

ENTROPIE

wird oft mit
UNORDNUNG
gleichgesetzt

Die Begriffe Ordnung und Unordnung sind aber sehr subjektiv. Es gibt möglicherweise so viele verschiedene Auffassungen von Ordnung wie es Menschen gibt.

ZIEL: Es soll gezeigt werden, dass
ENTROPIE ein Maß ist für die
ANZAHL der

ANORDNUNGEN
oder der
GLEICHWERTIGEN
KOMBINATIONSMÖGLICHKEITEN.

Entropie ist auch ein Maß dafür, auf wie viele verschiedene Arten etwas gleich sein kann. Oder ein Maß für die Anzahl unterschiedlicher Anordnungen von Elementen, die aber bei dem gesamten Ensemble zu denselben makroskopischen Eigenschaften führen.

„Entropie - was ist das?“

3., überarbeitete und erweiterte Auflage
Manuskript zur Vorlesung (2000)

Prof. Dr. Welf A. Kreiner

Universität Ulm, Abteilung Chemische Physik - Arbeitsgruppe Laseranwendungen
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm/Donau

Verlag: Universitätsverlag Ulm GmbH
 Bahnhofstr. 20, 89073 Ulm/Donau

© W. A. Kreiner, 1994/96
 Als Manuskript gedruckt. Alle Rechte beim Autor.

Ulm / Donau, Dezember 2000

ISBN 3 - 89 559 - 257 - 9
Universitätsverlag **ulm** GmbH

Der Entropiebegriff wird dann gebraucht, wenn eine große Zahl von Teilchen eine eigene innere Dynamik besitzt und deshalb in der Lage ist, ständig von einer Anordnung in eine andere zu wechseln, wie ein Mückenschwarm, bei dem man wohl kaum jemals all die einzelnen Mücken an exakt derselben Stelle antreffen wird wie in jener hundertstel Sekunde, in der wir den Schwarm fotografiert haben, auch wenn die Mücken sich entschließen sollten, Millionen Jahre zu leben und so lange an einem Weiher in Ufernähe umherzuschwirren.

Und trotzdem, er wird immer wie ein typischer Mückenschwarm aussehen.

Ob denn ein Mückenschwarm auch einmal Ecken und Kanten haben kann? Ja, man muß ihn in ein würfelförmiges Volumen einschließen. Er hat dann acht Ecken und zwölf Kanten. Das ist eine Zwangsbedingung, die ihm einiges von der Freiheit nimmt, die er aufgrund seiner inneren Dynamik mitbringt.

Auch fehlende Energie kann einiges an Freiheit kosten. Müssten z.B. die Menschen in Hochhäusern ohne Aufzüge leben, die untersten Stockwerke wären heiß begehrt. Ein paar dynamische, im Joggen durchtrainierte, würden sich freiwillig auch noch höher ansiedeln und noch höher ein paar Individualisten. Aber weniger und weniger würden es sein, je weiter man hinaufkäme. Die Architektur der Atome und Moleküle ist sehr alt. Ihre Baupläne stammen aus der Zeit kurz nach dem Urknall (so einer war), als es noch keine Aufzüge gab. Darum bevorzugen sie auch die tiefsten Energieniveaus. Nur wenige rafften sich gelegentlich auf, auch ein paar Treppen höher zu steigen, denn wie den Menschen mangelt es auch den Molekülen an Energie.

Stellen wir uns jetzt noch vor, ein neugieriges außerirdisches Wesen würde sich an einem angenehmen Sommerabend einem Campus nähern und es hätte die Fähigkeit, an den Wohnheimen durch Mauern und Wände zu sehen - es würde beileibe nicht in jedem Zimmer gerade eine Studentin oder einen Studenten finden. In einigen Räumen wären Singles, in anderen wären Pärchen. Und würde das neugierige Wesen nach geraumer Zeit wiederkommen, es würde gar verwundert feststellen, dass sich so manches geändert hätte; neue Pärchen hätten sich gefunden, andere wären es nicht mehr. Und erst recht würde es sich die Augen reiben, wenn es beim dritten Besuch, wiederum nach gebührender Zeit, versteht sich, gewahr würde, dass wiederum absolut nichts beim Alten geblieben war. Und so ähnlich tun es auch die Moleküle. Merkwürdigerweise heißt dieses Verhalten „das chemische Gleichgewicht“.

Wozu denn eigentlich Entropie?

Entropie ist eine statistische Größe zum Erstellen einer Prognose, so wie eine Bevölkerungsstatistik eine Voraussage über die Entwicklung der Einwohnerzahl erlaubt.

Voraussetzung ist allerdings eine innere Dynamik, damit der Entwicklungsprozess überhaupt vor sich gehen kann. Materie besitzt diese innere Dynamik, ihre Moleküle und Atome sind ständig in Bewegung und diese Hektik sorgt ununterbrochen für neue Anordnungen der Teilchen und Änderung ihrer Energie. Im Gaszustand sind es Flugrichtung und Geschwindigkeit, die sich durch Stöße ändern und für eine stets wechselndes mikroskopisches Bild sorgen. In der flüssigen Phase ist es ähnlich. Selbst im Festkörper, wo starke Bindungen herrschen, bleibt noch genügend Freiheit, um die Bausteine immer ein wenig schwingen zu lassen und über die Verteilung auf die Schwingungszustände den Gesetzen des Zufalls Raum zu geben.

Sosehr auch diese innere Unruhe uns immer ein neues mikroskopisches Bild zeigte, könnte man die einzelnen Moleküle in ihrer momentanen Lage betrachten, so wenig merkt man meist außen etwas davon. Die Gesetze der großen Zahl an Molekülen sorgen dafür, dass die meisten dieser Anordnungen für uns keinen Unterschied im Großen ausmachen und das Stück Materie trotzdem im Wesentlichen gleichbleibende Eigenschaften hat. So wie ein Mückenschwarm fast immer gleich aussieht, eine Düne uns oft wie eine andere erscheint oder die Wellen einander gleichen. Nur ganz selten nimmt der Mückenschwarm für kurze Zeit eine bizarre Form an, gibt es eine ganz besonders eigenartig geformte Düne oder türmt sich ein Wellenkamm zu ungewöhnlicher Höhe auf.

Entropie als Größe, in Einheiten messbar, braucht man dann, wenn man etwas über die Wahrscheinlichkeit und Zuverlässigkeit des vertrauten Zustands oder die Seltenheit eines Ausreißers wissen möchte. Sofern man das Stück Materie in Ruhe lässt, ist das eher von akademischem Interesse. Ausreißer sind da selten. Wer hat denn schon einen Computer beobachtet, der ohne erkennbare Ursache plötzlich über den Tisch spaziert? Ein Körper bleibt gern in seinem vertrauten Zustand und der Grad der Alltäglichkeit ist messbar; seine Einheiten sind die der Entropie.

Viel wichtiger wird die Maßzahl der Entropie aber, wenn sich eine plötzliche Änderung anbahnt, wenn also, bildlich gesprochen, ein Bienenschwarm und eine Kuhherde sich plötzlich in die Haare geraten. Die neue Position der Bienen und der Kühe ist möglicherweise grundlegend anders. Auch jetzt wird es viele ähnliche, gleichwertige Anordnungen der Bienen und der Kühe geben, aber eben ganz andere.

Wird Materie aufgeheizt oder geraten gar zwei reagierende Substanzen aneinander, so wird es neue Anordnungen der beteiligten Bausteine der Materie geben, deren neuer gewöhnlicher Zustand wieder in Entropieeinheiten gemessen werden kann. Wichtig ist nur das Mehr an Entropie zwischen nachher und vorher.

Und für Voraussagen dieser Art braucht man die Kenntnis über die Entropien der einzelnen Substanzen, der Edukte und der Produkte, und das Wissen darüber, wie die Entropie um den Reagenzkolben herum sich ändert. Damit ist man in der Lage, den Verlauf einer Reaktion quantitativ vorauszusagen: Je größer der Unterschied, desto heftiger wird die Reaktion sein. Es ist die Entropie, die die Vorgänge steuert.

Der Trend zu höherer Entropie, so stark er sich oft auswirkt und bemerkbar macht, kann keine Energie schaffen. Nur umverteilen, von einer Energieform in eine andere.

Übersicht

	Seite
Betrachtung	3
1. Struktur	6
2. Moleküle und ihre Energie	9
3. Statistische Modelle	10
4. Spontane Zunahme der Entropie	16
5. Vorgänge unter Randbedingungen	23
6. Thermodynamische Größen	28
7. Entropie und Information	34
8. Lösungsmittel und Polymere	36
9. Absolute Entropie atomarer Gase	46
10. Der Joule-Thomson-Effekt	48
11. FAQs	50
12. Entropie in Zahlen	55

1. Struktur

Wenn Dinge regelmäßig angeordnet sind, erkennen wir darin oft ein Muster, eine Struktur. Kann man Muster irgendwie nach ihrer STRUKTUR charakterisieren?

Es gibt stark strukturierte Muster (Gobelin)
 weniger stark strukturierte Muster (Jutesack)
 ganz wenig strukturierte Muster (Wüste)

..... und Ulm bei Nebel

Nach welchem Kriterium sind diese vier Beispiele angeordnet?

Danach, wie störend es wirkt, wenn wir zwei ungleiche Teilstücke vertauschen: Beim Gobelin wird das Bild geradezu entstellt, wenn wir ein Stück aus der Mitte ausschneiden und dafür vom Rand ein Stück einsetzen. Oder, wenn wir an einem Bild der Mona Lisa Farben so vertauschen, dass sie rote Augen bekommt. Das stört, und zwar sehr.

Ein Jutesack ist sehr unregelmäßig gewebt, jede Stelle ist zwar ein bisschen anders, aber irgendwie ähnlich, „gleichwertig“. Gerade deshalb fällt es nicht auf, wenn wir zwei Stellen austauschen;

In einer Wüste ist jedes Sandkorn ein wenig anders. Aber wir können beliebig viele Sandkörner, ja ganze Dünen miteinander vertauschen, ohne dass der typische Eindruck einer Wüste verloren geht. Ähnlich verhält es sich mit einem Zentner Kartoffeln, den man mehrmals hinschüttet - er sieht immer gleich aus. Wichtig ist nur, ob nach der Vertauschung etwas Gleichwertiges entsteht. (Übrigens: Ulm bei Nebel und Nebel ohne Ulm sind gleichwertig.) Allerdings: Ob etwas gleichwertig und vom Vorherigen nicht unterscheidbar ist, hängt von der Bewertung durch den Betrachter oder vom Experiment ab.

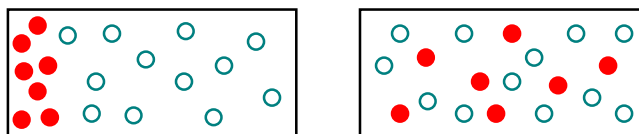
In der Natur ist alles in Bewegung. Wir beobachten, dass sich Strukturen ändern, oft ohne erkennbare äußere Ursache; es scheint "von selbst zu gehen", wie das Rosten eines Autos, die Ausbreitung einer Rauchwolke. Wenn etwas "von selbst" abläuft, spricht man von einem "spontanen Vorgang".

Spontane Vorgänge, bei denen sich eine Struktur verwischt:

1. Wärmeausbreitung



2. Diffusion von Gasen



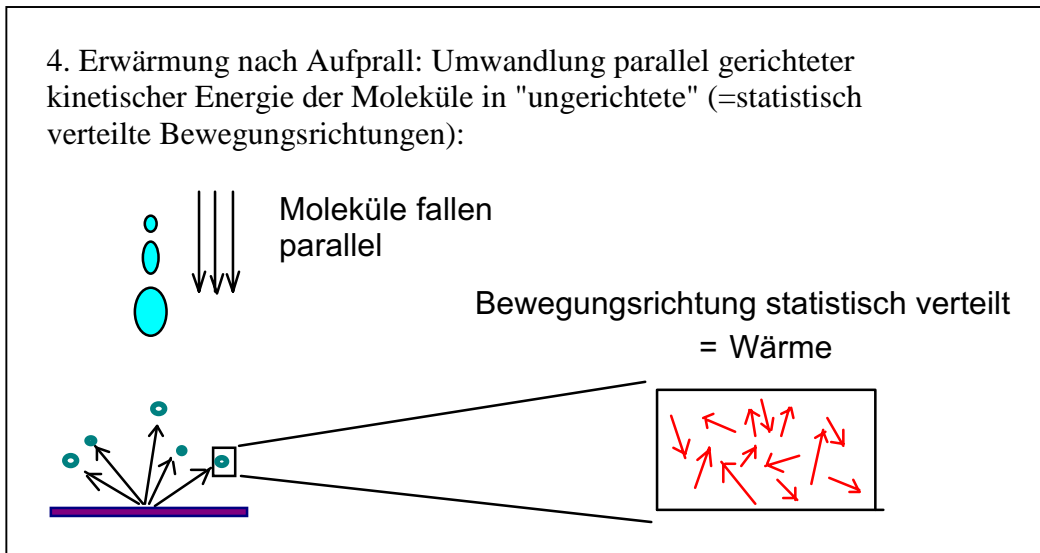
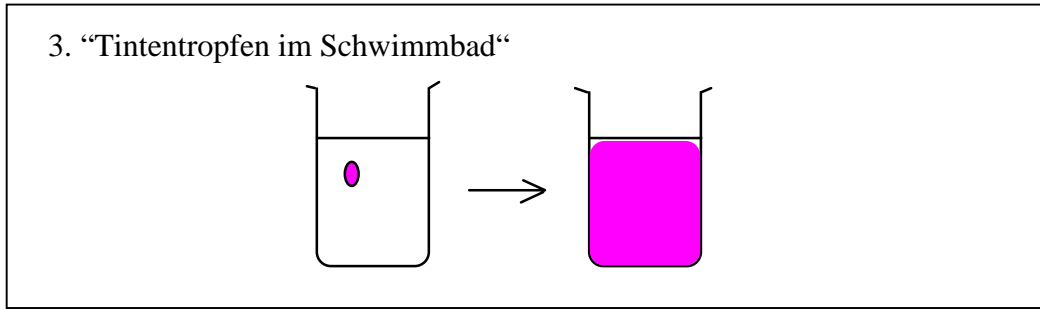
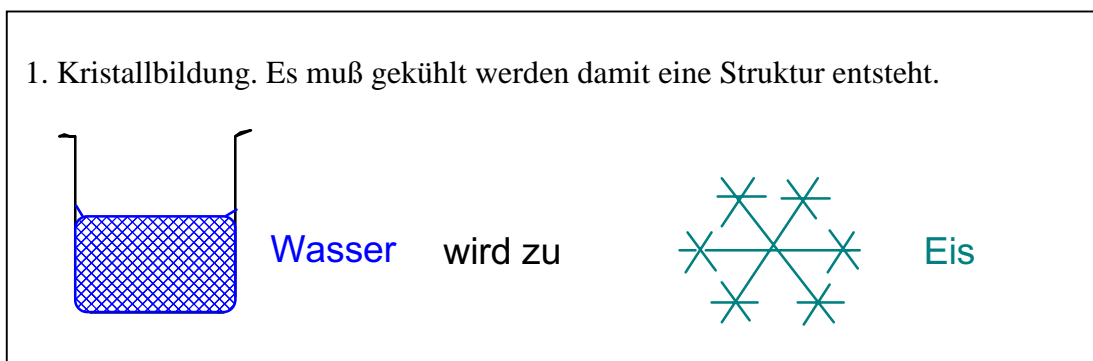


Bild 1 Spontane Vorgänge, die „von selbst“ ablaufen. Strukturen lösen sich auf.

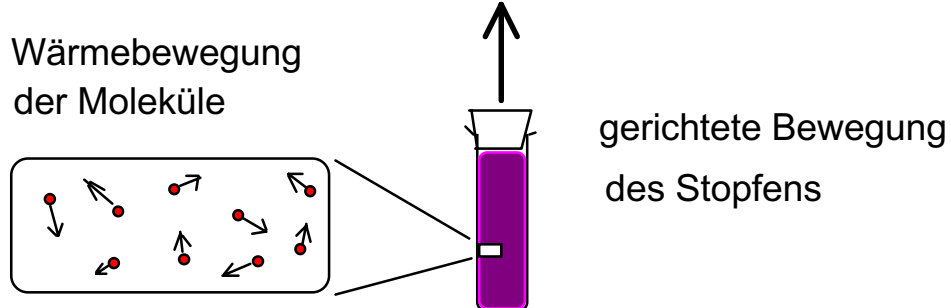
Lässt man einen spontanen Vorgang (z.B. das Entzünden eines Streichholzes) auf einem Film in umgekehrter Richtung laufen, so empfindet man aus der Erfahrung heraus einen starken Widerspruch. Allen diesen Erscheinungen ist gemeinsam, dass sich eine vorhandene Struktur von selbst (spontan) auflöst. Das System bewegt sich selbständig auf eine neue Struktur zu, aufgrund eigener Dynamik.

Strukturbildung:

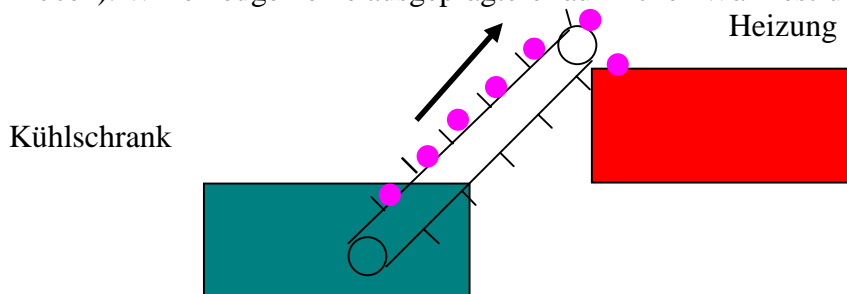
Es gibt aber eine andere Art von Vorgängen, die nur dann ablaufen, wenn ständig Wärme wegtransportiert oder zugeführt wird oder wenn ein Zwang ausgeübt wird:



2. Wärmekraftmaschine (Motor): Es muss innen heiß und außen kalt sein, damit sich ein Kolben in Bewegung setzt oder der Stopfen aus dem Reagenzglas fliegt. Außerdem muß ein bestimmter Zwang auf die Moleküle ausgeübt werden. Man muß sie einschließen; Damit erreicht man, dass die regellose Bewegung der Moleküle z.B. ein Fahrzeug in einer bestimmten Richtung antreibt.



3. Kühlschrank und Wärmepumpe: Zugeführte mechanische Energie transportiert Energie von kalt zu warm (spontan würde Wärme in die entgegengesetzte Richtung fließen). Wir erzeugen eine ausgeprägtere räumliche "Wärmestruktur".



4. Bénard-Instabilität: Erwärmt man eine Flüssigkeit, so geraten größere Bereiche in kreisende Bewegung:

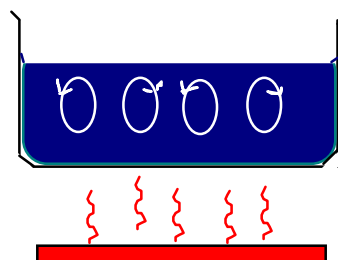


Bild 2 Strukturbildende Vorgänge. Sie erfordern den Einsatz von Energie.

Diesen vier Erscheinungen ist gemeinsam, dass unter Einsatz von Energie die ungeordnete Wärmebewegung der Moleküle in bestimmte Richtungen gelenkt wird. Dies gelingt aber nur unvollständig; und man bezahlt einen Preis dafür: Bei der Gewinnung der notwendigen Energie wird irgendwo anders eine Struktur aufgelöst.

Zusammenfassung "Struktur"

Strukturen bestehen aus Mustern, die irgendwie empfindlich sind gegenüber einer Vertauschung von ungleichen Teilen. Auch die räumliche Aufteilung von kalt und heiß ist eine Struktur. Was als gleichwertige Struktur empfunden wird, hängt oft vom Betrachter ab.

Die Bewegung der Moleküle bewirkt, dass sich manche Strukturen von selbst ändern, unaufhaltsam in eine Richtung streben aufgrund einer inneren Dynamik. Andere Vorgänge, die strukturbildenden, müssen in Gang gehalten werden. Dies erfordert Energie.

● 2. Moleküle und ihre Energie

Wie kann Energie auf Materie übertragen werden?

- durch Berührung (z.B. mit einer Herdplatte)
- mechanisch (Schlag mit einem Hammer, Druck auf ein Gas)
- durch Strahlung (beim Grillen, Mikrowelle)
- durch elektrischen Strom, durch ein elektrisches, magnetisches, oder ein Gravitationsfeld (Newton und der Apfel)

Wie reagieren die Moleküle auf mehr Energie? In zweifacher Weise:

1. Sie bewegen sich schneller, haben höhere kinetische Energie und bei Berührung empfinden wir eine höhere Temperatur. Temperatur hat also mit der kinetischen Energie der Teilchen zu tun, genauer: mit der Translationsenergie in einer der Raumrichtungen. Die Energie ist statistisch auf die Moleküle verteilt, nach einer bestimmten Gesetzmäßigkeit.

2. In den allermeisten Fällen entfernen sich die Moleküle voneinander, es kommt zur Ausdehnung. Falls sie Anziehungskräfte aufeinander ausüben, gewinnen sie dabei potentielle Energie. Diese Energieform macht sich nicht durch eine höhere Temperatur bemerkbar und bildet den größten Teil der latenten (versteckten) Wärme. Kinetische und potentielle Energie können auch zum Teil ineinander umgewandelt werden.

