellaren Aggregaten in Lösung. Monomere bestehen aus polaren Köpfen und unpolaren Schwänzen. Die Köpfe liegen an der Aggregatoberfläche zum Wasser hin und verbergen so die wesentlich weniger wasserlöslichen Schwänze. Hier bedeutet s die so genannte Aggregationszahl; x_1 ist der Molenbruch der freien Monomere; x_s ist der Molenbruch derjenigen Monomere, die in Aggregaten der Größe s gebunden sind.

normalerweise nicht mischbaren Komponenten. Hat man nur Tenside in wässriger Lösung ohne Schmutz, so passiert Folgendes: Bei sehr niedrigen Tensidkonzentrationen liegen die Tensidmoleküle einzeln gelöst vor. Bei Erreichen einer in der Regel sehr scharfen Schwellenkonzentration, der *CMC* (*critical micelle concentration*), bilden sich dagegen Aggregate, in deren Inneren die Tensidmoleküle ihre wasserabweisenden Kohlenwasserstoffketten verbergen können (vgl. Abbildung 1.13).

(a) Betrachten Sie die Bildung einer Mizelle als „chemisches Reaktionsgleichgewicht“ und verwenden Sie die Reaktionsgleichung $sM \rightleftharpoons A_s$, wobei $M = A_1$ für Monomer steht und A_s für s -Aggregat bzw. s -Mizelle (Welche Approximation machen Sie hier?). Mit der Annahme $a_1 \approx x_1$ bzw. $a_s \approx x_s/s$ (Warum ist dies gerechtfertigt und warum $a_s \approx x_s/s$ und nicht $a_s \approx x_s$ für $s > 1$?) zeigen Sie, dass

$$x_s = s(x_1 e^{\alpha})^s \quad (1.78)$$

gilt. Wofür steht α , und welche physikalische Bedeutung hat es?

In der Regel existiert eine minimale Aggregatgröße $s_{\min} = m$, unterhalb der es keine Aggregate gibt (Warum sollte es so ein m geben?). Im Rest dieses Aufgabenteils jedoch betrachten wir keine gewöhnlichen Mizellen, sondern linearer Aggregate oder auch „Gleichgewichtspolymere“¹⁰. Deren Monomere haben in der Regel Scheibenform, sodass schon der Kontakt von nur zwei Monomeren enthalpisch günstig sein kann. Für diesen Fall, also $m = 2$, berechnen Sie die mittlere Aggregationszahl $\langle s \rangle$ sowie die mittlere Aggregatmasse M_A (Monomermasse = 1). Gehen Sie dabei davon aus, dass $s\alpha$ proportional zur Zahl der Monomer-

¹⁰(Engl.: *equilibrium polymer*) Der Begriff Polymer wird in Kapitel 8 eingeführt.

Monomer-Kontakte im Aggregat ist, d.h. $\alpha = \alpha_o(T)(s-1)/s$. Schließen Sie die Monomere bei den Mittelwertbildungen mit ein.

(b) Es sei x der Monomergesamtolenbruch gegeben durch $x = x_1 + \sum_{s=m}^{\infty} x_s$ (Welche physikalische Bedeutung hat die Größe $\sum_{s=m}^{\infty} x_s$?). Tragen Sie x_1 und $\sum_{s=m}^{\infty} x_s$ als Funktionen von x auf: (i) für $\alpha = 1$ und $m = 5$; (ii) für $\alpha = 1$ und $m = 50$; (iii) für $\alpha = 4$ und $m = 50$. D.h. hier wird eine eventuelle s -Abhängigkeit von α vernachlässigt. Diskutieren Sie das Resultat. Begründen Sie außerdem, warum

$$x^{CMC} \approx e^{-\alpha} \quad (1.79)$$

eine gute Näherung für die CMC (ausgedrückt als Molenbruch x_{CMC}) bei großen m ist. Unter der Annahme, dass α extensiv bezüglich der Zahl n der CH_2 -Einheiten im Schwanzteil des amphiphilen Moleküls $SO_4^- Na^+ - C_n H_{2n+1}$ ist, bestimmen Sie α/n aus der Auftragung folgender experimentell bestimmter $CMCs$: 130 mM bei $n = 8$; 33.2 mM bei $n = 10$; 8.1 mM bei $n = 12$ und 2.0 mM bei $n = 14$.

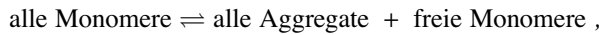
(c) Skizzieren Sie den osmotischen Druck einer Tensidlösung als Funktion der Tensidkonzentration basierend auf der hier entwickelten Modellvorstellung.

Lösung:

(a) Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$\frac{a_s}{a_1^s} = \exp \left[-\frac{\Delta_r \tilde{G}(T, P)}{RT} \right] = (e^\alpha)^s$$

mit $-\alpha \equiv \Delta_r \tilde{G}(T, P)/(sRT)$. $-\alpha$ ist somit die freie Mizellbildungsenthalpie pro Monomer. Dies setzt voraus, dass die Gesamtreaktion,



in unabhängige Teilreaktionen zerfällt. Bei niedrigen Konzentrationen gilt ferner $a_1 \approx x_1$ bzw. $a_s \approx x_s/s$, womit sofort die gewünschte Gl. (1.78) folgt. Es gilt $a_s \approx x_s/s$ und nicht $a_s \approx x_s$, da sich a_s auf die s -Mizellen bzw. deren Molenbruch und nicht (!) auf den Monomermolenbruch x_s bezieht.

Für die mittlere Aggregationszahl gilt

$$\langle s \rangle = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} s x_s}{\sum_{s=1}^{\infty} x_s} = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} s^2 \beta^s}{\sum_{s=1}^{\infty} s \beta^s}$$

mit $\beta = x_1 e^{\alpha_o}$. Mit dem Trick $\sum_{s=1}^{\infty} s \beta^s = (\beta d/d\beta) \sum_{s=1}^{\infty} \beta^s$ lassen sich die Summen in gewöhnliche geometrische Reihen vereinfachen. Es gilt dann

$$\langle s \rangle = \frac{1 + \beta}{1 - \beta}.$$

Bei normalen Kopf-Schwanz-Amphiphilen ist die Annahme einer minimalen Aggregationszahl sinnvoll, da bei zu kleinen s keine geschlossene Mizellenoberfläche aufgebaut werden kann. Solche offenen Aggregate sind wesentlich weniger stabil. Aber hier, wie schon gesagt, bedingt die molekulare Scheibenform der Monomere ein davon abweichendes Aggregationsverhalten. Für die mittlere Aggregatmasse gilt analog

$$M_A = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} s x_s / s}{\sum_{s=1}^{\infty} x_s / s} = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} s \beta^s}{\sum_{s=1}^{\infty} \beta^s} = \frac{1}{1 - \beta}.$$

Man beachte, dass die Masse der Aggregate gemäß x_s/s verteilt ist!

(b) Die Größe $x_A \equiv \sum_{s=m}^{\infty} x_s$ ist der Monomermolenbruch der in Mizellen aller Größen gebundenen Monomere. Wie eben, aber mit $\beta = x_1 e^\alpha$ (!), gilt

$$x_A = \sum_{s=m}^{\infty} x_s = \beta^m \frac{m - (m-1)\beta}{(1 - \beta)^2}.$$

Wir setzen dies in $x = x_1 + x_A$ ein und lösen numerisch nach x_1 bei gegebenen x , α und m . Ein entsprechendes *Mathematica*-Beispiel ¹¹ ist in Abbildung 1.14 zu sehen - zusammen mit den verlangten Auftragungen.

Wir hatten gesehen, dass $x_A \propto \beta^m = (x_1 e^\alpha)^m$. Für kleine x gilt $x_1 \propto x$, wobei wir die Konstanz von α annehmen. D.h. mit zunehmendem x wächst x_1 und damit β zunächst an. Gleichzeitig gilt $x_A \approx 0$. Dies folgt aus $x_A < x \leq 1$, denn damit muss auch $\beta < 1$ gelten und somit ist $\beta^m \ll 1$ für große m . Sobald aber $\beta \geq 1$ wäre, würde x_A unphysikalisch divergieren. D.h. $x_1 \approx e^{-\alpha}$ ist ein Schwellenwert, jenseits dessen zusätzliche Monomere nicht frei sein können – die *CMC* ist erreicht.

