

1
Moleculen

dr.ir. C.J. Peters en prof.dr. G. Frens
Laboratorium voor Fysische Chemie TU Delft

CIP-GEGEVENS KONINKLIJKE BIBLIOTHEEK, DEN HAAG

Frens, G.

Cahiers voor fysische chemie / C.J. Peters en G. Frens. - Delft : Delft University Press
1: Moleculen. - Ill.

Uitg. in opdracht van Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft

ISBN 90-407-1240-9

NUGI 841

Trefw.: moleculen, statistische thermodynamica

© 1996 Laboratorium voor Fysische Chemie TU Delft

Eerste druk 1996, 1998

Tweede druk 2000

Uitgegeven door:

Delft University Press

Postbus 98, 2600 MG Delft

tel. +31 15 27 85678, telefax 015 27 85706, e-mail info@library.tudelft.nl

Internet: <http://www.library.tudelft.nl/dup>

In opdracht van:

Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft

Poortlandplein 6, 2628 BM Delft

tel. +31 15 27 82124, telefax +31 15 27 87585, e-mail: hlf@vssd.nl

Internet: <http://www.vssd.nl/hlf>

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

ISBN 90-407-1240-9

Inhoud

I. THERMODYNAMICA	5
Energie en entropie	6
Toestandsgrootheden en karakteristieke functies	8
Maxwell-relaties	9
Chemische thermodynamica	11
II. STATISTISCHE THERMODYNAMICA	12
Entropie en energie, statistisch opgevat	13
III. ENSEMBLES	16
Het gesloten systeem	18
De toestandssom	19
IV. HET MOLECULAIRE BEELD	22
Een ideaal gas	23
Diffusie	25
Niet-idealiteit	27

I. Thermodynamica

Sinds onheugelijke tijden kennen we de wet van behoud van energie. Energie is in het Nederlands 'Arbeidsvermogen'. Arbeid die verricht wordt gaat niet verloren. Hij blijft beschikbaar (en kan later weer gebruikt worden om opnieuw arbeid te verrichten) of hij wordt als warmte ergens opgeslagen - door toename van de inwendige energie van het systeem. Dat bij het verrichten van arbeid een deel van de beschikbare energie in warmte omgezet wordt noemt men dissipatie of wrijving. Bij mechanische werktuigen wordt geprobeerd om zo min mogelijk energie kwijt te raken aan wrijving. Dat lukt vrij goed; in de mechanica leren we meestal de wrijving als een kleine verliesfactor te beschouwen. Bij kogelbanen, hefboomen, katrollen en wielen op assen wordt veel kinetische en potentiële energie omgezet in nuttige arbeid. In goede benadering is de wrijving te verwaarlozen. De wet van behoud van energie diende zich voor de bouwers van werktuigen vanzelf aan als een enigszins geïdealiseerde beschrijving van de werking van machines.

Toen James Watt echter ontdekt had dat toegevoerde warmte met behulp van een stoommachine omgezet kan worden in mechanische energie, begon men zich af te vragen of de wet van het behoud van energie voor zulke machines ook geldt. Zou het misschien mogelijk zijn om met de stoommachine alle wrijvingswarmte weer in bewegingsenergie om te zetten? Dat zou alle energieproblemen voorgoed oplossen. Als uit de verloren warmte het arbeidsvermogen weer terug te winnen is, dan kan alles wat beweegt eeuwig blijven bewegen: het 'perpetuum mobile' zou zijn uitgevonden. Jammer genoeg bleken er altijd verliezen te blijven, want bij het verrichten van arbeid wordt steeds een deel van de verbruikte energie omgezet in warmte. Generaties van ingenieurs hebben zich sinds die tijd het hoofd gebroken over het maximale energierendement van een stoommachine en over alternatieve processen om uit warmte bewegingsenergie te winnen. Dat heeft in de negentiende eeuw de Stirlingmotor opgeleverd, de explosiemotor en de turbine. We drijven nu auto-mobiele voertuigen aan en we zetten de warmte van kernreactoren om in elektrische energie. Maar nooit is de doorbraak er gekomen naar de machine zonder verliezen. Die kan er ook nooit komen, want warmte heeft een lagere kwaliteit in vergelijking met andere soorten van energie, zoals de mechanische of de elektrische. Dat werd al omstreeks 1850 beredeneerd door Carnot en door Clausius.

De wet van behoud van energie geldt altijd, maar er wordt slechts een deel van de beschikbare energie (dU) benut voor het leveren van arbeid (dW). Energie kan nooit zo maar verdwijnen. Bij een onvolledige omzetting, zoals bij een stoommachine die warmte omzet in arbeid, wordt altijd een gedeelte van de warmte in kwaliteit verlaagd en met het koelwater, bij een lagere temperatuur, aan de omgeving afgegeven. Het hoort bij het verrichten van arbeid dW dat een deel dQ van de verbruikte energie in warmte omgezet wordt.

Energie en entropie

Bij alle processen die we kunnen bedenken staat $dU = dQ - dW$ voor de wet van behoud van energie. Van de verandering in de inwendige energie dU is het gedeelte dW beschikbaar voor de arbeid die het systeem op zijn omgeving verricht. De rest wordt in de warmte dQ omgezet en dus niet benut. We noemen dat de ‘Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica’.

De thermodynamica richt onze aandacht op het ‘thermische verlies’ dQ . Bij het verrichten van dezelfde hoeveelheid arbeid dW is dQ niet altijd even groot. Dat ‘verlies’ wordt bepaald door de manier waarop we het proces laten verlopen. Voor het verrichten van dezelfde hoeveelheid arbeid dW wordt meer energie dU verbruikt (en dus meer verlies geleden) naarmate de verstoring van de evenwichtstoestand groter is.

De warmteverliezen zijn minimaal als het systeem de arbeid dW verricht terwijl het zelf, desondanks, in *evenwicht* blijft verkeren. Het denkbeeldige proces waarin aan die onmogelijke voorwaarde voldaan zou zijn heet ‘reversibel’ maar gaat oneindig langzaam. De minimale warmtehoeveelheid noemen we dQ_{rev} . Echte, ‘natuurlijke’ of ‘irreversibele’ processen, verlopen met een eindige snelheid. Zij hebben altijd grotere dissipatieverliezen dQ_{diss} :

$$dQ_{\text{irr}} = dQ_{\text{rev}} + dQ_{\text{diss}} > dQ_{\text{rev}}$$

Hoe groter de afwijking van evenwicht tijdens het proces, des te groter wordt dQ_{irr} . Het is dus in principe mogelijk het verloop van een proces zo te ontwerpen dat de dissipatieverliezen klein blijven. Maximaal energierendement is overigens meestal niet het enige wat in een ontwerp wordt nagestreefd. Het is minstens zo belangrijk hoe snel de arbeid verricht wordt. Men zoekt een optimum in de verhouding tussen het ‘vermogen’ dW/dt dat gegenereerd wordt en de dissipatie dQ/dt die daar voor nodig is. In een reversibel proces is $dQ = dQ_{\text{rev}}$ gelijk aan de uitwisseling van warmte tussen het systeem en zijn omgeving. Carnot ontdekte dat bij *isotherme* reversibele processen dQ_{rev} niet afhangt van de weg waarlangs het systeem de eindtoestand bereikt. Hij legde de relatie van dQ_{rev} met de toestand van het systeem voor en na het verrichten van de arbeid dW door het invoeren van de ‘gereduceerde warmte’ dQ_{rev}/T . Het verschil tussen A en B (voor en na het proces) benoemen we als ‘verschil in de Entropie S ’ van die toestanden. Het verband tussen het Entropieverschil ($S_B - S_A$) en dQ_{rev} wordt gegeven door:

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

De energie die bij de ‘reversibele’ overgang van toestand A naar toestand B in warmte omgezet zou worden is hier gesommeerd, maar steeds in relatie met de temperatuur T waarbij de omzetting plaatsvond. Als aftelpunt voor de Entropie nemen we aan, dat voor ieder systeem $S = 0$ bij $T = 0$ (het zogenaamde ‘Warmtetheorema van Nernst’). Iedere toestand van het systeem heeft dan een eigen waarde van S . Daarom noemt men

S , evenals de inwendige energie U , een toestandsgrroothed.

