

KAPITEL G

Thermodynamische Potentiale

1. Thermodynamische Potentiale, Maxwellgleichungen

Thermodynamische Potentiale sind Funktionen von den Zustandsvariablen. Wir haben schon die innere Energie kennengelernt, die die Summe von kinetischer und potentieller Energie aller Einzelteilchen ist, sowie die Enthalpie, die z.B. beim Joule Thomson Prozeß mit Vorteil angewandt wird, weil sie bei ihm konstant bleibt.

Wir führen in diesem Kapitel zwei weitere thermodynamische Potentiale ein, die Helmholtz Funktion F und die Gibbs Funktion G (Hermann v. Helmholtz 1821 - 1894, Josiah Willard Gibbs 1839 - 1903). Beide sind für eine spezielle Klasse von thermodynamischen Prozessen nützlich. Aus den Darstellungen in Differentialform ergeben sich Zusammenhänge zwischen den Ableitungen der Zustandsvariablen T , V , p , S untereinander, die sogenannten Maxwell'schen Gleichungen der Thermodynamik.

a) Die innere Energie U

Nach dem 1. Hauptsatz ist

$$\delta Q = dU + p dV$$

nach der Definition von S

$$\delta Q = T dS$$

also

$$\underline{dU = T dS - p dV} \quad (1)$$

Stellt man sich also U als Zustandsfunktion $U(S, V)$ vor, so erhält man als Differential von U

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

und durch Vergleich der Koeffizienten

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Die Unabhängigkeit der 2. Ableitung von der Reihenfolge der Differentiation ergibt dann

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \right]$$

Dies ist eine der Maxwell'schen Gleichungen der Thermodynamik

b) Die Enthalpie H

H ist durch die Definition als Funktion von Zustandsvariablen gegeben

$$\boxed{H = U + pV}$$

Wir bilden das Differential und ersetzen dU durch den oben gewonnenen Ausdruck

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\underline{dH = TdS + Vdp}$$

Um hieraus eine Maxwellsche Gleichung zu gewinnen, betrachten wir H als Funktion von S und p.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

und erhalten durch Vergleich

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

Da hier $\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}$, ergibt sich eine Maxwellsche Gleichung der Form

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \right]$$

c) Die Helmholtz-Funktion F

F wird zuweilen auch Helmholtzsche freie Energie genannt. Die Bezeichnung "freie Energie" wird allerdings nicht einheitlich angewandt, so daß sie hier ganz vermieden wird. F ist definiert:

$$\boxed{F = U - TS}$$

mit $dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$.

Für einen isothermen reversiblen Prozeß ist gerade $dF = -pdV$, d.h. die in das System gesteckte Arbeit. Wenn außerdem das Volumen konstant bleibt, wie in vielen chemischen Prozessen, ist $dF = 0$. Wie oben gewinnt man eine Maxwellsche Gleichung

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] \quad (2)$$

Die Helmholtzfunktion hat die größte Bedeutung in der statistischen Mechanik, die es erlaubt, F aus einer mikroskopischen Betrachtung zu berechnen.

d) Die Gibbs Funktion G

G wird auch die Gibbsche freie Enthalpie genannt. Die Definition ist ähnlich wie von F nur, daß U durch H ersetzt wird.

$$\boxed{G = H - TS}$$

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp \quad (3)$$

G spielt vor allem bei Phasenübergängen eine Rolle, weil hier T und p konstant sind. S ändert sich, da die Entropie ein Maß für diesen Ordnungszustand ist.

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

mit der Maxwell'schen Gleichung

$$\left[-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

Man erkennt, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck mit der Änderung des Ordnungszustandes bei Druckänderung zusammenhängt. Bei einem Gas verringert sich die Entropie bei Kompression, da der Bewegungsspielraum eingeschränkt wird, daher ist der Ausdehnungskoeffizient positiv. Bei Polymeren ist die Lage umgekehrt. Sie nehmen von alleine nicht ein möglichst großes Volumen ein, sondern ein möglichst kleines, sie knäulen sich. Der Zustand mit größerer Entropie entsteht also durch Verkleinern des Volumens. Daher ist der Ausdehnungskoeffizient negativ.

