

Kapitel 5

THERMODYNAMISCHE GLEICHGEWICHTE

Thermodynamisches Gleichgewicht

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik stellt fest, dass die einem System entnommene Wärmemenge ΔQ nicht zu 100% zurück in mechanische Energie umgewandelt werden kann, ohne irgendwelche anderen Veränderungen in der Welt zu verursachen. Dies bedeutet in anderen Worten, dass es irreversible Prozesse gibt. Irreversible Prozesse sind Prozesse die nur in eine Richtung ablaufen können. Als Folge der irreversiblen Prozesse entwickelt sich ein System in eine Richtung ohne sich in entgegengesetzter Richtung entwickeln zu können. Dies bedeutet dass es letztlich einem Gleichgewicht entgegen strebt. Man spricht dann von einem thermodynamischen Gleichgewicht. Befindet sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, dann bleibt es in diesem Zustand, ohne dass weitere Veränderungen auftreten werden.

Temperatur

Die physikalische Größe Temperatur macht Aussagen über thermodynamische Gleichgewichte. Wenn sich das System A und das System B im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander befinden, dann ist die Temperatur des Systems A und des Systems B gleich.

Für eine Temperaturmessung bringt man daher ein kleines thermodynamisches System, das wir Thermometer nennen, in Kontakt mit einem System dessen Temperatur wir wissen wollen. Wartet man hinreichend lange, gehen beide Systeme in das thermodynamische Gleichgewicht über. Dann besitzt das Thermometer dieselbe Temperatur wie das System dessen Temperatur wir messen wollen. Unser Thermometer muss eine ablesbare physikalische Eigenschaft besitzen, die von der Temperatur abhängt und so das Ablesen der Temperatur möglich macht. Dies kann z.B. die Ausdehnung einer Flüssigkeit in einem Steigröhrchen sein oder der elektrische Widerstand eines Drahtes, den man mit einem Ohmmeter ablesen kann.

Boltzmann-Verteilung

In einem thermodynamischen System verteilt sich die gesamte innere Energie in einer bestimmten Weise auf alle inneren Freiheitsgrade. Betrachtet man z.B. Molekülschwingungen dann kann jedes Molekül Energie als Energiequanten $h\nu$ aufnehmen. Am häufigsten kommen Moleküle vor, die ein Quantum Energie besitzen. Um einen bestimmten Faktor weniger häufig kommen Moleküle mit zwei Quanten Energie vor und wieder um den gleichen Faktor geringer ist die Wahrscheinlichkeit Moleküle mit drei Quanten Energie anzutreffen usw.. Diese Art der

Häufigkeitsverteilung, die exponentiell mit der Anzahl der im Molekül gespeicherten Energiequanten abnimmt, nennt man Boltzmann-Verteilung.

$$e^{-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k_B T}}$$

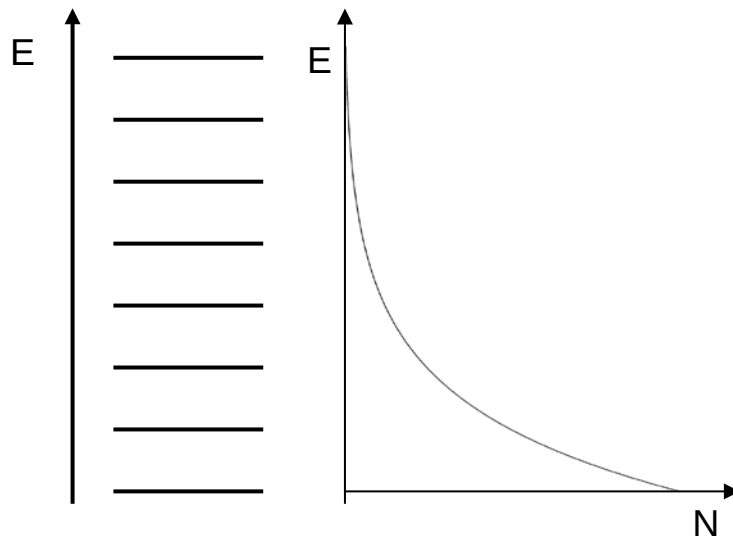


Abbildung Boltzmann-Verteilung: Links Energiezustände in einem Molekül, rechts Besetzung der Energiezustände im Thermodynamischen Gleichgewicht. N gibt die Anzahl der Moleküle an, die man mit entsprechender Energie im Mittel antreffen wird.