Iedere toestand van elk systeem heeft dus twee kenmerkende grootheden: zijn inwendige energie U en zijn entropie S . Voor alle processen en verschijnselen die we kennen gelden de Eerste Hoofdwet ('Behoud van Energie') en ook de Tweede Hoofdwet ('Entropie') van de thermodynamica. Daar bestaan geen uitzonderingen op. Met de begrippen Energie en Entropie hebben we een echte wereldbeschouwing ontworpen: een systematiek om de hele fysische wereld met al haar verschijnselen te beschrijven. Clausius formuleerde de Tweede Hoofdwet als:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} + \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{diss}}$$

De eerste term geeft het verschil van de entropie tussen begin- en eindtoestand. De tweede is het extra (dissipatie) verlies, door entropieproductie wanneer er zich in het systeem echte, spontaan aflopende (irreversibele) veranderingen voltrekken.

De eerste en de tweede hoofdwet zijn eigenlijk de definities van de toestandsgrrootheden Energie en Entropie. Voor reversibele systemen kunnen ze samengevoegd worden:

$$dU = TdS - dW_{\text{rev}}$$

Dit vormt een fundamenteel uitgangspunt voor alle techniek en natuurwetenschap. Het best uitgewerkt is de thermodynamische beschrijving van systemen in evenwicht, die uit deze hoofdwetten volgt. Alle eigenschappen van zo'n systeem ("Hoe is het verband tussen de fysisch meetbare variabelen als druk, temperatuur, samenstelling, aggregatietoestand?" "Hoeveel arbeid kan verkregen worden als we van deze toestand uitgaan?") kunnen worden afgeleid uit Energiebehoud en Entropieproductie. Wanneer bijvoorbeeld een gas expandeert volgt de volume-arbeid die het verricht op zijn omgeving uit $dU = TdS - PdV$. Deze manier om verschijnselen en waarnemingen te beschrijven met behulp van de toestandsgrrootheden U en S heet de evenwichts-thermodynamica of 'thermostatica'.

Er bestaat ook 'Thermodynamica van irreversibele processen'. Dat vak gaat over het karakter van fysische transportverschijnselen, zoals warmtegeleiding, en beschrijft ook hoe chemische reacties verlopen. De 'niet-evenwichts' thermodynamica neemt de grootte van de verliezen (de entropieproductie dS/dt) als startpunt en onderzoekt procesverloop en procescondities als het evenwicht in een systeem verstoord is ($dQ_{\text{diss}} > 0$). Men heeft daar bij ontdekt, dat de steady state van een proces de minimaal mogelijke dissipatieverliezen (entropieproductie) geeft. Natuur en techniek zijn zuinig met het omzetten van energie in warmte. Als een proces een bepaalde prestatie leveren moet, dan stelt het procesverloop zich in op een minimale entropieproductie per tijdseenheid onder de gegeven randcondities. Daarom is de steady state een stabiele toestand voor ieder proces. Jammer genoeg zijn er nog veel theoretische obstakels te overwinnen, voordat de niet-evenwichts thermodynamica ook het verloop van processen ver van evenwicht zal kunnen beschrijven. Voor het ontwikkelen van

procestechnologie zijn we daarom meestal aangewezen op de combinatie van thermodynamische evenwichtsbeschouwingen en moleculair-kinetische modellering.

Toestandsgrootheden en karakteristieke functies

Stel, we willen de eigenschappen van een onweerswolk bestuderen. Dan zullen we eerst die wolk moeten definiëren als een thermodynamisch systeem. We moeten om te beginnen zeggen hoe groot de wolk is en we moeten aangeven waar hij uit bestaat. Vervolgens zouden we moeten weten in welke toestand al die bestanddelen van de wolk verkeren en of ze met elkaar in evenwicht zijn. Verder moeten we vaststellen of hij warmte, stof, lading etc. kan uitwisselen met zijn omgeving.

Onze speciale wolk heeft een volume V en bevat (per volume-eenheid) een aantal waterdruppeltjes (met een gezamenlijk oppervlak A), ijskristallen, ionen, stikstof, zuurstof en ozon. Ieder subsysteem heeft zijn eigen inwendige energie U en zijn entropie S . De toestand van de wolk wordt beschreven door U en S van het hele systeem. Die omvatten allebei U , resp. S van subsystemen (de bestanddelen). Het is dus zinvol om te spreken over de Energie en de Entropie van de wolk, maar ook over U en S van een individuele regendruppel of van de ijskristallen die in de wolk zitten. De claim van de thermodynamica luidt nu, dat de toestand van elk systeem in de natuur volgt uit zijn Energie en Entropie. Dat geldt ook voor deze wolk.

We kunnen U en S niet meten. Deze grootheden waren juist bedacht omdat ze het verband leggen tussen verschillende meetgegevens. U en S kunnen wel uit combinaties van waarnemingen afgeleid worden. De druk P , de temperatuur T , de elektrische potentiaal E en de grootte, de massa, de lading en de samenstelling van het beschreven systeem hebben er invloed op. Deze experimentele gegevens noemen we de toestandsvaariabelen.

De energie U is opgebouwd uit verschillende bijdragen. De wolk heeft een inwendige luchtdruk P . Hij kan warmer worden, expanderen bij constante druk, en dan volumearbeid verrichten. Het arbeidsvermogen U van de wolk omvat dus een bijdrage PV . Maar er zijn ook andere termen, zoals een oppervlakte-energie van de waterdruppeltjes (γA), en verder kan een elektrische energie qE omgezet worden in warmte en arbeid bij ontlading in een bliksemschicht. Samen vormen deze termen de inwendige energie van de wolk, die bij donder, bliksem en regen omgezet wordt in arbeid en warmte.

Warmte (Q) en arbeid (W) zijn zelf geen toestandsgrootheden. Voor het overgaan naar een nieuwe toestand wordt een deel van het verbruikte arbeidsvermogen dU benut om de arbeid dW te leveren. De rest, dQ , doet tijdens het proces de entropie van het systeem, of van de rest van de wereld, toenemen. Hoe groot dQ is hangt af van de manier waarop het proces verloopt (verdampt de wolk in de zon, of valt hij als regen in zee?). Warmte en arbeid manifesteren zich niet bij een evenwichtstoestand maar tijdens de overgang van de ene in de andere toestand. Het zijn kenmerken van de processen als het systeem uit evenwicht raakt maar geen toestandsgrootheden of toestandsvaariabelen.

Dikwijls is de energie $U = U(S,V)$ geen handige grootte om een waarneming te beschrijven. Wie een andere toestandsgrootte beter zou uitkomen mag die zelf ontwerpen – met de zgn. Legendre-transformatie. Een voorbeeld uit de praktijk: de eerste en de tweede hoofdwet samen, $dU = TdS - PdV$, en de afgeleide $d(PV) = PdV + VdP$ kan men combineren tot de uitdrukking:

$$d(U + PV) = TdS + VdP = dH$$

Hier is een nieuwe toestandsgrootte, de Enthalpie H , gedefinieerd als $H = U + PV$. De enthalpie wordt veel gebruikt in de thermochemische beschrijving van chemische reacties. Op een analoge manier komen we ook aan de Helmholtz energie: $F = U - TS$ en de Gibbs (vrije) energie: $G = U - TS + PV$ of aan nog andere bruikbare toestandsgrootheden. Men noemt U , H , F en G ook wel ‘karakteristieke functies’ die als karakteristieke eigenschap hebben dat ze niet veranderen bij het constant houden van hun ‘natuurlijke’ variabelen. Ze zijn nuttig, omdat ze aangeven hoeveel arbeid verricht kan worden onder verschillende procescondities. Chemici gebruiken bij voorkeur de Gibbs-energie G , met P en T als meetbare, natuurlijke variabelen om (uit de evenwichtsvoorwaarde $dG = 0$) de ligging van chemische evenwichten te berekenen bij gegeven druk en temperatuur.

De toestandsgrootheden U , S , H en G hangen af van allerlei (toestands)variabelen die mee veranderen als de toestand van een systeem zich wijzigt, maar die variabelen zijn niet onafhankelijk. In ieder systeem met $U = U(P,V,T)$ zullen uit metingen extra relaties $f(P,V,T) = 0$ volgen. We kunnen met elke extra betrekking één van de variabelen elimineren en vervolgens meten hoe U afhangt van de overblijvende variabelen, bijvoorbeeld van de druk P en de temperatuur T :

$$U = U(V,T); \quad U = U(P,V); \quad U = U(P,T); \quad \text{etc.}$$

De vergelijking $f(P,V,T) = 0$ noemt men de toestandsgelijking van het systeem. Toestandsgelijkingen zijn in de fysische chemie erg belangrijk omdat zij de ingang zijn bij het opstellen van moleculaire modellen. De speciale eigenschappen van het thermodynamische systeem komen er in tot uitdrukking en die zijn relevant zijn voor wat we waarnemen. De meest bekende toestandsgelijking is het verband tussen de druk, de temperatuur en het volume van een ideaal gas. Deze ‘wet van Boyle en Gay Lussac’, $PV = nRT$, leent zich voor interpretatie in moleculaire termen.