Eine bevorzugte Änderung der potentiellen Energie tritt bei Phasenumwandlungen deutlich in Erscheinung, etwa beim Schmelzen: Die potentielle Energie der Moleküle nimmt stark zu, Bindungskräfte und Bindungsenergien werden kleiner, das Gefüge lockert sich, kleine Hohlräume bilden sich, die Moleküle verlassen ihre Plätze und gehen "auf Wanderschaft"; es ändert sich also dadurch auch die Form der kinetischen Energie: Statt am Platz zu schwingen bewegen sie sich durch die Flüssigkeit. Beim Übertritt in den Gaszustand lösen sie sich vollständig voneinander.

3. Statistische Modelle

In einem stark verdünnten Gas können Moleküle aneinander vorbeifliegen, ohne nennenswerte Kräfte aufeinander auszuüben. Fallweise stoßen sie aneinander und ändern dabei Energie und Flugrichtung. Sie bewegen sich "statistisch" (eigentlich: stochastisch). Ähnlich bewegen sich **Farbstoffmoleküle** in **Wasser** (Diffusion). Frage: Sind bei rein statistischen Vorgängen (also ohne Kräfte zwischen den Teilchen) bestimmte Verteilungen häufiger? **Gibt es also bevorzugte Strukturen?**

1. „Mensch ärgere Dich nicht“ mit 2 Würfeln. Wir fragen nach der Häufigkeit von Zahlen, die man als Summe mit zwei Würfeln erhalten kann:

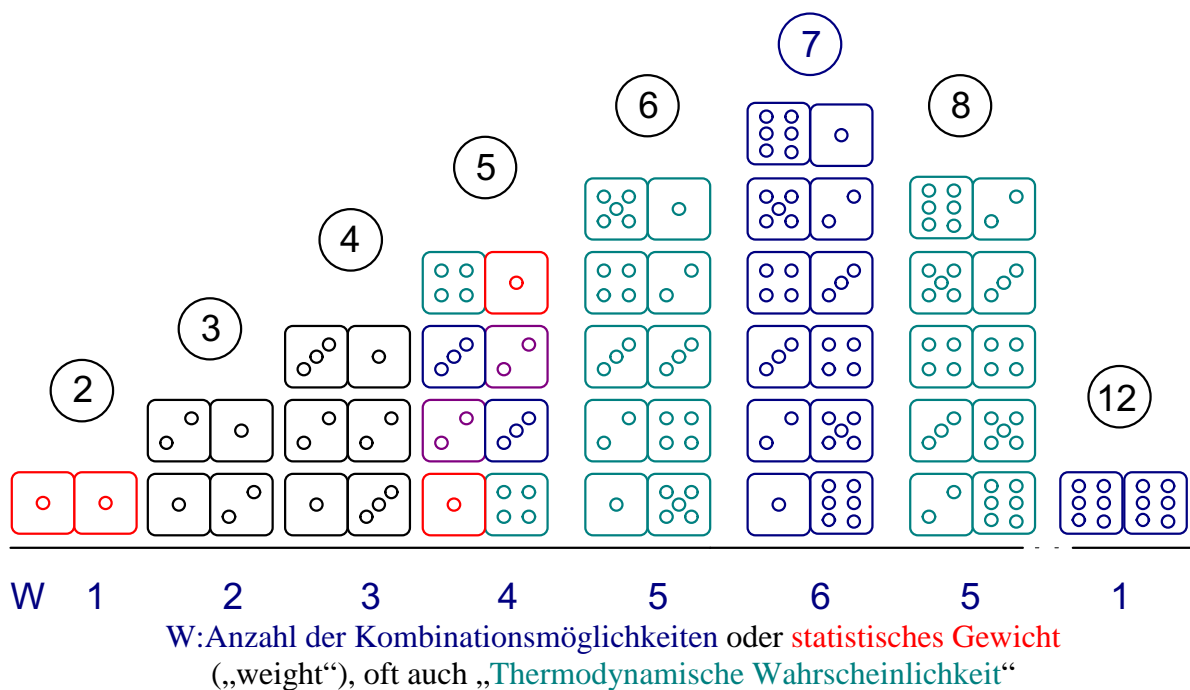


Bild 3 Beim Mensch ärgere dich nicht –Spiel mit zwei Würfeln treten die Zahlen zwischen zwei und zwölf nicht mit derselben Häufigkeit auf. Die Zahlen 2 und 12 erhält man nur in einer Kombination, die Zahl 7 ist sechsmal so häufig (wahrscheinlich).

2. Vier Moleküle, auf zwei Raumhälften verteilt:

Eine Momentaufnahme würde die Moleküle nur in einem bestimmten Verteilungszustand, also eines dieser Kästchen zeigen. Sie bewegen sich jedoch aufgrund ihrer kinetischen (thermischen) Energie und gelangen dabei gleich oft in jeden der gezeigten

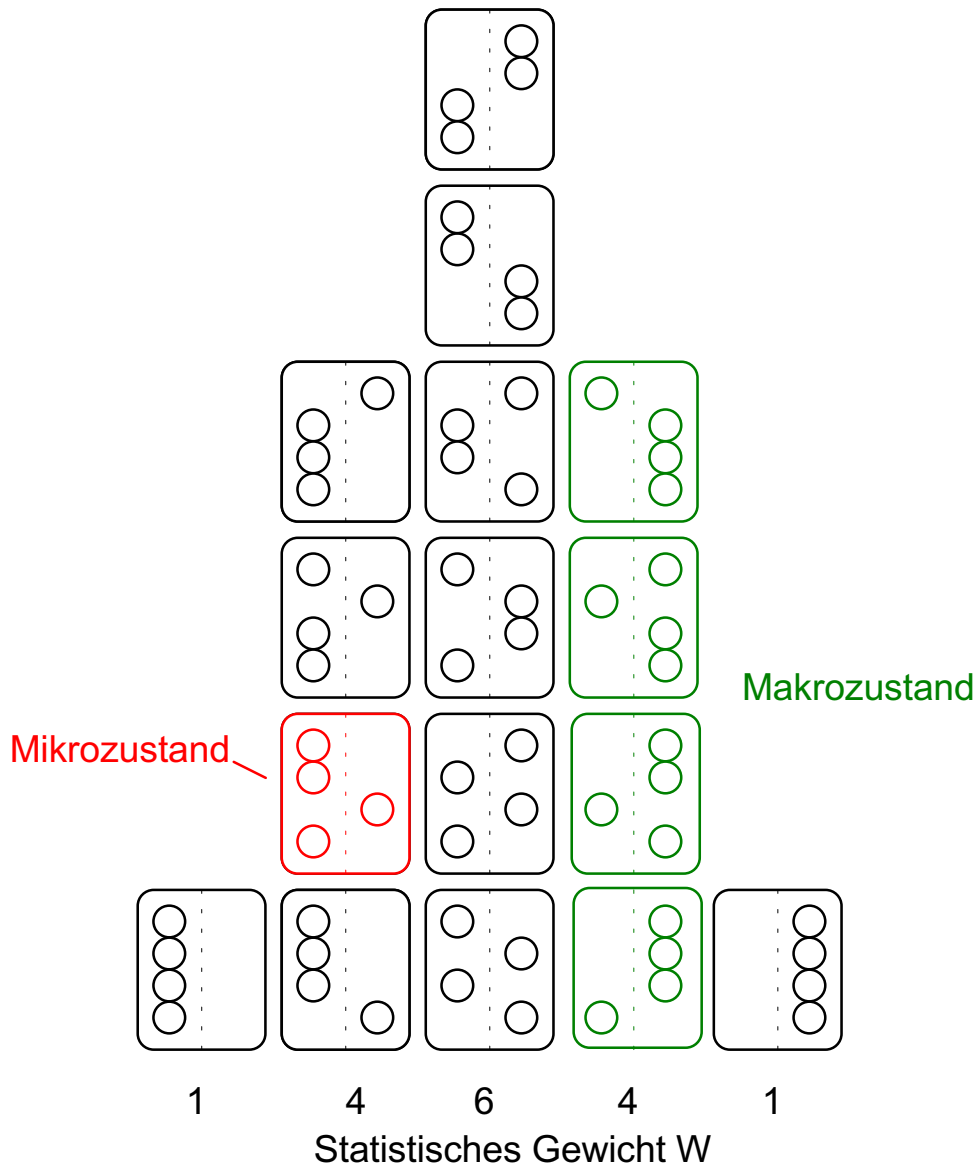
Mikrozustände

Bild 4 Mikrozustände (Kästchen) von vier Molekülen, die bestimmte Makrozustände (Spalten) bilden. Wichtig für die Definition des Entropiebegriffs ist, dass die Substanz in allen Mikrozuständen eines bestimmten Makrozustands dieselben makroskopischen Eigenschaften aufweist.

Für die thermodynamischen Eigenschaften (z.B. den Druck, der auf eine Seitenwand ausgeübt wird), für ein bestimmtes Experiment (die Ionenleitfähigkeit oder die Fluoreszenzstrahlung aus dem jeweils linken oder rechten Zellbereich) sind jedoch alle in einer Säule gezeichneten Anordnungen gleichwertig. Sie werden deshalb zusammen als ein **Makrozustand** bezeichnet. Der Makrozustand, der die meisten Kästchen aufweist, tritt im zeitlichen Mittel am häufigsten in Erscheinung, die anderen seltener, entsprechend dem statistischen Gewicht W .

Die folgende Seite zeigt Beispiele für den Fall, dass ein bestimmter Zustand auf vier verschiedene Arten gebildet werden kann, also das statistische Gewicht $W=4$ hat. Der am wenigsten wahrscheinliche Makrozustand hat ein Gewicht 1 (alle Moleküle in einer Zelhälfte), der häufigste 6 (s.Bild 4). Der Übersichtlichkeit wegen wurde eine so kleine Teilchenzahl gewählt, dass der Effekt bei einem Teil der Beispiele nur sehr schwer nachweisbar sein dürfte.

Allerdings ist die Fluoreszenzstrahlung einzelner Molekülen durchaus messbar. Auch die Intensitäten in einem NMR-Spektrum sind ein unmittelbares Maß für das statistische Gewicht der einzelnen Spinkonfigurationen (falls sich die Signale der einzelnen Kerne einfach addieren lassen, was z.B. bei ^{13}C nicht der Fall sein muss).

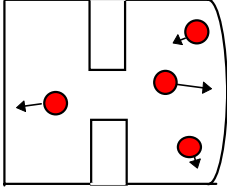
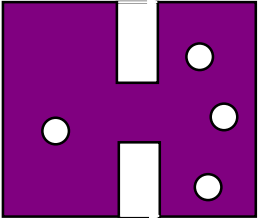
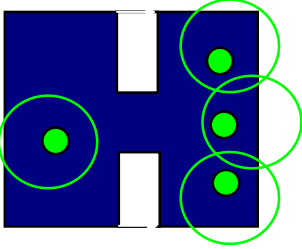
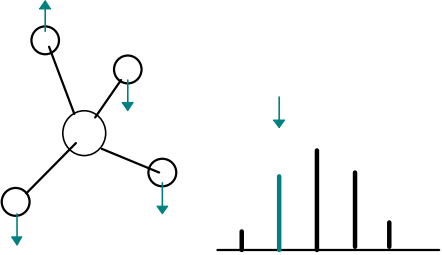
	<p>Die größere Anzahl von Molekülen in der rechten Zelhälfte übt einen größeren Druck auf die Wand aus als es links der Fall ist.</p>
	<p>Kolligative Eigenschaften (Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung) sind rechts stärker ausgeprägt, ebenso die Leitfähigkeit von Ionen. Auch das chemische Potential ist anders als links.</p>
	<p>Strahlungsemission: Aus dem rechten Teil der Zelle wird stärkere Fluoreszenzstrahlung emittiert als vom linken Teil.</p>
	<p>Kernresonanz: NH_4^+, $^{13}\text{CH}_4$ Vier unterschiedliche äquivalente Anordnungen der Wasserstoff-Kernspins tragen zu diesem Signal des Zentralatoms bei (Stickstoff, ^{13}C Kohlenstoff).</p>

Bild 5 Experimente, an denen vier Moleküle beteiligt sind und die gerade einen Makrozustand mit dem statistischen Gewicht $W = 4$ bilden.

3. Zehn bzw. viele Moleküle

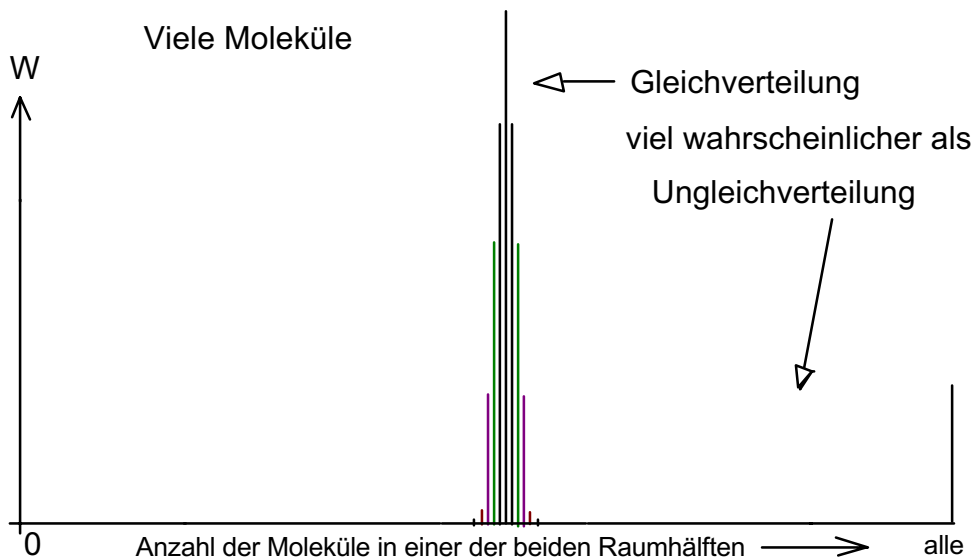
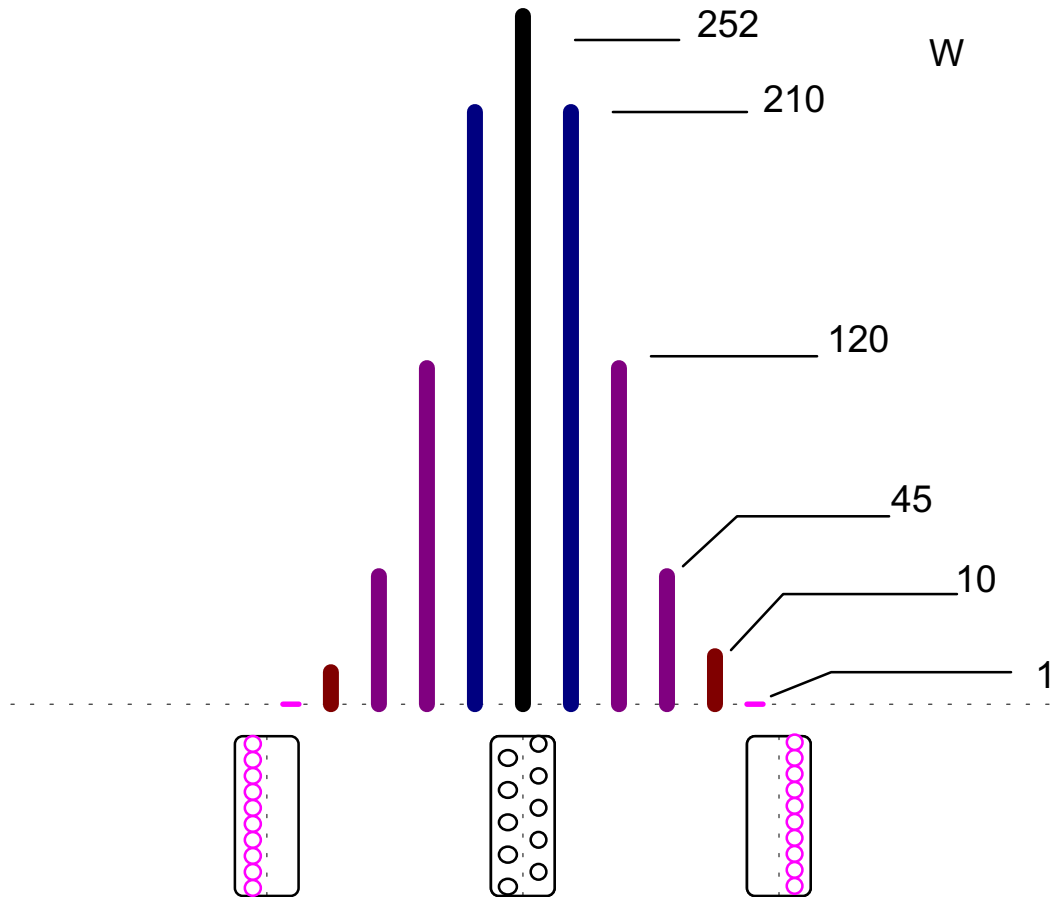


Bild 6 Bei sehr vielen Molekülen dominiert die Gleichverteilung auf zwei Raumhälften bei weitem. Selbst geringfügige Abweichungen sind schon sehr unwahrscheinlich.

Ein Makrozustand hat dann die meisten gleichwertigen Kombinationsmöglichkeiten /Mikrozustände/, wenn die Moleküle **gleichmäßig** über den Raum verteilt sind.

Die Entropie ist ein Maß für das **statistische Gewicht W** ; je größer W , desto höher auch die Entropie S . Auf Ludwig Boltzmann geht (nach einer statistischen Betrachtung) ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Entropie S und dem statistischen Gewicht W zurück:

$$S = k \ln W \quad k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}; \quad W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (1)$$

N ist die gesamte Zahl der Moleküle, die n_1, n_2, \dots bedeuten die Anzahl der Moleküle in den einzelnen Teilbereichen eines Kästchens. W wird 1, wenn nur eine Kombinationsmöglichkeit vorhanden ist (Gewissheit); dann wird $\ln 1 \Rightarrow 0$ und $S \Rightarrow 0$.

Ein Gas wird sich deshalb mit der Zeit über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum ausbreiten, weil für diesen Verteilungszustand die meisten Mikrozustände zur Verfügung stehen. Aus demselben Grund diffundieren die Moleküle eines Tintentropfens im Schwimmbad auch so, dass mit der Zeit das Wasser gleichmäßig gefärbt ist. Der Unterschied in der Wahrscheinlichkeit ist so groß, dass man ihn nur in vielen Zehnerpotenzen ausdrücken kann.

Damit bekommt der ganze Verlauf der Diffusion eine Richtung, ist praktisch nicht umkehrbar, ist irreversibel.

Bei der Bewertung von Vorgängen hat man ein gutes Gefühl für den wahrscheinlicheren Zustand: Wir würden uns gewiss sehr wundern, wenn eine Handvoll ausgestreuter Reiskörner unter Bildung von Spiralen oder quadratischen Mustern zu Boden fiel. Dies wird wohl nie eintreten, auch wenn man es noch so oft versucht. Der entsprechende Zustand hat ein viel zu geringes statistisches Gewicht.

● 4. Vorgänge unter spontaner Zunahme der Entropie

Sind viele voneinander unabhängige Teilchen in Bewegung, so haben sie in ihrer Gesamtheit die Tendenz, in den Zustand mit möglichst vielen Mikrozuständen überzugehen. Nicht, weil eine geheime Kraft sie dahinzieht, sondern einfach, weil es der wahrscheinlichste Zustand ist.

Die Energiebilanz bleibt dabei erhalten. In den meisten Fällen wird aber eine Energieform in eine andere umgewandelt, etwa potentielle in kinetische, was zu einer Temperaturerhöhung führt.

Beispiele für spontane Zunahme der Entropie:

1. Diffusion von Gasen/Modellversuch zur Osmose (nächste Seite)

In einem porösen Tonzylinder ist Luft. Unter ein darüber gestülptes Becherglas lässt man Wasserstoff einströmen. Für diesen stellt die poröse Wand kein Hindernis dar, er breitet sich unter dem Becher aus, auch in den Tonzylinder hinein. Die Luft kann nicht so schnell heraus, ihre Teilchen sind schwerer und bewegen sich langsamer. Es bildet sich ein Überdruck, den man leicht nachweisen kann: Die Luft strömt in den Erlenmeyerkolben und bewirkt die Flüssigkeitsfontäne.

