

Ergänzungen zur Herleitung der Temperaturabhängigkeit der Federkonstanten von elastomeren Federn

INGO F.C. NAUE | MANFRED WILHELM

Dieses Dokument ist eine Ergänzung zum Artikel „Das Entropierad“ in **Physik in unserer Zeit**, 43. Jahrgang 2012, Nr. 1, S. 36.

Die Änderung des inneren Zustandes eines thermodynamischen Systems ist beschreibbar mit Hilfe der Änderung der Gibbsschen freien Enthalpie ΔG , der Änderung der Entropie ΔS und der Änderung der Enthalpie ΔH

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1)$$

Bei einem System, das sich in Ruhe befindet und in dem keine Reaktion stattfindet, wird angenommen, dass die Enthalpie in Näherung verschwindet

$$\Delta H = 0. \quad (2)$$

Damit reduziert sich Gl. (1) zu

$$\Delta G = -T\Delta S. \quad (3)$$

In dem für das Entropierad relevanten System der elastomeren Materialien lässt sich die Entropie S_i einer Polymerkette im Zustand i als Funktion der möglichen konformativen Zustände Ω_i , die die Polymerkette einnehmen kann, beschreiben.^[1]

$$S_i = k_B \ln(\Omega_i). \quad (4)$$

Diese Gleichung ist auch als Boltzmann Beziehung bekannt. In Gl. (4) findet die Boltzmannkonstante $k_B = R/N_A$ Verwendung.¹

Die konformativen Zustände lassen sich rechnerisch über eine Gaußverteilung $W(r_i)$ in Näherung beschreiben, wie sie auch für die Brownsche Molekularbewegung^[2] Anwendung findet.

$$\Omega_i \cong W(r_i) \equiv W_i = \frac{\beta^3}{\pi^2} e^{-\beta^2 r_i^2}. \quad (5)$$

¹ R ist die allgemeine Gaskonstante und N_A ist die Avogadro oder Loschmidt Zahl.

$W(r_i)$ beschreibt hierbei die Wahrscheinlichkeit im Abstand r_i das andere Ende der Polymerkette anzutreffen². Außerdem enthält Gl. (5) die Konstante $\beta = (3/2Nl^2)$, die bestimmt ist durch den mittleren End-zu-End Abstand der Polymerkette $\langle r^2 \rangle = Nl^2$. N ist dabei die Anzahl der Verknüpfungspunkte und l der Abstand zwischen zwei benachbarten Verknüpfungspunkten.^[3]

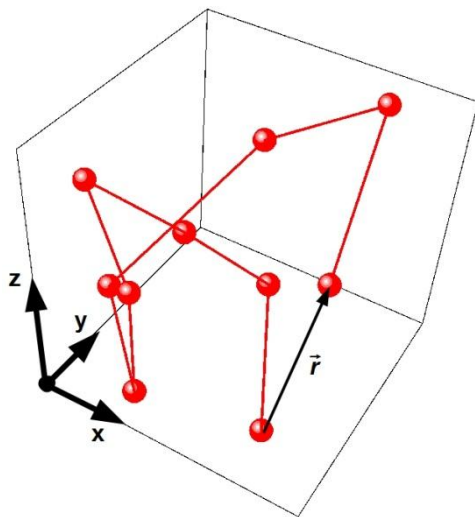


Abb. 1 Mit Matlab erstellter Datensatz für eine 3D random walk (Zufalls-) Kette mit zehn Knoten. Der Vektor \vec{r} ist der End-zu-End Vektor^[3]. Die Länge der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten Knoten ist immer gleich.

Mit Gl. (5) kann die Entropie eines Zustands, aus Gl. (4), als Funktion von W_i geschrieben werden.^[1]