Maxwell-relaties

Uit combinaties van de eerste en de tweede hoofdwet zoals:

$$dU = TdS - PdV; \quad dH = TdS + VdP; \quad dF = -SdT - PdV; \quad dG = -SdT + VdP$$

en de keuze van een geschikte toestandsgrootte met de bijbehorende variabelen:

$$U = U(S,V); \quad H = H(S,P); \quad F = F(V,T) \quad \text{en} \quad G = G(P,T)$$

volgen (puur wiskundig) betrekkingen tussen toestandsvariabelen van het type:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \text{etc.}$$

Met behulp hiervan kan men moeilijk meetbare afhankelijkheden vertalen in relaties tussen goed meetbare variabelen. Men noemt deze uitdrukkingen de Maxwell-relaties. Uitdrukkingen als:

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

beschrijven de eigenschappen van het systeem in evenwicht.

- ◆ Uit deze Maxwell-relatie volgt de ‘Wet van Clapeyron’. Werk deze uitdrukking om tot een betrekking tussen de experimenteel meetbare toestandsvariabelen druk, temperatuur, smelt-warmte en molair volume van de coëxisterende fasen. Verzin vervolgens een experiment waarin deze betrekking aan smeltend ijs gedemonstreerd of geverifieerd kan worden. ◆

Voor alle termen in U , H , F of G zijn er ook Maxwell-relaties. Voor een karakteristieke functie die we gedefinieerd hebben als $G^* = U - TS + PV - qE + \gamma A$ luidt de samenvatting van eerste en tweede hoofdwet bijvoorbeeld:

$$dG^* = -SdT + VdP - qdE + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + Xdx + \dots$$

Hier zijn aparte termen gespecificeerd voor de warmte-, volume-, elektrische-, oppervlaktespannings-, chemische- en (als Xdx) allerlei andere mogelijke bestanddelen van de vrije energie G^* . Met deze karakteristieke functie G^* zouden we in het geval van de donderwolk kunnen kijken of er een Maxwell-relatie is om verband te leggen tussen elektrische velden binnen de wolk (E) en de oppervlakte-energie (γ) van de waterdruppeltjes. Dat verband blijkt te bestaan en zou moeten luiden:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{T,P,A,n,x,\dots} = -\left(\frac{\partial q}{\partial A}\right)_{T,P,E,n,x,\dots}$$

Wij ontdekken door deze Maxwell-relatie dat lading op de druppeltjes ($= \partial q / \partial A$) hun oppervlakte-energie verlaagt.

Weerkundigen weten dat dit inderdaad het geval is. De relatie die wij afgeleid hebben noemen zij de Lippmann-vergelijking, naar de elektrochemicus die het verschijnsel het eerst heeft beschreven. Zij kunnen er de kans op de vorming van regendruppels in een onweerswolk mee berekenen. Maar je hoeft blijkbaar geen gespecialiseerde meteoroloog te zijn om de Lippmann-vergelijking te ontdekken. Het is één van de vele Maxwell-relaties, voor een door ons zelf – volgens recept – geconstrueerde karakteristieke functie:

$$G^* = U - TS + PV - qE + \gamma A$$

De Lippmann-vergelijking is een thermodynamische relatie en moet dus overal gelden

waar lading en oppervlaktespanning een rol spelen. Voor een onweerswolk en de vorming van regendruppels, maar even goed voor de elektrolyt in brandstofcellen en bij de kwikelektrodes voor de industriële bereiding van chloorgas. Met de eigenschappen van Energie en de Entropie als toestandsgrootheden, dus met de eerste en de tweede hoofdwet als uitgangspunt, zijn we in staat om elke willekeurige experimentele situatie thermodynamisch te analyseren.

Chemische thermodynamica

Het karakteristieke van chemie is, dat het bij dit vak gaat over de eigenschappen van stoffen en over omzettingen door reacties van stoffen met elkaar. We kunnen die eigenschappen en die omzettingen thermodynamisch analyseren. We moeten dan van iedere component i weten hoeveel er van is in het systeem en wat die hoeveelheid stof bijdraagt aan de toestandsgrootheden U , H , F en G . Van een stof i noemen we het aantal molen n_i en de bijdrage van de chemische energie $n_i\mu_i$. Na een chemische reactie zit een deel van de chemische energie van de uitgangsstoffen in de chemische energie van de gevormde stoffen. Een ander deel komt vrij als reactiewarmte.

Met de Gibbs-energie als karakteristieke functie weten we dat chemische en fysische stofeigenschappen, fasenovergangen en alle chemische evenwichten te beschrijven zijn met:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

en de Maxwell-relaties die daar weer uit volgen. Dat stoffen uit atomen en moleculen bestaan lijkt niet van belang. Het staat de chemicus weliswaar vrij om te beweren dat dat zo is, maar die bewering mag niets toe- of afdoen aan de algemene geldigheid van de eerste en de tweede hoofdwet. Dus wat de scheikunde ook ontdekt, het zal altijd te beschrijven zijn met de Energie U en de Entropie S van de stoffen voor en na het proces.

Overigens is de samenhang tussen het moleculaire chemische model en de macroscopisch-thermodynamische werkelijkheid wel degelijk gewaarborgd. Men is er namelijk in geslaagd om in de ‘Statistische Thermodynamica’ de betekenis van toestandsgrootheden U en S te herdefiniëren in termen van deeltjes. Het invoeren van zulke nieuwe definities in de eerste en de tweede hoofdwet levert automatisch de moleculaire interpretatie op van alle andere thermodynamische relaties.

We mogen daarom vol vertrouwen beweren dat de wereld werkelijk uit moleculen en atomen bestaat en bovendien dat we uit experimentele waarnemingen de eigenschappen van die deeltjes kunnen afleiden. Met die kennis kunnen we verfijnde moleculair-kinetische modellen bedenken voor allerlei verschijnselen. We kunnen, als de eigenschappen van de deeltjes eenmaal bekend zijn, zelfs fysisch-chemische modellen proberen te maken van systemen die niet in thermodynamisch evenwicht verkeren. Zo geven we ons denken richting als we onderzoek doen aan chemisch-technologische processen.

II. Statistische thermodynamica

Een thermisch geïsoleerd vat met een volume V is verdeeld in twee even grote compartimenten, V_1 en V_2 . In het ene compartiment bevindt zich een gas, het andere is leeg. Als we een verbinding tussen de compartimenten maken en het systeem aan zichzelf over laten, verdeelt de gasinhoud zich gelijkmatig in de verhouding V_1/V_2 over de compartimenten.

Als het gas zich over het hele volume V verdeeld heeft, is de entropie van het systeem toegenomen met $\Delta S = R \ln(V/V_1) = R \ln 2$. Deze entropieverandering wordt bij een isotherm proces compenseerd door de expansie-arbeid geleverd door het gas.

- ◆ Probeer dit af te leiden voor een ideaal gas en beredeneer dat bij dit proces de temperatuur T niet verandert, maar de druk P wel. ◆

We zouden kunnen proberen om een fysisch-chemisch model te maken voor dit proces. We zouden dan moeten beginnen met vast te stellen dat het gas bestaat uit N afzonderlijke moleculen. Het getal N is vreselijk groot, van de orde 10^{24} . Met zo veel deeltjes is het een onmogelijke opgave om precies te beschrijven wat er allemaal gebeurt terwijl het gas expandeert van het volume V_1 tot het volume V . We zijn ook eigenlijk niet zo geïnteresseerd in de weg die ieder afzonderlijk molecuul tijdens het overgangsproces aflegt. Maar met behulp van de waarschijnlijkheidsrekening kunnen we wel uit het model voorspellen wat het eindresultaat van dat proces zal zijn.

De kans dat zich na afloop van de expansie één bepaald aangewezen molecuul bevindt in het volume V_1 is V_1/V ; de kans dat daar zich bovendien een tweede aangewezen molecuul bevindt is $(V_1/V)^2$. De kans W dat alle N moleculen zich tenslotte in compartiment 1 bevinden is $(V_1/V)^N$ en dus bijzonder klein.