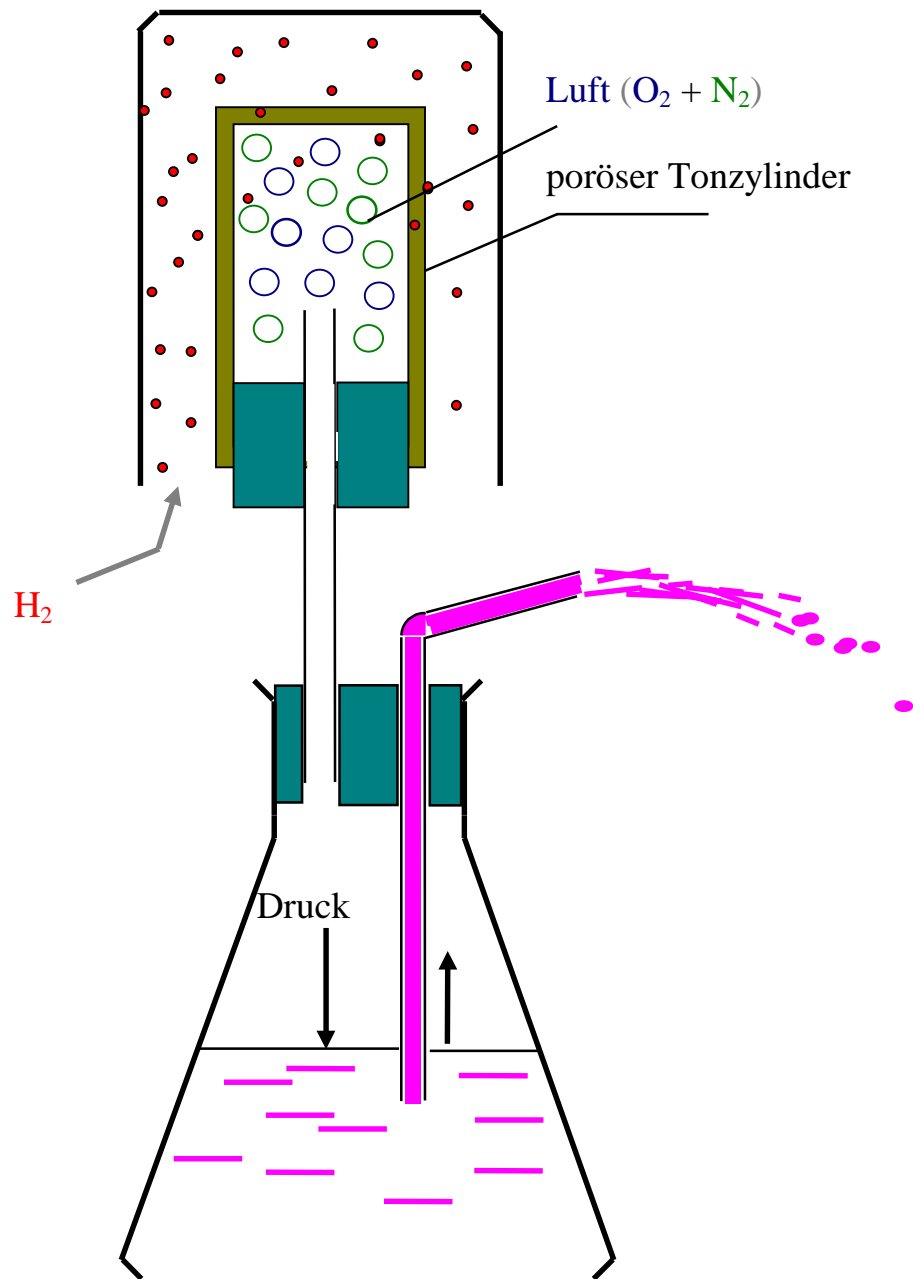
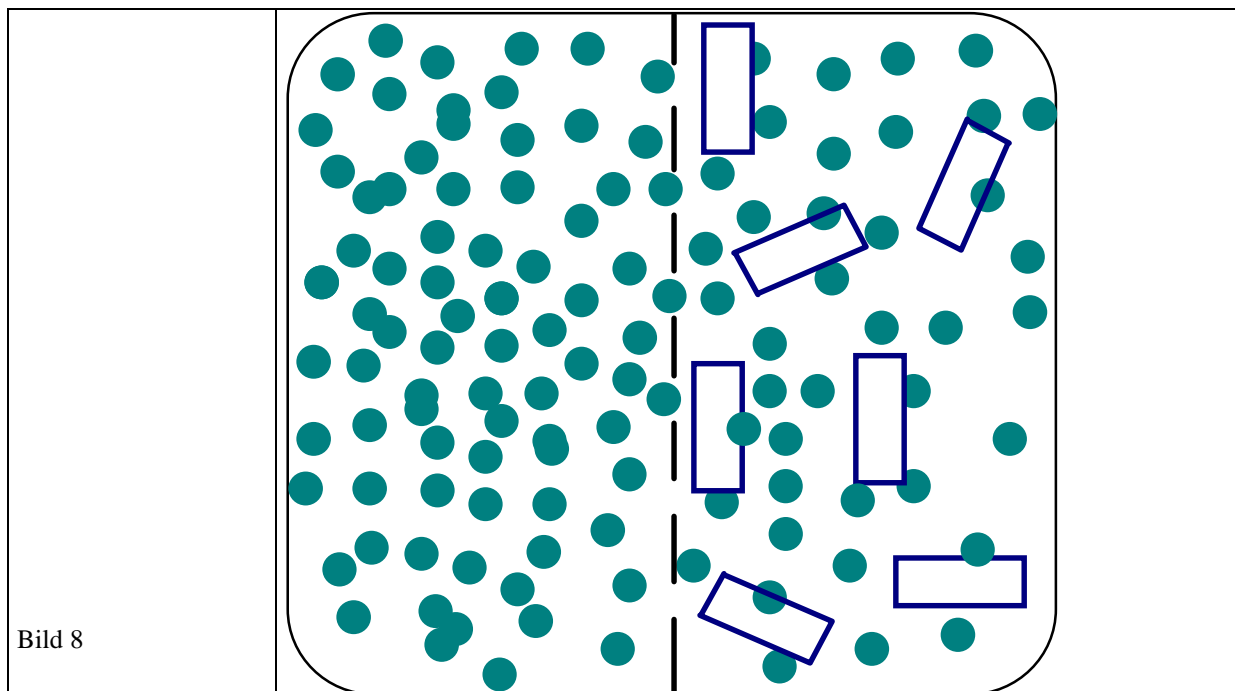


Bild 7. Modellversuch zur Osmose. Spontane Diffusion führt zu einem Überdruck im Tonzylinder und Wasser spritzt aus dem Steigrohr. Entfernt man danach das Becherglas, diffundiert der Wasserstoff wieder aus dem Zylinder, es entsteht ein Unterdruck und Luft blubbert in den Erlenmeyerkolben.

2. Diffusion an einer selektiv durchlässigen Membran



Links: Wassermoleküle treffen auf jede Stelle der Membran und diffundieren durch

Rechts: Zuckermoleküle beanspruchen einen Teil des Raums; deutlich weniger Wassermoleküle erreichen die Membran von rechts.

Im statistischen Mittel fließt Lösemittel von links nach rechts, wo sich ein Überdruck bildet. Verhindert man dies, indem man rechts immer mehr Raum zur Verfügung stellt, diffundiert solange Lösemittel nach rechts, wie es von links nachgeliefert wird.

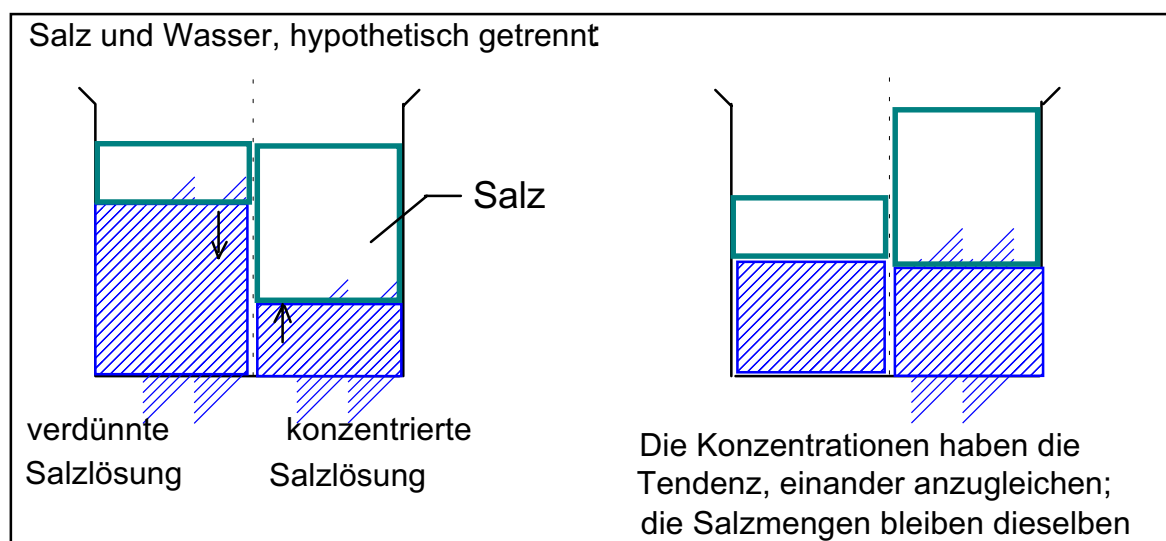


Bild 9 Die Salz mengen, der Anschaulichkeit wegen vom Lösemittel getrennt, bleibt, wo es ist. Nur das Lösemittel fließt durch die selektiv durchlässige Membran. Eine Umkehrung dieses Effekts ist möglich, braucht aber Energie: Durch Anwendung von Druck kann **Trinkwasser aus dem Meer** gewonnen werden (umgekehrte Osmose).

3. Ein Ei wird mit Hilfe von Salzsäure geschält und dann in reines Wasser oder in Salzlösung gelegt. Die Moleküle (z.B. Eiweiß) und Ionen im Innern, die nicht diffundieren können, bleiben wo sie sind. Sie wirken druckerhöhend durch ihre bloße Anwesenheit.

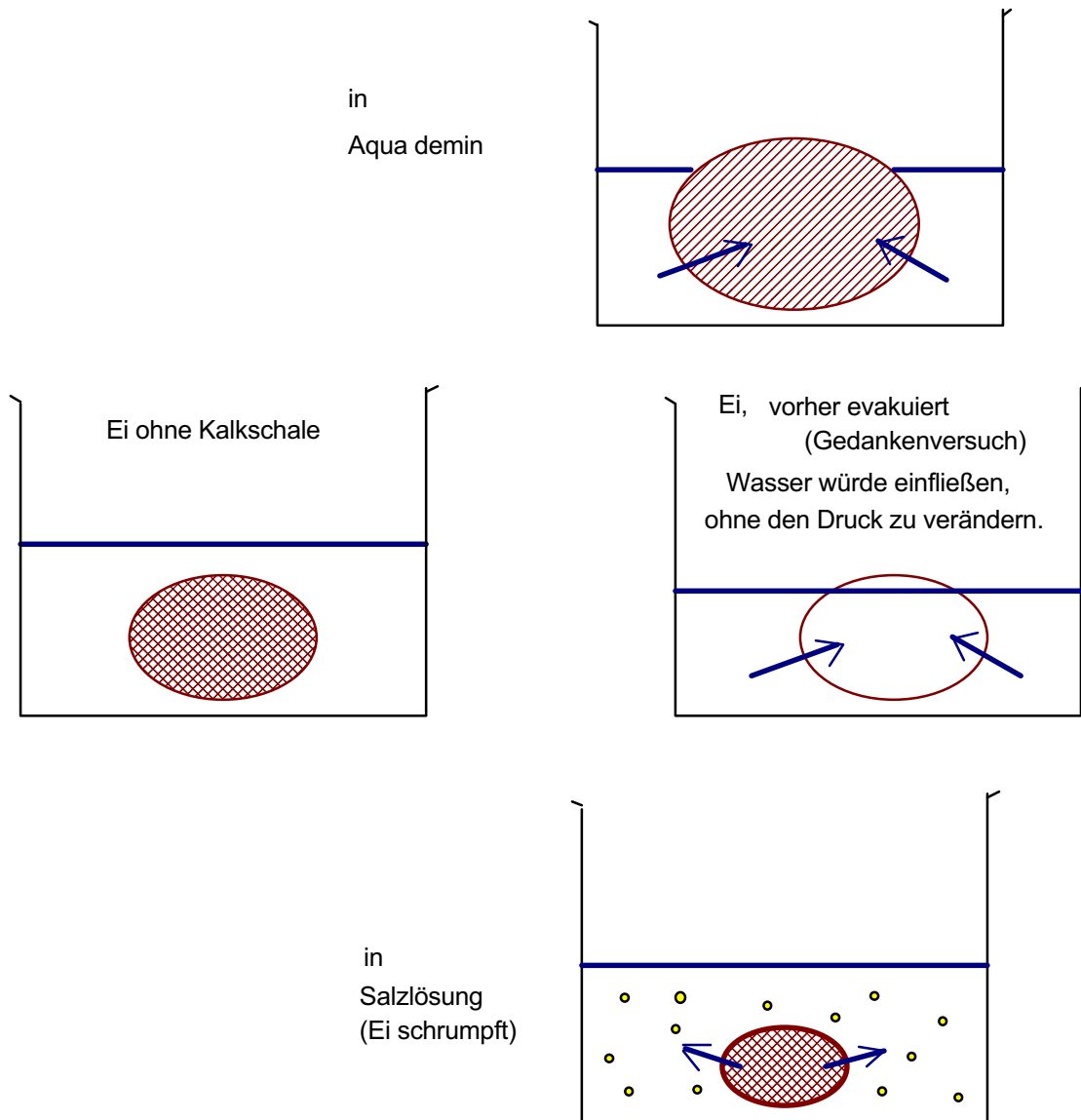


Bild 10

4. Spontane Reaktionen

Wärme breitet sich ebenso wie die Moleküle gleichmäßig über den vorhandenen Raum aus. Die roten Punkte bedeuten freiwerdende bzw. von außen zugeführte Wärmeeinheiten („Eine Streichholzeinheit“).

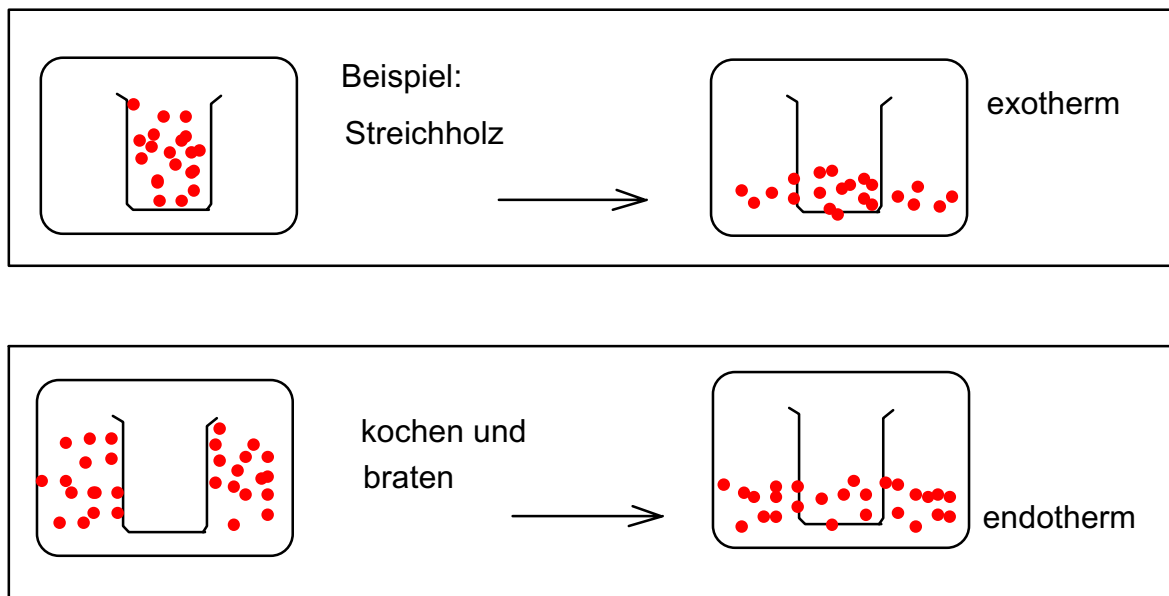


Bild 11 Auch Wärmeeinheiten breiten sich spontan über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum aus.

Die Tendenz geht immer zum Zustand mit der größeren Anzahl von Mikrozuständen, also zur gleichmäßigen Verteilung. Sorgt man bei einer exothermen Reaktion nicht für ein Abfließen der Wärme, so verläuft sie anders oder gar nicht. Ein Auto bleibt stehen, wenn die Motorkühlung ausfällt.

Ist die Temperatur außen höher, kann man eine endotherme Reaktion in Gang bringen („kochen und braten“).

5. Trocknen einer Oberfläche, Verdunstung, Verdampfen

Moleküle im Raum haben viel mehr Anordnungsmöglichkeiten als auf einer Oberfläche.

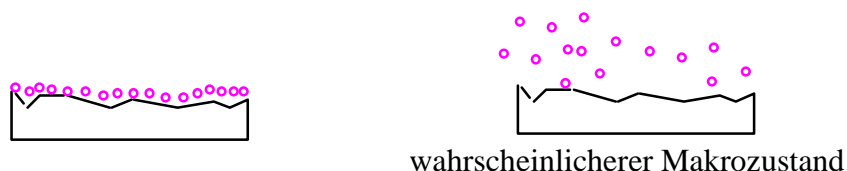


Bild 12 Beim Verdunsten ist der Gaszustand der wahrscheinlichere. Die Energie, die zum Loslösen der Moleküle aus dem Anziehungsbereich der Oberfläche notwendig ist, stammt aus der kinetischen Energie. Daher der Ausdruck „Verdunstungskälte“.

6. Sublimation

Ein idealer Kristall eines Reinstoffes hat (klassisch betrachtet) am absoluten Nullpunkt die (sog. Konfigurations-) Entropie null.

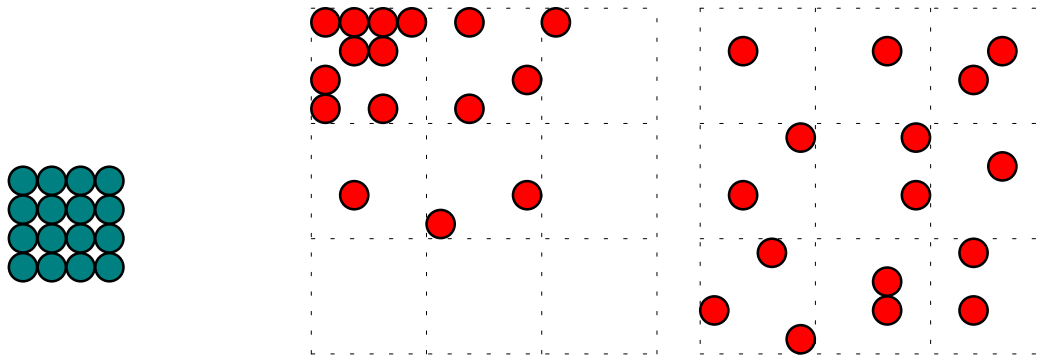


Bild 13

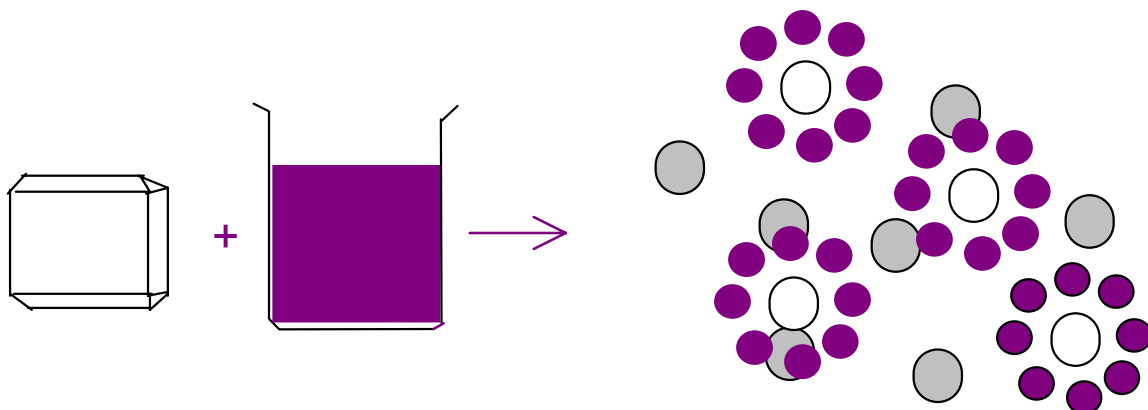
Links: In einem kompakten Kristall gibt es nur eine Möglichkeit, die Bausteine anzuordnen (ein Platztausch würde keine neuen Anordnungen schaffen); **Rechts:** Im Gaszustand sind viele unterschiedliche Anordnungen möglich; nur zwei davon sind gezeigt.

Entropieänderung durch Verteilung über ein anderes Volumen:

$$\Delta S \text{ (pro mol)} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

7. Lösungsvorgänge

Löst man einen Kristall in Wasser auf, so umgeben sich die gelösten Moleküle (oder Ionen) mit einer Solvathülle und entfernen sich voneinander. Viele Raumzellen werden vom Lösemittel eingenommen. Diese neue Anordnung von Teilchen hat eine deutlich höhere Entropie als vorher (Kristall und Lösemittel getrennt).



Moleküle / Ionen werden über einen größeren Raum verteilt

Bild 14

Vergleich Kristall/Flüssigkeit

Geringfügige Veränderungen in der Anordnung der Moleküle stören die Struktur eines Kristalls sehr stark, die einer Flüssigkeit nicht. Diese hat deutlich mehr Anordnungsmöglichkeiten für die Moleküle und bleibt immer noch dieselbe. Eine Flüssigkeit hat eine deutlich höhere Entropie.

