

Gibbs'sche freie Energie

Für chemische Reaktionen (und auch viele physikalische Prozesse) besonders wichtig ist die Gibbs'sche Freie Energie. Wenn neben dem Druck auch noch die Temperatur konstant bleibt oder gehalten, dann gilt:

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

Boltzmann-Faktor, $\exp[-E/(k_B T)]$

Wir betrachten ein System in zwei Energiezuständen mit gleicher Gewichtung, d.h. keine Entropiedifferenz. Das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Energieniveaus ist durch den entsprechenden Boltzmann-Faktor gegeben ($k = k_B =$ Boltzmannkonstante):

$$w_1/w_0 = \exp[-(E_1 - E_0)/(kT)]$$

Wenn es eine Entropiedifferenz zwischen den Zuständen gibt dann gilt entsprechend:

$$w_1/w_0 = \exp[-(G_1 - G_0)/(kT)]$$

Für viele diskrete Zustände gilt:

$$w_i = \frac{e^{-G_i/kT}}{\sum_{j=0}^n e^{-G_j/kT}}$$

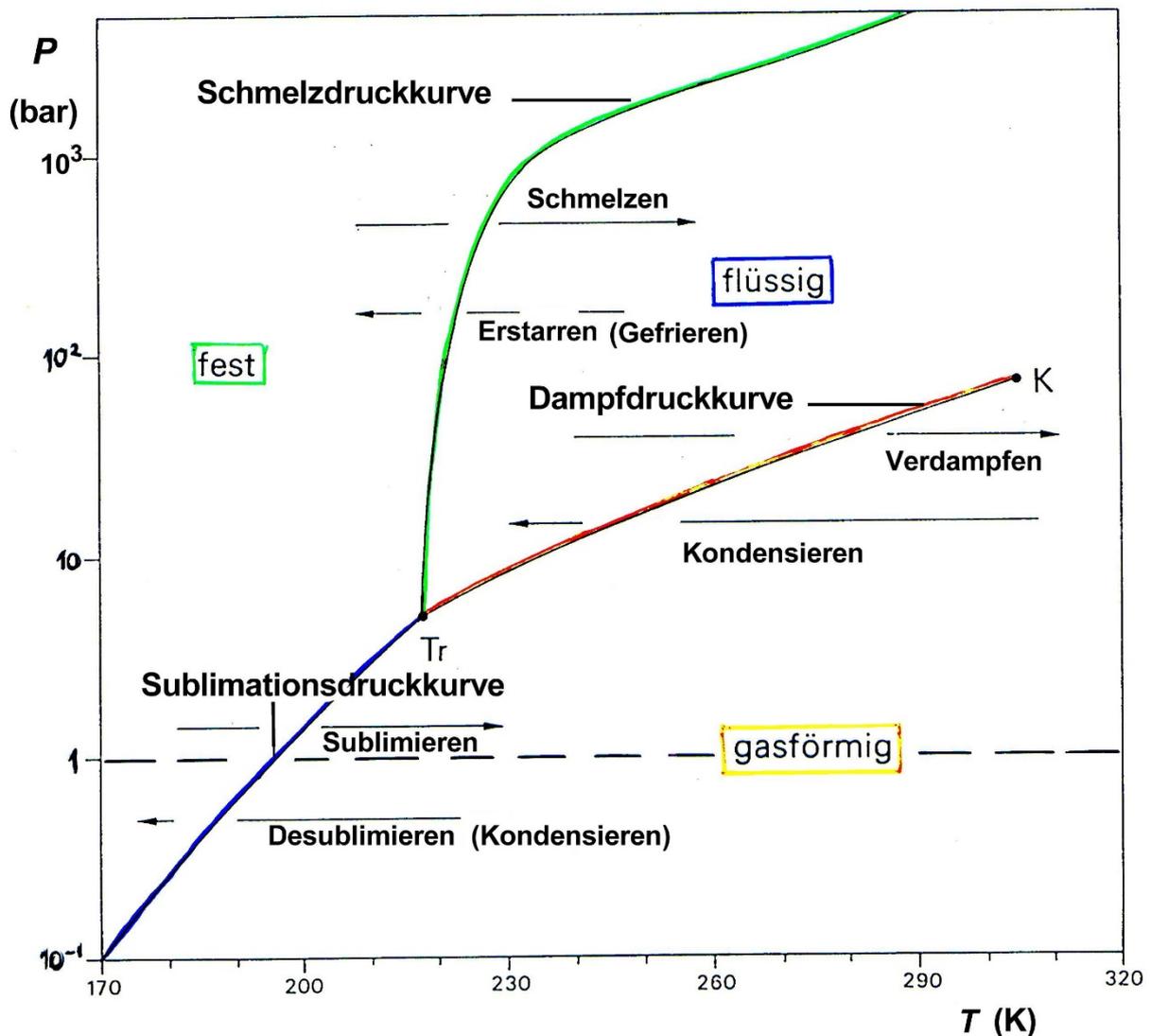
Aggregatzustände und Phasenübergänge

Die übliche Materie kommt in drei **Aggregatzustände** vor: **gasförmig**, **flüssig**, und **fest**. Die letzten beiden werden '**kon-densierte Phasen**' genannt. Übergänge zwischen diesen Zuständen heißen 'Phasenübergänge'; es sind:

Kondensieren (**gasförmig** → **flüssig** oder **fest**), **Verdampfen** (**Flüssigkeit** → **Gas**), **Gefrieren** oder **Erstarren** (**Flüssigkeit** → **fest**), **Schmelzen** (**fest** → **flüssig**) sowie **Sublimieren** (**fest** → **gasförmig**).

Weitere Phasenübergänge finden zwischen **strukturellen** Phasen (verschiedene Kristallstrukturen innerhalb einer kondensierten Phase, z.B. **Diamant** → **Graphit**, **normalflüssig** → **supraflüssig**) bzw. zwischen **magnetischen** oder **elektronischen** Zuständen statt (**paramagnetisch** → **ferromagnetisch**, **normalleitend** → **supraleitend**).

Um Phasenübergänge zu verstehen, nehmen wir als Beispiel das Kondensieren eines **Gases** zur **Flüssigkeit**. Dies geschieht **nicht** beim idealen Gas; das **ideale Gas** hat weder **Eigenvolumen** noch **Wechselwirkungskräfte** zwischen seinen Teilchen, die Zustandsgleichung sagt voraus, daß es bei größer werdendem Druck und tieferen Temperaturen nur allmählich 'verschwindet'. Ein **reales** Gas hat dagegen ein Eigenvolumen und intermolekulare Kräfte (Kohäsionskräfte, meistens elektrische, sogenannte *Van-der-Waals*-Kräfte).



Phasendiagramm für CO₂. Der Punkt, wo alle drei Phasen koexistieren, heißt 'Tripelpunkt' T_r ; der Punkt, oberhalb dessen kein Kondensieren mehr möglich ist, heißt 'kritischer Punkt' K. Bei Normaldruck (1 bar) existiert CO₂ nur in der Gasphase oder als Festkörper.

Die höchste Temperatur, bei der Kondensieren noch möglich ist, heißt '**kritischer Punkt**'; die Temperatur wo die **gasförmige**, die **flüssige** und die **feste** Phase alle koexistieren heißt '**Tripelpunkt**'.

Elektrizitätslehre

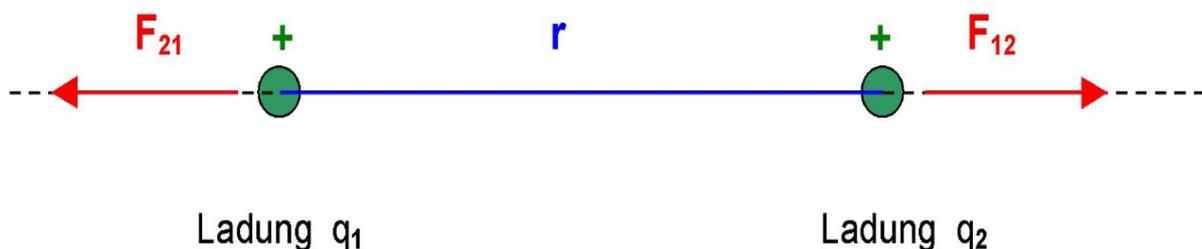
Die elektrische Ladung

Das Wort '**Elektrizität**' ist abgeleitet von dem griechischen '**elektra**' = Bernstein. Es ist nämlich seit dem Altertum bekannt, daß das Reiben von Materialien wie Bernstein, Glas usw. mit einem Tuch oder Fell eine (scheinbar schwache) **Kraftwirkung** auf leichte Objekte (Papierschnipsel usw.) hervorrufen kann.

Erst im 18. Jhdt. wurde es klar, dass es sich hierbei um eine **Ladungstrennung** handelt. Alle Materie enthält elektrische **Ladungen**, die man (in geringem Maße) durch Reibung freisetzen kann. Die Ladungen üben aufeinander eine elektrische **Kraft** aus, die **Coulombkraft**. Diese hat die gleiche Form wie die Gravitationskraft, ist jedoch viel stärker:

$$F_C = (1/4\pi\epsilon_0) q_1 \cdot q_2 / r^2 \quad (\text{Coulomb-Gesetz})$$

wobei q_1 und q_2 die beiden Ladungen und r ihr Abstand sind; die **Richtung** der Kraft von Ladung q_1 auf Ladung q_2 , F_{12} , liegt entlang ihrer Verbindungslinie:



Im Gegensatz zur Gravitation, wo es nur *eine* Sorte Schwere-**Masse** gibt, existieren *zwei* **Ladungstypen**: **positive** und **negative**. (Früher unterschied man dementsprechend zwei Sorten der **Elektrizität**, genannt '**Glaselektrizität**' und '**Harz-elektrizität**', weil sie durch Reiben der entsprechenden Materialien produziert werden konnten.) Gleichnamige Ladungen **stoßen sich gegenseitig ab** (s. Bild), während sich unterschiedliche Ladungen **gegenseitig anziehen**.