We willen nu uitrekenen hoe waarschijnlijk de willekeurige toestand is waarbij zich m aangewezen moleculen in V_1 bevinden en $n (= N - m)$ in V_2 . De kans daar op is:

$$W_{(m,n)} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^m \left(\frac{V_2}{V}\right)^n$$

Als het niet zou gaan om individueel aangewezen deeltjes, maar we alleen de waarschijnlijkheid willen weten dat er na de expansie m gasmoleculen in compartiment 1 en n moleculen in compartiment 2 zijn, dan is die kans:

$$W_{(m,n)} = \frac{N!}{m!n!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^m \left(\frac{V_2}{V}\right)^n$$

- ◆ Het is makkelijk aan te tonen dat deze uitdrukking voor $m = NV_1/V$ en $n = NV_2/V$ een maximum W_{\max} heeft. Het meest waarschijnlijk is dus dat de moleculen zich gelijkmatig over het volume V verdelen. ◆

In ons experiment waren V_1 en V_2 even groot. De kans dat alle N gasmoleculen zich na de expansie toevallig in hun oorspronkelijke compartiment bevinden is $(\frac{1}{2})^N$.

Omdat N een zeer groot getal is, is dat dus uiterst onwaarschijnlijk. Het is zeer veel waarschijnlijker dat alle moleculen gelijkmatig verdeeld zijn. Die kans is namelijk $\frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$ keer en dus onvoorstelbaar veel groter. In goede benadering mogen we zeggen dat de gelijkmatige verdeling van de deeltjes even waarschijnlijk is als alle mogelijke verdelingen samen. We maken geen grote fout wanneer we het aantal mogelijke verdelingen Ω gelijk stellen aan het aantal met de waarschijnlijkheid W_{\max} .

Entropie en energie, statistisch opgevat

Volgens het moleculair-statistische model zijn we dus bij het experiment met het expanderende gas overgegaan van een toestand met een kleine naar een toestand met een veel grotere waarschijnlijkheid. Tegelijkertijd weten we uit de thermodynamica dat tijdens de expansie in het thermisch geïsoleerde systeem de entropie van het gas is toegenomen. In de eindtoestand bereikt S een maximum. We krijgen zo het vermoeden dat er verband bestaat tussen de entropie en de waarschijnlijkheid van de toestand van een systeem. Dat verband is expliciet geformuleerd door L. Boltzmann. Hij poneerde de stelling:

$$S(U, V, N) = k \ln \Omega(U, V, N)$$

De ‘Constante van Boltzmann’ $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ is de verhouding tussen de ‘Gasconstante’ ($R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) uit de thermodynamica, en het getal van Avogadro N_A uit de moleculaire theorie. Deze ‘gasconstante per deeltje’ is de fundamentele natuurconstante in de statistische thermodynamica.

De grootte Ω uit deze ‘wet van Boltzmann’ is het aantal gelijkwaardige manieren (microtoestanden) waarop de deeltjes van het microscopische model verdeeld kunnen worden bij een gegeven energie U van het systeem. R. Feynman heeft dat later anders gezegd. Hij definieerde Ω als het aantal manieren waarop een systeem inwendig in elkaar kan zitten, als het zich naar buiten toe slechts op één manier manifesteert. Kennelijk zijn er zeer veel verschillende microtoestanden mogelijk, die aanleiding geven tot dezelfde macroscopische toestand, gekarakteriseerd door de waarden van U en S . Dat is wat in de quantum-mechanica de ‘ontaardingsgraad van het energieniveau U ’ genoemd wordt.

Microscopisch gezien is $U = Nu$. De inwendige energie van het systeem ligt besloten in de deeltjes waar het uit bestaat en in de krachten die de deeltjes vanwege hun fysische eigenschappen op elkaar uitoefenen. De gemiddelde energie per deeltje u wordt gesommeerd voor de N afzonderlijke deeltjes waar (volgens het microscopische model) het macroscopische systeem uit bestaat.

In de microscopische theorie geeft de entropie aan hoeveel verschillende manieren er zijn om – bij gegeven energie U – N deeltjes te verdelen over het systeem. Hoe meer gelijkwaardige mogelijkheden, des te waarschijnlijker is die toestand. Des te groter is dan de entropie van het systeem. Met de entropie wordt vastgelegd om welke deeltjes het gaat in het verschijnsel dat bestudeerd wordt.

Als we in een microscopisch model voor het expanderende gas willen uitrekenen hoe de entropie toeneemt, dan onderscheiden we een (begin)toestand met:

$$\Omega_1 = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

en een (eind)toestand met:

$$\Omega_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$$

Hierbij is gekozen voor adiabatische expansie van de gasmassa, waarbij dus wordt aangenomen dat er geen warmte-uitwisseling tussen het systeem en zijn omgeving was.

Volgens de wet van Boltzmann is:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k N \ln 2 = R \ln 2$$

Het resultaat van de statistische berekening komt dus precies overeen met het entropieverschil zoals dat klassiek-thermodynamisch werd gevonden. Dat klopt niet alleen precies voor dít experiment, maar voor alle stoffen, processen en verschijnselen waarbij zeer grote aantallen deeltjes thermodynamisch worden beschreven met de toestandsgrootheden U en S .

◆ Reken na dat $\Omega_2/\Omega_1 = 2^N$. Hierbij wordt de relatie van Stirling: $\ln N! = N \ln N - N$ toegepast. ◆

Bij de statistische berekening zijn we uitgegaan van de extreem grote waarschijnlijkheid dat de moleculen van een gas steeds gelijkmatig verdeeld blijven over het toegankelijke volume. Het is duidelijk dat als N niet héél groot is, de verdeling over het vat fluctueert in de tijd. Met slechts twee moleculen in het vat is de kans, dat die zich allebei aan dezelfde kant bevinden, helemaal niet te verwaarlozen. De waarschijnlijkheid daarvan is even groot als van een gelijkmatige verdeling. Dan gaat de redenering niet meer op. Statistische thermodynamica is alleen zinvol toe te passen op macroscopische systemen als die zijn opgebouwd uit zeer grote aantallen individuele deeltjes.

Wanneer echter aan die voorwaarden voldaan is, kan de werkwijze erg eenvoudig zijn. We hebben al een voorbeeld gezien. We bakenden een geïsoleerd systeem af: in het expanderende gas waren de inwendige energie U , het volume V en het aantal microscopische deeltjes N_i constant en bekend. Kunnen we in zo'n geval Ω vinden als functie van U , V en N_i , dan hebben we ook de entropie S als functie van U , V en N_i te pakken.

Als U en S bekend zijn, kunnen op een systeem alle regels en betrekkingen toegepast worden van de klassieke, macroscopische thermodynamica. Die leveren ons de variabelen uit de toestandsvergelijking voor het systeem met i stoffen en N_i moleculen. De toestandsvariabelen zijn nauwkeurig te meten. Zij zijn volgens de

statistische thermodynamica experimentele grootheden waarin de eigenschappen van de moleculen herkenbaar zijn.

Er is eigenlijk maar één probleem. Helaas is het berekenen van de ontardingsgraad Ω als functie van U , V en N_i zelden een eenvoudige zaak.

III. Ensembles

We kunnen ook proberen als chemici aan te kijken tegen de statistische thermodynamica. Uitgaande van bekende molecuul-eigenschappen proberen we dan de eigenschappen van het macroscopische systeem te voorspellen. Op deze manier is uit de eigenschappen van moleculen af te leiden waaróm in een gegeven systeem de evenwichtsconstante een bepaalde waarde heeft, of in wélke verhouding een stof zich verdelen zal over twee oplosmiddelen. Dus: op de moleculen van waterstof of toluen passen we de wetten van quantummechanica en klassieke mechanica toe, en kijken bijvoorbeeld welke krachten die deeltjes uitoefenen op elkaar en op de wanden van het vat. De kracht van een deeltje op de wand, gesommeerd over het aantal deeltjes per eenheid van wandoppervlak geeft de druk P in het gas.

Het gaat in chemische problemen echter over 10^{24} moleculen, en niet over honderd lottoballen of zo. Dat maakt een dergelijke ‘M(oleculaire) D(ynamica) Simulatie’ in praktijksituaties niet uitvoerbaar, behalve voor kleine systemen en sterk geschematiseerde situaties.

De thermodynamische toestandsvariabele P die we zoeken is de gemiddelde kracht van de moleculen per eenheid van wandoppervlak. Het aantal gasmoleculen dat tegen de wand botst, fluctueert in de tijd. Om de druk te bepalen moet de waarnemingstijd lang genoeg genomen worden om de fluctuaties weg te middelen. Maar hoe lang duurt het voordat het systeem voldoende verschillende configuraties van moleculen heeft doorlopen om de macroscopische druk van het gas op de wand te kunnen uitrekenen?