Die Abbildung 1.15 zeigt die Auftragung der experimentellen Daten aus Referenz [15]. Hier gilt $CMC \propto x_{CMC}$ und damit $\ln CMC = -(\alpha/n)n + \text{Konstante}$. Die gute Anpassung bestätigt unser bisheriges Modell der Mizellenbildung. Der positive Wert von α/n (negatives $\Delta_r \tilde{G}$) zeigt zudem an, dass die CH_2 -Einheiten sich innerhalb der Mizelle wohler fühlen als außerhalb.

(c) Nach der van't Hoff'schen Gleichung (Gl. (1.72)) ist der osmotische Druck bei niedrigen Konzentrationen proportional zum Molenbruch des gelösten Stoffes. D.h. er wird proportional zur Tensidkonzentration ansteigen. Jenseits der *CMC* erhöht sich zwar weiterhin die Konzentration, aber gemäß unserem Modell bleibt die Zahl der freien Monomere konstant, und es bilden sich stattdessen Aggregate. Dies bedeutet, die relevante Teilchenzahl, und dies sind insbesondere die freien Monomere und nur zu einem geringeren Teil die vergleichsweise wenigen Aggregate, bleibt jenseits der *CMC* fast konstant – und damit auch der osmotische Druck (vgl. Abbildung 1.16).

¹¹Ich verwende die Version 4 des algebraischen Computerprogramms *Mathematica* (www.wolfram.com).

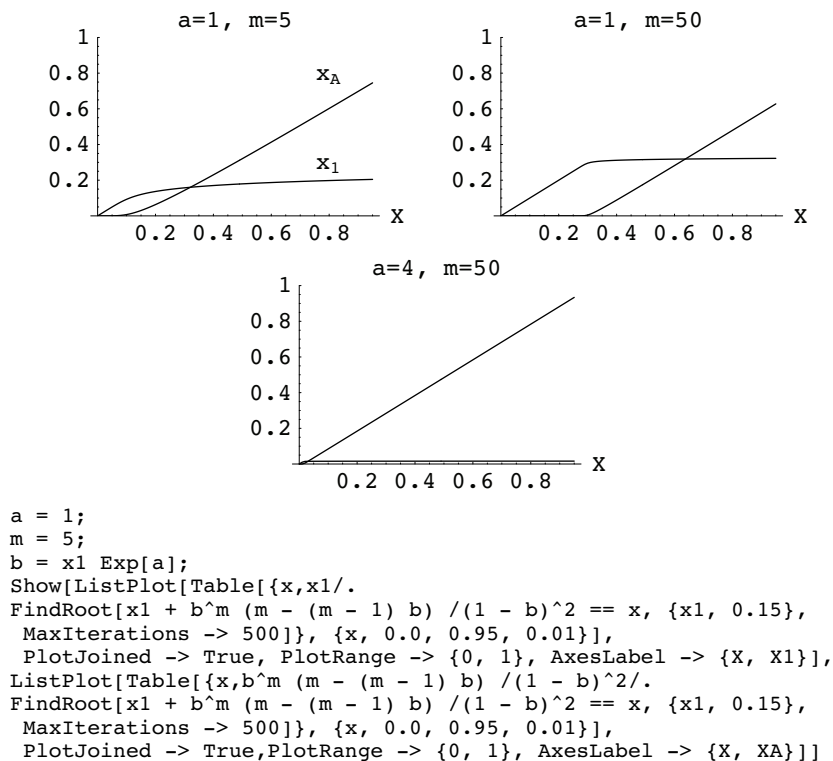


Abbildung 1.14: Oben: Auftragung von x_1 und x_A gegen x . Man beachte: Mit zunehmendem m wird die CMC schärfer. Für $m \leq 5$ dagegen kann man kaum von einer CMC sprechen. Typische m -Werte realer Mizellen liegen bei ca. 50 bis 70. Nach der CMC bleibt x_1 fast konstant. D.h. zusätzliche Monomere bilden dort fast nur Mizellen. Mit zunehmendem α (hier a) wird die CMC stark zu kleineren Konzentrationen hin verschoben. Unten: *Mathematica*-Programm zur Erzeugung der Auftragungen.

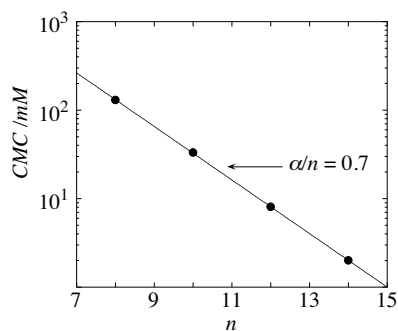


Abbildung 1.15: Experimentelle Daten für die CMC von $\text{SO}_4^- \text{Na}^+ - \text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ vs. n aus Referenz [15].

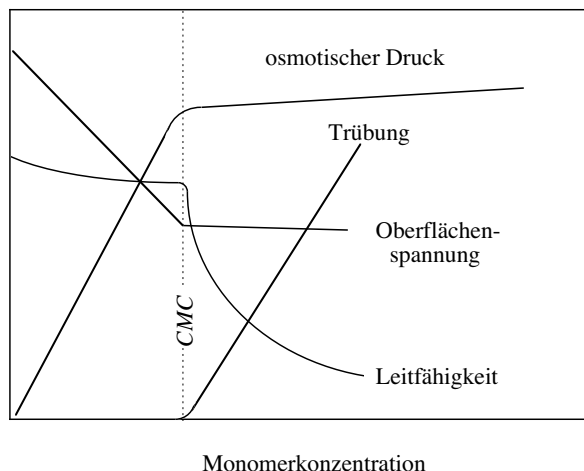


Abbildung 1.16: Messung der *CMC* mit verschiedenen Methoden. Der Kurvenverlauf reflektiert die Sensibilität der experimentellen Methoden bzgl. der freien Monomere bzw. Aggregate.

Hier endet die Aufgabe – nicht jedoch die Mizellen-Geschichte. Einerseits fehlt uns ein mikroskopisches Modell der Größe α basierend auf der Molekularstruktur des Monomers und des Wassers, denn wir wissen noch fast nichts über die Form und das Wachstum der Mizellen. Einiges dazu findet man in den Referenzen [15] und [16]. Andererseits wechselwirken die jenseits der *CMC* gebildeten Mizellen und bilden je nach Monomerarchitektur komplexe Strukturen und Phasen. Diese sind immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung.

Phasenkoexistenz:

12

- Gibbsche Phasenregel – Frage: Welches ist die Zahl Z der frei wählbaren Freiheitsgrade $(P, T, x_i, \dots)$, wenn π Phasen, die K Komponenten enthalten, koexistieren? Antwort:

$$Z = K - \pi + 2 . \quad (1.80)$$

Begründung: (a) Das System hat insgesamt $\pi(K-1)+2$ Variablen. D.h. die unabhängigen $K-1$ Molenbrüche plus T plus P . (b) Gleichheit der chemischen Potenziale $\mu_i^{Phase1} = \mu_i^{Phase2} = \dots = \mu_i^{Phasen}$ ergibt $(\pi - 1)$ Gleichungen für jede der $i = 1, \dots, K$ Komponenten – also insgesamt $(\pi - 1)K$ Gleichungen. Die Differenz ergibt die Phasenregel.

Beispiel: Die Abbildung 1.17 zeigt das schematische Phasendiagramm eines Systems, bestehend aus nur einer Komponente ($K = 1$) als Projektionen auf die P - T - und P - V -Ebenen. Am

¹²Wir werden Phasenübergänge noch im Detail in einem separaten Kapitel besprechen.

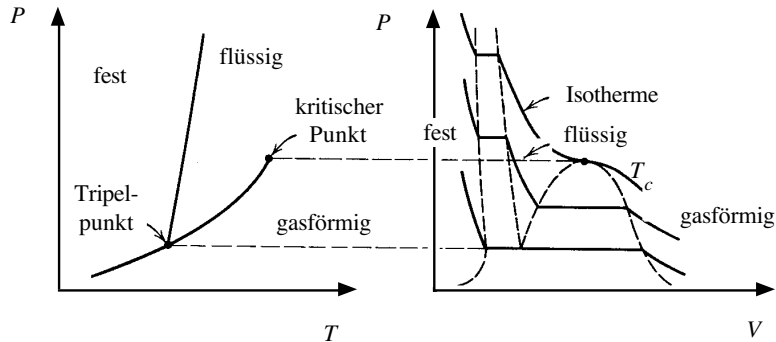


Abbildung 1.17: P - T - und P - V -Projektionen des Phasendiagramms eines Einkomponentensystems.

