

6.9 Freie Energie und Freie Enthalpie

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik laufen Prozesse so ab, dass die Entropie anwächst. Ein System ist also in einem stabilen Zustand, im statistischen Gleichgewicht, wenn die Entropie ein Maximum annimmt. In diesem Fall kann es ja ohne zusätzliche Einwirkungen zu keinen Änderungen kommen: Jede Änderung wäre mit einer Verringerung der Entropie verbunden und das ist ja nicht zulässig. In Formel ausgedrückt heisst das, dass die Summe aus der Entropie des Systems plus der Entropie der Umgebung, die Einfluss auf das betrachtete System nehmen kann, maximal ist:

$$S = S_{System} + S_{Umgebung} = \text{maximal},$$

oder auch

$$dS = dS_{System} + dS_{Umgebung} = 0,$$

beziehungsweise

$$dS_{System} = -dS_{Umgebung} = -\frac{-\delta Q}{T} = \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.93)$$

Dabei bezeichnet δQ die Wärmemenge, die dem System zugeführt wird, sodass $-\delta Q$ von der Umgebung aufgenommen wird, T ist die Temperatur, und wir haben einfach die thermodynamische Definition der Entropieänderung (6.83) benutzt.

Im folgenden wollen wir versuchen, die Entropie der Umgebung zu eliminieren und werden zur Vereinfachung auf den Index "System" bei der Entropie verzichten: $dS_{System} \rightarrow dS$. Damit ergibt sich unter Benutzung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik aus (6.93)

$$dS = \frac{dE - \delta W}{T},$$

oder auch

$$dE - T dS - \delta W = 0. \quad (6.94)$$

Nehmen wir nun als Beispiel wieder ein Gas, dem durch Kompression mechanische Energie zugeführt wird: $\delta W = -p dV$, so ergibt dies

$$dE + p dV - T dS = 0. \quad (6.95)$$

Betrachten wir nun isochore - isotherme Prozesse, also solche bei denen die Temperatur und das Volumen konstant gehalten werden, so besagt die Gl. (6.95), dass bei solchen isochoren - isothermen Prozessen der Zustand eingenommen wird, bei dem die Freie Energie, definiert durch

$$F = E - T S, \quad (6.96)$$

minimal ist. Zum Beweis dieser Folgerung erarbeiten wir uns zunächst einmal die Rechenregeln für die infinitesimale Änderung einer Größe, die sich als Produkt zweier Größen, also z.B. Temperatur T mal Entropie S berechnet. Diese berechnet sich gemäß

$$\begin{aligned} d(T S) &= (T + dT)(S + dS) - T S \\ &= T S + dT S + dS T + dS dT - T S \\ &= dT S + dS T. \end{aligned} \quad (6.97)$$

Dabei haben wir ausgenutzt, dass das quadratisch kleine Element, $dS dT$, vernachlässigt werden kann. Diese Produktregel für die Berechnung von Differenzialformen benutzen wir nun um auszurechnen

$$\begin{aligned} dF &= d(E - T S) \\ &= dE - T dS - S dT. \end{aligned} \quad (6.98)$$

Bei isothermen Prozessen ($dT = 0$) entfällt der letzte Term in (6.98) und bei isochoren Thermen ($dV = 0$) der zweite Term in (6.95). Damit ergibt sich also aus dem Vergleich von (6.95) und (6.98), dass für isochore - isotherme Prozesse das statistische Gleichgewicht identisch ist mit der Forderung, dass $dF = 0$, die Freie Energie F also extremal ist. Dass es sich dabei um ein Minimum handelt wird deutlich, wenn man berücksichtigt, dass T positiv ist und damit ein Anwachsen der Freien Energie mit einer Reduktion der Entropie verknüpft ist.