We hebben al gezien dat er heel veel, namelijk Ω , verschillende moleculaire configuraties zijn, die allemaal voorkomen in een systeem met de energie U en de entropie S . Sommige zijn waarschijnlijker dan andere, maar we moeten er genoeg van in de berekening meenemen om te kunnen middelen en om uit de moleculaire gegevens de druk of een andere thermodynamische variabele van het gas te berekenen. Ook hier kiezen we een statistische aanpak: de ensemble-methode van Gibbs. Gibbs definieerde het begrip ensemble. Een ensemble is een denkbeeldige verzameling van een zeer groot aantal thermodynamisch gelijke systemen, die elk afzonderlijk overeenkomen met het systeem dat we willen bestuderen. Hoewel alle systemen in het ensemble macroscopisch gezien aan elkaar gelijk zijn, is dat op microscopisch, moleculair niveau bekeken helemaal niet zo. We hebben gezien dat een thermodynamisch systeem in de tijd zeer veel moleculaire ‘microtoestanden’ kan doorlopen. Al die verschillende verdelingen van de microscopische deeltjes over het systeem zijn mogelijk bij één zelfde, door de toestandsgrootheden U en S bepaalde thermodynamische toestand. Het aantal verschillende, voor het systeem toegankelijke microtoestanden kennen we: het is de ontardingsgraad Ω uit de Boltzmann-vergelijking. Deze microtoestanden verschillen uiteraard weer in waarschijnlijkheid.

Over zulke ensembles formuleerde Gibbs twee ‘postulaten’:

1. De in de tijd gemiddelde waarde van een willekeurige dynamische grootheid van

het bestudeerde systeem is gelijk aan de gemiddelde waarde van die grootheid in het ensemble.

2. Voor ieder systeem uit een (oneindig groot) ensemble is de waarschijnlijkheid dat het zich op een bepaald moment in een bepaalde microtoestand bevindt even groot.

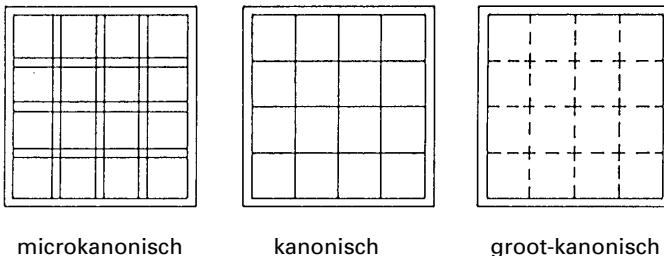
[Samen worden deze postulaten de ‘Ergodenhypothese’ genoemd. Postulaten zijn een soort axioma's. Je kunt ze niet bewijzen, maar als ze aangenomen worden volgen daar, bij logisch verder redeneren, zinnige dingen uit.]

In de ensemble-methode wordt de gemiddelde waarde van een in de tijd fluctuerende grootheid gelijk gesteld aan de gemiddelde waarde in het ensemble. In plaats van alle deeltjes van één systeem te volgen in de tijd, bedrijven we statistiek over de vele thermodynamische systemen van het ensemble. Die hebben, per stuk, een verschillende microtoestand. We kennen die microtoestanden niet, maar we weten van hun verschil in waarschijnlijkheid. Het totale aantal systemen in het ensemble dat tegelijkertijd in een verschillende microtoestand voorkomen kan, is weer Ω . De gemiddelde waarden van fluctuerende parameters over het hele ensemble zijn, vanwege de zeer grote aantallen microscopische deeltjes, weer die van de allerwaarschijnlijkste toestand.

Met behulp van het ensemble wordt het moeilijk hanteerbare tijdselement weggere-deneerd uit de statistisch-thermodynamische beschouwingen. We hoeven niet de bewegingen van grote aantallen deeltjes te volgen in een computersimulatie, maar kunnen toch de toestandsvariabelen van de thermodynamica berekenen uit moleculaire eigenschappen. Zelfs wanneer ze fluctueren in de tijd, of bezig zouden zijn te veranderen omdat het systeem niet in evenwicht is.

In de statistische thermodynamica gebruikt men verschillende ensembles van systemen. De drie belangrijkste zijn:

- Het microkanonisch ensemble, dat bestaat uit geïsoleerde systemen;
- Het kanonisch ensemble, dat bestaat uit gesloten systemen;
- Het groot-kanonisch ensemble, dat bestaat uit open systemen.



Figuur 1. Verschillende ensembles.

Dat het microkanonisch ensemble bestaat uit een zeer groot aantal geïsoleerde systemen betekent, dat van elk van die systemen het volume V , het aantal deeltjes N en de inwendige energie U constant zijn. Tussen de systemen die samen het ensemble

vormen bestaat geen wisselwerking.

De gesloten systemen in een kanonisch ensemble hebben allemaal hetzelfde volume V , hetzelfde aantal deeltjes N en dezelfde constante temperatuur T . Alle systemen hebben in dit ensemble dezelfde gemiddelde inwendige energie U , maar deze fluctueert omdat ertussen de afzonderlijke systemen van het ensemble warmte uitgewisseld kan worden. Het groot-kanonisch ensemble is opgebouwd uit een zeer groot aantal open systemen. In alle systemen van het ensemble zijn het volume V , de temperatuur T en de chemische potentiaal μ constant. Zowel de inwendige energie U , als het aantal deeltjes N per systeem, fluctueren om een gemiddelde waarde, want er is (hier) uitwisseling van warmte en van deeltjes binnen het ensemble. Wat we nu moeten proberen is, om in deze ensembles de entropie van één systeem van deeltjes uit te rekenen. Vanwege het verschil in randvoorwaarden zal bij geïsoleerde, gesloten en open systemen de berekening anders zijn.

Het gesloten systeem

Als voorbeeld nemen we een gesloten systeem: V, T en N zijn constant, terwijl U fluctueert. Alle momentane waarden van de fluctuerende variabelen horen bij één heel bepaalde (quantum)toestand van het gesloten systeem. Een (kanonisch) ensemble omvat n_t van deze systemen. Elk daarvan heeft een volume V en bevat N moleculen. Binnen het ensemble laten de grenzen van de systemen warmte door, maar geen moleculen. Daarom fluctueert de inwendige energie U van elk afzonderlijk systeem. In het ensemble bevindt zich op ieder moment dezelfde fractie van de systemen in de toestand met de energie U_j . Of, wat natuurlijk op hetzelfde neerkomt, er is in het ensemble een bepaalde kans P_j dat een willekeurig gekozen systeem zich in die bepaalde toestand bevindt.

De truc van Gibbs' ensemble-methode is nu, dat het ensemble in zijn geheel ook weer beschouwd kan worden als een - extreem groot - thermodynamisch macro-systeem. Je zou er proeven mee kunnen doen. Het hele ensemble van n_t subsystemen kan bijvoorbeeld in een groot warmtebad met de temperatuur T geplaatst worden totdat de temperatuur overal gelijk geworden is. Het hele ensemble en alle subsystemen komen zo in thermisch evenwicht. Nadat dit evenwicht bereikt is sluiten we het hele ensemble op binnen een wand die geen warmte doorlaat. De totale energie U_t van het ensemble ligt nu dus vast. Aan dit geïsoleerde macro-systeem (i.e. aan een ensemble dat uit 'gesloten' subsystemen is opgebouwd) doen we vervolgens onze waarnemingen.

In het ensemble bevinden zich op ieder moment n_j (sub)systemen in een toestand met de energie U_j . Het aantal systemen in het ensemble is:

$$\sum_j n_j = n_t, \quad \text{dus} \quad \sum_j n_j U_j = U_t$$

Dit zijn randvoorwaarden die het ensemble definiëren.

De vraag is nu hoeveel manieren er zijn om onder deze randvoorwaarden de energie

U_i te verdelen over de subsystemen. Er zijn veel verdelingen mogelijk. Bovendien zijn er bij iedere verdeling over de systemen van het ensemble, per systeem nog een groot aantal verschillende realiseringmogelijkheden (microtoestanden) van het energieniveau U_j .

Het aantal verschillende mogelijkheden voor een bepaalde verdeling (i) is:

$$\Omega = \frac{n_i!}{\prod_j n_j(i)!}$$

Samen met de andere verdelingen die aan de randvoorwaarden voor het ensemble voldoen zijn er $\Omega_i = \sum_i \Omega_i$ verschillende manieren om de energie van het ensemble te verdelen over de subsystemen.

De kans P_j om in het ensemble een van de systemen aan te treffen met een energie U_j is dan:

$$P_j = \frac{1}{n_i} \frac{\sum_i \Omega_i n_j(i)}{\sum_i \Omega_i}$$

De grote aantallen deeltjes in chemische systemen maken het ondoenlijk om de kans P_j zo uit te tellen. Gelukkig is het niet nodig om alle mogelijke verdelingen in de berekening mee te nemen. In de limiet van grote aantallen deeltjes zijn er, zoals we al eerder zagen, voor de meest waarschijnlijke verdeling van de energie weer veel meer realiseringmogelijkheden dan voor alle andere verdelingen samen. Fysisch is alleen die meest waarschijnlijke verdeling zinvol. Die moeten we eerst selecteren en dan kunnen we verder werken.