Vergleich Flüssigkeit/Gas

In beiden Fällen sind viele Konfigurationen möglich, die Raumzellen können in ganz unterschiedlicher Weise besetzt werden. Im flüssigen Zustand gibt es jedoch Einschränkungen in der Vielfalt der Anordnungsmöglichkeiten, wenn sich durch Kräfte Strukturen bilden (Beispiel: Solvathülle) oder wenn Makromoleküle in niedermolekularen Lösemitteln gelöst werden. Die Makromoleküle sind nicht beliebig flexibel, gleichsam sperrig und blockieren durch ihr Volumen viele Raumzellen, die dann für viele denkbare Anordnungen (etwa für kleine Moleküle) nicht mehr zur Verfügung stehen.

● 5. Vorgänge unter Randbedingungen

Die Moleküle bevorzugen eine großräumige Verteilung. Sie haben dann mehr Kästchen im Raum zur Verfügung, so dass eine größere Anzahl von Mikrozuständen gebildet werden kann - falls die **Energieverhältnisse** es zulassen.

Damit ist ein wesentlicher Punkt angesprochen: Was geschieht mit der statistischen Verteilung, wenn **Kräfte** zwischen den Teilchen wirken? Oder wenn es **unterschiedliche Energiebeiträge** erfordert, um bestimmte Kästchen /Mikrozustände zu erreichen? Also die Kästchen gleichzeitig Sprossen einer Energieleiter bilden?

Herrschen Kräfte zwischen den Teilchen, so braucht es Energie, um die Teilchen voneinander zu entfernen oder sie in eine andere Lage zueinander zu bringen. Damit ist nicht das Überwinden eines Potentialbergs gemeint (das würde eine Umordnung nur verlangsamen), sondern der Fall, dass bestimmte Anordnungen energetisch so hoch liegen, dass sie überhaupt nicht gebildet werden können. Dann kann sich die Statistik nur eingeschränkt oder gar nicht auswirken:

1. Zwei Holzstäbchen können jede Lage zueinander einnehmen; zwei Stabmagnete nur wenige:

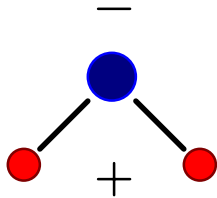


Bild 15

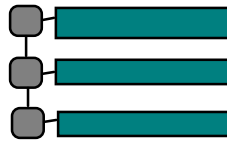
Kräfte zwischen den Teilchen bewirken, dass nur eine bestimmte Anzahl von Anordnungsmöglichkeiten existiert. Somit können Kräfte die Entropie verändern, weil sie die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten einschränken. Werden die Anziehungskräfte sehr stark, bildet sich ein Kristall.

2. Mischen von Flüssigkeiten

Wird wesentlich bestimmt durch die Wechselwirkungskräfte, z.B. durch elektrische Kräfte.
Maß für die Polarität: Das elektrische Dipolmoment μ .



Wasser; polar



Fett/Glycerid; sehr wenig polar

Bild 16

Mischt man Flüssigkeiten gleicher Polarität, so heben sich die Anziehungskräfte weitgehend auf und es stellt sich der wahrscheinlichste Makrozustand ein (links):

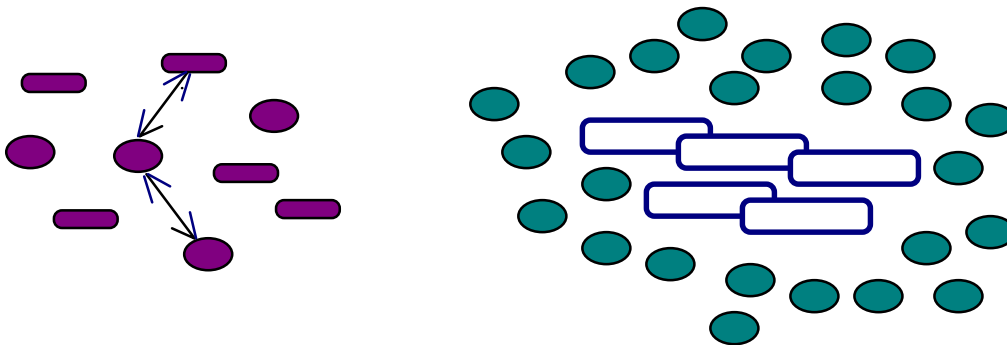


Bild 17

Hat man jedoch Teilchen, von denen die eine Sorte (längliche Moleküle) deutlich stärkere Anziehungskräfte untereinander ausübt als auf die anderen, runden Moleküle (rechts), so klumpen sie zusammen und drängen die anderen weg (nicht mischbar).

3. Modellversuch zur **Nicht-Mischbarkeit von Öl und Wasser:**

In einer Petrischale werden am Overheadprojektor Holzklötzchen (sie symbolisieren die Ölmoleküle) und Rührfische (=Wassermoleküle, polar) aufgelegt und dann geschüttelt (=thermische Bewegung). Die Rührmagnete klumpen zusammen und drängen die Holzklötzchen hinaus.

4. Der Trend zum Zustand größtmöglicher Entropie kann Auswirkungen auf das Verhältnis von potentieller zu kinetischer Energie haben und damit auf die Temperatur:

Beim Loslösen einzelner Gitterbausteine vom Kristall muss Energie aufgebracht werden, das Solvatisieren setzt wiederum Energie frei. Ein Energieüberschuss beim Lösungsvorgang bewirkt Erwärmung. In der Bilanz kann aber auch ein Defizit in der potentiellen Energie auftreten. Ist es klein, wird es aus der kinetischen Energie ausgeglichen - die Lösung kühlt sich ab (Kältemischung).

Die Bilanz der Gesamtenergie ist dabei ausgeglichen. Die freie Enthalpie nimmt in beiden Fällen ab, auch bei der Kältemischung; dabei kompensiert die Entropiezunahme aufgrund der weiträumigen Verteilung der Ionen ($\Delta S \sim R \ln \frac{V_2}{V_1}$) die Abnahme der Entropie durch das Abkühlen ($\sim R \ln \frac{T_2}{T_1}$).

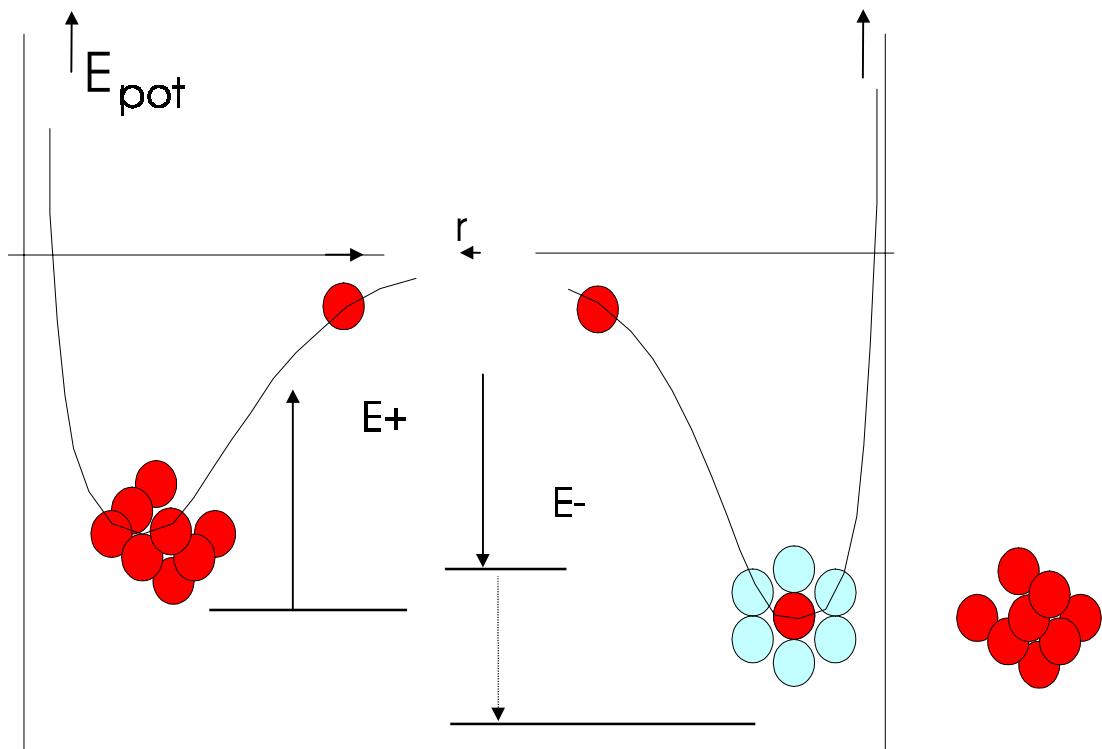


Bild 18

Loslösen eines Gitterbausteins: Die Energie E^+ muss aufgewandt werden	Solvatation: Energie wird wieder frei (mehr oder weniger als E^+)
--	--

Selbst wenn in der Bilanz etwas zusätzliche E_{pot} gebraucht wird, kann der Lösungsvorgang durchaus noch ablaufen, solange ΔG negativ ist. Triebfeder dafür ist wieder der Trend zum Zustand größtmöglicher Gesamtentropie.

5. Begrenzte Gesamtenergie

Auch ohne die Wirkung von Kräften zwischen den Teilchen gibt es Einschränkungen für die Anzahl einer bestimmten Art von Anordnungen, nämlich für die Verteilung auf die unterschiedlichen Energieniveaus (z.B. Schwingungsniveaus). Grund dafür ist wieder, dass die zur Verfügung stehende Energie begrenzt ist.

Beispiel: **11 Moleküle** sollen sich auf eine Anzahl Schwingungsniveaus verteilen. Das tiefste Niveau hat die Energie null, zum Erreichen der höheren Niveaus braucht ein Molekül eine ganz bestimmte Energie oder die doppelte oder dreifache usf.

Jedes Moleküle hat im (zeitlichen) Mittel einen bestimmten Energiebetrag zur Verfügung. Dieser hängt mit der Temperatur zusammen. Für alle Moleküle zusammen soll das gerade **10 Einheiten** der Energieleiter ausmachen.

Die Moleküle können ihre Energiebeiträge untereinander aufteilen oder auch auf einzelne Moleküle zusammenlegen. Es zeigt sich, dass es unter den vielen Aufteilungsmöglichkeiten eine wahrscheinlichste Verteilung gibt (die, mit den meisten Mikrozuständen unter Beachtung der Energieerhaltung):

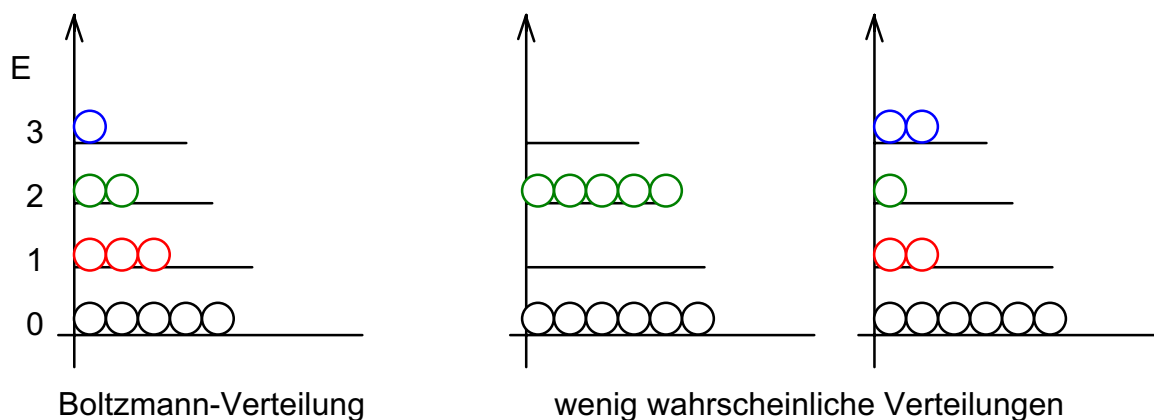


Bild 19 Die begrenzte Energiemenge bildet eine Zwangsbedingung. Es gibt eine wahrscheinlichste, nämlich die Boltzmann-Verteilung.

Die Verteilung der Moleküle auf unterschiedlich hohe Energiestufen ist also nicht rein stochastisch: Es wird ein Kompromiss geschlossen zwischen der begrenzten Energiemenge und dem wahrscheinlichsten Makrozustand.

Dies führt zur **Boltzmann-Verteilung** von Molekülen auf verschieden hohe Energiestufen:

$$n_x = n_0 e^{-\Delta E/(kT)} \quad (3)$$

Bei höherer Temperatur nähert sie sich der Gleichverteilung:

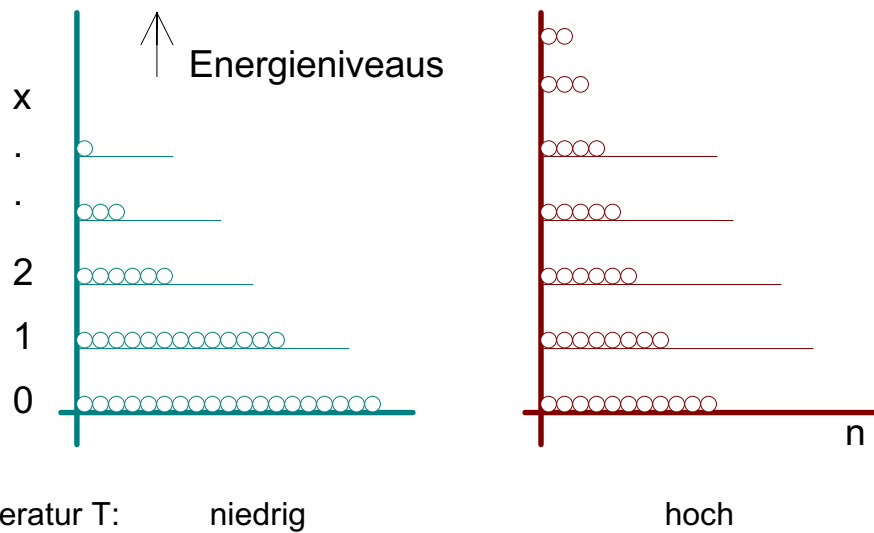


Bild 20

Beispiele sind die Schwingungs- oder die elektronische Anregungsenergie. Die Boltzmann-Verteilung gilt aber auch für die kontinuierliche Energieverteilung, z.B. für die Translationsenergie.

Auf die Translationsenergie bezogen bedeutet hohe Temperatur: Großer Anteil an Teilchen mit hoher Geschwindigkeit v und hoher kinetischer Energie $\frac{1}{2}mv^2$.

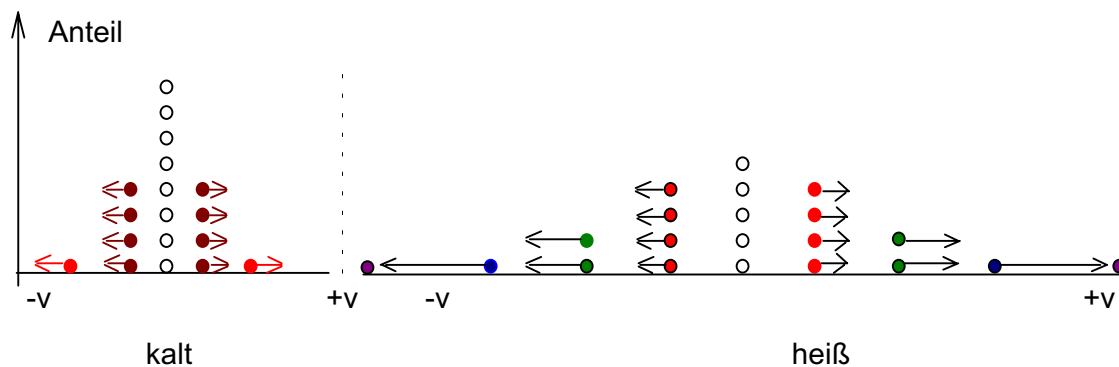


Bild 21

Entropieänderung mit der Temperatur T

$$\Delta S(\text{molar}) = \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (V=\text{const.}) \quad \Delta S(\text{molar}) = \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (p=\text{const.}) \quad (4)$$

6. Thermodynamische Größen

Für das **Vorzeichen** bei einer Wärme- /Energie-Übertragung gilt die Konvention, dass alles, was unser System (z.B. eine heiße Kartoffel) verlässt, **negativ** gezählt wird.

1. Die im Verlauf einer Reaktion aufgenommene oder freiwerdende Wärmemenge heißt Enthalpie (H). Sie kann mit Hilfe eines Kalorimeters gemessen werden. Entscheidend für das Zustandekommen einer Reaktion ist jedoch das Zusammenwirken von **Enthalpie und Entropie**.

2. Beobachtung: Findet eine Verdampfung bei hoher Temperatur statt, so muss mehr Wärme übertragen werden als bei niedrigen Temperaturen. (Dies gilt auch für ganz andere Vorgänge, wie z.B. den Wärmeübergang beim Carnot-Prozess).

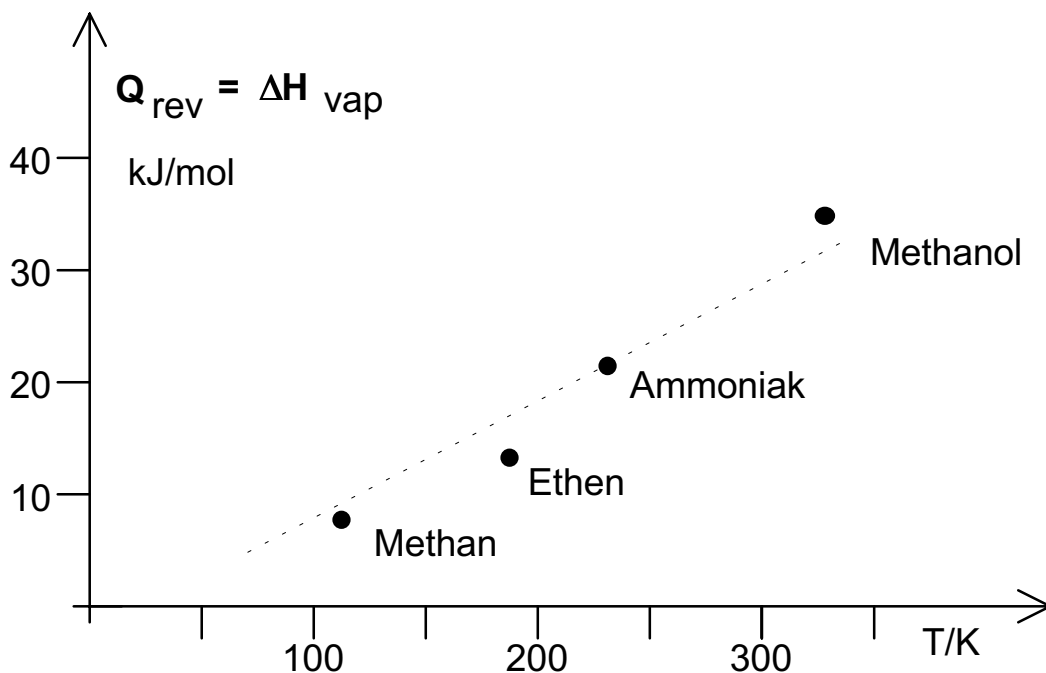


Bild 22 Verdampfungsenthalpie als Funktion der absoluten Temperatur.

Weil Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} und -temperatur ungefähr proportional zueinander sind, lag es nahe, dem Verhältnis Q_{rev}/T einen eigenen Namen zu geben. Clausius nannte es Entropie S.

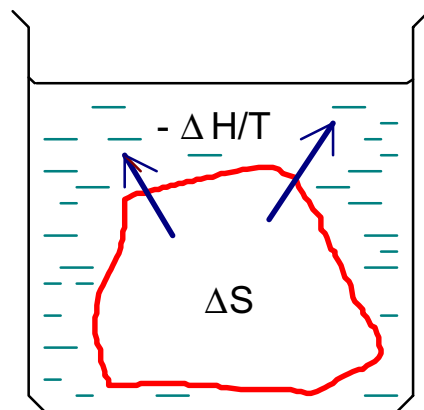
3. Freie Enthalpie G

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(5)

Die Entropie trägt bei zur "**(Gibbsschen) Freien Enthalpie**" **G**, die Richtung und Verlauf von chemischen Vorgängen steuert. Diese Gleichung ermöglicht eine Voraussage über den Ablauf einer Reaktion: ΔG muss negativ sein, damit die Reaktion überhaupt in Gang kommt.

Die Gleichung kann auch umgeschrieben werden, so dass sie aus lauter Größen mit der Dimension einer Entropie (Energie durch Temperatur) besteht:



$$-\frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S$$

ΔS bedeutet die Entropieänderung im reagierenden System, $-\Delta H/T$ die in der Umgebung.

Bild 23 Die an die Umgebung abgegebene Reaktionswärme erhöht dort die Entropie.

Also: Unter Beachtung des Vorzeichens (abgegebene Energie = negativ) ist $-\Delta H/T$ etwas Positives, die Entropie erhöht sich außerhalb einer Kartoffel, wenn diese Wärme abgibt. Die Summe, $-\Delta G/T$, ist die gesamte Entropieänderung (innen plus außen); damit eine Reaktion in Gang kommt, muss sie positiv sein, die gesamte Entropie muss zunehmen; nur innerhalb von **Teil**bereichen kann sie auch abnehmen (im Kühlschrank).

4. Reaktionen

Exotherme Reaktion: Höhere Temperatur begünstigt die **Edukte**.

