

### 5.1.2 Mechanisches und thermisches Gleichgewicht

#### Mechanisches Gleichgewicht

Ein Massenpunkt oder ein Körper ist nur dann im *mechanischen* Gleichgewicht, wenn er sich im gewählten Koordinatensystem nicht mehr bewegt; wenn also alle *zeitlichen Ableitungen* relevanter Ortsgrößen (z.B. Koordinaten des Schwerpunkts, Winkel) = Null sind.

- Das ist dann, und *nur* dann der Fall, wenn die Summe aller Kräfte *und* Drehmomente = Null ist.
- Denn solange noch eine Kraft oder ein Drehmoment auf einen Körper wirkt, wird er sich bewegen; er ist *nicht* im Gleichgewicht.
- Der Einwand, daß man auf einen großen Stein eine kleine Kraft wirken lassen kann ohne daß er sich bewegt, gilt *nicht*, denn in der klassischen Mechanik müssen wir natürlich auch die Reibungskräfte oder die Reaktionskräfte der Unterlage mitzählen - und dann ist die Summe der Kräfte wieder Null.

Da in den uns interessierenden Fällen (ohne mechanische Reibung, die es atomar *schlicht nicht gibt*), die Kraft *immer* durch die Ableitung des mechanischen Potentials, d. h. der potentiellen Energie  $U(x,y,z)$ , gegeben ist, muß im mechanischen Gleichgewicht folgerichtig gelten

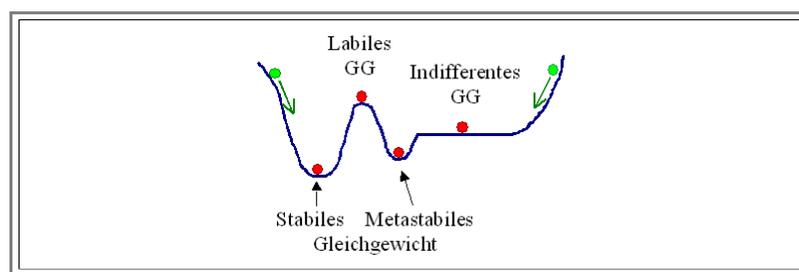
$$\frac{dU}{dx} = 0$$

Dreidimensional

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial U}{\partial z} = 0$$

Das bedeutet, daß in einer Darstellung des Potentials über die Koordinaten  $(x,y,z)$ , oder, was gleichbedeutend ist, den Ortsvektor  $\underline{r}$ , Gleichgewicht überall dort vorliegt, wo  $U(\underline{r})$  *Extremwerte* - Maxima oder Minima - hat.

- Wenn man sich das mal aufmalt und kritisch anschaut, kann man noch einige sinnvolle Fallunterscheidungen treffen.



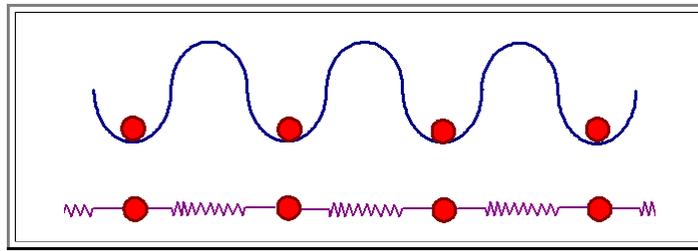
Auf ein Koordinatensystem wurde verzichtet, da dies eine ganz allgemeine Darstellung sein soll. Die blaue Kurve kennzeichnet den Verlauf eines Potentials im Raum - ganz symbolisch und allgemein.

- Und ein Potential ist eine Energie; dargestellt ist also in diesem allgemeinen Fall *eine* Energie des Systems, hier ist es die *potentielle* Energie.
- Die beiden grünen Massenpunkte (oder, wenn wir die Darstellung symbolisch nehmen: *Systeme*), sind erkennbar *nicht* im Gleichgewicht; sie würden sich in Pfeilrichtung bewegen.

Die roten Punkte sitzen an Stellen, an denen die Ableitung der Potentialkurve = Null ist, d.h. per definitionem an *Gleichgewichtspositionen*. Wir können aber noch *verschiedene* Gleichgewichtsarten unterscheiden, indem wir uns die Frage stellen, was in einer gegebenen Gleichgewichtsposition passieren würde, wenn man ein bißchen stört.

- Im *tiefsten* Minimum, dem **stabilen Gleichgewicht**, passiert im wesentlichen nichts. Eine Auslenkung des Systems in jede Richtung führt zu Kräften, die das System in die **GG**-Lage (ab jetzt kürzen wir Gleichgewicht gelegentlich mit **GG** ab) zurücktreiben. Mit ein bißchen Energiedissipation, d.h. Abgabe von Energie an andere Teilchen des Systems, kommt das System wieder im stabilen **GG** zur Ruhe.