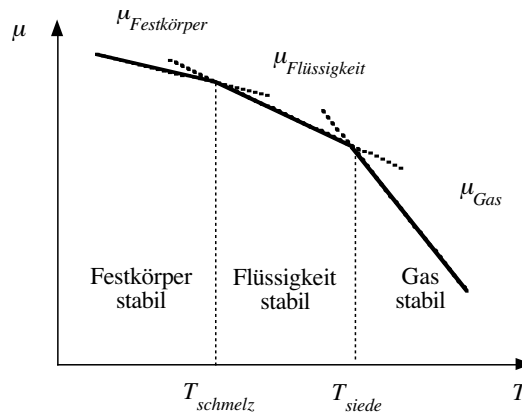


Abbildung 1.18: Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale der festen, flüssigen und gasförmigen Phase einer Substanz. Stabil ist die Phase mit dem kleinsten chemischen Potenzial.

Tripelpunkt beispielsweise ist $\pi = 3$ und daher für $K = 1$ die Zahl der frei wählbaren Freiheitsgrade $Z = 0$. Der Tripelpunkt ist also ein sehr spezieller Punkt, der nicht durch äußere Einflüsse verschoben werden kann. Anders ist dies ober- oder unterhalb des Tripelpunktes. Dort gilt $Z = 1$, und daher kann der Phasenübergang durch die Wahl von T oder P beeinflusst werden. Stabil ist die Phase mit der jeweils minimalen freien Enthalpie (vgl. Abbildung 1.18). Abbildung 1.19 illustriert außerdem, dass selbst vermeintlich einfache Substanzen komplexe Phasendiagramme haben können.

• Clapeyronsche Gleichung – In einem Punkt auf einer Linie des P - T -Phasendiagramms in Abbildung 1.17 gilt $\mu^I = \mu^{II}$. Analog gilt für eine Variation entlang einer Phasengrenzlinie $d\mu^I = d\mu^{II}$. Mit Gl. (1.34) heißt dies

$$-S_{mol}^I dT + V_{mol}^I dP = -S_{mol}^{II} dT + V_{mol}^{II} dP.$$

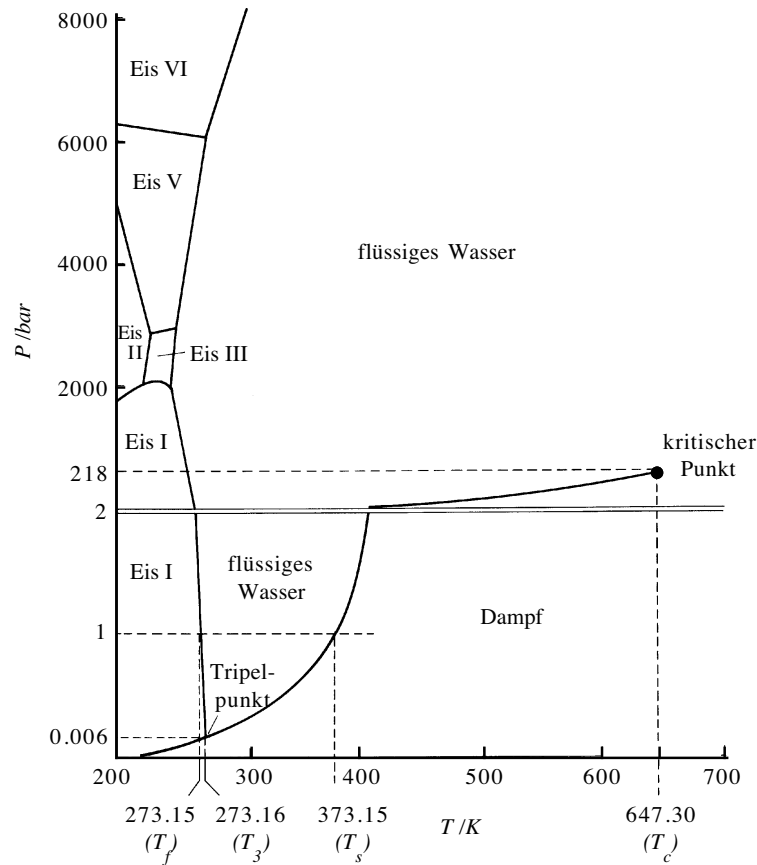


Abbildung 1.19: Phasendiagramm von Wasser mit verschiedenen festen Phasen (aus Referenz [1]). Bei 2 bar ändert sich die Skala!

Auflösen ergibt die Clapeyrnsche Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{\text{II}} - S^{\text{I}}}{V^{\text{II}} - V^{\text{I}}} = \frac{\Delta H_{\text{I} \rightarrow \text{II}}}{T_{\text{I} \rightarrow \text{II}} \Delta V_{\text{I} \rightarrow \text{II}}} . \quad (1.81)$$

- Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung – Die Abbildung 1.20 zeigt ein Klassifikationsschema der Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung. Bei Phasenübergängen erster Ordnung ändern sich bestimmte thermodynamische Größen sprunghaft, z.B. das Volumen, die Enthalpie oder die Entropie. Kontinuierliche Phasenübergänge, man spricht auch von Phasenübergängen zweiter Ordnung, zeigen kein diskontinuierliches Verhalten in den gleichen Größen¹³.

¹³Zur Klassifikation von Phasenübergängen siehe auch J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fischer, and M. E. J. Newman (1993) *The Theory of Critical Phenomena*. Oxford.

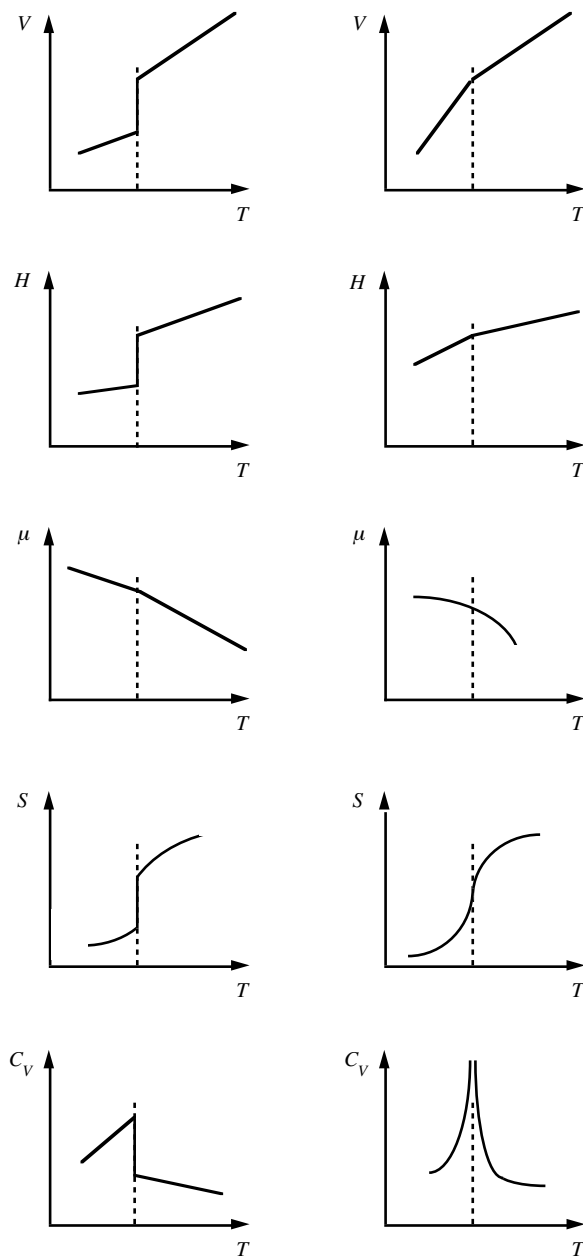


Abbildung 1.20: Schematische Unterscheidung zwischen Phasenübergängen 1. (links) und 2. Ordnung (rechts) in der Nähe des Übergangs (gestrichelte Linie).