In diesem Fall bedeutet $-\Delta H/T$ eine positive Entropieänderung der Umgebung (da ΔH bei exothermen Reaktionen negativ gezählt wird) und wirkt als Triebkraft für die Reaktion. Bei Erhöhung der Temperatur wird dieser Anteil kleiner und verliert an Bedeutung.

Endotherme Reaktion: Höhere Temperatur begünstigt die **Produkte**

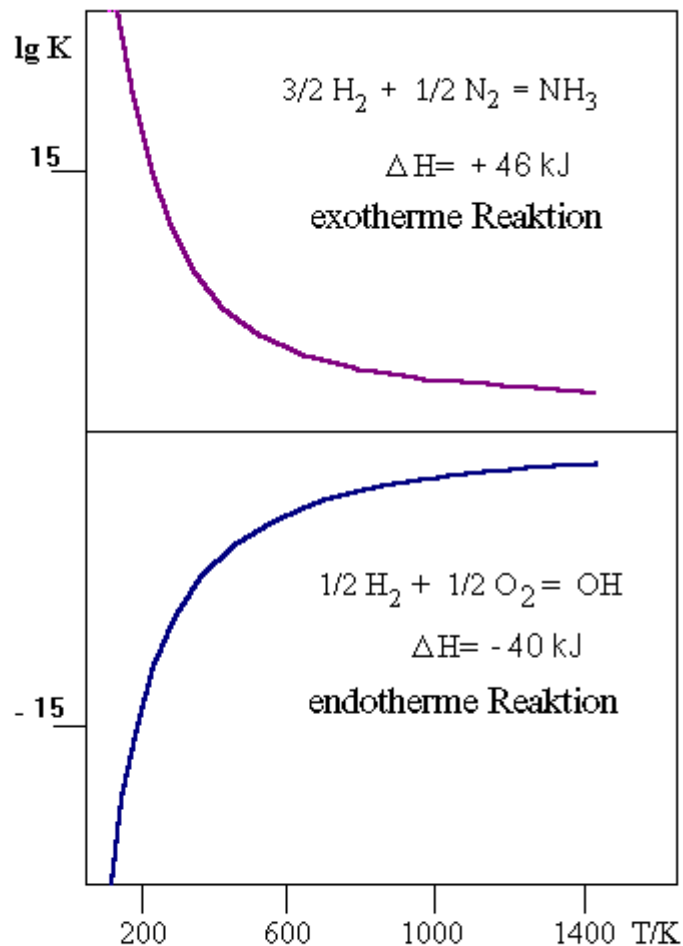


Bild 24 Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluss der Entropie zu, der relative Einfluss der Reaktionsenthalpie jedoch ab.

Reaktionsrichtung : $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$; ΔG muss negativ sein.

5. Chemisches Gleichgewicht

Aus $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$ findet man die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K \quad [R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})] \quad (6)$$

Daraus erhält man die Gleichgewichtskonstante K.

Beispiel: $2 \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

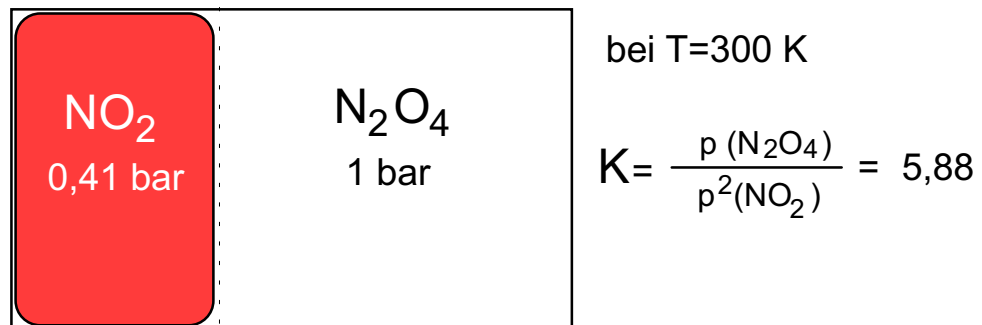


Bild 25

6. Absolute Temperatur T und Energie

Einen Mikrozustand eines Systems im chemischen Gleichgewicht kann man so beschreiben: Die Moleküle sind auf unterschiedliche Energiezustände verteilt, und zwar auf die Energieformen E_{pot} und E_{kin} , auf verschiedene Bewegungsformen (z.B. eine der Translationen) und darin wieder auf viele verschiedene Energiestufen. Im nächsten Moment hat die Verteilung schon wieder gewechselt. Im zeitlichen Mittel hat ein Molekül einen bestimmten Energiebetrag für jeden der Freiheitsgrade, nämlich

$$E_{\text{mitt}} \text{ (pro Freiheitsgrad)} = \frac{1}{2} kT$$

und ein Mol an Freiheitsgraden enthält im Mittel $\frac{1}{2} RT$ an Energie.

Kann sich ein Teilchen in drei Raumrichtungen bewegen, so kann es dreimal soviel Energie aufnehmen wie ein Teilchen **bei gleicher Temperatur**, das sich nur in eine Raumrichtung bewegen kann. Deshalb ist die Wärmemenge, die ein System bei einer bestimmten Temperatur speichern kann, ein Maß für die Vielfalt innerhalb des Systems, nämlich die Vielfalt, mit der sich die Moleküle auf die einzelnen Zustände verteilen können. Deshalb der Ausdruck:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} / T \text{ oder allgemein: } \Delta S = Q_{\text{rev}} / T \quad (7)$$

Das bedeutet: Je mehr Wärme ein Körper bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann, desto größer ist die Vielfalt seiner Mikrozustände und damit auch seine Entropie. Im Zusammenhang mit der Wärmekapazität wird die Bedeutung der Entropie als Maß für die Vielfalt erkennbar.

7. Temperatur, Freiheitsgrade und Phasenübergänge

Gibt es Vorgänge, bei denen sich die Anzahl der verfügbaren Energiezustände ändert? Ja, zum Beispiel das Erwärmen von tieferen Temperaturen her.

Ein Kristall hat viele Schwingungsfreiheitsgrade. Viele liegen aber in der Frequenz und damit im Energiebedarf so hoch (3-30 THz), dass sie bei tieferen Temperaturen mit der Energie $\frac{1}{2} kT$ nicht anregbar sind und somit für eine Energieaufnahme nicht zur Verfügung stehen.

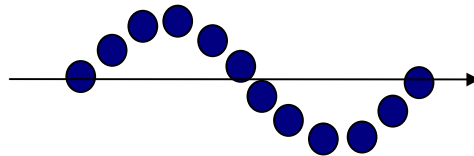


Bild 26

Phonon: Schwingung im Kristall

Beim Erwärmen werden dann mehr und mehr Schwingungen (Phononen) angeregt. Entsprechend steigt die Wärmekapazität, also die Energiemenge, die der Kristall aufnehmen kann, wenn seine Temperatur um 1K erhöht wird. Nähert sich die Temperatur dem Schmelzpunkt, fangen einzelne Teilchen an, sich von den nächsten Nachbarn zu lösen.

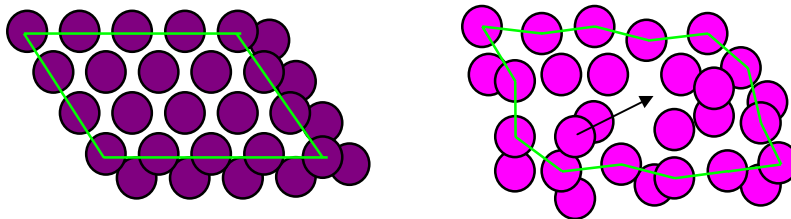


Bild 27

Festes Gefüge im Kristall
Die Teilchen sind fixiert

Flüssige Phase: Hohlräume bilden sich,
Teilchen können auf andere Plätze wechseln.

Diese Lockerung des Gefüges gibt den Teilchen Bewegungsfreiheit, also die Möglichkeit, hin- und herzuspringen und so sehr viele neue Anordnungen zu bilden, also die Entropie zu steigern. Während des Schmelzvorgangs zugeführte Energie wird dazu verwendet, diesen Zustand auszubauen, indem die potentielle Energie erhöht wird; Anziehungsenergie und Anziehungskräfte werden kleiner; dieser gelockerte Zustand ist aufgrund seiner vielen Realisierungsmöglichkeiten viel wahrscheinlicher als einer, bei dem die Teilchen am Platz geblieben, aber die Substanz heißer würde; die kinetische Energie erscheint zum Teil in anderer Form: Anstelle der transversalen Schwingung tritt die Translation.

Die beim Phasenübergang aufgenommene Energie ist ein unmittelbares Maß für den Zuwachs an verfügbaren Mikrozuständen und die Entropiezunahme beträgt (z.B. beim Schmelzvorgang)

$$\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} / T_{\text{fus}}$$

(8)

Beim Verdampfen führt eine weitere Erhöhung der potentiellen Energie zu einem noch größeren Abstand der Moleküle voneinander und damit zu weiterer Entropie durch eine noch viel größere Vielfalt in den räumlichen Anordnungsmöglichkeiten. Ein typischer Freiheitsgrad in der Gasphase ist die freie Rotation der Moleküle. Die in der Flüssigkeit noch vorhandenen longitudinalen Phononen werden durch Translation ersetzt.

Vom Eis zum Dampf - wo steckt die Energie?

Erwärmt man Wasser vom absoluten Nullpunkt weg, so steigt die Wärmekapazität stetig an. Mehr und mehr Freiheitsgrade werden erreichbar und von den Teilchen genutzt.

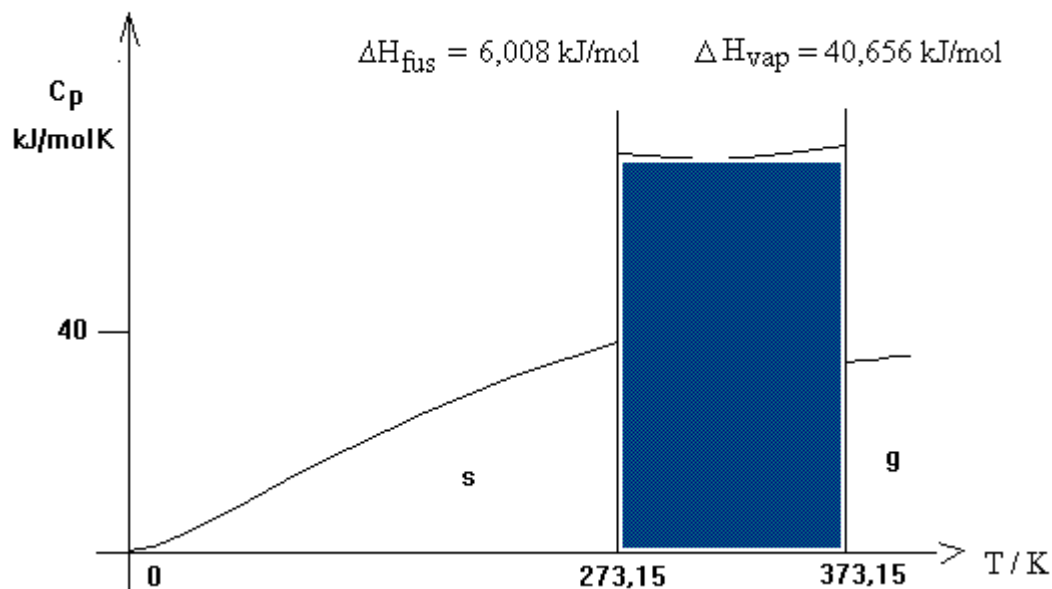
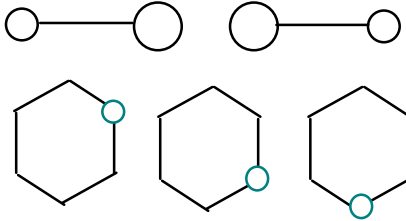


Bild 28 Bei sehr vielen Substanzen ist die Wärmekapazität in der flüssigen Phase am höchsten.

Insgesamt sind rund 60 kJ/mol notwendig, um Wasser bei Atmosphärendruck vom absoluten Nullpunkt bis zum Verdampfen bei 373,15 K zu erwärmen. An kinetischer Energie haben die Moleküle in der Gasphase je $3/2 RT$ ($= 4,654 \text{ kJ}$) pro Mol für die Translation und die Rotation (die Schwingungsenergie kann bei dieser Temperatur vernachlässigt werden). Zusammen sind das 9,3 kJ/mol oder nur knapp 16 % der zum Verdampfen insgesamt notwendigen Energie. Der Rest von über 80 % steckt in der potentiellen Energie.

7. Entropie und Information

Molekül-Isotopomere



thermodynamisch gleichwertig

Morse - Alphabet



EBER ERBE REBE

Bedeutungen verschieden

<p>Fall 1: Viele Mikrozustände sind gleichwertig, führen im Experiment zum selben Ergebnis. Der Makrozustand, der mit den meisten Kombinationsmöglichkeiten realisiert werden kann, hat die höchste</p> <p style="text-align: center;">Entropie</p>	<p>Fall 2: Wenn man aber die einzelnen Kombinationen unterscheiden kann, dann ist es möglich, ihnen eigene Bedeutungen zuzuweisen, etwa als Wörter, Symbole, Signale. Dann tragen diese Kombinationen</p> <p style="text-align: center;">Information</p>
---	--

Bild 29

Dabei setzt man beim Entropiebegriff voraus, dass sich die einzelnen Anordnungen **ständig ineinander umwandeln** können, also eine Dynamik vorhanden ist. Damit aber Anordnungen von Punkten oder Strichen Information tragen können, müssen sie fixiert, gleichsam eingefroren sein und dürfen sich in ihrer Anordnung **nicht mehr ändern**.

Sowohl die Entropie als auch die Information beruhen auf einer möglichst großen Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten. Aber für den **Entropiebegriff** zählt ihre **Gleichwertigkeit**, für die **Information** ihre **Unterscheidbarkeit**.

Einen Entropiebegriff zu definieren ist nur dann sinnvoll, wenn sich ein Verteilungsschema ständig ändern kann, eine momentane Anordnung ständig durch eine neue abgelöst wird; alles wird sich dann in Richtung auf den wahrscheinlichsten Zustand hin bewegen. Selbst dann, wenn dies einmal erreicht sein sollte, geht diese ständige Umwandlung der Anordnungen weiter. Diese Freiheit hat ein starrer Körper nicht, zum Beispiel ein Kristall. Aber auch ein Gen, das nicht die periodische Anordnung eines Kristalls hat, besitzt keine hohe Entropie und wurde deshalb von E. Schrödinger als „aperiodischer Kristall“ bezeichnet. Ähnliches gilt für Glas, solange man es nicht als fließend betrachtet.

Ob wir aus einem Gewirr von Linien oder anderen Zeichen Information beziehen können, hängt von unserem Kenntnisstand ab: Strichmännchen, Karikatur, Sternbilder.

In einer uns völlig **fremden Schrift** bietet eine Seite aus einem Buch viel Entropie (falls man den Versuch macht, viele der Zeichen zu vertauschen und stets feststellt, es würde für immer noch gleich aussehen und dasselbe bedeuten), für einen Lesekundigen aber viel Information. In einer für uns neuen Umgebung erscheinen uns viele Gesten und Ausdrucksweisen gleichwertig, nämlich nichtssagend. Erst wenn wir die Bedeutungsunterschiede kennen gelernt haben, sind sie für uns informativ.

Das Wort "Bedeutung" ist also sehr subjektiv vom Wertesystem abhängig; dieses spricht an auf eine ganz bestimmte systematische Kombination von Zeichen und Formen, die weit entfernt sind vom statistisch wahrscheinlichsten Zustand. Im System steckt Information.

Anders als die Energie oder der Drehimpuls sind Entropie und Information beliebig vermehrbar. Dabei vergrößert sich die Entropie spontan, wenn sich einzelne Teilchen unabhängig voneinander - stochastisch - neue Positionen suchen. Information kann zumindest in der Form vermehrt werden, dass eine bestimmte vorgegebene und feste Struktur beliebig oft kopiert werden kann.

Ordnung, System und Struktur: Warum wird Entropie so oft als Unordnung verstanden?

Weil in den meisten für uns wichtigen Systemen die Elemente in einer ganz bestimmten Weise kombiniert sein müssen, die, statistisch gesehen, sehr unwahrscheinlich ist.

Die meisten Dinge im Leben sind in Systeme eingebaut; ein System ist eine Anordnung miteinander verbundener Teile, die ein zusammen Wirken und zusammen Funktionieren der Komponenten ermöglicht. Eine Struktur ist eine Momentaufnahme davon. Dabei handelt es sich um nur eine von vielen möglichen Anordnungen und meist eben nicht um die wahrscheinlichste, ein Vertauschen von Teilen stört meist beträchtlich. Ein Beispiel ist die alphabetische Ordnung. Ein falsch eingeordnetes Buch in einer alphabetisch geordneten Bibliothek macht sein Auffinden fast unmöglich. Es gibt nur eine richtige Anordnung, das alphabetische geordnete System hat nur einen einzigen Mikrozustand. Die -zig Millionen oder noch mehr der anderen Anordnungsmöglichkeiten werden als gleichwertig empfunden, d.h., man findet nichts. Dieser Zustand hat viel mehr Mikrozustände und die viel höhere Entropie.

Gewinnen die Komponenten eines Systems aber eine eigene Dynamik und lässt man der Statistik ihren Lauf, so stellt sich nach einiger Zeit der Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit ein und der bildet meist kein brauchbares System. Das neue Auto (sensibel selbst gegen kleine Beulen) wird durch Abnutzung korrosionsanfällig und endet als Häufchen Rost (fast alle Anordnungen der Moleküle gleichwertig). Während die Begriffe Ordnung und Unordnung sehr subjektiv sein können, ist die Entropie für ein bestimmtes naturwissenschaftliches Experiment eine Größe, mit der man fest rechnen kann (zumindest so lange, bis eine Apparatur nicht aus der Erfahrung lernt und plötzlich ein größeres Unterscheidungsvermögen zwischen den einzelnen, anfangs gleichwertigen Anordnungen entwickelt). Zusammenfassend, warum Ordnung für oft niedrige Entropie bedeutet und Unordnung hohe:

Weil wir Ordnung gleich einem ganz bestimmten System setzen und ein System gekennzeichnet ist durch das Zusammenwirken vieler Teile mit möglichst kleiner Redundanz. Und das leistet in den allermeisten Fällen nur eine ganz bestimmte, sehr seltene Anordnung, ein Zustand, der eine extrem kleine Anzahl von Mikrozuständen aufweist.

8. Lösemittel und Polymere

Mischungsvorgänge

Mit dem Entropiebegriff lassen sich Effekte deuten, die von der rein enthalpischen Betrachtung her nicht erklärbar sind oder sogar ganz anders verlaufen müssten. Beispiele sind neben Osmose oder einer Kältemischung auch die Mischungslücke.

Ob sich Moleküle mischen hängt nicht nur von der Lösungsenthalpie ab, sondern auch vom Beitrag der Entropie. Beide können auch in entgegengesetzter Weise wirken, so daß es vom Mischungsverhältnis abhängt, welcher Einfluss überwiegt.

Mischt man N_1 Moleküle einer Substanz mit N_2 (etwa **gleich großen**) anderen Molekülen, dann stellt sich für die Mischung schnell der wahrscheinlichste Makrozustand ein, also der mit dem größten W , wobei die Mikrozustände aber weiterhin ständig wechseln können (aufgrund der Eigenbeweglichkeit der Moleküle); nur nach außen bleibt scheinbar alles gleich. Für die makroskopischen Eigenschaften einer homogenen Mischung ist es nicht so wichtig, an welcher Stelle sich die einzelnen Moleküle exakt aufhalten, viele Kombinationen sind eben gleichwertig. Auf der rechten Seite ist nur eine davon gezeigt:

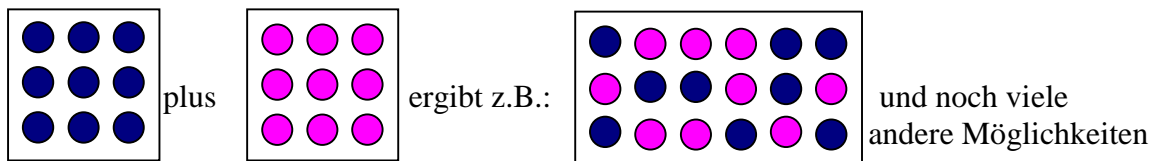


Bild 30

Für diese Mischung ergeben sich insgesamt

$$\frac{18!}{9!9!} = \frac{18 \cdot 17 \cdot 16 \cdot \dots \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot \dots \cdot 1 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 48\,620 \quad \text{Anordnungsmöglichkeiten;}$$

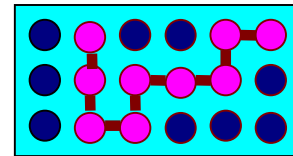
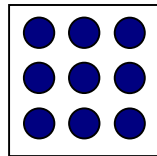
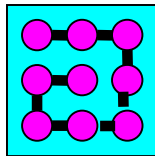
Damit sind so viele unterschiedliche Muster gemeint. Dies ist auch das statistische Gewicht W eines Zustands, für den wir all die denkbaren Muster als gleichwertig ansehen.