De toestandssom

Wij zoeken dus de verdeling met de maximale Ω_i — onder de randvoorwaarden die het kanonische ensemble beschrijven. We gaan daarbij uit van de vergelijking:

$$\ln \Omega_i = \left(\sum_j n_j \right) \ln \left(\sum_j n_j \right) - \sum_j n_j \ln n_j$$

◆ Leid deze af door toepassing van de Stirling-formule op Ω_i . ◆

De Lagrange-methode geeft ons het maximum voor deze ‘functie onder randvoorwaarden’. De beide randvoorwaarden van het ensemble worden met de onbepaalde multiplicatoren α en β toegevoegd aan de vergelijking. We zoeken het maximum:

$$\left(\sum_j n_j \right) \ln \left(\sum_j n_j \right) - \sum_j n_j \ln n_j - \alpha \sum_j n_j - \beta \sum_j n_j U_j$$

Bij het gezochte maximum is:

$$\frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial n_j} = 0$$

Zo vinden we n_j^* : het aantal van de systemen uit onze meest waarschijnlijke verdeling binnen het ensemble, dat zich bevindt in de toestand met de energie U_j . Volgens de postulaten van Gibbs over ensembles betekent dit ook voor alle energieniveaus (toestanden j) die een systeem kan hebben samen:

$$\sum_j n_j^* = n_t e^{-\alpha} \sum_j e^{-\beta U_j} = n_t$$

Ofwel, we kunnen een dimensieloos getal Q definiëren als:

$$Q = e^\alpha = \sum_j e^{-\beta U_j}$$

Dit getal Q wordt de ‘toestandssom’ van het systeem genoemd. De kans P_j dat we binnen het ensemble een subsysteem aantreffen in de toestand j is nu:

$$P_j = \frac{n_j^*}{n_t} = \frac{e^{-\beta U_j}}{\sum_i e^{-\beta U_i}} = \frac{e^{-\beta U_j}}{Q}$$

en dat is ook de waarschijnlijkheid van het energieniveau U_j in het oorspronkelijke, fluctuerende gesloten systeem — waar het ensemble omheen bedacht is.

Het aardige van de ‘toestandssom’ Q is, dat we die wel berekenen met de statistiek van het ensemble, maar dat Q zelf niet van de grootte n_t van dat denkbeeldige ensemble afhangt. De toestandssom is een eigenschap van het oorspronkelijke systeem, van de bouwsteen voor het ensemble. Uit de postulaten van Gibbs volgt dat Q de som is over alle voor dat systeem toegankelijke energietoestanden.

Naarmate de energie U_j hoger is wordt de kans dat het systeem zich in de toestand j bevindt kleiner. En naarmate de temperatuur in het systeem hoger is neemt die kans weer toe, want $\beta = 1/kT$. De constante k blijkt altijd, voor geïsoleerde, gesloten of open systemen, voor vloeistoffen, gassen en vaste stoffen, bij chemische reacties en bij elk ander thermodynamisch verschijnsel, dezelfde waarde te krijgen. Deze ‘constante van Boltzmann’ is de universele constante k , die Boltzmann invoerde bij zijn statistische definitie voor de thermodynamische toestandsgrootheid S .

Nog aardiger is, dat het mogelijk is om de waarde van Q te berekenen uit een moleculair model van een thermodynamisch systeem.

Het eenvoudigste voorbeeld is de toestandssom voor het één-atomige ideale gas:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N$$

De ‘de Broglie-golflengte’:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

volgt uit een quantummechanische berekening van het aantal verschillende energieniveaus voor een deeltje, met massa m , in een doos met reflecterende wanden en gegeven afmetingen.

Omdat we nu van elke toestand met een energieniveau U_j de waarschijnlijkheid P_j kunnen berekenen, weten we ook de (gemiddelde) waarde voor de (fluctuerende) energie U van het gesloten systeem:

$$U = \sum_j P_j U_j = \sum_j U_j \frac{e^{-\beta U_j}}{\sum_j e^{-\beta U_j}}$$

De andere toestandsgraagheid van het systeem is de entropie S . Altijd zal gelden dat:

$$TdS = -\frac{1}{\beta} d\left(\sum_j P_j \ln P_j\right)$$

Voor de entropie geeft dat:

$$S = -k \sum_j P_j \ln P_j$$

We hebben nu volgens de ensemble-methode waarden gevonden die een model met N microscopische deeltjes toekent aan de toestandsgraagheden U en S van een gesloten thermodynamisch systeem. Dit is het resultaat waar we naar op zoek waren om een brug te kunnen slaan van moleculaire beschouwingen naar de experimentele waarneming.

IV. Het moleculaire beeld

Uit het kanonisch ensemble vonden we dat:

$$P_j(N, V, T) = \frac{e^{-U_j(N, V)/kT}}{Q(N, V, T)}$$

Voor de Helmholtz-energie $F = U - TS$ van het gesloten systeem volgt hier uit:

$$F(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T)$$

Deze uitdrukking legt een direct verband tussen de toestandsgrootheid F , die dienstig is als beschrijving van experimentele resultaten, en de toestandssom Q , die berekend kan worden uit een moleculair model voor de waargenomen verschijnselen.

De statistisch-thermodynamische uitdrukkingen voor andere macroscopische grootheden laten zich in relatie tot de Helmholtz-energie makkelijk opschrijven.

In gesloten systemen staat voor:

de entropie S :
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N, V} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V} + k \ln Q$$

de energie U :
$$U = F + TS = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V}$$

de druk P :
$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N, T} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N, T}$$

de chemische potentiaal μ :
$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{N_j, V, T} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i}\right)_{N_j, V, T}$$

enzovoort...

Ook voor geïsoleerde en voor open systemen kunnen met behulp van het microkanonische- en het groot-kanonisch ensemble toestandssommen berekend worden. De redenering is analoog, maar de randvoorwaarden zijn anders dan bij een ensemble van gesloten systemen. Ook voor geïsoleerde en voor open thermodynamische systemen kunnen dus de toestandsgrootheden moleculair worden uitgedrukt.

Wanneer we de toestandssom Q kunnen uitrekenen worden alle thermodynamische eigenschappen en verbanden herleid tot het gedrag en de eigenschappen van de moleculen. Dus, wat experimenteel gemeten kan worden is altijd te beschrijven als een gevolg van fysisch-chemische eigenschappen van de deeltjes in het systeem. En ook omgekeerd kan met fysisch-chemische modelvorming het experimentele gedrag van een systeem voorspeld worden. Tenminste, als het model realistisch is opgezet. Want anders wijken de meetresultaten systematisch af van de voorspelde waarden. Daar moeten we dan uit kunnen concluderen hoe de eigenschappen van moleculen anders, en beter te beschrijven zijn.

We volstaan hier met een eenvoudig voorbeeld. Uit toestandssommen is het experimentele gedrag van gassen af te leiden. Uitgangspunt zijn de Helmholtz-energie:

$$F(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T)$$

en de gasdruk:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T}$$

Voor $\ln Q$ kennen we de uitdrukking:

$$\ln Q = -N \ln N + N + N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)$$

die is afgeleid uit de microscopische theorie. Dit geeft:

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) = N \frac{\Lambda^3}{V} \frac{1}{\Lambda^3} = \frac{N}{V}$$

We vinden als resultaat de overbekende uitdrukking $P = kT N/V$.

Het linkerlid van deze (toestands)vergelijking is een thermodynamische variabele. Het rechterlid legt de relatie met de toestandssom voor het model: een gas met volume V en temperatuur T dat uit N één-atomige moleculen bestaat. De vergelijking geeft dus een moleculaire interpretatie van de betrekking $PV = nRT$, die experimenteel bekend is als de wet van Boyle en Gay Lussac.

Bovendien voorspelt het model echter een getalwaarde voor de gasconstante R . Dat bij nameten die — van dit experiment geheel onafhankelijke — voorspelling blijkt te kloppen met de experimentele gegevens bewijst de geldigheid van het deeltjesmodel voor de beschreven proef. Als er verschil is tussen de waargenomen en de voorspelde getalwaarde moeten de verhalen die verteld worden over wetten en krachten die gelden in de wereld van de moleculen worden verfijnd of bijgesteld. Het systeem gedraagt zich dan niet meer ideaal.

