

5.3.5 Merkpunkte zu Kapitel 5.3: Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Naturgesetz: Von allen nach dem 1. Hauptsatz erlaubten *Makrozuständen* sind im *thermodynamischen Gleichgewicht* immer nur die "*unordentlichsten*" realisiert.

- Als quantitatives Maß für die Unordnung in einem System wird die *Entropie S* definiert.
- Naturgesetz:** Mit zunehmender Temperatur nimmt die Unordnung und damit **S** zu.

Die beiden "Naturgesetze" lassen sich durch die Definition von *thermodynamischen Potentialen* zusammenfassen und quantifizieren. Gleichgewicht liegt vor, falls das passende Potential ein Minimum hat.

- Die freie Energie **F** beschreibt den Fall konstanten Volumens.
- Die freie Enthalpie **G** beschreibt den Fall konstanten Drucks und ist deshalb für Festkörper wichtig.

Für spontan (= in Richtung Gleichgewicht *vorwärts* in der Zeit) ablaufende Vorgänge gilt:

- Im Gleichgewicht ist **dG = 0**.
- Dies ist die einzige Grundgleichung der Physik, die eine *Richtung der Zeit* enthält!

Fast immer gelten gleichzeitig Nebenbedingungen, die berücksichtigt werden müssen.

- Beispiel:** Die Auflösung von Salz in Wasser hat als Nebenbedingung eine Verknüpfung der Zahl an **Na⁺**, **Cl⁻** und **NaCl** Teilchen.

Die partielle Ableitung $\frac{\partial G}{\partial n_i}$ eines thermodynamischen Potentials nach einer Teilchenzahl heißt das *chemische Potential* μ_i des betreffenden Teilchens Nr. **i**.

- Die Gleichgewichtsbedingung mit Hilfe eines thermodynamischen Potentials erlaubt sofort ein tiefes Verständnis von temperaturgetriebenen Vorgängen (z.B. Gefrieren / Schmelzen); auch schon ohne quantitative Definition der Entropie.

Die Entropie eines Makrozustandes kann dann als Wahrscheinlichkeit des Vorliegens dieses Makrozustandes angesehen bzw. sogar definiert werden.

- Zur Berechnung der Entropie **S** müssen wir "nur" die Zahl der der möglichen *Mikrozustände* p_i wissen, mit denen sich der Makrozustand Nr. **i** realisieren läßt.
- Beispiel: **n** Leerstellen in Kristall mit **N** Atomen definiert *Makrozustand*. Zahl Anordnungsmöglichkeiten = Zahl Mikrozustände.

$$F = U - T \cdot S$$

$$G = H - T \cdot S$$

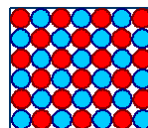
$$dG(n_i, T, ..) =$$

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i + \frac{\partial G}{\partial T} \cdot dT + \dots < 0$$

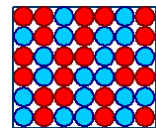


$$dn_{\text{NaCl}} = - dn_{\text{Na}} = - dn_{\text{Cl}}$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i = \text{chem. Potential}$$



Makrozustand
"geordneter Kristall"
p = 1



Makrozustand
"ungeordneter Kristall"
p = sehr groß

Die Entropie ist dann durch die nebenstehende "Boltzmannformel" definiert.

- Man kann statt p_i auch die Wahrscheinlichkeit $w_i = p_i / \sum p_i$ eines Zustandes nehmen, das verschiebt jedoch nur den unbestimmten Nullpunkt der Skala.

$$S = k \cdot \ln p_i$$

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.3