In einem atomaren Gas können sich die Atome in drei Raumrichtungen bewegen betrachtet man diese drei Geschwindigkeitskomponenten verteilt sich die Energie auf diese drei Bewegungsrichtungen entsprechend der Boltzmann Verteilung. Berechnet man daraus die Geschwindigkeitsverteilung der Atome stellt man fest, dass der Geschwindigkeitsbetrag der sogenannten Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgt.

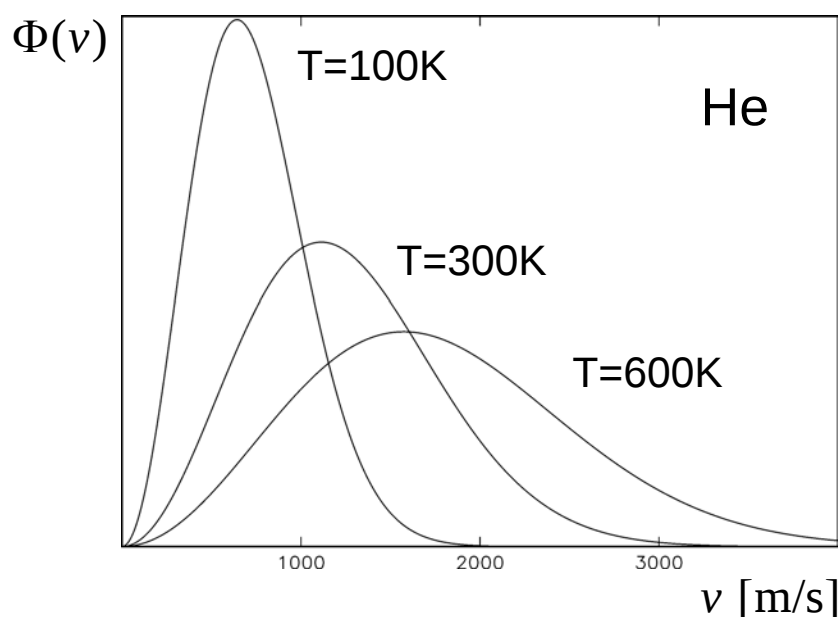


Abbildung Maxwell-Boltzmann-Verteilung: Für drei verschiedene Temperaturen ist am Beispiel Helium gezeigt, wie häufig man Atome mit einer bestimmten Geschwindigkeit im Gas antrifft.

Die einzelnen Moleküle können rotieren und dabei Energie aufnehmen. In dieser statistischen Rotation der Moleküle um unterschiedliche Achsen wird auch Innere Energie gespeichert. Auch diese Rotationsenergie ist aufgrund der Quantenmechanik quantisiert.

Bei Festkörpern schwingen die Atome oder Moleküle im Kristallgitter sie können in drei Raumrichtungen schwingen. In diesen Schwingungen nehmen Sie Innere Energie auf. Auch die Schwingungen im Festkörper sind aufgrund der Quantenmechanik quantisiert.

Freiheitsgrade

Die Bewegung von Atomen in drei Raumrichtungen zählt als drei Freiheitsgrade. Die Rotation eines Moleküls um jede Achse in den drei Raumrichtungen bei der es Energie aufnehmen kann, zählt jeweils als ein Freiheitsgrad. Rotationen um Längsachsen von Molekülen können keine Energie aufnehmen. Jede Schwingung in einem Molekül zählt als zwei Freiheitsgrade. Die Schwingungen von Atomen in einer Kristallstruktur in den drei Raumrichtungen zählen als sechs Freiheitsgrade pro Atom.

Jeder Freiheitsgrad jedes Teilchens nimmt bei der Temperatur T im thermodynamischen Gleichgewicht im statistischen Mittel die Energie $\frac{1}{2} k_B T$ auf (Boltzmann-Konstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$). Ein Mol von Teilchen nimmt in jedem Freiheitsgrad die Energie $\frac{1}{2} R T$ (Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) auf.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist also im statistischen Mittel die Energie auf alle Freiheitsgrade gleichmäßig verteilt. Hat ein anderer Körper eine andere Temperatur. Dann ist im Mittel auf alle Freiheitsgrade dieses Körpers eine andere mittlere Energie verteilt. Bringt man beide Körper in Berührung dann stellt sich wieder eine gleichmäßige Verteilung der gesamten Energie auf alle Freiheitsgrade beider Körper zusammen genommen ein. Dies ist dann das thermodynamische Gleichgewicht in dem sich beide Körper zusammen befinden. Ihm wird die neue Temperatur zugeordnet, die sich dann aus dem statistischen Mittel der Energie in einem Freiheitsgrad ergibt.