- Das stabile **mechanische GG** ist also gleichzeitig der Zustand mit der geringsten **potentiellen** Energie. Unser System wird diesen Zustand anstreben; falls es in einem **metastabilen** Zustand "gefangen" ist, hilft ein bißchen "Schütteln", d.h. Energiezufuhr; um es auf den Weg zu schicken. Das ist die alte Aussage, daß Systeme zum Zustand **geringstmöglicher Energie** streben; die wir aber in der weiteren Betrachtung relativieren müssen.
  - Dasselbe gilt zunächst im **Nebenminimum** des **metastabilen Gleichgewichts**. Falls wir aber die Störung zu groß machen, läuft uns das System davon ins **stabile** Gleichgewicht. Wir sehen auch, daß wir ein definiertes Maß an Energie brauchen, um von einem metastabilen in ein stabiles Gleichgewicht zu kommen. Wir müssen **mindestens** soviel Energie zuführen, daß wir den linken Berg erklimmen können.
  - Zwischen den beiden Tälern liegt ein Maximum. Auch dort ist  $dU/dx = 0$ ; es ist die Position des **labilen Gleichgewichts**. Bei der geringsten Störung wird das System ins stabile oder metastabile **GG** umklappen.
  - In Bereichen, in denen das Potential überall konstant ist, ist  $dU/dx$  überall = Null; bei jeder Position ist **indifferentes Gleichgewicht** gegeben. Bei einer kleinen Störung (immer mit Energiedispersion gedacht), bleibt das System einfach in der neuen Position stehen.
- Wir erkennen sofort, daß diese Betrachtung komplett übertragbar ist auf das **elektrische Potential** und die damit verbundene **elektrostatische** Energie sowie auf eine Kombination beider Energien. Das **elektrostatische GG** ist also mit der Betrachtung des mechanischen Gleichgewichts gleich miterledigt.
- Eine wichtige weitere Erkenntnis kann damit gewonnen werden:
- Hat ein System das mechanische stabile Gleichgewicht erreicht, und ist es von der Außenwelt abgeschlossen, wird sich **nie wieder etwas ändern**.
  - Denn es sind keine Kräfte mehr da **und** es können auch keine mehr auftreten (es ist kein Einfluß von außen erlaubt).
- Wir verallgemeinern diese Erkenntnis probeweise erst einmal und postulieren:
- Gleichgewicht in einem System liegt dann vor, wenn sich ohne Eingriff von außen nie wieder "**etwas**" ändert. Der Begriff "Gleichgewicht" soll dabei auch Gleichgewichtsarten umfassen, die wir erst kennenlernen werden.
- Systeme im Gleichgewicht sind quasi "**tot**"; und das Gleichgewicht ist das, was ein System anstrebt - darüber kann man mal ein bißchen nachdenken.
- Betrachten wir nun nicht ein Massepünktchen oder ein durch einen Punkt symbolisiertes System, sondern ein **System** mit vielen unabhängigen Massepunkten - ein Gas, eine Flüssigkeit, einen Festkörper - dessen **potentielle** Energie überall konstant ist, erhalten wir für das **mechanische GG** folgende Aussage:
- Im mechanischen **GG** eines Systems von Massepunkten in einem konstanten Potential liegt **indifferentes GG** vor; als Konsequenz ist der Druck **überall gleich groß**. Schauen' mer mal warum:
  - Bei einem Gas oder einer Flüssigkeit in einem nicht zu großen Volumen sind die Massenpunkte - die Atome - überall "gleich gern", denn überall ist  $dU/dx = 0$  (wenn man von dem im Vergleich zur kinetischen Energie sehr kleinen Höhenabhängigkeit der potentiellen Energie mal absieht, die in einem nicht zu großen Volumen keine Rolle spielt).
  - Sofern die Teilchen sich bewegen können - bei Gasen und Flüssigkeiten also **immer** - werden sie dann den Raum mit **konstanter Dichte** ausfüllen.
  - Ihre potentielle Energie ist - **immer im Mittel** - konstant, die Gesamtenergie sowieso, also muß auch die kinetische Energie (im Mittel) konstant sein.
- Wir haben hier gegenüber dem simplen Bild eines im **GG** ruhenden Massepunkt eine erste Modifikation des Begriffes des mechanischen Gleichgewichts: **Wir lassen für das GG auch noch konstante mittlere kinetische Energien zu**.
- Wir beginnen also (zwangsweise) als wesentliche Parameter eines Systems vieler Teilchen irgendwelche **Mittelwerte** anzuschauen; wir machen statistische Betrachtungen.
  - Zwangsweise deshalb, weil es weder möglich ist, den ca.  $10^{23}$  Teilchen in ein paar Liter Luft einzeln zu folgen, noch wäre es sinnvoll falls man es könnte.
- Druck** ist **atomistisch nichts anderes**, als die auf eine Gefäßwand ausgeübte Kraft.
- Diese Kraft kommt von der **Impulsänderung** der auf die Gefäßwand aufprallenden Teilchen, und ist damit proportional ist zur Zahl der Teilchen (gegeben durch die Dichte) die pro Zeiteinheit auf die Wand aufprallen **und** zu der mittleren kinetischen Energie der Teilchen.
  - Sowohl Dichte als auch kinetische Energie sind aber konstant - damit ist auch der Druck konstant. Und dies gilt für **jede** "Testfläche", die wir gedanklich irgendwo im Behälter einbauen.
- Bei **großen** Gasvolumina, bei denen das Gravitationspotential "oben" und "unten" merklich verschieden ist - z.B. bei der Luftsäule über unseren Köpfen - stimmt das natürlich **nicht mehr**: der Druck nimmt mit der Höhe langsam ab.
- Eine merkwürdige Frage kommt hoch: Wieso fallen die Luftmoleküle nicht alle "herunter"? Auch das hat was mit Unordnung zu tun, wie wir später sehen werden.
- Wie ist das nun bei **Festkörpern**, bei Kristallen? Was bedeutet Druck in einem Kristall?
- Schauen wir uns das Potential an:



- Das Potential ist im oberen Teil der Zeichnung gezeigt, es ist *periodisch*. Unsere Potentialtöpfe vom [Kapitel 2.2](#) und [Kapitel 2.3](#) überlagern sich, wie dort schon besprochen.

  - Die Atome üben durch Bindungen Kräfte auf ihre Nachbarn aus, können also nicht ganz unabhängig voneinander in ihren Potentialtöpfen vibrieren.
  - Das kann man besser sehen, wenn man statt Potentialtöpfen symbolische "Federn" zwischen den Atomen einführt wie im unteren Teil der Zeichnung gemacht.
- Die Atome werden alle irgendwie um das Potentialminimum schwingen, d.h. kinetische Energie besitzen, aber *im Mittel* sich alle im Potentialminimum aufhalten.

  - Die *Kraft pro Fläche* - das ist der Druck - den Atome auf ihre Nachbarn ausüben, ist also *im Gleichgewicht* überall gleich groß; wie oben behauptet. Denn nur dann können die Atome *im Mittel* im Potentialminimum sitzen.
  - Unter Normalbedingungen (Atmosphärendruck), wird der Kristall solange zusammengedrückt - die Bindungsabstände werden minimal kleiner - bis Druckausgleich erfolgt, d.h. im Kristallinnern der Druck gleichgroß ist wie der äußere Druck.
- Wir verschärfen damit die Aussage [von oben](#) noch etwas und merken uns:

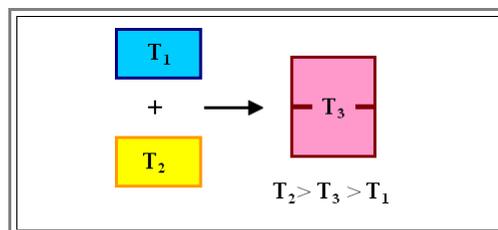
  - Mechanisches Gleichgewicht in einem System vieler Teilchen ist gleichbedeutend mit überall gleichem, d.h. konstantem Druck.
- Mechanische Systeme in Ruhe sind aber zu einfach, um die Welt im Großen zu verstehen. Wir müssen auf jeden Fall noch *Bewegung* mitnehmen, und das auch noch bei Systemen die aus *vielen* Massenpunkten, d.h. aus Atomen oder Molekülen bestehen.

  - Da wir aber nicht die individuellen Schicksale vieler Massepunkte verfolgen wollen (oder können), müssen wir jetzt geeignete *Mittelwerte* einführen, die das System hinreichend beschreiben.
  - Damit betrachten wir die [Temperatur](#) eines Systems - wir müssen jetzt das *thermische Gleichgewicht* definieren und einführen.

## Thermisches Gleichgewicht

- Nehmen wir es als *Erfahrungstatsache*, daß **abgeschlossene Systeme** (ohne Energieabgabe an die "Außenwelt", oder Energiezufuhr von der "Außenwelt") im *thermischen GG* nach ausreichend langer Zeit überall *dieselbe* Temperatur haben. (Manchmal nennt man diesen Satz den "**0. Hauptsatz der Thermodynamik**").

  - Bringt man zwei Körper mit der Temperatur  $T_1$  bzw.  $T_2$  in "thermischen" Kontakt, wird sich die Temperatur allmählich ausgleichen; nach genügend langer Zeit hat der Körper die Temperatur  $T_3$ , die zwischen  $T_1$  und  $T_2$  liegen wird.