Die Einführung des Begriffs der **elektrischen Ladung** macht es sinnvoll, eine weitere **Einheit** zu definieren. Die Einheit der Ladung heißt **Coulomb** und ist definiert durch das Coulombgesetz zusammen mit der Naturkonstante $1/4\pi\epsilon_0$ (der Faktor 4π wird aus geometrischen Gründen verwendet -- 4π ist der Raumwinkel um eine Punktladung). Die Konstante hat den Wert: $8.988 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$.

und verbindet die schon-definierten **mechanischen** Größen **Kraft** (N) und **Abstand** (m) mit der **elektrischen** Größe **Ladungsmenge** (C).

Später wurde die Basiseinheit als die Einheit des elektrischen **Stromes** I definiert; diese Einheit heißt **Ampère** und wird gemessen über die magnetische Kraftwirkung zweier Ströme aufeinander. Der **elektrische Strom** I ist analog zu anderen Stromgrößen wie dem Volumenstrom I_V oder dem Wärmestrom I_Q definiert:

$$I = dq/dt; \quad I_V = dV/dt; \quad I_Q = dQ/dt .$$

Demnach gilt: $1 \text{ C} = 1 \text{ As}$; letztere ist die moderne (SI) Einheit der elektrischen Ladung.

Die elektrische **Ladung** ist **quantisiert**: es gibt eine **kleinste Ladung**, die **Elementarladung** e_0 . Kleinere (freie) Ladungen treten in der Natur nicht auf. Das **Elektron** trägt eine **negative** Elementarladung, $-e_0$; das **Proton**, eine **positive** Elementarladung. Die Größe der Elementarladung beträgt 1.609×10^{-19} C.

Zusammenfassung in Stichworten

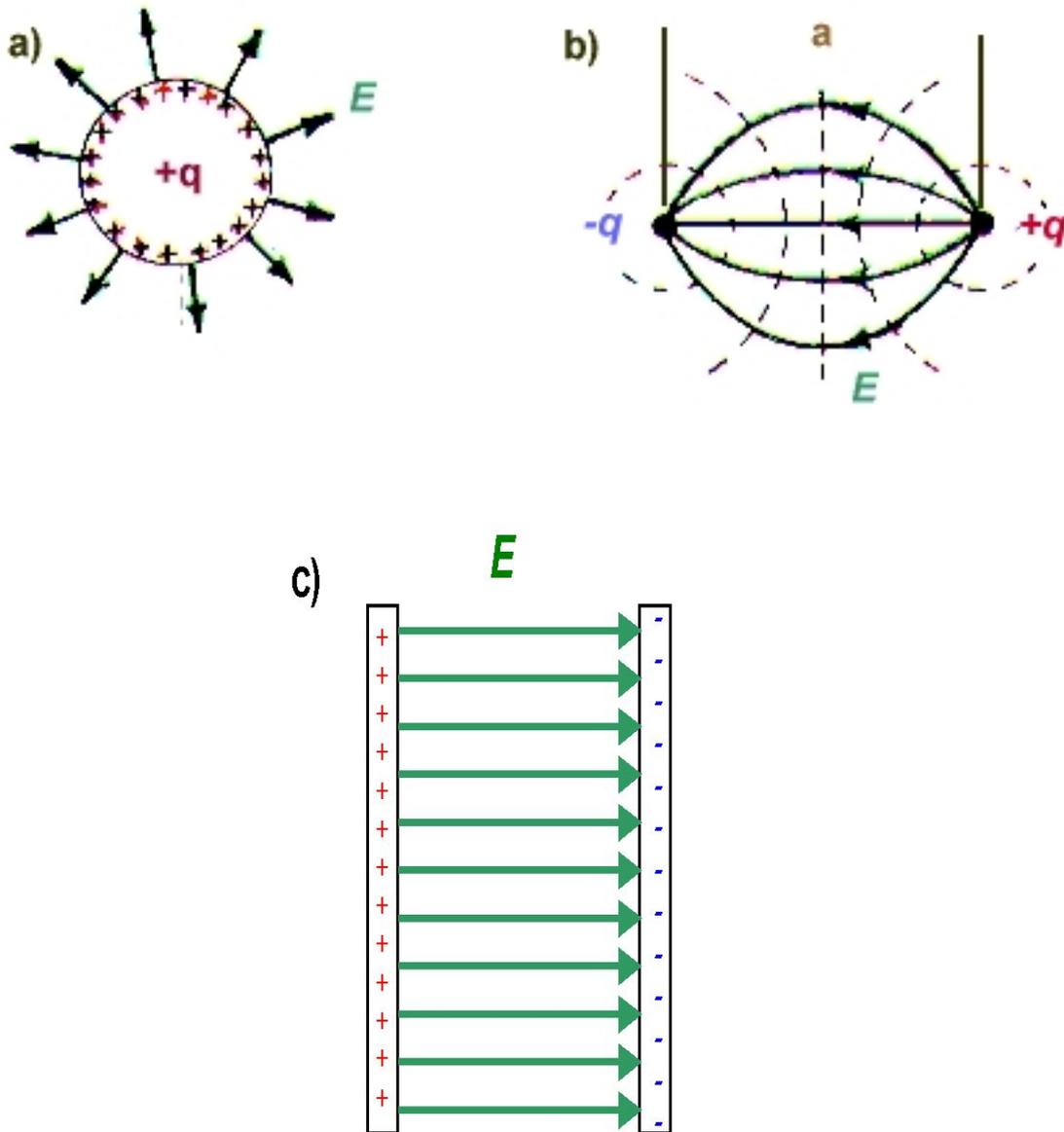
1. Zwei Ladungsarten (+/-) im Gegensatz zur "Gravitationsladung"
2. Strikte Ladungserhaltung
3. Ladung ist quantisiert: $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C (1 C = 1 As)
4. Coulombkraft ca. 10^{40} mal größer als Gravitationskraft
.. aber durch Ladungskompensation auf planetaren Skalen wenig wichtig
5. Gleichnamige Ladung stoßen sich ab (im Gegensatz zur Gravitation)
6. Coulombgesetz
7. Coulombkräfte sind strikt additiv