Gleichwertig im Sinn einer homogenen Lösung sind jedoch nicht alle; bei einigen bilden die Molekülsorten A und B weitgehend getrennte Cluster. Man macht aber nur einen kleinen Fehler, wenn man für das W auch diese hinzuzählt. Die Formel für die Entropie kann nun abgeändert werden unter Verwendung der Molenbrüche: Dann ist der Entropiezuwachs durch das Mischen/Lösen:

$$\Delta S^M = -k(N_1 + N_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Da in einer Mischung die Molenbrüche immer kleiner als eins und die Logarithmen negativ sind, steht das Minuszeichen davor; der Mischvorgang ergibt dann ein positives ΔS^M .

Für ein **Polymermolekül** in einem niedermolekularen Lösemittel liegen die Dinge anders als bei gleich großen Molekülen. Man teilt den Raum in Zellen ein, deren Größe einem Lösemittelmolekül entspricht. Während nun jedes Lösemittelmolekül nach wie vor unabhängig vom andern einen Gitterplatz einnehmen kann, ist ein Polymermolekül weniger flexibel, da es durch seine zusammenhängende Struktur immer bestimmte benachbarte Gitterplätze gleich mitbesetzt. Dies wirkt sich auf das W so aus, als sei weniger Raum vorhanden; für das W ergibt sich eine kleinere Zahl, als wenn man lauter unabhängige Monomereinheiten vorliegen hätte.



Polymermolekül

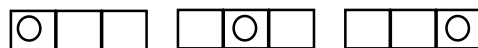
in LM gelöst

ergibt z.B. diese Konfiguration

Bild 31

Gegenüberstellung: thermodynamische und statistische Betrachtung

Einem Molekül wird eine Raumzelle zugeordnet \square ; stehen ihm drei Zellen zur Verfügung, so trägt es mit dem dreifachen statistischen Gewicht zur Zahl der möglichen Anordnungen bei:



Wenn sich vier Moleküle auf das zwei-, dreifache, ... Volumen ausbreiten können: Wie groß ist dann die Entropieänderung?

Thermodynamisch	Statistisch
<p>Für ein Mol:</p> $\Delta S_{\text{molar}} = R \ln \frac{V_2}{V_1};$ <p>für n Moleküle:</p> $\Delta S = n \frac{R}{N_A} \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^n$ <p>Ergibt die Entropieänderung bei Änderung des Volumens aufgrund aller Makrozustände, die möglich sind; darunter sind auch die, bei denen die Moleküle sich in eine Ecke drängen oder sich auf das ursprüngliche Volumen beschränken.</p>	<p>Für ein Ensemble von einigen Molekülen:</p> $S = k \ln W; \quad W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$ <p>S ist die absolute Entropie. W bedeutet nur das statistische Gewicht (Zahl der Mikrozustände) eines einzelnen Makrozustands, also die Zahl der Anordnungen, wenn man z.B. festlegt, dass von zehn Molekülen sechs in der linken und vier in der rechten Hälfte einer Zelle sein sollen; oder die Zahl der Anordnungsmuster von sechs schwarzen und vier weißen Molekülen.</p>

Die thermodynamische Formel für die Entropiezunahme bei isothermer Volumenänderung eines idealen Gases kann formal auf wenige Moleküle angewandt werden, indem man R durch die Avogadrozahl dividiert und dann die Zahl der Moleküle als Faktor davor setzt oder als Exponent in den Logarithmus nimmt (linke Spalte). Die 2 im Logarithmus bedeutet das verdoppelte Volumen ($V_2/V_1 = 2$). Die rechten drei Spalten zeigen die statistische Betrachtungsweise: Die Kästchengröße entspricht dem schon verdoppelten Volumen (im einfachen Volumen hatten gerade die vier Moleküle als senkrechte Reihe Platz). Für das gesamte W müssen alle Anordnungsmöglichkeiten der einzelnen Verteilungsmuster (z.B. drei Moleküle links und eines rechts; insgesamt sind es fünf Muster) addiert werden.

Doppeltes Volumen:

	Statistisch: Ein Kästchen bedeutet einen Makrozustand		ΣW	
$\Delta S = 4 \frac{R}{N_A} \ln 2$ $= k \ln 2^4$			$W = \frac{4!}{4!0!} = 1$	2.1 = 2
			$W = \frac{4!}{3!1!} = 4$	2.4 = 8
			$W = \frac{4!}{2!2!} = 6$	1.6 = 6

$$\Delta S = 4 \frac{R}{N_A} \ln 2 = k \ln 2^4$$

Summe der statistischen Gewichte W: 16

Sind mehrere Moleküle zu einem Makromolekül zusammengefasst (in diesem Fall zwei schwarze), dann bleibt V_1/V_2 zwar gleich, aber es verringert sich die Anzahl der Moleküle und damit ΔS nach dem folgenden Beispiel. Die weißen Kugeln sind das Lösemittel.

$\Delta S = 3 k \ln \frac{V_2}{V_1} =$ $k \ln 2^3 = k \ln 8$			$W = \frac{3!}{3!0!} = 1$	2.1 = 2
			$W = \frac{3!}{2!1!} = 3$	2.3 = 6

$$\Delta S = k \ln 2^3$$

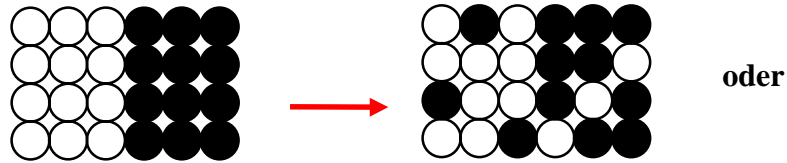
Summe der statistischen Gewichte: 8

Die zweite Reihe ist so zu verstehen: Befindet sich das Polymere in der rechten Hälfte (untere Reihe, linkes Kästchen), dann gibt es drei Möglichkeiten für die Anordnung der Lösemittelmoleküle, die von den Anordnungen in der oberen Reihe verschieden sind.

Mischungsentropie bei gleichbleibendem Gesamtvolumen

Wie berechnet man die Zahl der Mikrozustände?

1. Aus der Zahl der möglichen Permutationen



2. nach der Vorstellung, dass sich jede Molekülsorte über das Gesamtvolumen ausbreitet, gleichsam ins Vakuum?

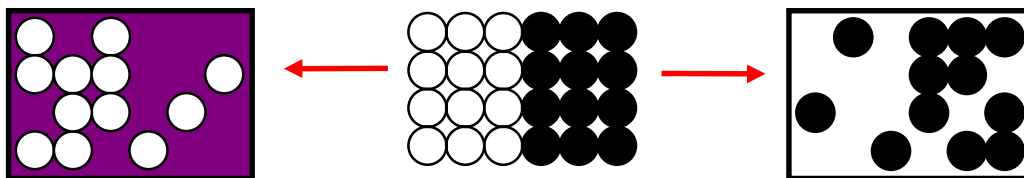


Bild 32

Bei N Molekülen (N_1 bzw. N_2 von jeder Sorte) ist die Gesamtzahl der Permutationen $N!$; da der Austausch gleicher Moleküle untereinander keine neue Anordnung ergibt, muss durch die Permutation gleicher Moleküle dividiert werden und man erhält für das statistische Gewicht W relativ zum getrennten Zustand:

$$W^M = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad \text{und} \quad \Delta S^M = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2!}; \quad \text{bei } 5 \text{ } \circ \text{ und } 5 \text{ } \bullet \text{ sind das } 252.$$

Man erhält dasselbe statistische Gewicht wie für einen einzelnen Makrozustand, bei dem N_1 Moleküle in der linken und N_2 Moleküle in der rechten Hälfte eines Gesamtvolumens angeordnet sind.

Erst die Stirling-Näherung plus Vernachlässigung des Faktors $\sqrt{2\pi N}$ macht die Gleichung identisch mit der Volumenformel (unten): Mit der Stirlingformel $N! = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$ und dem genäherten Logarithmus $\ln N! = N \ln N - N$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= k \ln W = k \{ \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! \} = \\ &= k \{ N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 \} \end{aligned} \quad (9)$$

da $N = N_1 + N_2$ fallen diese weg:
$$\Delta S^M = kN \left\{ \ln N - \frac{N_1}{N} \ln N_1 - \frac{N_2}{N} \ln N_2 \right\}$$

weil $\boxed{1 = \frac{N_1 + N_2}{N}}$, kann man diesen Ausdruck einfügen:

$$\begin{aligned}
\Delta S^M &= k (N_1 + N_2) \left\{ \frac{N_1 + N_2}{N} \ln N - \frac{N_1}{N} \ln N_1 - \frac{N_2}{N} \ln N_2 \right\} = \\
&= k (N_1 + N_2) \left\{ \frac{N_1}{N} \ln N - \frac{N_1}{N} \ln N_1 + \frac{N_2}{N} \ln N - \frac{N_2}{N} \ln N_2 \right\} = \\
&= k (N_1 + N_2) \left\{ - \frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N} - \frac{N_2}{N} \ln \frac{N_2}{N} \right\} = \\
&= - k (N_1 + N_2) \{ x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 \} \tag{10}
\end{aligned}$$

Diese Gleichung entspricht einer Summe von zwei **Volumenformeln** aus der Thermodynamik:

$$\begin{aligned}
\Delta S^M &= R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ für 1 Mol } \quad \text{bzw.} \\
\Delta S^M &= N k \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ für } N \text{ Moleküle.}
\end{aligned}$$

Sie ergibt mit $N_1 = N_2 = 5$ und $x_1 = x_2 = 0,5$ ein W von 1024, also einen deutlich höheren Wert als die Permutationsformel, mit der man 252 erhalten hatte.

Ungleiche Volumina v_1, v_2 der einzelnen Moleküle (Lösemittel und Polymer):

Hat man N_1 bzw. N_2 Moleküle von jeder Sorte, so sind $N_1 v_1$ und $N_2 v_2$ die Teilvolumina und die Summe ist das Gesamtvolumen. Mit der für das ideale Gas gültigen Gleichung bei isothermer Ausdehnung wird (mit R = ideale Gaskonstante, N_A = Avogadro-Zahl):

$$-\Delta S^M = N_1 \frac{R}{N_A} \ln \frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2} + N_2 \frac{R}{N_A} \ln \frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2}$$

$$\Delta S^M = - k (N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \quad \text{Flory-Huggins} \tag{11}$$

Der Ausdruck $\Phi_1 = N_1 v_1 / (N_1 v_1 + N_2 v_2)$ heißt Volumenbruch. Diese Formel ergibt die Summe aller Mikrozustände; auch die, bei denen sich alle gleichen Moleküle in einer Ecke zusammendrängen. Das Ergebnis ist gegenüber dem Resultat aus der Permutationsformel etwa um

den Summanden $k \cdot \ln \frac{\sqrt{2\pi N_1} \sqrt{2\pi N_2}}{\sqrt{2\pi N}}$ größer, die statistischen Gewichte unterscheiden sich um ein Vielfaches; aufgrund des Logarithmus spielt das aber keine große Rolle für das ΔS .

Zusammenfassung Mischungsvorgänge:

Die Mischungsentropie von Polymer- und Lösemittelmolekülen kann über das Modell einer Permutation bestimmt werden. Bei einer bestimmten Zahl von weißen und schwarzen Molekülen erhält man damit die Anzahl der unterschiedlichen Muster, die sich durch Permutation ergeben.

Die Flory-Huggins Gleichung ist von der Permutationsformel abgeleitet, wobei bei der Stirlingformel der Faktor $\sqrt{2\pi N}$ weggelassen wurde. Man erhält eine Summe von zwei Volumenformeln ($\Delta S = R \ln V_2/V_1$; $V =$ makroskopisches Volumen). Anschaulich: Die weißen Moleküle expandieren über das gesamte Volumen, die schwarzen ebenfalls (Vorstellung eines idealen Gases). Man erhält ein höheres statistisches Gewicht W als mit der P-Formel. Dieser Unterschied, etwa ein Faktor 3 in der Größe von W , fällt aber für die Entropie wegen des Logarithmus nicht ins Gewicht. Mischt man Lösemittel mit Polymeren, so haben die wenigen großen Moleküle deutlich weniger verschiedene Anordnungsmöglichkeiten, als wenn sie in vielen einzelnen Monomereinheiten zerlegt vorhanden wären. Die Mischungsentropie ist demnach kleiner und deswegen sind Polymere schwer löslich.

Mischungslücken:

Die **energetische** Wechselwirkung wird durch die Mischungsenthalpie charakterisiert.

1. Ideale Mischung: $\Delta H^M = 0$

Dies bedeutet **nicht**, dass keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen vorhanden ist, sondern dass die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Molekülen ebenso stark ist wie zwischen gleichen.

2. Reale Mischung zwischen gleich großen Molekülen; w ist die Wechselwirkungsenergie, z eine Koordinationszahl und die x die Molenbrüche:

$$\Delta H^M = (N_1 + N_2) \cdot z \cdot w \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (12)$$

3. Reale Mischung eines Monomers (LM) mit einem Polymer: Hier muss für das unterschiedliche Molekülvolumen (v_1, v_2) eine Korrektur eingeführt werden, da eine Monomereinheit des Polymers nicht an allen Seiten mit dem Lösungsmittel wechselwirken kann:

$$\Delta H^M = \left(N_1 + \frac{N_2 v_2}{v_1} \right) \cdot z \cdot w \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2 \quad (13)$$

Ob Mischung eintritt, hängt von der freien Mischungsenthalpie ΔG^M ab:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M$$

Für eine reale Mischung aus LM und Polymer erhält man den etwas umfangreicheren Ausdruck:

$$\Delta G^M = kT \left(N_1 + \frac{N_2 v_2}{v_1} \right) \left[\Phi_1 \ln \Phi_1 + \Phi_2 \frac{v_1}{v_2} \ln \Phi_2 + \frac{z w \Phi_1 \Phi_2}{kT} \right] \quad (14)$$

Die freie Enthalpie einer Volumeneinheit der Lösung erhält man, indem man alles durch $N_1 v_1 + N_2 v_2 = V$ dividiert:

$$\frac{\Delta G^M}{V} = kT \left[\frac{\Phi_1}{v_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{v_2} \ln \Phi_2 + \frac{z w \Phi_1 \Phi_2}{v_1 kT} \right] \quad (15)$$

Es kann nun der Fall eintreten, dass die Mischungsenthalpie geringfügig positiv ist, also die Moleküle (LM und Poly) einander leicht abstoßen, aber der Einfluss durch den Mischungsentropieanteil in derselben Größenordnung liegt. Nimmt man für die Größe des LM eine Monomereinheit an, für die des Polymeren aber 20 Einheiten, dann ergibt sich für die Mischungsentropie ΔS^M (nach der Gleichung von Flory Huggins) ein asymmetrischer Funktionsverlauf. Dabei wurde von einer konstanten Gesamtzahl von 1000 Molekülen ausgegangen; von links her aufgetragen ist die Anzahl der in der an der Mischung beteiligten Lösemittelmoleküle, während die Zahl der Polymermoleküle nach rechts entsprechend zunimmt. Die Konstante k in der FH-Gleichung wurde weggelassen:

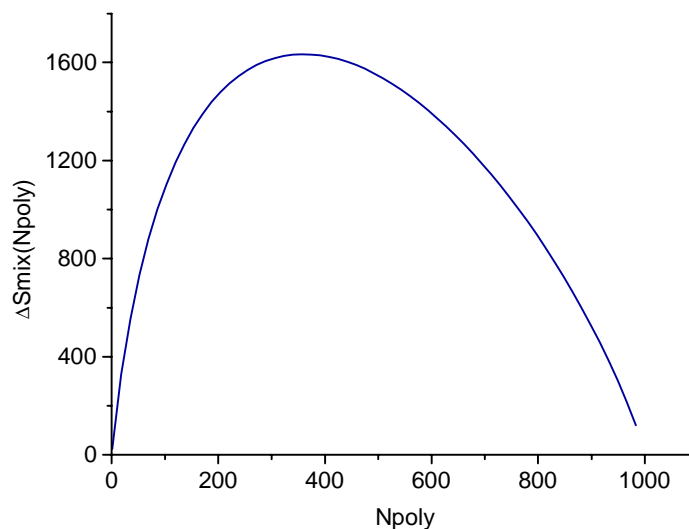


Bild 33 Mischungsentropie ΔS_{mix} (Gl. (11)) als Funktion der Anzahl $N_2 = N_{\text{poly}}$ (Polymermoleküle). Die Größe eines Polymermoleküls wird zu zwanzig Lösemittelleinheiten angenommen. Die Gesamtzahl der Moleküle ist immer tausend.

Dieselbe Funktion, jedoch als Funktion des Volumenbruchs Φ und negativ aufgetragen, sieht so aus (die Ordinate wurde durch 1000 dividiert):

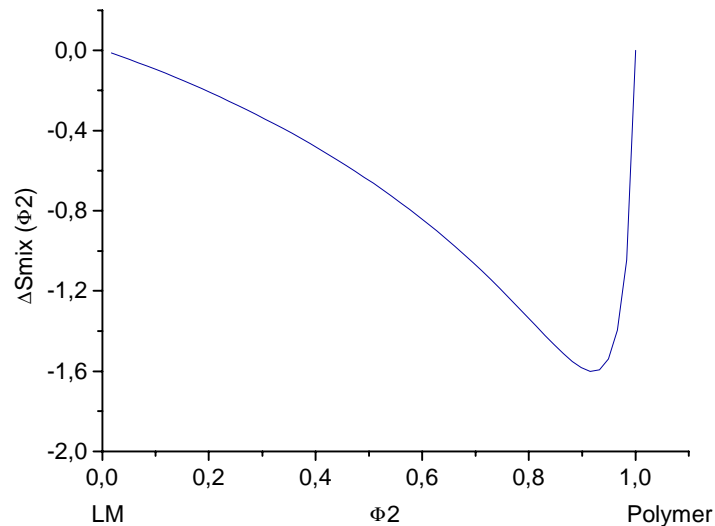


Bild 34 Negative Mischungsentropie ΔS^M als Funktion der Volumenbrüche. Das Polymermolekül wird mit dem zwanzigfachen Volumen eines Lösemittelmoleküls angenommen ($v_1 = 1$, $v_2 = 20$).

Dabei wurde die Flory-Huggins-Gleichung abgeändert. Mit

$$N_1 = (N\phi_1 v_2) / [(\phi_1 (v_2 - 1) + 1)]$$

$$N_2 = (N\phi_2) / [(\phi_2 (1 - v_2) + v_2)] \quad \text{sowie} \quad v_1 = 1; \quad v_2 = p = 20$$

erhält man

$$\Delta S^M = -k(N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \approx \left[\frac{\Phi_1 v_2 \ln \Phi_1}{\Phi_1 (v_2 - 1) + 1} + \frac{\Phi_2 \ln \Phi_2}{\Phi_2 (1 - v_2) + v_2} \right] \quad (16)$$

(Bild 34 zeigt $-\Delta S^M$.)

Die positive Mischungsenthalpie ist ebenfalls asymmetrisch, hat jedoch einen anderen Verlauf, nämlich eine geringere Krümmung auf der Seite hoher Lösemittelkonzentration.:

$$\Delta H^M = (N_1 + N_2 v_2 / v_1) \text{zw} \phi_1 \phi_2 \approx \left[\frac{\Phi_1 v_2}{\Phi_1 (v_2 - 1) + 1} + \frac{\Phi_2 v_2}{\Phi_2 (1 - v_2) + v_2} \right] \phi_1 \phi_2 \quad (17)$$

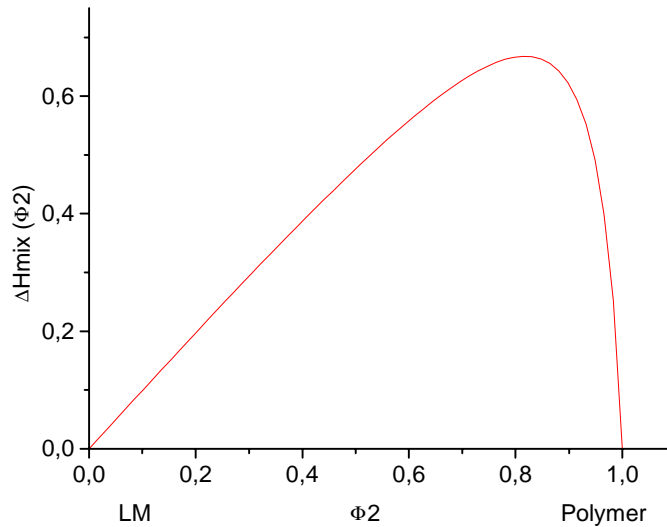


Bild 35 Verlauf der Mischungsenthalpie als Funktion des Volumenbruchs Φ_2 [Gl.(17)]. Das Volumen v_2 ist mit dem zwanzigfachen Volumen eines Lösemittelmoleküls ($v_1 = 1$) angenommen.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, aus den beiden Funktionen gebildet, hat, von der Seite der hohen LM-Konzentration her, erst eine negative Steigung (= mischbar), dann aber eine positive (Mischungslücke):

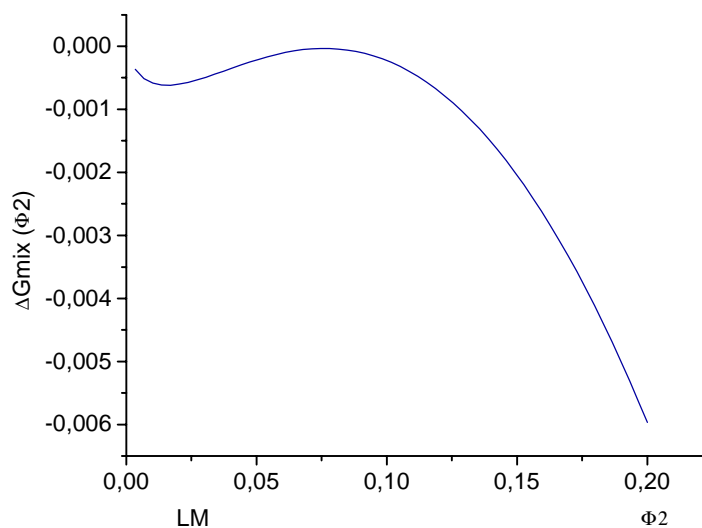


Bild 36 Freie Mischungsenthalpie ΔG als Summe von Mischungsenthalpie ΔH und der mit einem Temperaturfaktor multiplizierten negativen Mischungsentropie ΔS . Gezeigt ist hier nur der Bereich hoher Lösemittelkonzentration zwischen dem Volumenbruch $\phi_{LM} = 1$ und 0,8 (= niedrige Polymerkonzentration). Der gesamte Bereich ist im nächsten Bild dargestellt. Bei zunehmender Lösemittelkonzentration tritt an der Stelle, an der ΔG wieder ansteigt, Entmischung ein, wobei sich zwei Mischphasen unterschiedlicher Zusammensetzung bilden, wobei diese Zusammensetzung über die gesamte Mischungslücke dieselbe bleibt; nur die relativen Mengen ändern sich.