• Thermodynamische Stabilität – Wir betrachten folgende Taylorentwicklung der Entropie eines isolierten Systems:

$$\begin{aligned}
 S &= S^o + \sum_{\nu} \left\{ \Delta E_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial E_{\nu}} \right)_{V_{\nu}, n_{\nu}}^o + \Delta V_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial V_{\nu}} \right)_{E_{\nu}, n_{\nu}}^o + \Delta n_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial n_{\nu}} \right)_{E_{\nu}, V_{\nu}}^o \right\} S \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu', \nu} \left\{ \left(\Delta E_{\nu'} \frac{\partial}{\partial E_{\nu'}} \right)_{V_{\nu'}, n_{\nu'}}^o + \Delta V_{\nu'} \left(\frac{\partial}{\partial V_{\nu'}} \right)_{E_{\nu'}, n_{\nu'}}^o + \Delta n_{\nu'} \left(\frac{\partial}{\partial n_{\nu'}} \right)_{E_{\nu'}, V_{\nu'}}^o \right\} \\
 &\times \left\{ \Delta E_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial E_{\nu}} \right)_{V_{\nu}, n_{\nu}}^o + \Delta V_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial V_{\nu}} \right)_{E_{\nu}, n_{\nu}}^o + \Delta n_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial n_{\nu}} \right)_{E_{\nu}, V_{\nu}}^o \right\} S
 \end{aligned}$$

mit $S = \sum_{\nu} S_{\nu}(E_{\nu}, V_{\nu}, n_{\nu})$. Die Indizes ν bzw. ν' bezeichnen Subsysteme, aus denen sich das System zusammensetzt. In den Subsystemen schwanken die Größen $E_{\nu}, V_{\nu}, n_{\nu}$ um ihre Gleichgewichtswerte $E_{\nu}^o, V_{\nu}^o, n_{\nu}^o$. Wir entwickeln also die Gesamtentropie bis zur zweiten Ordnung bzgl. des Gleichgewichtswertes S^o . Die linearen Terme bzw. Kreuzterme verschiedener Subsysteme verschwinden im Mittel über das System (da dieses isoliert ist) und daher folgt

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \left[\Delta E_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial E_{\nu}} \right)_{V_{\nu}, n_{\nu}}^o + \Delta V_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial V_{\nu}} \right)_{E_{\nu}, n_{\nu}}^o + \Delta n_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial n_{\nu}} \right)_{E_{\nu}, V_{\nu}}^o \right] \\
 &\times \left\{ \underbrace{\Delta E_{\nu} \left(\frac{\partial S_{\nu}}{\partial E_{\nu}} \right)_{V_{\nu}, n_{\nu}}^o}_{1/T} + \underbrace{\Delta V_{\nu} \left(\frac{\partial S_{\nu}}{\partial V_{\nu}} \right)_{E_{\nu}, n_{\nu}}^o}_{P/T} + \underbrace{\Delta n_{\nu} \left(\frac{\partial S_{\nu}}{\partial n_{\nu}} \right)_{E_{\nu}, V_{\nu}}^o}_{-\mu/T} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} [\dots] \Delta S_{\nu} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \left(-\frac{1}{T} \Delta S_{\nu} [\dots] T + \frac{1}{T} [\dots] \Delta S_{\nu} \right) \\
 &= \frac{1}{2T} \sum_{\nu} (-\Delta S_{\nu} \Delta T_{\nu} + \Delta P_{\nu} \Delta V_{\nu} - \Delta \mu_{\nu} \Delta n_{\nu}) , \tag{1.82}
 \end{aligned}$$

wobei wir

$$T \Delta S = \Delta E + P \Delta V - \mu \Delta n \tag{1.83}$$

verwendet haben¹⁴. Die Gl. (1.82) drückt ganz allgemein die Schwankung von S durch die Schwankungen in den Subsystemen aus. Wir wählen jetzt die Variablen T, V und n und schreiben

¹⁴Dies folgt aus der Kombination von Gl. (1.27) mit Gl. (1.43).

$$\begin{aligned}
(\dots) &= - \left[\left(\frac{\partial S_v}{\partial T_v} \right)_{V_v, n_v}^o \Delta T_v + \left(\frac{\partial S_v}{\partial V_v} \right)_{T_v, n_v}^o \Delta V_v + \left(\frac{\partial S_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, V_v}^o \Delta n_v \right] \Delta T_v \\
&+ \left[\left(\frac{\partial P_v}{\partial T_v} \right)_{V_v, n_v}^o \Delta T_v + \left(\frac{\partial P_v}{\partial V_v} \right)_{T_v, n_v}^o \Delta V_v + \left(\frac{\partial P_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, V_v}^o \Delta n_v \right] \Delta V_v \\
&- \left[\left(\frac{\partial \mu_v}{\partial T_v} \right)_{V_v, n_v}^o \Delta T_v + \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial V_v} \right)_{T_v, n_v}^o \Delta V_v + \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, V_v}^o \Delta n_v \right] \Delta n_v \\
&= + \left[-\frac{C_V}{T} \Delta T_v - \left(\frac{\partial P_v}{\partial T_v} \right)_{V_v, n_v}^o \Delta V_v + \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial T_v} \right)_{V_v, n_v}^o \Delta n_v \right] \Delta T_v \\
&+ \left[\left(\frac{\partial P_v}{\partial T_v} \right)_{V_v, n_v}^o \Delta T_v - \frac{1}{V^o \kappa_T} \Delta V_v - \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial V_v} \right)_{T_v, n_v}^o \Delta n_v \right] \Delta V_v \\
&+ \left[- \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial T_v} \right)_{V_v, n_v}^o \Delta T_v - \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial V_v} \right)_{T_v, n_v}^o \Delta V_v - \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, V_v}^o \Delta n_v \right] \Delta n_v \\
&= - \frac{C_V}{T} \Delta T_v^2 - \frac{1}{V \kappa_T} \Delta V_v^2 - \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, V_v}^o \Delta n_v^2 - 2 \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial V_v} \right)_{T_v, n_v}^o \Delta n_v \Delta V_v ,
\end{aligned}$$

wobei beim Zusammenfassen der Terme insbesondere die Maxwell-Relationen (Gl. (1.45) bis Gl. (1.48)) nützlich sind. Die letzte Gleichung muss ein letztes Mal umgeformt werden. Dazu verwenden wir

$$\begin{aligned}
\Delta V_v &= \left(\frac{\partial V_v}{\partial T_v} \right)_{P_v, n_v}^o \Delta T_v + \left(\frac{\partial V_v}{\partial P_v} \right)_{T_v, n_v}^o \Delta P_v + \left(\frac{\partial V_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, P_v}^o \Delta n_v \\
&\equiv \Delta V_{n,v} + \left(\frac{\partial V_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, P_v}^o \Delta n_v .
\end{aligned}$$

Die Größe $\Delta V_{n,v}$ ist die Volumenschwankung bei konstanter Teilchenzahl. Wiederum mittels der oben genannten Maxwell-Relationen erhalten wir

$$(\dots) = -\frac{C_V}{T} \Delta T_v^2 - \frac{1}{V \kappa_T} \Delta V_{n,v}^2 - \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, P_v}^o \Delta n_v^2 . \quad (1.84)$$

Nach dem 2. Hauptsatz muss ΔS aber negativ sein, da sonst das System der Schwankung spontan folgen würde, um seine Entropie zu vergrößern. Aus diesem Grund muss

$$C_V \geq 0 \quad \kappa_T \geq 0 \quad \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial n_v} \right)_{T_v, P_v}^o \geq 0 \quad (1.85)$$

gelten. Man spricht auch von thermischer bzw. mechanischer bzw. chemischer Stabilität. Man beachte, dass daher ebenfalls

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,n} = -\frac{1}{T}C_P \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,n} = -V\kappa_T \leq 0 \quad (1.86)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,n} = -\frac{1}{T}C_V \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n} = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0 \quad (1.87)$$

gelten muss ($0 \leq C_V \leq C_P$!).

Zur Illustration betrachten wir die reduzierte freie Enthalpie einer binären Mischung gegeben durch

$$\begin{aligned} g = & x_A^{(l)} g_A + (1 - x_A^{(l)}) g_B \\ & + x_A^{(l)} \ln x_A^{(l)} + (1 - x_A^{(l)}) \ln(1 - x_A^{(l)}) \\ & + \chi x_A^{(l)} (1 - x_A^{(l)}) . \end{aligned} \quad (1.88)$$

Hier ist $g_A = \mu_A^*(l)/RT$ und $g_B = \mu_B^*(l)/RT$. Die Gleichung ergibt sich aus $g = g_{\text{misch}} + g_{\text{WW}}$, wobei $g_{\text{misch}} \equiv G_{\text{nachher}}^{\text{ideal}}/(nRT)$ aus Gl. (1.58) stammt, und g_{WW} ist ein einfacher Wechselwirkungsterm¹⁵. χ ist ein Parameter.