Een ideaal gas

De toestandsvergelijking voor een gas ($PV = nRT$) is een experimentele waarneming. Voor alle gassen wordt dit zelfde verband gevonden tussen de druk P , het volume V van n mol en de absolute temperatuur T . Wat waargenomen wordt als de druk en de temperatuur van het gas zijn macroscopische grootheden. Ze hangen samen met de (warmte)beweging van de moleculen in het microscopische model dat we voor het gas kunnen maken.

In dat model bestaat het gas uit afzonderlijke moleculen met elk een massa m , die samen de massa van het gas $nM = nN_A m$ vormen. Voor het gemak nemen we 1 mol gas ($n = 1$), en als V het eenheidsvolume, met lengte, breedte en hoogte van elk 1

meter.

Als de moleculen bewegen hebben ze een snelheid v . Ze botsen tegen de wanden en tegen elkaar, en zullen dus een grillige zig-zag weg afleggen (figuur 2). De druk in het gas wordt gemeten als de kracht per eenheid van oppervlak die door het gas op de wanden uitgeoefend wordt. We willen de grootte van die kracht uitrekenen uit de massa en de snelheid van de moleculaire deeltjes. Daarvoor denken we de massa M van het gas opgedeeld in drie onderling loodrechte stromen van moleculen, die in het exact kubusvormige volume heen en weer kaatsen tussen de spiegelgladde wanden.

Iedere stroom bevat $\frac{1}{3}N_A$ moleculen, en elk daarvan botst $\frac{1}{2}v$ maal per seconde tegen één wand. Bij iedere botsing verandert de snelheid van het gasmolecuul van v in $-v$, dus de kracht $F = d(mv)/dt$ die het op de wand uitoefent is $2mv$. Gesommeerd over alle botsingen per oppervlakte-eenheid levert dit voor de druk op het oppervlak:

$$P = \frac{1}{3}N_A \times \frac{1}{2}v \times 2mv = \frac{1}{3}Mv^2$$

Met $PV = RT = \frac{1}{3}N_A m v^2$ wordt een brug geslagen tussen moleculaire (m , v) en macroscopische (P , V , T , M) grootheden. We kunnen blijkbaar uit de gemeten waarden van P en V de snelheid v van een gasmolecuul bij de temperatuur T kwantitatief uitrekenen. Die snelheid is een microscopische grootte die thuishoort in het moleculaire model, maar die we kunnen afleiden uit macroscopische experimentele gegevens.

De snelheid v blijkt verschillend te zijn voor verschillende gassen. Bij kamertemperatuur is de snelheid van een H_2 -molecuul 1839 ms^{-1} , maar voor O_2 is dat 461 ms^{-1} en voor N_2 493 ms^{-1} . Dat suggereert de mogelijkheid om moleculen van gassen met verschillende molmassa te scheiden op basis van het snelheidsverschil. Inderdaad is dit uitvoerbaar. Het is de basis geworden voor de productie van verrijkt uranium volgens het diffusieproces.

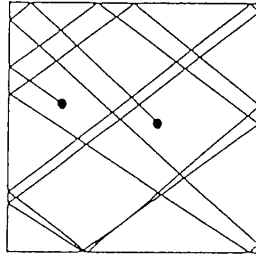
De snelheden v die we uitgerekend hebben, zijn de gemiddelde snelheid van een molecuul tussen twee botsingen in. De verdeling van de snelheden over de N moleculen in een gas met temperatuur T wordt gegeven door de formule van Maxwell-Boltzmann.

- ◆ Zoek die formule op. Vergelijk haar met andere verdelingsfuncties van grootheden over grote aantallen deeltjes, zoals die van Gauss. Waar zit het verschil in? ◆

Een model zoals dit, waarin het aantal en de massa van de deeltjes bekend zijn en waar het effect van de interacties tussen de moleculen verwaarloosbaar is, noemt men het model voor het ideale gas.

De afstand die een molecuul in een gas ongestoord kan afleggen tussen twee botsingen (met andere moleculen of met de wand) in heet de vrije weglengte λ . Deze is omgekeerd evenredig met het aantal deeltjes per volume-eenheid en dus met de gasdruk, maar onafhankelijk van de snelheid v van de moleculen. Doordat er niet alleen botsingen van de moleculen tegen wanden zijn, maar ook heel veel van

moleculen onderling, is de verplaatsing van een molecuul door het volume V veel langzamer dan dan op grond van $\langle v \rangle$ mag worden verwacht.



Figuur 2.

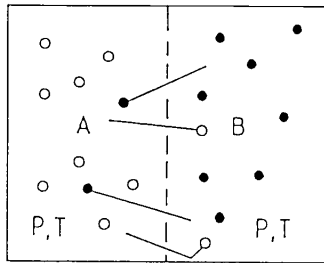
◆ Waarom mogen we dan om de druk uit te rekenen net doen of er alleen maar botsingen zijn van moleculen met de wanden van het vat? ◆

Volgens het moleculaire model voor een ideaal gas concluderen we uit de relatie $PV = nRT$ dat alle soorten gasmoleculen bij de temperatuur T dezelfde gemiddelde kinetische energie $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$ hebben. Die energie noemt men de equipartitie-energie. De snelheid van de moleculen wordt groter als de temperatuur stijgt, en de equipartitie-energie dus ook. De beweging van moleculen met de snelheid v noemt men de warmtebeweging. Het deel van de inwendige energie dU , dat wordt omgezet in warmte terwijl het gas de arbeid dW verricht, vergroot — microscopisch gezien — de equipartitie-energie van de onafhankelijk van elkaar rondvliegende deeltjes.

Dat de equipartitie-energie van een deeltje $\frac{3}{2}kT$ bedraagt, geldt niet alleen voor een ideaal gas. De energie van de warmtebeweging is bij de temperatuur T voor alle soorten deeltjes gelijk. Dat is onafhankelijk van de omgeving van die deeltjes, het geldt evenzeer in reële gassen of zelfs in vloeistoffen en kristallijne materialen. Daar worden de bewegingen van de deeltjes wel beïnvloed door interactiekrachten tussen de moleculen (die we in het model voor het ideale gas niet hebben ingebouwd), maar de equipartitie-energie per deeltje is steeds gelijk.

Diffusie

Moleculen blijven voortdurend in beweging en verplaatsen zich door de warmtebeweging daadwerkelijk in de ruimte. Massatransport door de warmtebeweging heet diffusie. Ook dat verschijnsel wordt voorspeld door het model van het deeltjes met een snelheid v . Stellen we ons opnieuw het gasvolume V voor, maar nu met daarin een (voorlopig denkbeeldige) scheiding tussen de compartimenten A en B. In de beide helften zijn P en T gelijk. In evenwicht zijn de moleculen gelijkmatig over het hele volume verspreid: hun concentraties zijn gelijk in A en B. Maar de individuele moleculen bewegen vrij. Er gaan er dus voortdurend van A naar B en omgekeerd. Ze doen dat, gemiddeld in de tijd, in gelijke mate in beide richtingen. Daarom fluctueert de druk in de beide compartimenten rond een gemiddeld constante waarde.



Figuur 3.

Men kan echter in de compartimenten A en B ook twee verschillende gassen (bijv. O_2 en N_2) hebben, nog steeds met dezelfde T en P . Dan is er ook transport van moleculen over en weer, maar de twee stromen compenseren elkaar niet meer. Netto gaat er O_2 naar rechts en N_2 naar links, net zo lang tot de concentraties van allebei de gassen in de compartimenten gelijk geworden zijn. Deze diffusie is een irreversibel proces dat de entropie ($S = k \ln \Omega$) van het systeem vergroot. Een dergelijk proces zal in ieder systeem spontaan verlopen, gedreven door de mengentropie. Er zijn geen energie-effecten, krachten tussen moleculen of chemische factoren voor nodig.

- ◆ Hoeveel neemt de entropie toe als 1 mol van een ideaal gas zich bij gelijk blijvende druk en temperatuur door diffusie vermengt met 1 mol van een ander ideaal gas? ◆

Als de moleculen van een systeem door warmtebeweging verplaatsbaar zijn – en zelfs in vaste stoffen is er een eindige kans op verplaatsing – zal altijd diffusie optreden wanneer er concentratieverschillen van de deeltjes bestaan. De snelheid van het proces is niet altijd gelijk. De waarnemingen worden beschreven in de (eerste) wet van Fick:

$$dM = -DA \frac{\partial c}{\partial x} dt$$

dM is de hoeveelheid stof die in de tijd dt getransporteerd wordt in de richting x , dóór een oppervlak ter grootte A waarin een concentratiegradiënt $\partial c/\partial x$ bestaat. De diffusiecoëfficiënt D is een materiaaleigenschap die per soort deeltjes verschilt. In een ideaal gas volgt $D = \frac{1}{3} \lambda v$ direct uit de (gemiddelde) vrije weglengte van de moleculen en hun snelheid. In dichtere fasen speelt de grootte van de moleculen mee, en ook hun wisselwerking met de omgeving en met elkaar.