2. Anwendungen

Von den zahlreichen Anwendungen werden im folgenden zwei herausgegriffen: Die Berechnung der inneren Energie aus der Form der Zustandsgleichung und die Berechnung der Dampfdruckkurve.

a) Innere Energie eines van der Waals Gases

Bekannt sei die Zustandsgleichung $p(T, V)$. Als Beispiel betrachten wir die van der Waals Gleichung für ein Mol:

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

$$p(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Das Differential der inneren Energie ist nach dem vorigen Abschnitt, wenn U als Funktion von V und T betrachtet wird

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$ ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$\delta Q = du + pdv$ ergibt für $v = \text{const}$ $\delta Q = du$ nach Definition von c_v ist $\delta Q = c_v dT$, daher

$$\underline{du = c_v dT}$$

$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ wird aus der differentiellen Form von $u(S, V)$ berechnet.

$$du = Tds - pdv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - p$$

$\frac{\partial s}{\partial v}$ wird aus der Maxwell-Gleichung (2) ersetzt, p aus der Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{TR}{v-b} - \frac{TR}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}$$

$$du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

$$u = \int c_v dT - \frac{a}{v} + u_0$$

Ein Ergebnis, das wir in Kap. E/2 schon einmal mit einer weniger genauen und allgemeinen Argumentation erhalten hatten.

b) Die Clausius Clapeyronsche Gleichung (Bendit Paul Emile Clapeyron 1799 - 1864)

Die Clausius Clapeyronsche Gleichung ist eine Differentialgleichung für die Änderung des Druckes in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Phasenübergang. Als Beispiel kann

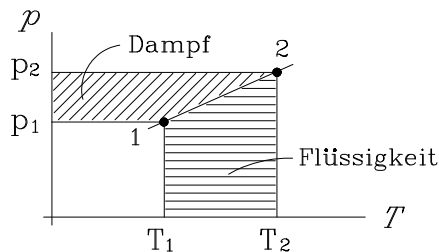


Abb. 269: Zur Berechnung der Dampfdruckkurve aus dem Gibbsschen Potential

der Dampfdruck betrachtet werden, d.h. der Druck, der über einer Flüssigkeit gemessen wird, wenn man den Raum über ihr auspumpt.

Wir gehen von der Tatsache aus, daß die Gibbsche Funktion sich beim Phasenübergang nicht ändert. Die Indizes 1 und 2 stehen für Punkte auf der Dampfdruckkurve bei T, p bzw. T + dT, p + dp; die Indizes D und F für Dampf und Flüssigkeit. Wegen der Gleichheit von G an beiden Seiten der Dampfdruckkurve gilt

$$G_{2F} = G_{2D}$$

$$G_{1F} = G_{1D}$$

$$\Delta G_F = \Delta G_D$$

Aus der differentiellen Form von G (Gl. 3) erhalten wir

$$dG = -SdT + Vdp$$

Für ein Mol schreiben wir dafür

$$\Delta g = -s\Delta T + v\Delta p$$

$$-s_F\Delta T + v_F dp = -s_D\Delta T + v_D dp$$

$$\Delta p(v_F - v_D) = \Delta T(s_F - s_D)$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{s_D - s_F}{v_F - v_D}$$

Wir ersetzen die Entropiedifferenz durch die Verdampfungswärme (im allgemeinen Fall durch die latente Wärme l)

$$T(s_D - s_F) = \Delta Q = l$$

und erhalten die Clausius Clapeyronsche Gleichung

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_D - v_F)}} \quad (4)$$

$v_D - v_F$ ist die Volumenänderung bei der Zustandsänderung.

Zur Berechnung der Dampfdruckkurve kann man näherungsweise $v_D - v_F$ durch v_D ersetzen, für v_D das ideale Gasgesetz anwenden.

$v_D = \frac{RT}{p}$ und die Verdampfungswärme als konstant betrachten, dann wird aus Gl. (4)

$$\frac{dp}{T} = \frac{lp}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{ldT}{RT^2}$$

$$\ln p = \frac{-l}{RT}$$

$$\underline{p/p_0 = e^{-l/RT}}$$

Zu einem ähnlichen Ergebnis kann man durch eine mikroskopische Betrachtung gelangen, indem man von der Boltzmann Gleichung ausgeht. Der Energieunterschied für ein Teilchen im Dampf und in der Flüssigkeit ist durch die Verdampfungswärme gegeben $W = \frac{l}{N_A}$

Damit ist das Dichteverhältnis

$$\frac{n_D}{n_F} = e^{-l/N_A kT}$$

Dies ist gleich dem Druckverhältnis

$$\frac{p}{p_0} = e^{-l/RT}$$

mit $p_0 = n_F kT$.