Um die Bedeutung dieses Ergebnisses zu konkretisieren betrachten wir ein System aus zwei Flüssigkeiten von jeweils unterschiedlichen Atomen oder Molekülen. Die Wechselwirkung zwischen Atomen der gleichen Sorte sei attraktiv und von kurzer Reichweite. Bei niedrigen Temperaturen T , natürlich insbesondere im Grenzfall $T = 0$ ist das Minimum der Freien Energie bestimmt durch das Minimum der Energie. Unser System wird also so realisiert werden, dass die Atome einer Sorte eng beieinander sind. Dies bedeutet, dass die Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen ungemischt sein werden.

Auf der anderen Seite ist aber die Entropie sehr viel höher, wenn alle Atome sich im ganzen Volumen aufhalten dürfen, die beiden Flüssigkeiten also durchmischt sind. Deshalb steht also für dieses System zu erwarten, dass bei hohen Temperaturen, wo der Entropiefaktor in der Freien Energie an Bedeutung zunimmt, das System im Zustand großer Entropie, also im gemischten Zustand realisiert wird. Bei der Übergangstemperatur T_0 gilt für die Freie Energie F_g , die Energi E_g und die Entropie des gemischten Zustandes im Vergleich zu den entsprechenden Größen des ungemischten Zustandes (F_u, E_u, S_u)

$$F_g = E_g - T_0 S_g = F_u = E_u - T_0 S_u,$$

beziehungsweise

$$T_0 (S_g - S_u) = E_g - E_u. \quad (6.99)$$

in einer solchen Flüssigkeit oder Festkörper als in einem Gas, wo die Atome über das ganze Volumen verteilt sind: $S_F < S_G$. Bei tiefen Temperaturen wird also das System als Flüssigkeit realisiert, da

$$F_F = E_F - T S_F < F_G = E_G - T S_G.$$

Als anderes Beispiel betrachten wir ein System aus vielen Atomen, das als Flüssigkeit oder als Gas vorliegen kann. Die Umwandlung von einer Flüssigkeit in ein Gas erfolgt aber in der Regel nicht in einem isochoren Prozess mit fest vorgegebenem Volumen sondern in einem isobaren Prozess, bei dem der Druck konstant bleibt.

Für einen isothermen - isobaren Prozess ist aber die Forderung nach minimaler Entropie von System plus Umgebung, die zur Gl. (6.95) führte gleichbedeutend damit, dass die Freie Enthalpie

$$G = E + pV - T S = F + pV, \quad (6.100)$$

minimal ist. Zum Beweis dieser Behauptung betrachten wir die Differenzialform

$$\begin{aligned} dG &= d(E + pV - TS) \\ &= dE + V dp + p dV - T dS - S dT. \end{aligned} \quad (6.101)$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile haben wir wieder die Produktregel (6.97) für den TS Term und den pV Term angewandt. In einem isobaren Prozess ist $V dp = 0$ und in einem isothermen Prozess gilt $S dT = 0$. Damit reduziert sich dG für einen isobaren - isothermen Prozess auf

$$dG = dE + p dV - T dS, \quad (6.102)$$

und die Forderung (6.95) ist identisch mit der Forderung nach einem Minimum für die Freie Enthalpie G .

Vergleichen wir nun die Eigenschaften von Atomen in einer flüssigen und in der gasförmigen Phase, so kann man feststellen, dass

- die Entropie der flüssigen Phase, S_f , niedriger ist als die der gasförmigen S_g , da die Atome in der flüssigen Phase eine gewisse Nahordnung aufweisen.
- die Energie der flüssigen Phase, E_f , niedriger ist als die der gasförmigen E_g , da die enge Nachbarschaft der Atome in der Flüssigkeit eine attraktive potenzielle Energie liefert.
- das Volumen der flüssigen Phase, V_f , kleiner ist als das Volumen der gleichen Anzahl Atome in der gasförmigen Phase.

Vergleicht man unter diesen Voraussetzungen die Freie Enthalpie $G = E - TS + pV$ der flüssigen und der Gasphase, so wird man schliessen, dass bei niedrigen Temperaturen T der Entropieeffekt nicht so wichtig ist und so die flüssige Phase eher realisiert wird. Ausserdem wird bei einem niedrigen Druck der Term pV weniger Bedeutung haben, sodass eher die gasförmige Phase realisiert werden kann.