Elektrostatik

Die **Elektrostatik** ist die Untersuchung von **nicht-beweglichen** Ladungen. Solange man nur mit **Paaren** von Ladungen zu tun hat, ist die Berechnung der Coulombkraft nach dem Coulomb-Gesetz einfach. Mit vielen Ladungen oder ausgedehnten Ladungsverteilungen wird dies zunehmend schwierig; dazu führt man den Begriff des **elektrischen Feldes E** ein. Das elektrische Feld ist eine Vektorgröße, die eine **Kraftwirkung auf eine Probeladung q_0** zu jedem Punkt im Raum angibt. Die Feldstärke ist definiert als **Kraft/Ladung**:

$$E(x,y,z) = F_c(x,y,z)/q_0.$$

Ihre Einheit ist N/C (oder V/m, s. unten). Elektrische Felder addieren sich vektoriell wie Kräfte. Man kann sie 'sichtbar' machen, in dem man die Kraftlinien mit einem feinen Pulver nachzeichnet, oder durch Messen mit einem Meßinstrument. Per Konvention beginnen die Feldlinien an **positiven** Ladungen und enden an **negativen**; Ladungen sind die **Quellen** des elektrischen Feldes.



Elektrische **Feldverteilungen:** **a)** Elektrischer **Monopol** [punktförmige oder kugelförmige Einzelladung]. Sein elektrisches Feld (**Coulombfeld**) zeigt radial vom Mittelpunkt nach außen und nimmt wie $1/(\text{Abstand})^2$ ab. **b)** Der elektrische **Dipol** [zwei entgegengesetzte Ladungen im festen Abstand **a**]. Sein Feld ist gekrümmt und zeigt eine Symmetrieebene (gestrichelt). **c)** Das **homogene Feld** zwischen den Platten eines geladenen **Plattenkondensators**; es hat überall die gleiche Stärke und Richtung.

Das elektrische Potential

Wir gehen nun genauso wie in der **Mechanik** vor: nachdem wir die elektrische **Kraft** diskutiert und durch eine Feldgröße beschrieben haben (das **elektrische Feld E**), betrachten wir nun die Prozeßgröße **Arbeit** sowie die Zustandsgröße **Energie**. Eine Probeladung q_0 im Feld E erfährt eine **Kraft**; Bewegung der Ladung gegen diese Kraft benötigt die Verrichtung von **Arbeit**, während umgekehrt, die Ladung selbst Arbeit verrichten kann, wenn sie sich in Feldrichtung bewegt. Wir schreiben

$$\Delta W = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \int q_0 \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} \quad \text{oder}$$
$$\Delta W/q_0 = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r}.$$