Für kleine χ -Werte erhalten wir qualitativ das in Abbildung 1.21 (links oben) gezeigte Bild. Mischung der beiden Komponenten ist entropisch begünstigt. Wird χ vergrößert, d.h. die Mischung wird enthalpisch ungünstiger, dann erhalten wir jenseits eines kritischen Wertes χ_c qualitativ das rechte obere Bild. In diesem Fall verletzt g in dem Bereich zwischen den hohlen Vierecken die chemische Stabilität. Das System kann dem entgehen, indem es sich entmischt in eine A-reiche und eine A-arme Phase. Die Molenbrüche $x_{A,\text{reich}}$ und $x_{A,\text{arm}}$ ergeben sich aus der Tangente an g . Diese Tangente ist das kleinste mit der Stabilität konforme g in diesem Bereich. Für Molenbrüche x_A im Bereich der Tangente besteht das System aus zwei koexistierenden Phasen. Der Anteil der A-reichen Phase an der gesamten Stoffmenge ist dabei $(x_A - x_{A,\text{arm}})/(x_{A,\text{reich}} - x_{A,\text{arm}})$. Man beachte, dass die Tangente zwei Bereiche links und rechts der Instabilität überspannt, in denen die chemische Stabilität nicht verletzt ist – man spricht von Metastabilität.

Die Breite der Koexistenzregion, d.h. $x_{A,\text{reich}} - x_{A,\text{arm}}$, verändert sich mit der Temperatur – in unserem Modell z.B. durch die Temperaturabhängigkeit von χ ($\propto 1/T$). Die jeweiligen Werte $x_{A,\text{arm}}(T)$ und $x_{A,\text{reich}}(T)$ bilden die Binodale (vgl. Abbildung 1.21 unten rechts). Die Spinodale ist die Kurve für $(\partial^2 g / \partial x_A^2)_{T,P} = 0$. Die Spinodale und die Binodale treffen im kritischen Punkt $(\partial^3 g / \partial x_A^3)_{T,P} = 0$ zusammen.

• Hebelgesetz – Stofftrennung ist eine wichtige Anwendung der unterschiedlichen Anreicherung von Komponenten in den Phasen. Abbildung 1.22 zeigt das T - x_A -Diagramm einer binären Mischung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf¹⁶. Im gezeigten Fall reichert sich die

¹⁵Dies wird eingehender im Kapitel 8 diskutiert.

¹⁶Diese Situation ist anders als die des eben diskutierten Modells. Dort gibt es keine Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf aufgrund der einfachen Annahmen. Lediglich die Mischung bzw. Entmischung des Gesamtsystems tritt auf.

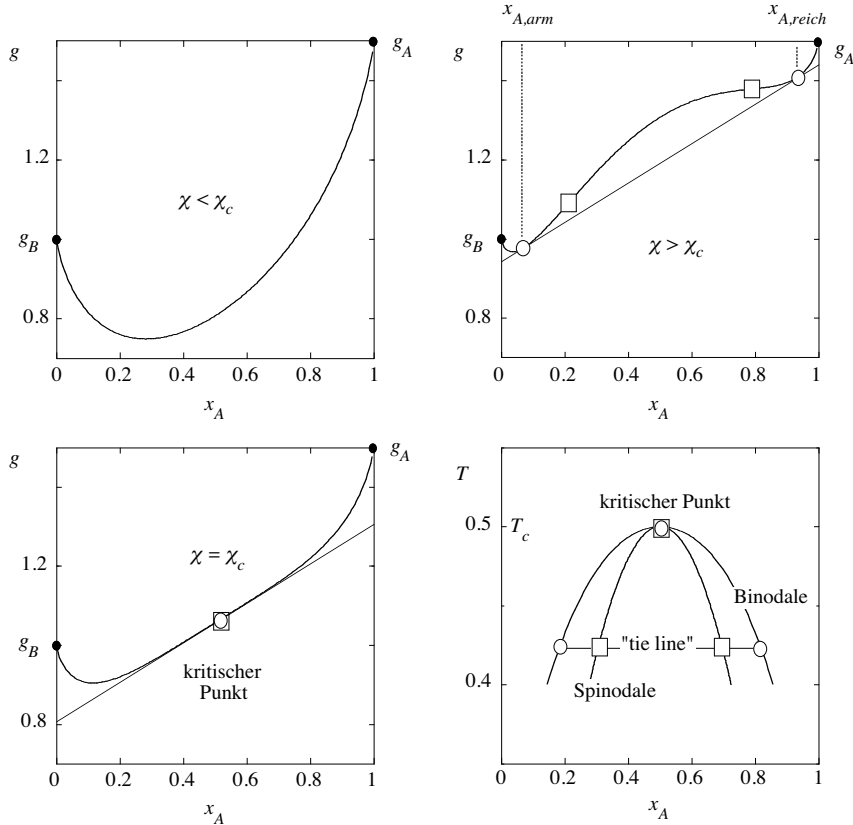


Abbildung 1.21: Schematik der x_A -Abhängigkeit von g für unterschiedliche Werte des Wechselwirkungsparameters χ . Die hier gezeigten Kurven entsprechen den Fällen $\chi = 1$ (oben links), $\chi = 2$ (unten links) und $\chi = 3$ (oben rechts) gemäß Gl. (1.88) mit $g_A = 1.5$ und $g_B = 1.0$. Unten rechts: Entsprechendes T - x_A -Phasendiagramm einer binären Mischung (hier für $T = 1/\chi$). Die *tie line* (dt.: Verbindungslinie) ist die waagerechte Verbindung der Phasengrenzen.

Komponente A im Dampf gegenüber der Flüssigkeit an. Man kann diesen A-reichen Dampf kondensieren und den Prozess wiederholen, um mehr und mehr A aus dem System zu gewinnen (Destillation).

Aus Abbildung 1.22 kann man das so genannte Hebelgesetz entnehmen:

$$\frac{x_A^{(g)} - x_A^{(l)}}{x_A - x_A^{(l)}} = \frac{n(l)}{n(g)}. \quad (1.89)$$

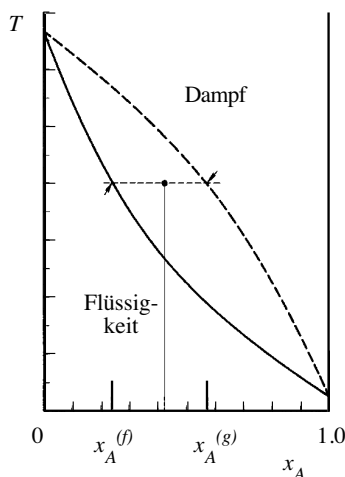


Abbildung 1.22: Binäre Mischung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf. Illustration zum Hebelgesetz.

Beweis: Das Hebelgesetz folgt aus $n = n(l) + n(g)$ und der Kombination der offensichtlichen Gleichungen

$$nx_A = n(l)x_A^{(l)} + n(g)x_A^{(g)} \quad \text{bzw.} \quad nx_A = n(l)x_A + n(g)x_A .$$

Aufgabe 10: Thermodynamische Konsistenz einfacher Phasendiagramme

Abbildung 1.23 zeigt drei Phasendiagramme. Es soll sich dabei um einkomponentige Systeme handeln. Die 3 Phasendiagramme sind in insgesamt 3 Punkten mit der Thermodynamik in Konflikt. Finden und diskutieren Sie diese Konflikte.

Lösung:

- Phasendiagramm 1: Die Abbildung 1.24 diskutiert diesen Fall. Die gestrichelte Linie zeigt die Fortsetzung der Stabilitätsgrenze vom Festkörper zum Gas. Durchquert man entlang dem gezeigten Pfeil das Phasendiagramm, so gelangt man beispielsweise vom stabilen Festkörper über die stabile Flüssigkeit zum stabilen Gas – und durchquert ein Gebiet im Gas, wo dieses gegenüber dem Festkörper instabil ist! Fazit – Verlängerungen der Phasengrenzlinien müssen immer in ein drittes Phasegebiet hineinlaufen, wie dies korrekt in Bild 3 der Fall ist.

Der in Bild 1 dargestellte zweite kritische Punkt (fest-flüssig) wird nicht gesehen, thermodynamisch unmöglich ist er jedoch nicht!