Im folgenden Fall ist v_2 fünfmal so groß wie v_1 . Der Kurvenverlauf ist sehr stark abhängig vom Faktor $z.w/(v_1 \cdot k \cdot T)$, der hier willkürlich gewählt wurde. Die beiden Minima bei $x_{LM} = 0,95$ und $x_{LM} = 0,15$ sind der Grund für das gleichzeitige Auftreten zweier Mischphasen im mittleren Bereich des Diagramms. Ihre Zusammensetzung bleibt in der ganzen Mischungslücke zwischen 0,95 und 0,15 dieselbe, nur ihre relativen Mengen ändern sich.

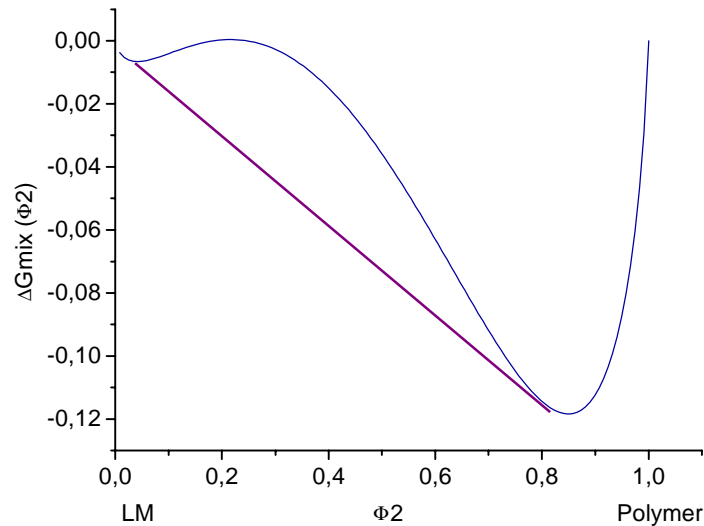


Bild 37 Verlauf der freien Enthalpie beim Lösen eines Polymers als Funktion des Volumenbruch des Polymers. Links ist der Volumenbruch des Lösemittels gleich eins. Das Volumen eines Polymermoleküls v_2 wurde gleich dem fünffachen Volumen eines Lösemittelmoleküls gesetzt ($v_1 = 1$). Der Bereich der Mischungslücke, bei der die Freie Enthalpie wieder ansteigt, ist durch die Gerade gekennzeichnet.

Zusammenfassung Mischungslücken

Die Voraussetzung für eine Mischungslücke ist gegeben, wenn ein Polymer sich zwar von der Enthalpie her betrachtet in einem bestimmten Lösemittel gerade nicht lösen würde, die Mischungsentropie dies aber für bestimmte Mischungsverhältnisse überkompensieren kann.

Dies ist der Fall, wenn sehr ungleiche Volumenbrüche vorliegen und die Komponente mit dem kleineren Anteil durch das Mischen einen großen Volumen- und damit auch einen großen Entropiezuwachs erfährt ($\sim \ln \frac{V_2}{V_1}$; $V =$ makroskopisches Volumen). Bei einem Lösemittelanteil von 1% ist dies $\sim \ln 100 = 4,6$, auf ein Mol Lösemittel bezogen.

Die Lücke tritt erst dann auf, wenn vergleichbare Konzentrationen vorliegen, so dass sich im Mittel viele unterschiedliche Moleküle in großer Nähe zueinander befinden und die Abstoßungspotentiale stark zur Wirkung kommen, während die Mischungsentropie nicht so groß ist wie bei sehr unterschiedlichen Konzentrationen. Bei einer 50 / 50 Mischung ist der Entropieanteil $\sim 2 \cdot \ln 2 = 1,39$, wieder auf je ein Mol der beteiligten Komponenten bezogen.

● 9. Absolute Entropien

Am absoluten Nullpunkt hat ein Kristall eines Reinstoffs die (Konfigurationsentropie) null. Die absolute Entropie bei einer beliebigen Temperatur rechnet man über die Wärmekapazität c_p

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (18)$$

und addiert den Entropieanteil der Phasenübergänge: $\Delta H_{\text{Phase}} / T$.

Wie groß ist die absolute Entropie unmittelbar über dem Verdampfungs- oder Sublimationspunkt? Kann man dafür eine obere Grenze abschätzen?

Haben sich die Teilchen vollständig voneinander gelöst, so sind sie beliebig permutierbar, die Anzahl der Anordnungen beträgt $N!$. Setzt man $N!$ für W in $S = k \ln W$ ein, so erhält man für ein Mol Teilchen mit $447,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ einen Wert, der zumindest in derselben Größenordnung liegt, wie er sich für die meisten Atome aus thermodynamischen Daten ergibt, nämlich um $200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, wobei die Werte zu tieferen Temperaturen hin deutlich abnehmen.

Man hat bei dieser Permutation stillschweigend vorausgesetzt, dass die Teilchen energetisch auf derselben Ebene liegen, wie Kugeln auf einer Tischplatte. Das begrenzte Volumen (z.B. das Molvolumen) macht es aber komplizierter: Teilchen, die sich bewegen, kann man nach der De-Broglie-Beziehung als Wellen auffassen: $\lambda = h/p$; ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ und $p = \text{Impuls}$).

Das Volumen hat, als Hohlraum, Resonanzen bei bestimmten Wellenlängen und deren Frequenzen sind mit unterschiedlich hohen Energieniveaus verknüpft. Die Verteilung der Atome mit ihren Materiewellen auf die unterschiedlichen, aber diskreten Energieniveaus wird durch die begrenzte Gesamtenergie eingeschränkt; dies verringert die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten W und damit die Entropie.

Das ist der Inhalt der Sackur-Tetrode - Gleichung, mit der die Entropie von Teilchen berechnet werden kann, die in einem Volumen bestimmter Größe umherfliegen: Zu tiefen Temperaturen hin wirkt sich diese Einschränkung dann immer stärker aus: 1 Mol verdampfendes Helium (bei Atmosphärendruck) hat etwa dieselbe Entropie wie 0,083 mol frei permutierbarer Teilchen.

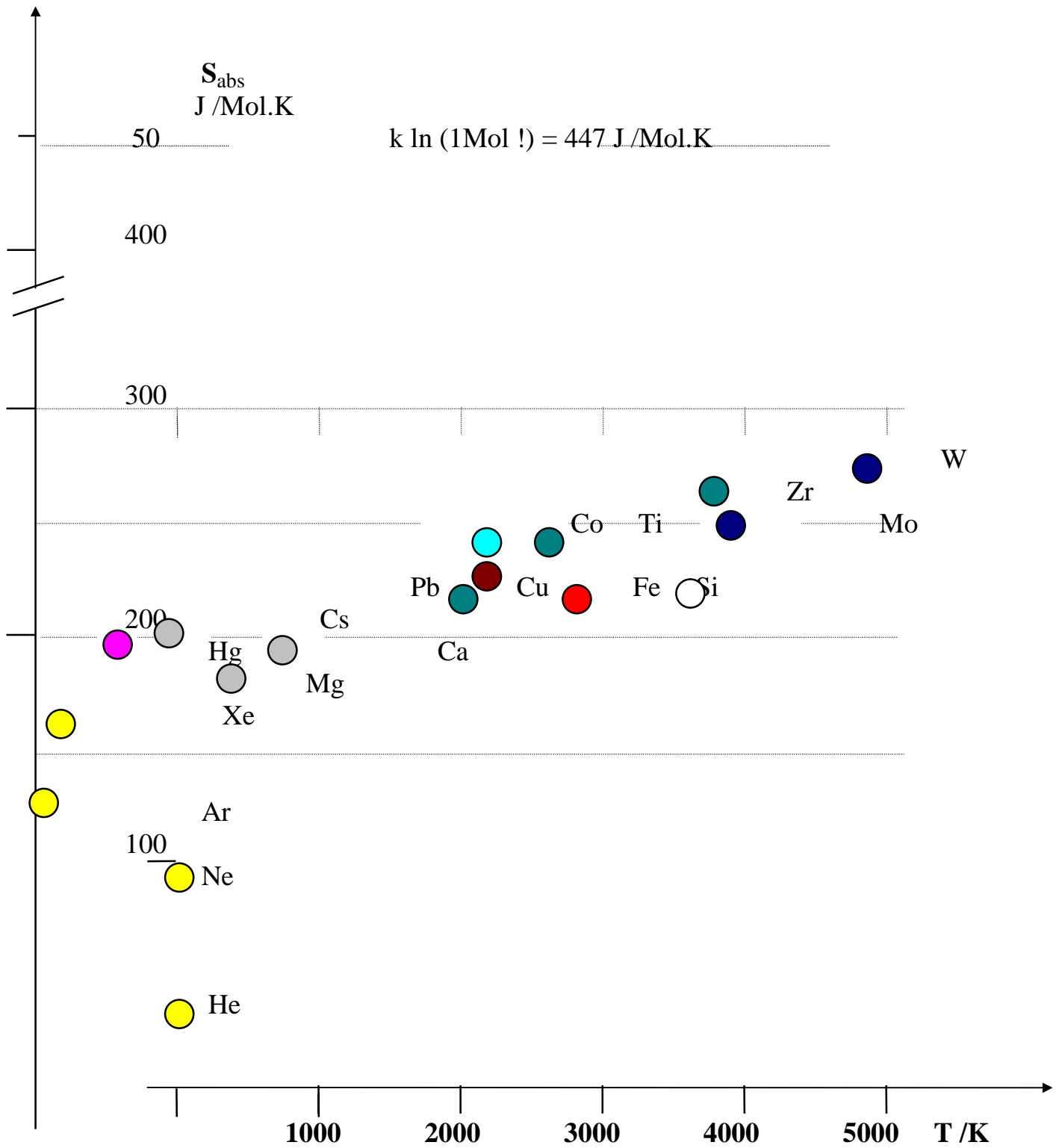


Bild 38 Absolute Entropien, unmittelbar über dem Verdampfungspunkt, aufgetragen gegen die Verdampfungstemperatur. Quelle (mit Ausnahme der Edelgase): JANAF Thermochemical Tables NSRDS - NBS 37, 2nd Edition (1971)

10. Der Joule-Thomson-Effekt

Im realen Gas herrschen Kräfte zwischen den Teilchen. Die potentielle Energie wird durch folgende Kurve beschrieben (Lennard-Jones-Potential):

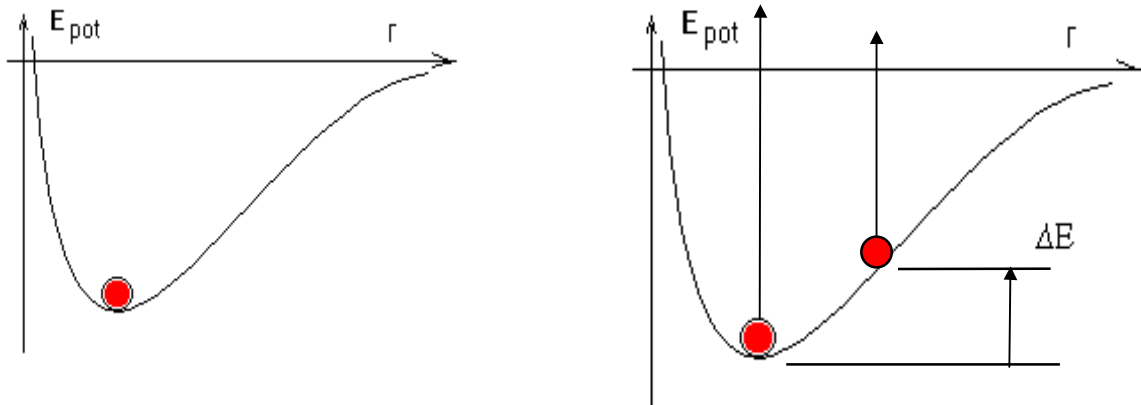


Bild 39

Ginge es nur nach der potentiellen Energie, lägen alle Moleküle im (negativen) Energieminimum, in ziemlich dichter Packung. Aufgrund ihrer kinetischen Energie (durch Pfeile am Molekül angedeutet) haben sie die Möglichkeit, sich voneinander zu entfernen. Die Vergrößerung des Abstands während der Expansion gegen die Anziehungskraft erfordert zusätzliche potentielle Energie. Sie wird auf Kosten der kinetischen aufgebracht.

Im Gaszustand ist die kinetische Energie (die positiv gerechnet wird) so groß, dass die Moleküle den Bereich des Anziehungspotentials verlassen und eine sehr große Anzahl unterschiedlicher Anordnungen bilden können. Am wahrscheinlichsten sind die Verteilungen mit der größten Entfernung der Moleküle voneinander (weil sie am zahlreichsten sind), wobei die Moleküle auch am wenigsten kinetische Energie haben.

Verringerte kinetische Energie heißt aber tiefere Temperatur, das Gas kühlt sich ab. Dieser Vorgang ist vergleichbar mit dem Ausrollenlassen eines Autos ohne Motorkraft gegen eine Steigung: Je höher es kommt, desto langsamer wird es.

Der Versuch: Komprimiertes Gas (z.B. Stickstoff unter etwa 100 bar) strömt durch eine feine Düse gegen Atmosphärendruck aus. Es herrschen adiabatische Bedingungen. Ein kleiner Teil der Inneren Energie U wird bei der Ausdehnung gegenüber dem Atmosphärendruck verbraucht. Innerhalb des verbleibenden Energieanteils ist die Aufteilung zwischen potentieller und kinetischer Energie variabel, was aufgrund der Tendenz zu höherer Verteilungsentropie unter den gewählten Bedingungen zur Abkühlung führt.

<p>Möglichkeiten, die Entropie zu erhöhen</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Temperaturerhöhung Brownsche Bewegung (Wärme): Verteilung der Moleküle über einen breiten Geschwindigkeitsbereich. 2. Übergang in die energetisch höhere Phase (Schmelzen, Verdampfen) 3. Verteilung über ein großes Volumen 4. Chemische Reaktionen Übergang in den Gaszustand (z.B., CO₂ oder O₂ –Produktion) 5. Aufteilung in viele Moleküle oder Bruchstücke 6. Lösungsvorgang 7. Verteilung über viele Energieniveaus (= Quantenzustände). Große Massen und schwache Bindungen erhöhen die Entropie. Die Berechnung erfolgt über die Zustandssumme. 8. Konformation: Z.B. Bildung einer langen Peptidkette aus einer gefalteten (z.B. Enzym), die sich ständig ein wenig umordnet (Stochastischer Knäuel). 	<p>bzw. zu verringern</p> <p>Abkühlung Die meisten Moleküle verteilen sich über einen kleinen Geschwindigkeitsbereich</p> <p>Übergang in die energetisch tiefere Phase (Kristallisation, Kondensation)</p> <p>Konzentration auf ein kleineres Volumen</p> <p>Übergang in den kondensierten Zustand</p> <p>Kondensations- und Polymerisationsvorgänge</p> <p>Kristallisation aus der Lösung</p> <p>Verteilung auf wenige Energieniveaus, die großen Abstand voneinander haben. haben Kleine Moleküle mit wenigen Quantenzuständen in großem Abstand voneinander weisen niedrige Entropiewerte auf.</p> <p>Eine Kette wird in einer ganz bestimmten Weise gefaltet.</p>
--	--

11. FAQs

1. Entropieänderungen sind oft mit einer Wärmetönung oder anderen energetischen Vorgängen verbunden. Woher kommt die Energie?

Ein Vorgang, bei dem sich die Entropie ändert, produziert oder vernichtet keine Energie. Aber die Entropiegesetze bilden ein Wahrscheinlichkeitskonzept, das eine Richtung, einen Trend vorgibt, dem das System folgt und dabei wird oft eine Energieformen in andere umwandelt. Voraussetzung dafür ist aber eine ständig vorhandene innere Dynamik, die alles in Bewegung hält und es den Teilchen ermöglicht, die vielen Anordnungen des wahrscheinlichsten Makrozustand auch tatsächlich zu erreichen. Beispiele:

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschreibt nur einen Energieumssatz.

1.1 Potentielle in kinetische Energie. Lösungswärme: Bei den Molekülen gibt es gegenläufige Effekte: Die Kristallmoleküle /ionen verteilen sich über ein größeres Volumen, die Lösemittelmoleküle werden gebunden und die Anzahl ihrer Mikrozustände verringert.

1.2 Oft sinkt auch die kinetische Energie, zum Beispiel bei der Kältemischung oder dem **Joule-Thomson-Effekt**: Die Moleküle unterliegen gegenseitiger Anziehung, besitzen aber auch kinetische Energie, mit der sie stets versuchen, der Anziehung zu entkommen.

Diesen Zustand können die Moleküle aber nur erreichen, wenn sie ihre kinetische Energie dafür einsetzen. Diese wird dabei verringert, das Reaktionsprodukt kühlt ab; dafür wird einerseits das Volumen vergrößert und Arbeit gegen den konstanten äußeren Druck geleistet, zum andern wird die potentielle Energie erhöht (gegen die wechselseitige Anziehung); diese spürt man aber nicht über die Temperatur. Diese Wärme ist verborgen, „latent“.

1.3 Auch beim **Schmelzvorgang** wird kinetischer Energie (der Energiequelle) in potentielle Energie der schmelzenden Substanz umgewandelt:

1.4 Wenn nun bei einer Reaktion **mehr Moleküle** entstehen, wird Schwingungsenergie (kinet. und positive potentielle Energie der Federspannung) der großen Moleküle in Translationsenergie der kleinen umgewandelt; kleinere Moleküle sind auch oft noch gasförmig. Es werden mehr Stöße auf die Wand ausgeübt, der Druck steigt, das Volumen dehnt sich aus. In der Folge haben die Moleküle die Möglichkeit, größere Abstände voneinander einzu-nehmen; dieser Zustand ist wahrscheinlicher, da er aus viel mehr Mikrozuständen besteht als der mit kleinem Gesamtvolumen und enger Nachbarschaft.

1.5 Diffundiert eine Substanz in eine andere, dann kann auch Volumenarbeit geleistet werden, wie bei der **Osiose**. Aber immer bleibt die Energiebilanz ausgeglichen.

2. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der thermodynamischen Formulierung und der statistischen Deutung der Entropie?

Die innere Dynamik ist umso höher, je mehr Wärme ein Körper enthält. Die Teilchen können dann mehr und höhere Energiezustände erreichen und sich auch weiter voneinander entfernen. Damit wird verständlich, warum die übertragene Wärmemenge Q_{rev} unmittelbar mit der Entropieänderung verknüpft ist:

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

3. Adiabatische Vorgänge sind dadurch charakterisiert, dass keine Wärme Q mit der Umgebung ausgetauscht wird. Kann man daraus schließen, dass auch die Entropieänderung bei einem adiabatischen Vorgang stets null ist?

-- Nein, denn der Ausdruck $\Delta S = Q_{rev}/T$ beschreibt nur die Entropieänderung bei reversiblen Vorgängen. Falls Wärme irreversibel ausgetauscht wird oder andere irreversible Vorgänge ablaufen (z.B. Diffusion ohne Wärmetönung), erhöht sich die Entropie zusätzlich. So erhöht sich auch die Gesamtentropie des Weltalls ständig, selbst wenn man annimmt, dass es ein abgeschlossenes und deshalb adiabatisches System bildet.

4. In vielen biologischen Reaktionen werden große Moleküle aus kleinen gebildet. Dabei sinkt oft die Entropie, vergleicht man die Substratmoleküle mit dem Syntheseprodukt. Wie ist das möglich?

-- Entscheidend ist eine Abnahme der freien Enthalpie ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Dazu können mehrere Faktoren beitragen: Wenn eine Reaktion stark exotherm ist, dann erhöht die freiwerdende Wärmemenge ($-\Delta H$) die Entropie der Umgebung um den Betrag $+\Delta H/T$. Damit kann innerhalb des reagierenden Systems die Entropie gesenkt werden. Auch Nebenprodukte können die Entropiebilanz wesentlich beeinflussen. So hat z.B. freigesetztes CO_2 hohe Entropie; dafür kann sie bei anderen Syntheseprodukten verringert werden.