- ◆ Zoek waarden van D voor verschillende atomen en moleculen op: in gassen, in vloeistoffen, in vaste stoffen. Leer de ordes van grootte uit je hoofd, dat is makkelijk bij het beoordelen van experimentele resultaten. ◆

Met de uitdrukking $D = \frac{1}{3} \lambda v$ zien we voor het eerst dat de fysische chemie op grond van gegevens uit een moleculair model voor een *evenwicht*ssysteem ($PV = NkT$) de grootte kan voorspellen van de stofconstante (D) in een *transport*proces - waarbij het systeem zeker niet in thermodynamisch evenwicht is.

Niet-idealiteit

Het model van het ideale gas werkt goed voor normale gassen bij drukken van de orde van 1 bar. Dit model leidt tot de uitdrukking $PV_m = RT$, waarbij V_m molaire volume van het gas voorstelt. We hebben de gasmoleculen als enig kenmerk een massa en een (gemiddelde) snelheid gegeven, en aangenomen dat ze geen volume innemen en dat er, behalve door botsingen, geen onderlinge wisselwerking is. Natuurlijk hebben echte deeltjes wel een volume (bij moleculen van de orde van enkele \AA^3). Ze trekken elkaar (meestal) aan of stoten elkaar (soms) af.

Zoals gezegd verandert dat niets aan de equipartitie-energie. Die is nog altijd $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$. Maar wat bij nauwkeurig meten niet meer blijkt te kloppen is de toestandsvergelijking $PV_m = RT$. Het lijkt alsof de gasconstante R niet onder alle omstandigheden constant wil blijven.

Dat is merkwaardig. We hadden juist aangetoond dat R het product is van twee fundamenteel constante grootheden, k en N_A . Het probleem moet dus ergens anders gezocht worden, en wel bij de interactie van de moleculen onderling. Die maakt het verband tussen P , V en T gecompliceerder dan volgens het ideale model.

Met de intermoleculaire interactie wordt rekening gehouden in meer gedetailleerde toestandsvergelijkingen, zoals die van Van der Waals (1873):

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Zo'n betrekking behoudt dezelfde vorm als gold voor het ideale gas. De constanten a en b zijn specifiek voor elk gas waar aan gemeten wordt. Ze staan voor het effect van de onderlinge aantrekking van twee moleculen en van het volume dat die innemen. De afwijkingen van het ideale gedrag worden in een gas pas merkbaar als de energie van de interactie (per molecuul) die van de warmtebeweging (kT) benadert.

- ◆ Hoe groot is de energie kT bij kamertemperatuur. Vergelijk deze waarde met de (rooster)energie van twee ionen in een kristalrooster; één positief, één negatief, in vacuüm, op 0,3 nm van elkaar? ◆

De Van der Waals vergelijking kan omgeschreven worden tot:

$$\frac{PV_m}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{RTV_m} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m} \right)^2 \dots - \frac{a}{RTV_m}$$

Dit is een voorbeeld van een viriaalontwikkeling:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

De correctietermen blijven bij een niet-ideaal gas relatief klein. Ze beschrijven de toenemende interactie als moleculen dichter bij elkaar komen. Wordt de attractie-

energie van twee moleculen (veel) groter dan kT , dan zal de warmtebeweging afzonderlijke deeltjes niet van elkaar kunnen scheiden. Uit losse moleculen condenseren dan vloeibare en vaste fasen. Ook in deze gecondenseerde fasen blijft de kinetische energie per deeltje nog steeds $\frac{3}{2}kT$. De Van der Waals-vergelijking geeft voor veel vloeistof/damp-systemen een goede beschrijving, met name rond het kritische punt. De verschillende systemen onderscheiden zich door de verschillende waarden voor de parameters a en b , die de grootte van de kritische druk, de kritische dichtheid en de kritische temperatuur bepalen. Het feit dat veel systemen met dezelfde vergelijking te beschrijven zijn, ondanks hun verschillen op moleculair niveau, noemt men de ‘Wet van de Corresponderende Toestanden’.

Uit de Van der Waals-vergelijking volgt dan $B = b - a/RT$. Afhankelijk van de grootte van a , b en de temperatuur T kan de tweede viriaal-coëfficiënt B positief of negatief uitvallen en dus repulsie of attractie tussen de moleculen betekenen. Experimenteel blijkt PV/T dan niet constant, maar verandert (in eerste benadering) lineair met de druk P . Dat is het effect van de interactie tussen de moleculen.

Volgens dit model is er echter voor ieder gas, met specifieke moleculaire eigenschappen a en b , één temperatuur waarbij $B = 0$. Bij deze ‘Boyle-temperatuur’ gedraagt het gas zich bij alle drukken ideaal. Dat is natuurlijk niet zo, in de zin dat bij die temperatuur er geen interactie tussen de moleculen meer zou bestaan. Maar moleculaire attractie en repulsie compenseren elkaar bij deze temperatuur, en dan is er experimenteel niets meer van de niet-idealiteit te merken.

Binnen een vloeistof beweegt ieder molecuul echter voortdurend in het krachteveld van andere moleculen. Het wordt daardoor permanent van bewegingsrichting veranderd. Er is in die situatie geen noemenswaardige gemiddelde vrije weglengte en geen lineaire snelheid v tussen twee botsingen in. De diffusiecoëfficiënt in een vloeistof is dan ook geen maat meer van de botsingsfrequentie voor losse moleculen, maar van de wrijving tussen een molecuul en zijn omgeving. Die wrijving is evenredig met de viscositeit. Dat geeft de verschillen in D voor de diffusie van gelijke moleculen in verschillende media.

Interactie tussen deeltjes is van invloed op hun diffusiecoëfficiënten. Attractie betekent dat ze elkaar meeslepen; ze lijken er groter door. De diffusiecoëfficiënt D wordt zo afhankelijk van de deeltjesconcentratie N/V . Die is niet alleen een maat voor het aantal deeltjes N in het systeem, maar ook voor hun onderlinge afstand. Die afstand bepaalt de invloed van de interactiekrachten, want die hebben een karakteristieke reikwijdte. In een niet-ideaal systeem zal D dus afhangen van de concentratie. Het diffusieproces zelf, gedreven door de toename van de mengentropie, zal echter blijven verlopen volgens het deeltjesmodel, en dus ook volgens Fick.

Ook in een vaste stof is de warmte opgeslagen in de equipartitie-energie. Maar nu is de interactie zo sterk, dat er een voorkeurspositie van minimale (rooster)energie bestaat voor ieder deeltje. De moleculen vibreren rond die plaats, en ze hebben daardoor een eindige kans om die te verlaten. Want $\frac{3}{2}kT$ is een gemiddelde waarde voor alle deeltjes van het systeem. Er zullen, heel soms, individuele moleculen zijn

met heel veel meer energie. Er is dus ook diffusie in de vaste stof, en die loopt sneller bij hogere temperatuur. Dat maakt bij de fabricage van transistoren en 'integrated circuits' mogelijk dat individuele As- of P-atomen in monokristallijn silicium indiffunderen, zodat de halfgeleider plaatselijk het gewenste *p*- of *n*-type geleiding krijgt.

Bij de röntgenanalyse van kristallen vinden we de thermische vibratie van atomen om hun roosterplaats terug. De individuele beweging van de deeltjes geeft de 'temperatuurfactor', die een limiet stelt aan de nauwkeurigheid van de structuurbevestiging. Alle atomen vibreren met dezelfde energie, maar daardoor is de onzekerheid over hun plaats in het rooster veel groter voor lichte dan voor zware deeltjes.

Zulke voorbeelden brengen ons ver weg van de eenvoudige experimentele waarneming, dat voor gassen $PV = nRT$. Maar stuk voor stuk zijn het experimentele observaties, waaruit allerlei fysisch-chemische conclusies volgen over de eigenschappen van moleculen en atomen. We kennen die eigenschappen daardoor tamelijk goed. We kunnen er rekening mee houden als we modellen opstellen voor nog weer andere, ogenschijnlijk niet verwante waarnemingen, aan systemen die uit die zelfde moleculen bestaan. Dat helpt niet alleen bij het interpreteren van die waarnemingen zelf. We mogen ook creatief met de opgedane kennis omgaan en aan de hand van microscopische modellen laboratoriumproeven verzinnen of technologische processen ontwerpen. Op basis van fysisch-chemische kennis over de wetten en gewoonten in de wereld van moleculen en atomen.