- Phasendiagramm 2: Die experimentelle Bestimmung von Phasendiagrammen ist meistens aufwendig. In solchen Fällen werden X-Y-Phasendiagramme aufgrund von punktuellen Beobachtungen bestimmt und mithilfe der Thermodynamik ergänzt. Wäre beispielsweise das

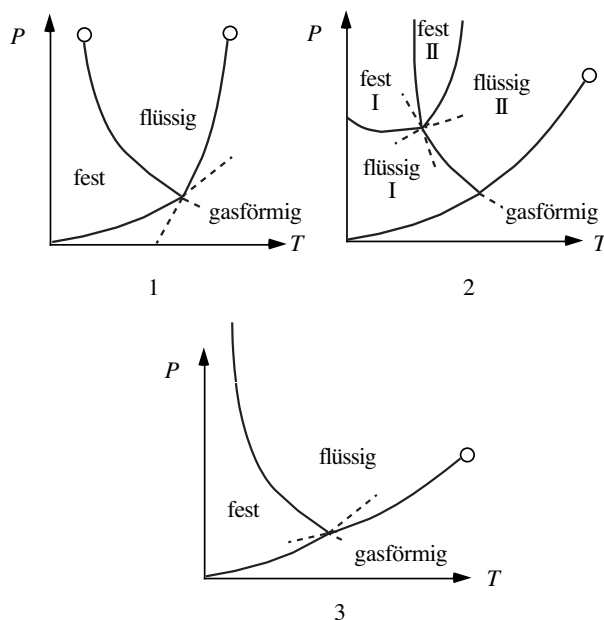


Abbildung 1.23: Bei den durchgezogenen Linien soll es sich um Phasenübergänge 1. Ordnung handeln. Fortsetzungen dieser Linien sind gestrichelt gezeichnet. Offene Kreise markieren kritische Punkte.

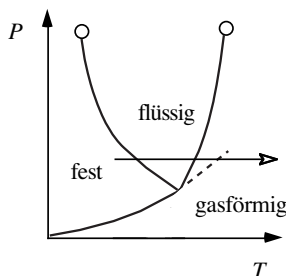


Abbildung 1.24: Skizze zur thermodynamischen Inkonsistenz von Phasendiagramm 1.

eben diskutierte Phasendiagramm 1 so ein experimentell bestimmtes Phasendiagramm, dann würde die Neigung der flüssig-gasförmig-Linie, falls man sich ihrer sicher ist, auf eine weitere Phase zwischen Flüssigkeit und dem Gas hinweisen, die übersehen wurde. Diese kann aber nicht direkt im Tripelpunkt ansetzen, da sonst die Phasenregel verletzt ist. Genau dies ist aber in dem 4-Phasen-Punkt des Phasendiagramms 2 der Fall!

Es gibt aber noch einen zweiten Fehler. Die Grenzlinie zur Gasphase ändert in dem gezeigten Tripelpunkt ihre Neigung nicht. Dies führt zu einem Konflikt mit der Clapeyronschen

Gleichung.

Im Folgenden soll gelten: g steht für Gas; f_I steht für flüssig I bzw. f_{II} steht für flüssig II. Gemäß der Clapeyronsche Gleichung gilt im Tripelpunkt T_t

$$\begin{aligned} T_t \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{f_I \rightarrow f_{II}}}{\Delta V_{f_I \rightarrow f_{II}}} = \frac{\Delta H_{g \rightarrow f_{II}} - \Delta H_{g \rightarrow f_I}}{\Delta V_{g \rightarrow f_{II}} - \Delta V_{g \rightarrow f_I}} \\ &= \frac{\Delta H_{g \rightarrow f_{II}}}{\Delta V_{g \rightarrow f_{II}}} \left(\frac{1 - \frac{\Delta H_{g \rightarrow f_I}}{\Delta H_{g \rightarrow f_{II}}}}{1 - \frac{\Delta V_{g \rightarrow f_I}}{\Delta V_{g \rightarrow f_{II}}}} \right). \end{aligned}$$

Das zweite Gleichheitszeichen folgt aus

$$\begin{aligned} \Delta H_{g \rightarrow f_I} + \Delta H_{f_I \rightarrow f_{II}} - \Delta H_{g \rightarrow f_{II}} &= 0 \\ \Delta V_{g \rightarrow f_I} + \Delta V_{f_I \rightarrow f_{II}} - \Delta V_{g \rightarrow f_{II}} &= 0, \end{aligned}$$

entsprechend einer (infinitesimalen) Umrundung des Tripelpunktes. Da sich aber die Steigung der Phasengrenzlinien zum Gas nicht ändert, gilt außerdem

$$\frac{\Delta H_{g \rightarrow f_{II}}}{\Delta V_{g \rightarrow f_{II}}} = \frac{\Delta H_{g \rightarrow f_I}}{\Delta V_{g \rightarrow f_I}},$$

basierend wiederum auf der Clapeyronsche Gleichung, und damit (...) = 1 in der ersten Gleichung. Dies heißt, die Grenzlinie $f_I - f_{II}$ liegt entlang der Grenzlinie $g - f_{II}$. Ein klarer Widerspruch zu dem gezeigten Phasendiagramm.

Man beachte jedoch, dass diese Argumentation auf der Existenz nichtverschwindender ΔH und ΔV basiert. D.h. für einen möglicherweise kontinuierlichen Phasenübergang $f_I - f_{II}$ ergäbe sich kein Widerspruch!

◦ Phasendiagramm 3: ist OK!

Aufgabe 11: Die van der Waals-Zustandsgleichung

Die van der Waals- bzw. vdW-Zustandsgleichung hat die Form

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{a}{V^2}. \quad (1.90)$$

Die Größen b und a sind Materialkonstanten. b ist das effektive Volumen eines Gasteilchens. D.h. $V - Nb$ beschreibt die Reduktion des zugänglichen Volumens aufgrund des Eigenvolumens des Gases. Der letzte Term dagegen beschreibt attraktive Paarwechselwirkungen zwischen den Gasteilchen. Für $a = b = 0$ geht die vdW-Gl. in das Ideale-Gas-Gesetz über. Diese

Ingredienzien machen die vdW-Gl. auch heute noch zu einem brauchbaren Kompromiss zwischen Einfachheit und qualitativ (weitgehend) korrekter Beschreibung des Phasenverhaltens von Gasen und Flüssigkeiten [17].

(a) Lokalisieren Sie den kritischen Punkt, d.h. P_c , T_c und V_c , der vdW-Gl. Anschließend drücken Sie die vdW-Gl. in den reduzierten Einheiten $p = P/P_c$, $t = T/T_c$ und $v = V/V_c$ aus. Die resultierende universelle vdW-Gl. hängt nicht mehr von b und a ab. Stellen Sie die universellen Isothermen für $t = 0.9, 1.0$ und 1.1 graphisch dar. Vermeiden Sie dabei die kleinen Volumina, bei denen die universelle vdW-Gl. offensichtlich unsinnig ist ($V < Nb$) oder der attraktive Term, der auf Zweiteilchenwechselwirkungen basiert, nicht mehr sinnvoll sein kann. Eine andere Frage ist jedoch folgende: Die subkritischen Isothermen ($t < 1$) zeigen Bereiche, in denen p bei zunehmendem v ansteigt. Offensichtlich verletzt dies die mechanische Stabilität in Gl. (1.85). Überlegen Sie, welcher wichtige Effekt, der in der vdW-Gleichung völlig unberücksichtigt bleibt, dieses Artefakt in der Realität verhindert.

(b) Bestimmen Sie numerisch die gas-flüssig-Koexistenzkurve in der T/T_c - p/ρ_c -Ebene der universellen vdW-Gl. Stellen Sie diese zusammen mit den reduzierten experimentellen Daten aus Tabelle 1.3 graphisch dar. Hinweise: Entlang der Koexistenzkurve gilt $p_I = p_{II}$ und $\mu_I = \mu_{II}$, wobei das chemische Potenzial aus der thermodynamischen Beziehung $G = F + PV$ (ergibt sich durch Subtraktion der Gln. (1.27) und (1.28)) mit $P = -(\partial F/\partial V)_T$ berechnet werden kann.

Lösung:

(a) Am kritischen Punkt gilt

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

¹⁷. Aus der vdW-Gl. zusammen mit diesen beiden Gleichungen folgt durch elementare Rechnung:

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{(Nb)^2} \quad RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Nb} \quad V_c = 3Nb. \quad (1.91)$$

Einsetzen von (1.91) in die vdW-Gl. ergibt die universelle vdW-Gl.

$$p = \frac{8t}{3v-1} - \frac{3}{v^2} \quad (1.92)$$

(ideales Gas: $p = 8t/3v$). Die drei gewünschten Isothermen der universellen vdW-Gl. zeigt Abbildung 1.25.