5. Exotherme Reaktionen haben eine große Chance, spontan abzulaufen, da sie die Entropie der Umgebung erhöhen. Gibt es auch den Fall, dass eine Reaktion abläuft, obwohl sie endotherm ist?

-- Wenn Entropieerhöhung im System selbst (ΔS positiv) dennoch für ein negatives ΔG sorgt; (ΔS bezieht sich auf das System, nicht auf die Umgebung).

6. Es gibt Reaktionen in Organismen, die laufen, obwohl das $\Delta G^0 =$ null oder sogar positiv ist. Wie kann man das erklären?

-- Ein positives ΔG^0 bedeutet nur, dass das Reaktionsgleichgewicht weit links, auf der Seite der Edukte, liegt. Kleine Mengen an Reaktionsprodukt entstehen aber dennoch. Entfernt man ständig die Reaktionsprodukte, so dass deren Konzentration entsprechend klein bleibt, dann

wird immer wieder nachgeliefert und die Reaktion kann trotzdem quantitativ ablaufen. Etwas genauer : Die tabellierten ΔG^0 - Werte beziehen sich auf einen **vollständigen stöchiometrischen** Umsatz (z.B. ein Mol Substrat wird zu einem Mol Produkt). Eine sehr stark verringerte Konzentration auf der Produktseite macht auch ein positives ΔG^0 zu einem negativen $\Delta G_{\text{aktuell}}$.

7. Viele biologische Reaktionen laufen in Form von Kreisprozessen ab (Krebs-Cyclus, Calvin-Cyclus). Oft werden dabei Substanzen mit hoher Standardbildungsenthalpie (z.B. ATP) und niedriger Entropie gebildet und am Schluss hat man wieder dieselben Moleküle, die wieder den Kreislauf in Gang setzen. Ist das nicht ein Perpetuum mobile?

-- Kreisprozesse müssen ständig in Gang gehalten werden, und zwar von außen. Dazu muss an mindestens einer Stelle Energie in das System fließen (z.B. durch andere energieliefernde Moleküle und Reaktionen oder in Form von Sonnenenergie) und an einer anderen Stelle in einer Senke verschwinden. Ein Teil dieser durchströmenden Energie kann dann abgezweigt und als „nützliche Energie“ (z.B. in Form chemischer Bindungen) in ein Molekül eingebaut werden. Der Rest taucht dann als „Abwärme“ auf. So muss der Körper nicht nur mit Energie versorgt werden, seine Kühlung ist genau so wichtig.

In biologischen Systemen wichtig sind der Citronensäure-Cyclus (Krebs-Cyclus) und der Calvin-Cyclus. Dieser dient der „CO₂ –Fixierung“. (Lit.: A.L. Lehninger.)

Der Krebs-Cyclus hat insgesamt ein $\Delta G^0 = -47,4$ kJ. (Das ΔH^0 ist nicht so sehr verschieden davon.) Eine wesentliche Energiequelle ist die Glycolyse. Die vollständige Oxydation eines Moleküls Glucose würde 2840 kJmol^{-1} liefern. Die 38 ATP-Moleküle, die gebildet werden, speichern 1160 kJmol^{-1} ; der Wirkungsgrad ist also gut 40 % (A.Lehninger).

Photosynthetische Organismen können Stärke und Zucker aus CO₂ und Wasser herstellen. Die erste Stufe ist der Calvin-Cyclus. Die dazu erforderliche Energie wird von den Molekülen ATP und NADPH geliefert (Nicotinamidadenindinucleotidphosphat-H), die bei der Photosynthese erzeugt werden.

8. Ein idealer Kristall hat am absoluten Nullpunkt die Entropie null. Wie groß ist die Entropie von Gläsern?

-- Man spricht bei Gläsern von der sog. „Nullpunktsentropie“. Dabei fasst man das Glas als Flüssigkeit auf, das im Lauf der Zeit viele verschiedene, aber trotzdem gleichwertige Konformationen einnehmen kann, vorausgesetzt, man wartet lang genug. Nimmt man Glas aber als starren Körper mit einer zwar komplizierten, aber definierten Struktur auf, dann ist seine Entropie genauso niedrig wie die eines Kristalls. Es ist also eine Frage der Betrachtungsweise.

9. Entropie ist ein Maß für die Anzahl der gleichwertigen Anordnungsmöglichkeiten. Was bedeutet „gleichwertig“?

Alle Anordnungen/Permutationen, die in einem bestimmten Experiment zum selben Resultat führen. Welche Anordnungen das leisten, hängt vom Experiment ab.

So können z.B. eine weiße und eine farbige Flüssigkeit dieselbe Wärmekapazität haben. Für die Messung dieser Wärmekapazität ist es gleichgültig, ob die Moleküle innig vermischt oder teilweise getrennt sind. Nicht aber für das Absorptionsvermögen von Sonnenlicht oder das Aussehen der Oberfläche: Da macht es einen großen Unterschied aus, ob die weißen oder die farbigen Moleküle an der Oberfläche sind. Die weißen reflektieren besser, die farbigen absorbieren stärker. Geht es um die Messung der Wärmekapazität c_p , dann hat das System aus weißen und farbigen Molekülen eine höhere Entropie als für das Absorptionsexperiment.

Bei einer Messung des Reflexionsvermögens strebt das Ergebnis einem Wert zu, der zwischen den beiden Extremen liegt (nur farbige oder weiße Moleküle an der Oberfläche):



Wird ein nach Farben getrenntes System sich selbst überlassen, so ändert sich die Verteilung.

Die Wärmekapazität bleibt gleich. Beim Reflexionsvermögen ist die Entropie einer gemischten Verteilung höher, sie ist wahrscheinlicher und das System wird sich ihr nähern.

10. Was misst die Entropie?

Sie misst eine Verteilung nach einem Wahrscheinlichkeitskriterium. Die Wahrscheinlichkeit wird durch das „Statistische Gewicht“ eines Zustands ausgedrückt. Das statistische Gewicht ist die Anzahl der Möglichkeiten, einen bestimmten Zustand herzustellen. Es ist umso größer, je gleichmäßiger etwas verteilt ist. Alles, was sich selbst bewegen kann – wie etwa freie Moleküle oder die Energie – strebt dieser Gleichverteilung zu. Hat die Entropie ein Maximum erreicht, dann laufen die dynamischen Vorgänge zwar weiter, aber es tut sich nichts mehr Neues, der Zustand bleibt derselbe.

11. Was ist Energie?

Ein Vorrat an etwas, was Arbeit leisten kann.

12. Was heißt „gleichverteilt“?

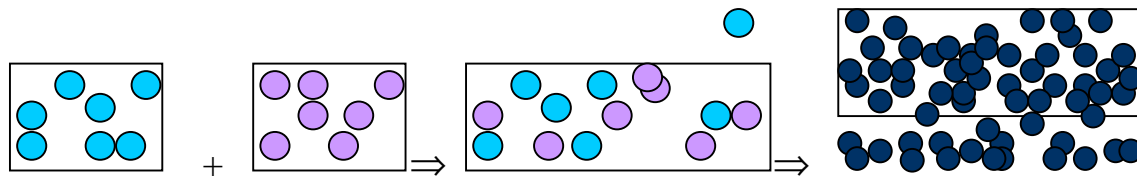
Die Anordnung, bei der man die größte Anzahl von Teilchen untereinander austauschen kann, ohne dass sich die Eigenschaften des Gesamtsystems ändern.

13. Die Entropie wird in Joule/Kelvin gemessen, die Arbeit aber in Joule. Besteht da eine Verbindung?

Die Entropie S ist keine Energie. Sie ist ebenso wenig eine Energie, wie Druck ein Kraft ist. Aber mit Hilfe des Drucks kann man eine Kraft berechnen. Man muss ihn mit einer Fläche multiplizieren. Multipliziert man die Entropie mit der Temperatur T , dann erhält man formal eine Energiemenge.

14. Welche Rolle spielt das ΔS bei Reaktionen im Hinblick auf pV-Arbeit ?

Für praktische Fälle wichtiger als das S ist das ΔS . Es bewirkt, dass bei einer Reaktion neben der in einem Kalorimeter messbare Wärmetönung auch noch andere Arbeit geleistet werden kann. Das Produkt $T \cdot \Delta S$ ist die Energiemenge, die umgesetzt wird, ohne dass sie über eine Wärmetönung läuft. Entstehen z.B. aus einem großen Molekül viele kleine, dann steigt der Druck und der kann, mit der Fläche multipliziert, auch Arbeit leisten.



relativ wenige Anordnungsmöglichkeiten

viel Mehr Anordnungsmöglichkeiten

Auch das ΔH kann vom Entropiestandpunkt aus betrachtet werden. Die freigesetzte Wärme verteilt sich nach dem Prinzip des größten statistischen Gewichts. $\Delta H/T$ gibt die Stärke des Trends zu einer neuen Verteilung an. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann als ein Energie-Umverteilungskonzept betrachtet werden. Sie gibt an, wie viel Energie zur Arbeitsleistung zu Verfügung steht, wenn es aufgrund des Trends zu höherer Entropie zu einer Reaktion gekommen ist.

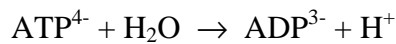
15. Ein biologischer Kreisprozess braucht Brennstoff, z.B. in Form von ATP. Gibt es technische Kreisprozesse, die mit einer einzigen Tankfüllung beliebig lang laufen?

Ein Stirlingmotor braucht nur eine Gasfüllung. Er wird an einer Stelle erwärmt (z. B. durch Sonnenenergie) und an einer anderen gekühlt. So läuft er beliebig lang. Ohne Abgase.

Notizen

Entropie in Zahlen

1 Mol ATP wird bei 298 K hydrolysiert. Dabei steigt die Entropie der Moleküle und auch die der Umgebung.



$$\Delta G = -32,217 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -16,736 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-32,217 \text{ kJ} = -16,736 \text{ kJ} - T\Delta S$$

$$-32,217 \text{ kJ} + 16,736 \text{ kJ} = -T\Delta S$$

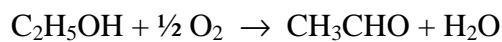
$$-15,481 \text{ kJ} = -T\Delta S$$

$$\Delta S (\text{System}) = +51,950 \text{ J/K}$$

$$\Delta S (\text{Umgebung}): \Delta H_{\text{Umgebung}} / 298\text{K} = +16,736 \text{ kJ} / 298\text{K} = 56,161 \text{ J/K}$$

Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd

Die Entropie der beteiligten Moleküle nimmt ab, aber die der Umgebung steigt beträchtlich (falls die Reaktionsenthalpie vollständig in Wärme umgewandelt wird):



$$\Delta H = -205,016 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -196,853 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S ; \quad -196,853 + 205,016 = -T\Delta S$$

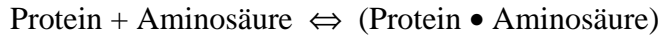
$$-8,163 \text{ kJ} = +298\text{K} \cdot \Delta S$$

$$\Delta S_{\text{System}} = -27,393 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{Umgebung}} = \frac{+205,016 \text{ kJ}}{298\text{K}} = +687,973 \text{ J/K}$$

Die Entropie in der Umgebung ist gestiegen. Die Entropie der Moleküle hat sich verringert, obwohl ihre Zahl etwas größer geworden ist. Es sind, neben der Anzahl der Moleküle, eben auch noch andere Faktoren für die Entropie maßgebend. In diesem Fall ist es in der Hauptsache die kleiner gewordene Bindungsenthalpie.

Bindung einer Aminosäure an ein Protein

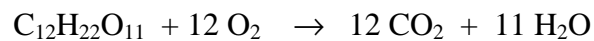


Aus einer Messung der Gleichgewichtskonstanten bei $37^\circ\text{C} = 310\text{ K}$ wurde das $\Delta G_{310} = -26,849\text{ kJ}$ bestimmt, aus einer zusätzlichen Messung bei einer zweiten Temperatur ($25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$) das $\Delta H = -78,697\text{ kJ}$. Man erhält ein $\Delta S_{298} = -167,26\text{ J/K}$.

Daraus kann kein Schluss gezogen werden über eine Konformationsänderung im Protein allein, da zur Entropieabnahme mehrere Faktoren der Gesamtreaktion beitragen.

Möglicherweise geht ein wesentlicher Teil des negativen ΔS auf die eingeschränkte Bewegungsfreiheit der gebundenen Aminosäure zurück.

Verbrennung von Saccharose:



$S_{298,15}^0 / \text{JK}^{-1}$:

360,2 + 12.205,0 12.213,7 + 11.69,9

Entropie steigt: $\Delta S^0 = 511,9\text{ JK}^{-1}$

2820,2 JK^{-1}

3332,1 JK^{-1}

exotherm, $\Delta H_f^0 = -5644,3\text{ kJ mol}^{-1}$

ΔG_f^0 negativ: $-5795,8\text{ kJ mol}^{-1}$

Daten: P. Atkins, L. Jones: Chemistry – Molecules, Matter, and Change

Die an der Umgebung geleistete Arbeit (5796 kJ) ist größer als die bei der Reaktion freigesetzte Wärme (5644 kJ), da viele kleine Moleküle entstehen, die die Entropie erhöhen und für zusätzliche Ausdehnungsarbeit nutzbar gemacht werden können: Bei großen Molekülen ist die kinetische Energie in den Schwingungen gebunden. Wenn kleine Moleküle gebildet werden, dann wird ein Großteil der Schwingungsenergie auf die Translation übertragen ($1/2 \cdot kT$ pro Freiheitsgrad) und diese führt zu Wandstößen, die Arbeit leisten können.

Arbeitsblatt

1. Die Schmelzenthalpie von Wasser beträgt $\Delta H_{\text{fus}}^0 = 6,008 \text{ kJ /Mol}$. ΔS_{fus}^0 beträgt $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

($22,00 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

2. Ein zweiatomiges Molekül hatSchwingungs-Freiheitsgrad(e),Freiheitsgrade der Rotation und..... Freiheitsgrade der Translation.

($1/2/3$)

3. Bei einer Reaktion werden 298 kJ bei einer Umgebungstemperatur von 298 K freigesetzt. Die Entropieänderung der Umgebung beträgt J/K.

($\Delta S(\text{Umgebung}) = 298\text{kJ}/298\text{K} = 1000\text{J/K}$)

4. Je ein Mol Xenon und Helium diffundieren isotherm und isobar ineinander. Die Entropieänderung beträgtJ/K.

($S = R \ln \frac{V_2}{V_1} (\text{Xenon}) + R \ln \frac{V_2}{V_1} (\text{Helium}) = 2 R \ln 2 = R \ln 4 = 11,53 \text{ JK}^{-1}$)

5. Viele Polymere sind sehr schlecht löslich und zeigen das Phänomen der Mischungslücke. Die Lösungsenthalpie ist positiv. Sehr wenig Lösemittel löst sich aber dennoch in einer großen Polymermenge. Beide Komponenten verteilen sich dabei über das gesamte Volumen. Die Entropieerhöhung aufgrund der jeweiligen Volumenänderung setzt sich zusammen aus einer starken Änderung der Entropie des und einer geringfügigen Änderung der Entropie des

(ΔS Lösemittel hoch, ΔS Polymer gering)

6. Das Lösemittel verteilt sich beim Lösungsvorgang auf das tausendfache Volumen. Dies entspricht einem Entropiezuwachs um JK^{-1} .

($\Delta S (\text{Volumen}) = R \ln 1000 = 8,313 \text{ JK}^{-1} \cdot 6,91 = 57,43 \text{ JK}^{-1}$)

7. Aus einem Mol Substrat kann sich ein Mol Produkt bilden. Beide haben eine freie Standardbildungsenthalpie ΔG_f^0 von 50 kJ/Mol. An Produkt sind aber nur 0,1 Mol vorhanden. Dessen freie Enthalpie beträgt unter StandardbedingungenkJ. (5 kJ)

8. Sechs dunkle und sechs helle Moleküle befinden sich im Zustand maximaler Entropie (alle Moleküle wechseln ständig ihre Positionen):



Es sind (Anzahl) Anordnungen möglich. Gemeint sind Anordnungen, die jeweils eigene Muster zeigen. Der Austausch zweier weißer oder farbiger Moleküle zählt nicht als eigenes Muster.

$$\left[W = \frac{12!}{6!6!} = \frac{479001600}{720 \cdot 720} = 924 \right]$$

Im geordneten Fall gibt es Anordnung(en).



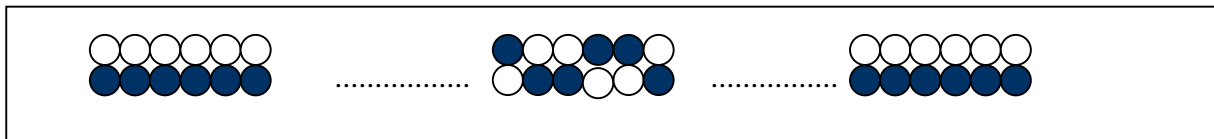
(Eine)

9. Zwei Mol eines ideales Gas werden von 1000 auf 10 Kelvin abgekühlt. Die Entropieänderung beträgt J/K

($2 \cdot (3/2) \cdot R \cdot \ln 100 = -114,9 \text{ J/K}$)

10. Gläser – hohe /niedrige Entropie im Vergleich zu einem idealen Kristall?
(höhere)

11. Für den Effekt der kommt es darauf an, ob eine ganz bestimmte dieser Anordnungen vorliegt und für die Messung der sind alle beliebigen Anordnungen gleichwertig.



(Lichtabsorption/Wärmekapazität)

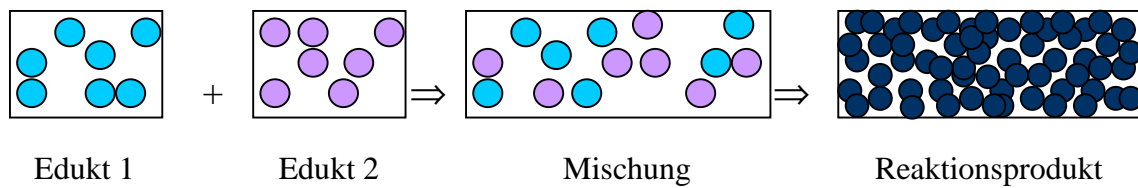
12. Energie ist ein Vorrat an
(etwas, was Arbeit leisten kann.)

13. Die Entropie ist ein Maß für
(die Anzahl der für einen bestimmten Effekt gleichwertigen Anordnungen.)

14. Der Zustand der Gleichverteilung hat die Anzahl gleichwertiger Anordnungen.
(meisten)

15. Eine Wärmemenge von 1 kJ wird auf einen Kristall übertragen. Die größere Entropieänderung bewirkt dies bei hoher /niedriger Temperatur?
(niedriger)

16.



Die Arbeitsleistung kann in diesem Fall höher sein als die Reaktionsenthalpie, da die vielen kleinen Moleküle – Arbeit leisten können.

(Druck-Volumen-Arbeit)

17. Osmose ist

(die Diffusion durch eine selektiv durchlässige Membran die von Druck-Volumenarbeit leistet)

18. Sowohl für die Übertragung von Information wie auch für hohe Entropie eines Systems sind viele verschiedene Anordnungen notwendig. Allerdings müssen sie im Fall der sich ständig ineinander umwandeln können und im Fall der immer dieselben bleiben.

(Entropie/ Informationsübertragung)

Verwendete Literatur:

P.W. Atkins: „Physical Chemistry“, 5. Aufl.; Oxford: University Press, 1994

G.M. Barrow: „Physikalische Chemie“, 6. Aufl.; Bohmann/Vieweg, 1984

P.C. Hägele: „Entropie“, (Manuskript), Universität Ulm

O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw: „Polymer-Polymer Miscibility“, Academic Press 1979

G. Wedler: „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 3.Aufl.; Verlag Chemie, 1987

Index

	Seite		Seite
Absolute Temperatur	31	Makrozustand	11
Anordnung	10,11	Membran	18
Bénard-Instabilität	8	Mikrozustand	11
Bewegung, gerichtete/ ungerichtete	7,8	Mischbarkeit	24
Boltzmann-Verteilung	26,27	Mischungslücke	41,45
Diffusion von Gasen	6 ,17	Mischungsvorgänge	36
Energieübertragung	9	Ordnung, System	35
Endotherme Reaktion	20	Osmose	17,18
Enthalpie	28	Permutationen	39
Entropie (Def.)	15,28	Polymere	36
in Zahlen	56	Phasenübergänge	33
Exotherme Reaktion	20	Randbedingungen	23
FAQs	50	Raumzelle	37
Flüssigkeiten	33	Reaktionen	20,30
Flory-Huggins- Gleichung	40	Selektiv durchlässige Membran	18
Freie Enthalpie	29	Spontane Vorgänge	6,20
Gleichgewichtskonstante	31	Statistische Modelle	10
Gleichwertigkeit	6	Statistisches Gewicht (Thermodynamische Wahrscheinlichkeit)	10
Joule-Thomson-Effekt	48	Struktur	6
Information	34	-bildung	7
Kältemischung	25	-auflösung	6
Kristall , -auflösung	25	Sublimation	21
-bildung	7	System	35
Kühlschrank	8	Wärmeausbreitung	6
Kräfte/Wechselwirkung	23	Wärmepumpe	8
		Würfelkombinationen	10