

Jedes System strebt zwei „Zielen“ entgegen:

- 1.) Minimum der Energie
- 2.) Maximum der Entropie

Minimum der pot. Energie



Maximum der Entropie



Tatsächliche Verteilung:
Minimum der Freien Energie



Dem Wettstreit zwischen beiden Bestrebungen trägt die Freie Energie Rechnung (bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen).

$$F = U - TS$$

Wenn F minimal ist, sind beide Bestrebungen ausgewogen gut erfüllt.

Bei niedriger Temperatur spielt die Energie die Hauptrolle, mit zunehmender Temperatur wird die Entropie immer wichtiger.

Solange ein System noch nicht im Gleichgewicht ist laufen Prozesse ab, bei denen sich die Entropie erhöht.

Für reversible Prozesse gilt: $TdS = \delta Q$

Für irreversible Prozesse gilt: $TdS \geq \delta Q$

Mit der Definition der Freien Energie folgt:

$$dF \leq dU - \delta Q$$

Und mit dem ersten Hauptsatz:

$$dF \leq dU - \delta Q = \delta W$$

Wenn δW negativ ist, d.h. das System Arbeit leistet, ergibt sich:

$$-\delta W \leq -dF$$

Bei reversiblen Vorgängen leistet das System genau die Arbeit $\delta W = dF$
bei irreversiblen Vorgängen leistet das System weniger Arbeit.

Gibbs-Helmholtzsche Gleichung:

Bei einem idealen Gas lässt sich die innere Energie als Funktion von V und S schreiben

$$U = U(V, S)$$

Die Änderung von U als totales Differential ist dann

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

Jetzt vergleichen wir mit dem ersten Hauptsatz

$$dU = -p dV + T dS$$

und können schlussfolgern:

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

Ebenso gehen wir bei der Freie Energie vor. Sie hängt nur von T und V ab

$$F = F(T, V)$$

Die Änderung von F lässt sich als totales Differential schreiben

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

Schreibt man die Freie Energie als

$$F = U - TS$$

Erhält man durch Differenzieren

$$dF = dU - T dS - S dT$$

Einsetzen von $dU = -p dV + T dS$ ergibt

$$dF = -p dV - S dT$$

Durch Vergleich erhalten wir jetzt

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

Setzen wir diese Ableitung in die Gleichung $F = U - TS$ ein ergibt sich

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

Diese Differentialgleichung erlaubt F für alle Temperaturen bei konstantem Volumen zu berechnen, wenn man $U(T)$ kennt.

Die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung wird oft auch anders geschrieben:

Macht man eine Zustandsänderung vom Zustand 1 zum Zustand 2 gilt:

$$F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V$$

Die Differenz beider Gleichungen liefert

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \left(\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right)_V$$

Man schreibt dann

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$$

Hat man für alle Temperaturen die spezifische Wärmekapazität gemessen, kennt man ΔU

$$\Delta U = C \Delta T$$

Beachte: C ist bei tiefen Temperaturen stark T-abhängig

Um $F(T)$ durch Lösen der Differentialgleichung zu bestimmen ist noch eine Anfangsbedingung notwendig.

W. Nernst formulierte 1906 erstmals den 3. Hauptsatz der Wärmelehre

Für hinreichend tiefe Temperaturen wird die Differenz der Freien Energie zweier Zustände eines kondensierten Systems (fest oder flüssig) temperaturunabhängig

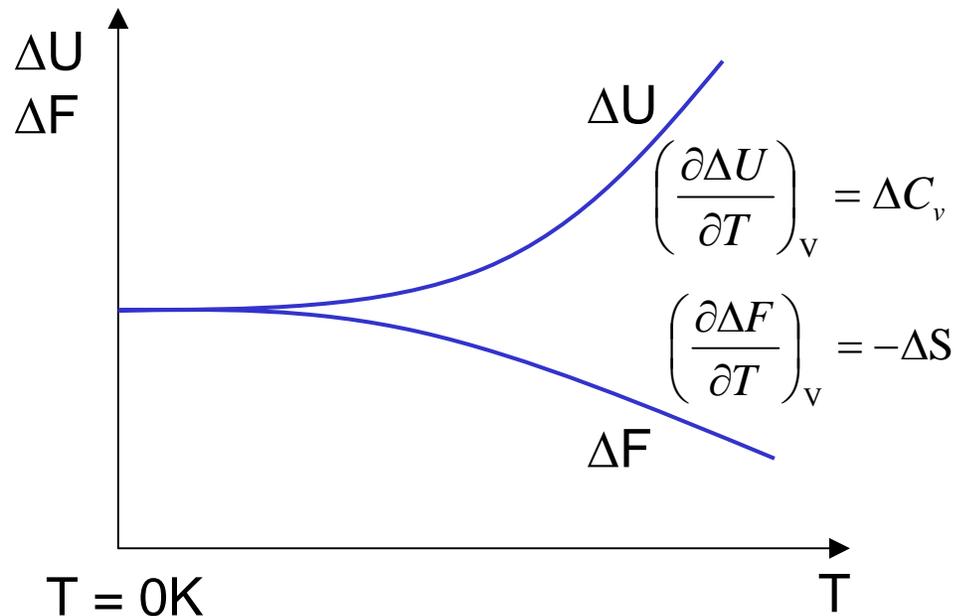
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = 0$$



Als Folge des dritten Hauptsatzes gilt auch

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = 0$$

Da diese Ableitung gleich der Wärmekapazität ist, sagt der 3. Hauptsatz, dass alle Wärmekapazitäten bei $T \rightarrow 0$ gegen Null streben.



Der 3. Hauptsatz kann auch anders formuliert werden, denn

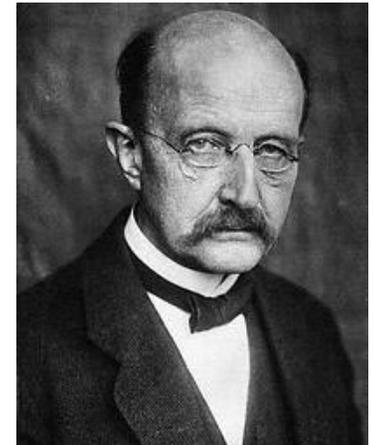
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \Rightarrow \quad \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Die Entropie eines thermodynamischen Systems im Gleichgewicht bei $T = 0 \text{ K}$ ist eine universelle Konstante, die man zu Null wählen kann.

Oder in der Formulierung von Planck:

Die Entropie eines idealen Kristalls bei $T = 0 \text{ K}$ ist Null

Als Folge des dritten Hauptsatzes ist es unmöglich den absoluten Nullpunkt durch eine endliche Anzahl von Schritten zu erreichen.



Max Planck

Entropie und Wahrscheinlichkeit

Wir hatten die Entropie auch über die Wahrscheinlichkeit definiert:

$$S = k_B \ln P$$

Die Definition ist so nur für Differenzen ΔS geeignet

$$\Delta S = S_1 - S_2 = k_B \ln P_1 - k_B \ln P_2$$

Da Wahrscheinlichkeiten immer kleiner 1 sind, wäre S immer kleiner 0
(Widerspruch zur Festlegung im 3. Hauptsatz)

Besser definiert man die Entropie eines Zustandes (Makrozustandes)
mit der Anzahl der zugehörigen Mikrozustände Ω

$$S = k_B \ln \Omega$$

Die perfekte Ordnung am absoluten Nullpunkt hat nur einen zugehörigen
Mikrozustand ($\Omega = 1$). Dann gilt im Einklang mit dem 3. Hauptsatz bei $T=0K$:

$$S = k_B \ln 1 = 0$$