¹⁷Vgl. hierzu später die Diskussion in Abschnitt 6.2 – insbesondere in Bezug auf die Gl. (6.11).

Tabelle 1.3: Experimentelle Daten für die bei gegebener Temperatur (T/T_c) koexistierenden Dichten (ρ/ρ_c) des Gases und der Flüssigkeit aus Referenz [18].

ρ/ρ_c^{Ne}	T/T_c^{Ne}	$\rho/\rho_c^{N_2}$	$T/T_c^{N_2}$	$\rho/\rho_c^{CH_4}$	$T/T_c^{CH_4}$	$\rho/\rho_c^{O_2}$	$T/T_c^{O_2}$
0.0119	0.566	0.0028	0.581	0.256	0.907	0.0148	0.593
0.0172	0.611	0.0150	0.619	0.324	0.933	0.0765	0.770
0.0368	0.675	0.0397	0.717	0.356	0.940	0.181	0.861
0.0183	0.847	0.0896	0.789	0.417	0.959	0.303	0.930
0.230	0.875	0.216	0.888	0.619	0.986	0.478	0.971
0.335	0.920	0.371	0.947	0.678	0.997	1.41	0.989
0.492	0.963	0.592	0.987	1.34	0.997	1.58	0.971
1.55	0.961	0.638	0.993	1.42	0.985	1.81	0.929
1.76	0.918	1.38	0.992	1.47	0.978	2.03	0.861
1.92	0.873	1.44	0.987	1.74	0.938	2.27	0.770
2.00	0.845	1.54	0.978	1.77	0.934	2.65	0.592
2.10	0.806	1.71	0.946	2.00	0.870		
2.38	0.672	1.95	0.887				
2.49	0.609	2.22	0.787				
2.52	0.585	2.39	0.716				
2.56	0.566	2.58	0.618				
		2.66	0.580				

ρ/ρ_c^{Xe}	T/T_c^{Xe}	ρ/ρ_c^{Co}	T/T_c^{Co}	ρ/ρ_c^{Kr}	T/T_c^{Kr}
0.05	0.724	0.00978	0.574	0.00753	0.577
0.836	0.775	0.0229	0.646	0.0151	0.605
0.110	0.808	0.0448	0.697	0.0227	0.640
0.148	0.840	0.0761	0.749	0.0303	0.669
0.199	0.874	0.102	0.767	0.0353	0.689
0.267	0.909	0.116	0.798	0.0595	0.733
0.319	0.924	0.269	0.898	0.0953	0.781
0.370	0.942	0.386	0.935	0.131	0.808
0.436	0.961	0.452	0.951	0.192	0.864
0.517	0.975	0.545	0.964	0.246	0.900
0.640	0.987	0.589	0.970	0.289	0.924
0.678	0.992	0.615	0.973	0.415	0.955
0.734	0.996	1.44	0.971	0.459	0.964
1.27	0.995	1.47	0.967	0.534	0.979
1.38	0.988	1.52	0.963	0.594	0.982
1.51	0.976	1.64	0.950	0.720	0.993
1.62	0.959	1.73	0.933	1.45	0.982
1.71	0.941	1.87	0.897	1.60	0.963
1.87	0.907	2.20	0.797	1.67	0.953
1.99	0.875	2.28	0.766	1.89	0.898
2.08	0.838	2.32	0.748	2.02	0.863
2.17	0.806	2.44	0.696	2.16	0.816
2.25	0.773	2.50	0.669	2.24	0.779
2.33	0.738	2.55	0.645	2.35	0.732
2.38	0.724	2.62	0.608	2.44	0.688
		2.68	0.575	2.54	0.640
				2.61	0.602

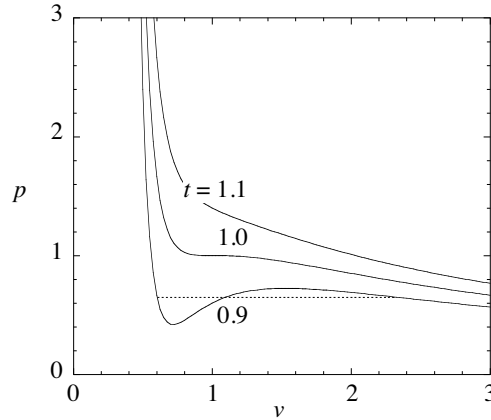


Abbildung 1.25: Isothermen der universellen vdW-Gl. Die gestrichelte Linie entspricht der stabilen subkritischen Isotherme.

Zur Frage: Die vdW-Gl. ist eine so genannte *mean field*-Näherung (dt.: soviel wie mittleres Feld). Beispielsweise ist in der Realität die Dichte eine Funktion des Ortes, d.h. $\rho(\vec{r}) = \rho + \delta\rho(\vec{r})$. Hier ist $\rho = N/V$ die mittlere Dichte, die in der vdW-Theorie verwendet wird, und $\delta\rho(\vec{r})$ beschreibt ortsabhängige Schwankungen, die als vergleichsweise klein betrachtet werden. Die vdW-Gl. beschreibt also ein homogenes Fluid, das insbesondere in der Koexistenzregion nicht in Gas- bzw. Flüssigkeitströpfchen separieren kann. Daher resultiert die so genannte vdW-Schleife (engl.: *vdW-loop*). Insbesondere nahe dem kritischen Punkt wachsen die Fluktuationen aber stark an und beherrschen das Geschehen. Wir werden darauf später noch zurückkommen (Stichwort: kritische Phänomene). Neben den örtlichen Fluktuationen gibt es natürlich auch zeitliche Fluktuationen. Auch die Systemgröße spielt eine Rolle (sind drei Moleküle eine Flüssigkeit – oder zehn – oder erst hundert oder mehr?); insbesondere in Computersimulationen, auf die wir noch zu sprechen kommen, ist der Einfluss der Systemgröße wichtig.

(b) Die Gleichheit der Drücke und der chemischen Potenziale an den gegenüberliegenden Phasengrenzen (hier *I* und *II*) bedingt die beiden Gleichungen

$$\underbrace{p(v_I)}_{p_I} = \underbrace{p(v_{II})}_{p_{II}} \quad \text{und} \quad 0 = - \int_{v_I}^{v_{II}} p \, dv + p_I(v_{II} - v_I)$$

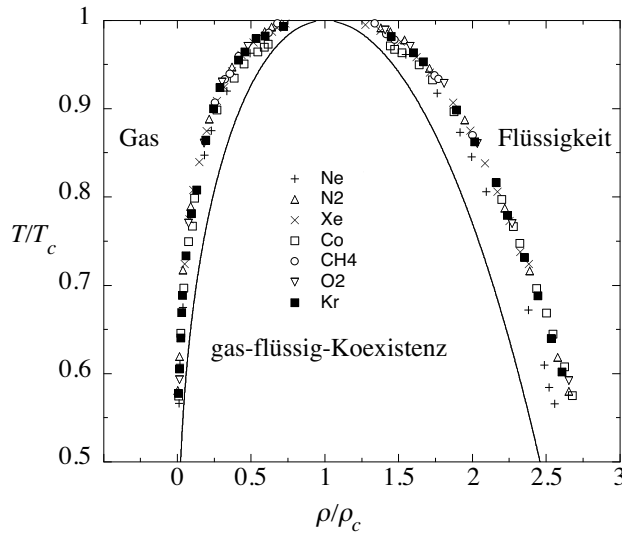
für die Unbekannten v_I und v_{II} . Die letzte Gleichung folgt aus der angegebenen thermodynamischen Beziehung, wobei die freie Energie als Integral über den Druck ausgedrückt wird¹⁸. Einsetzen der universellen vdW-Gl. ergibt

¹⁸Diese Gleichung ist die mathematische Formulierung der so genannten Maxwell-Konstruktion. Letztere besagt, dass die vdW-Schleife durch ein Plateau derart ersetzt wird, dass die Fläche zwischen dem unteren Bogen der Schleife und dem Plateau gleich der Fläche zwischen dem oberen Bogen der Schleife und dem Plateau ist (vgl. die gestrichelte Linie in Abbildung 1.25). Machen Sie sich dies klar!