$$S_i = k_B \ln(W_i). \quad (6)$$

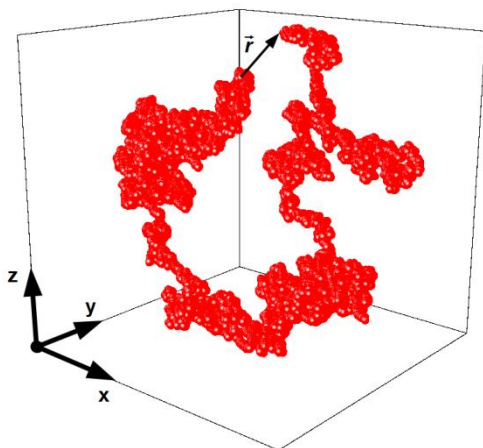


Abb. 2 Ähnlich wie Abbildung 1; ein mit Matlab erstellter Datensatz für eine 3D random walk (Zufalls-)Kette mit 100 000 Knoten. Der Vektor \vec{r} ist der End-zu-End Vektor^[3]. Die Länge der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten Knoten ist immer gleich. Durch Einsetzen von Gl. (5) in Gl. (7) kann die Entropieänderung ΔS explizit als Funktion des Abstands r_i dargestellt werden.

² In Abbildung 1 und Abbildung 2 sind Beispiele für am Computer simulierte Ketten dargestellt. Abbildung 1 zeigt am Beispiel einer Kette mit 10 Knoten, wie sich eine Kette beispielhaft im 3-dimensionalen Raum orientieren kann. Abbildung 2 basiert auf dem gleichen Rechenalgorithmus. Es wurde eine Kette mit 100.000 Knoten (Rückgrat Atomen) simuliert. Diese Kettenlänge entspricht der von industriell verwendeten Polymeren, wie zum Beispiel Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP).

Für die Betrachtung der Zustandsänderung eines Systems von einem Zustand 1 zu einem Zustand 2 wird mit Gl. (6) die Differenz der Entropie der beiden Zustände ΔS gebildet.

$$\Delta S = S_1 - S_2 = k_B (\ln(W_1) - \ln(W_2)) = k_B \ln\left(\frac{W_1}{W_2}\right). \quad (7)$$

$$\Delta S = k_B \ln\left(\frac{\frac{\beta^3}{\pi^2} e^{-\beta^2 r_1^2}}{\frac{\beta^3}{\pi^2} e^{-\beta^2 r_2^2}}\right) = k_B \beta^2 (r_2^2 - r_1^2). \quad (8)$$

Mit dem Resultat von Gl. (8) kann auch die Änderung der Gibbsschen freien Enthalpie durch den Abstands r_i beschrieben werden.

$$\Delta G = -T k_B \beta^2 (r_2^2 - r_1^2). \quad (9)$$

Betrachtet man $r_1 := 0$ als gegebenen Grundzustand und $r_2 = r$ als variablen Folgezustand so erhält man aus der Gibbsschen freien Energie aus Gl. (9) durch die Differentiation nach r die von dem System durch die Zustandsänderung bewirkte Kraft F .

$$F = \frac{d(\Delta G)}{dr} = -T k_B \beta^2 2r. \quad (10)$$

Fast man alle Konstanten und Koeffizienten von Gl. (10) zu einer Konstanten

$$K = -2T k_B \beta^2 \quad (11)$$

zusammen, dann erkennt man direkt, dass K eine lineare Funktion der Temperatur T ist.


$$K = \tilde{K}(T). \quad (12)$$

Mit Gl. (11) erhält Gl. (10) die Form

$$F = Kr. \quad (13)$$

Gl. (13) beinhaltet eine lineare Relation zwischen der Kraft und der räumlichen Koordinate über eine Proportionalitätskonstante. Ein direktes Analogon in der Mechanik ist die Hookesche Gleichung für die Kraft einer mechanischen Feder^[4]

$$F_F = \hat{K}x. \quad (14)$$



Aus dem direkten Vergleich von Gl. (13) und Gl. (14) unter der Annahme das $r = x$ folgt, dass die mechanische Federkonstante \tilde{K} im Falle eines thermodynamischen Systems (die elastomere Feder) einer temperaturabhängigen Konstante $\tilde{K}(T)$ gleichgesetzt ist. $\tilde{K}(T)$ kann somit als die temperaturabhängige Federkonstante einer elastomeren Feder bezeichnet werden.

Literatur

- [1] Wedler, G., Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2004
- [2] Gerthsen, C. Gerthsen Physik, 13. Aufl., Springer, Heidelberg 2004.
- [3] Strobl, G. The physics of polymers: concepts for understanding their structure and behavior, 3. Aufl., Springer, Heidelberg 2007.
- [4] Hooke, R. A description of helioscopes and some other instruments, John Martyn, London 1676.