Gleichgewichtsbedingungen

Gleichgewicht in einem abgeschlossenen System

Mit der Entropie haben wir nun eine physikalische Größe zur Verfügung, mit der wir feststellen können, ob sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Gibt es Prozesse, die die Entropie eines abgeschlossenen Systems vergrößern können, dann befindet sich das System noch nicht im Gleichgewicht. Erst wenn man keine Prozesse mehr finden kann, die die Entropie vergrößern, dann ist ein abgeschlossenes System im thermodynamischen Gleichgewicht. Ein System ist abgeschlossen, wenn es keine Arbeit oder Wärme mit seiner Umgebung austauschen kann.

Gleichgewicht bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur

Betrachtet man ein System mit konstantem Volumen, dann kann das System keine Arbeit mit der Umgebung austauschen. $\Delta W = p\Delta V = 0$. Lässt man aber zu, dass es Wärme ΔQ mit der Umgebung austauscht und dafür an ein Wärmebad mit einer konstanten Temperatur angekoppelt ist, dann tauscht es Entropie mit dem Wärmebad aus $\Delta S = \Delta Q/T$. Dadurch stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht unter einer anderen Bedingung ein. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die freie Energie F minimal wird. Sie ist definiert als $F = U - TS$. Ein solcher Prozess könnte z.B. in einem geschlossenen Behälter ablaufen, der von außen auf konstanter Temperatur gehalten wird.

Gleichgewicht bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur

Wieder ein anderes thermodynamisches Gleichgewicht stellt sich ein, wenn man nicht das Volumen konstant hält sondern den Druck. Ein solcher Prozess läuft z.B. in einem offenen Behälter ab, der von außen unter atmosphärischem Luftdruck steht. Da sich das Volumen ändern kann, wird mechanische Arbeit bei einer Ausdehnung des Systems verrichtet $\Delta W = p\Delta V$ z.B. wenn Gase gebildet werden oder sich ausdehnen und gegen den Druck von außen Arbeit verrichten. In einem solchen System, bei dem Druck und Temperatur konstant gehalten werden, stellt sich ein Gleichgewicht ein, wenn die Gibbsche freie Enthalpie G ein Minimum erreicht hat. $G = U + pV - TS$. Man erkennt an dieser Gleichung, dass hier im Vergleich zur freien Energie die mechanische Arbeit als zusätzlicher Term Berücksichtigung findet.

Gleichgewicht bei konstantem Volumen ohne Wärmeaustausch (adiabatisch)

Wieder ein anderes thermodynamisches Gleichgewicht stellt sich ein, wenn man den Druck konstant hält aber verhindert, dass Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. Ein solcher Prozess kann z.B. dann ablaufen, wenn das System offen gegen den atmosphärischen Luftdruck ist, aber die Veränderung so schnell abläuft, dass eine Zufuhr oder Abfuhr von Wärme nicht möglich ist. In diesem Fall stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht ein, wenn ein Minimum der Enthalpie erreicht ist. $H = U + pV$. Man erkennt, dass hier der Term fehlt, der für den Austausch von Wärme verantwortlich ist.

Beispiel für unterschiedliche Gleichgewichte

Ein schönes Beispiel für die verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen ist eine Flasche Bier. Ist die Flasche Bier geschlossen und steht im Austausch mit der Umgebung bei konstanter Temperatur, dann stellt sich in der Flasche ein thermodynamisches Gleichgewicht bei einem Minimum der Freien Energie F rein. Öffnet man die Flasche Bier, dann stellt sich offensichtlich nach einigen Stunden ein anderes Gleichgewicht ein. Nun ist das Minimum der Gibbschen freien Enthalpie erreicht und das Bier schal. Würde man das Bier in einen Styroporbehälter packen und dann öffnen, so könnte zwar Gas entweichen aber das Bier könnte keine Wärme aus der Umgebung aufnehmen. Durch das entweichende Gas würde es sich vermutlich etwas abkühlen, so dass ein anderer Zustand als Gleichgewicht erreicht wird der bei etwas niedrigerer Temperatur liegt. Dieser Zustand ist das Minimum der freien Enthalpie.

Chemische Reaktionen

Die Gibbs'sche freie Enthalpie spielt bei chemischen Reaktionen in offenen Gefäßen eine wichtige Rolle. Die freie Enthalpie spielt bei chemischen Reaktionen in geschlossenen Behältern die entscheidende Rolle. Bei chemischen Reaktionen muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass bei der chemischen Reaktion Energie freigesetzt werden kann, die berücksichtigt werden muss und dass Gase entstehen können.