$$0 = \frac{8t}{3} \left(\frac{1}{3v_H - 1} - \frac{1}{3v_L - 1} \right) - \left(\frac{1}{v_H^2} - \frac{1}{v_L^2} \right)$$

$$0 = \frac{8t}{3} \left(-\frac{1}{3} \ln \left[\frac{3v_H - 1}{3v_L - 1} \right] + \frac{v_H - v_L}{3v_L - 1} \right) - \left(\frac{v_H - v_L}{v_L} \right)^2 \frac{1}{v_H}.$$

Das in Abbildung 1.26 angegebene *Mathematica*-Programm löst diese Gleichungen numerisch nach $v_L(t)$ und $v_H(t)$. Die resultierende Koexistenzregion ist ebenfalls dargestellt. Trotz ihrer Einfachkeit liefert die vdW-Gl. rechte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Letztere kollabieren in reduzierten Einheiten (im Wesentlichen) auf eine Kurve. Diese bemerkenswerte Eigenschaft wird als Gesetz der korrespondierenden Zustände bezeichnet.



```
f = 8 t / 3 ( 1/(3 v2 - 1) - 1/(3 v1 - 1) )
- (1/v2^2 - 1/v1^2);
g = 8 t / 3 ((-1/3) Log[(3 v2 - 1)/(3 v1 - 1)]
+ (v2 - v1)/(3 v1 - 1)) - (v2 - v1)^2/(v1^2 v2);
OpenWrite["vdW.d"];
vold = 0.9; v2old = 1.1;
Do[v = FindRoot[{g == 0, f == 0}, {v1, vold}, {v2, v2old}];
vold = v1 /. v[[1]]; v2old = v2 /. v[[2]];
Write["vdW.d",
OutputForm[" "], OutputForm[t],
OutputForm[" "], OutputForm[vold],
OutputForm[" "], OutputForm[v2old]],
{t, 0.999, 0.5, -0.001}];
Close["vdW.d"];
```

Abbildung 1.26: Oben: gas-flüssig-Koexistenzkurve der universellen vdW-Gl. (durchgezogene Linie). Hier gilt $\rho/\rho_c = 1/v_L$ bzw. $= 1/v_H$. Die Symbole sind experimentelle Daten aus Referenz [18]. Unten: *Mathematica*-Programm zur Berechnung der v_L (hier $v1$) und v_H (hier $v2$).

1.5 Dritter Hauptsatz

Im Gegensatz zum 1. und 2. Hauptsatz formuliert der 3. Hauptsatz keine neuen Zustandsfunktionen. Stattdessen beschreibt er ein universelles Verhalten der Entropie bei tiefen Temperaturen.

Verschiedene Formulierungen des 1. Hauptsatzes:

- (a) Setzt man die Entropie jedes Elementes in seinem stabilen Zustand bei $T = 0$ gleich null, so hat jede Verbindung eine positive Entropie. Sie kann bei $T = 0$ den Wert null annehmen und tut dies, wenn die Verbindung als perfekter Kristall vorliegt.
- (b) Der absolute Nullpunkt ist unerreichbar.

Eine enge Verbindung ¹⁹ besteht zum Nernstschen Wärmesatz: Die mit einem Übergang zwischen kondensierten Phasen im Gleichgewicht verbundene Entropieänderung geht gegen null, wenn die Temperatur gegen null geht.

Anwendungen des 3. Hauptsatzes:

Berechnung der Standardentropie einer reinen Substanz:

Die Enthalpie einer gasförmigen reinen Substanz (Schmelzpunkt: T_{Schmelz} ; Siedepunkt: T_{Siede}) bei der Temperatur T ist gegeben durch die Summe der Enthalpien ²⁰ der Phasendurchquerungen bzw. der Phasenumwandlungen (f: Festkörper; l: Flüssigkeit; g: Gas):

$$H(T) = \int_0^{T_{\text{Schmelz}}} C_P^f dT + \Delta H_{f \rightarrow l} + \int_{T_{\text{Schmelz}}}^{T_{\text{Siede}}} C_P^l dT + \Delta H_{l \rightarrow g} + \int_{T_{\text{Siede}}}^T C_P^g dT \quad (1.93)$$

für $P = \text{konstant}$. Entsprechend gilt für $S(T)$ gemäß Gl. (1.24)

$$S(T) = \underbrace{S(0)}_{=0} + \int_0^{T_{\text{Schmelz}}} \frac{C_P^f}{T} dT + \frac{\Delta H_{f \rightarrow l}}{T_{\text{Schmelz}}} + \int_{T_{\text{Schmelz}}}^{T_{\text{Siede}}} \frac{C_P^l}{T} dT + \frac{\Delta H_{l \rightarrow g}}{T_{\text{Siede}}} + \int_{T_{\text{Siede}}}^T \frac{C_P^g}{T} dT \quad (1.94)$$

Diese Gleichung wird verwendet, um Standardentropien zu tabellieren.

¹⁹Formulierung (b) folgt aus dem Nernstschen Wärmesatz – nicht aber die Umkehrung (vgl. [19]).

²⁰Derartige Summen über Teilprozesse können im Kontext chemischer Reaktionen auch als Zyklen (Born-Haber-Zyklen) formuliert werden. D.h. die Gesamtenthalpie einer Reaktion/Umwandlung wird auf unterschiedlichen (Reaktions-)Pfadern berechnet, sodass die Gesamtsumme null ergibt. Eine unbekannte Teilenthalpie kann so berechnet werden.

1.6 Eine Brücke zur Statistischen Mechanik

S und $\Omega(E, N, V)$:

Zwischen zwei geschlossenen Subsystemen, (E_1, N_1, V_1) und (E_2, N_2, V_2) , wird Kontakt hergestellt. Dabei ist lediglich Energieaustausch zwischen den beiden Systemen möglich. N_i und V_i ($i = 1, 2$) ändern sich nicht.

- Thermodynamik – Die Entropieänderung aufgrund des Energieaustausches ist

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\
 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} (+\Delta E) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} (-\Delta E) \\
 &= \Delta E \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \right] \\
 &\stackrel{(\partial S / \partial E)_{N, V} = 1/T \quad (\text{s. Gl. (1.23)})}{=} \Delta E \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right],
 \end{aligned} \tag{1.95}$$

und somit

$$T_1 < T_2$$

basierend auf dem 2. Hauptsatz ($\Delta S > 0$). Im (thermodynamischen) Gleichgewicht gilt $\Delta S = 0$ und daher

$$T_1 = T_2.$$

- Statistische Mechanik – Die Zahl der Mikrozustände Ω im kombinierten System ist

$$\Omega(E, N, V) = \Omega_1(E_1, N_1, V_1) \Omega_2(E_2, N_2, V_2). \tag{1.96}$$

Im Gleichgewicht gilt dann

$$\left(\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) + \Omega_1(\bar{E}_1) \left(\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\bar{E}_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\bar{E}_2} \tag{1.97}$$

(mit $\partial E_2 / \partial E_1 = -1$ da $E_1 + E_2 = E = \text{konstant}$). Oder mit

$$\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \quad (1.98)$$

gilt

$$\beta_1 = \beta_2 .$$

Aufgrund des Vergleichs der beiden Ansätze, Thermodynamik und Statistische Mechanik, schließen wir

$$S = k_B \ln \Omega . \quad (1.99)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante (insbesondere $\beta = 1/(k_B T)$).

Weitere Konsequenzen:

Analog zu den E_i können die N_i bzw. V_i der Subsysteme als Variablen bei der Kombination betrachtet werden. Anstelle von Gl. (1.97) erhalten wir entsprechend die Gleichheit der

$$\zeta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N, V)}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (1.100)$$

sowie

$$\eta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N, V)}{\partial V} \right)_{E, N} . \quad (1.101)$$

Insbesondere gilt

$$d \ln \Omega = \beta dE + \zeta dN + \eta dV \quad (1.102)$$

bzw.

$$dE = T dS - (\zeta k_B T) dN - (\eta k_B T) dV . \quad (1.103)$$

Durch Vergleich mit der thermodynamischen Beziehung

$$dE = T dS + \mu dN - P dV \quad (1.104)$$

(vgl. Gl. (1.83)) folgt

$$\zeta = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (1.105)$$

und

$$\eta = \frac{P}{k_B T} . \quad (1.106)$$

Wir erhalten daher die folgenden Gleichgewichtsbedingungen

$$T_1 = T_2 \quad (1.107)$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (1.108)$$

$$P_1 = P_2 , \quad (1.109)$$

wenn alle drei Größen E , N und V ausgetauscht werden (sonst entsprechend weniger).