- Da Temperatur, [wie wir wissen](#), nur ein Maß für die *mittlere ungeordnete kinetische Energie* der Atome oder Moleküle eines Gases, einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers ist, heißt das, daß die *mittlere Geschwindigkeit*, mit der sich die *Teilchen* in einem Gas oder einer Flüssigkeit bewegen (oder um eine Achse rotieren, oder in einem Festkörper um ihre Gleichgewichtspositionen schwingen), überall (*im Mittel*) *konstant* ist.

  - Das "*ungeordnet*" ist zwar trivial, aber wichtig. Gibt man allen Atomen eines Körpers, z.B. eines Autos, zusätzlich zu ihrer ungeordneten (Vibrations)bewegung noch eine Geschwindigkeit die für alle Atome nach Betrag und Richtung identisch ist, wird das Auto deswegen nicht heißer - es fährt nur und steht nicht still.
- Wir nehmen diese Aussage als Bedingung für das **thermische Gleichgewicht**. Wie beim mechanischen Gleichgewicht interpretieren wir das thermische Gleichgewicht so, daß es von sich selbst überlassenen Systemen *immer* angestrebt wird.

  - Diese Aussage folgt nicht direkt aus dem mechanischen Gleichgewicht. Es kann sehr wohl der Druck überall konstant sein und die Temperatur ist verschieden, oder auch umgekehrt.

Wir schließen daraus: Sich selbst überlassene Systeme streben mechanisches *und* thermisches Gleichgewicht an.

Wir nehmen nun das bisher Gelernte und wenden es auf ein Gas mit *zwei* Teilchensorten an.

- Nehmen wir an, wir haben  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zusammengebracht indem wir ein Ventil zwischen zwei Gasbehältern öffnen, die vor dem Öffnen den Druck  $p_0$  und  $p_H$  sowie die Temperaturen  $T_0$  und  $T_H$  hatten. Elektrische Felder sollen nicht vorliegen.
- Es wird sich *mechanisches* und *thermisches* Gleichgewicht einstellen, d.h. Druck und Temperatur werden sich ausgleichen und über kurz oder lang überall konstant sein.
- Aber ist dieser Zustand ein stabiles "*globales*" Gleichgewicht im Sinne der früheren Definition? Gibt es jetzt *keine* Möglichkeit mehr, daß sich irgendetwas ändert?

*Aber ja doch!* Ein bißchen Energiezufuhr (eine kleine Störung) genügt um einen *großen Knall* auszulösen; denn wir haben *Knallgas* hergestellt.

- Eine Menge Energie geht "nach außen", die dem System jetzt fehlt - d.h. es hat einen energetisch viel tieferen Platz gefunden; es konnte in einer *geeigneten* Potentialdarstellung noch sehr viel tiefer sinken.

Denn es konnte noch eine **chemische Reaktion** stattfinden; und erst nachdem aus Knallgas Wasser entstanden ist, wird sich nichts mehr ändern; erst dann ist "globales" Gleichgewicht erreicht.

- Wir müssen also eine weitere Gleichgewichtsart einführen, das **chemische Gleichgewicht**, um alle Änderungsmöglichkeiten unseres Systems abzudecken.
- Der Begriff "*chemisch*" muß in diesem Zusammenhang nicht stören; wir werden jetzt keine Chemie treiben. Der Begriff ist historisch entstanden, besser wäre eigentlich der Ausdruck "*Teilchenzahlgleichgewicht*"; denn was sich ändert sind die Zahlen der Teilchen - in unserem Beispiel der  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle.
- Aber auch wenn sich zum Beispiel die Zahl der Elektronen in einem mikroelektronischen Bauelement ändert, ist das *chemische* Gleichgewicht gefragt - Elektronen sind Teilchen, und es heißt nun mal so.
- Wenn wir Wasser unter  $0^\circ\text{C}$  abkühlen, ändern sich *auch* die Teilchenzahlen: Aus  $\text{H}_2\text{O}$  Teilchen in der *Dampfphase* werden  $\text{H}_2\text{O}$  Teilchen in der *Festphase* - im Sinne der Gleichgewichtsthermodynamik sind das *verschiedene* Teilchen.

Das chemische Gleichgewicht ist also das wirklich interessante Gleichgewicht. Denn der Weg eines Systems ins chemische Gleichgewicht enthält die *nichttrivialen* Systemänderungen, die Möglichkeiten, über Änderungen von Teilchenzahlen die *Eigenschaften* von Materialien zu beeinflussen. Es enthält weiterhin auch praktisch alle Materialänderungen, die man mit dem Stichwort "*Altern*" beschreibt.

- Grund genug, um sich das chemische Gleichgewicht im nächsten Kapitel genauer anzuschauen.

## Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.1.2